

# Theoretical Investigation and Development of a New Method towards Quasi-Degenerate Electronic States in Molecular Systems

楊, 晨

<https://hdl.handle.net/2324/4059989>

---

出版情報：九州大学, 2019, 博士（理学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名	楊 晨			
論 文 名	Theoretical Investigation and Development of a New Method towards Quasi-Degenerate Electronic States in Molecular Systems (分子系の擬縮退電子状態に向けた理論的調査と新たな方法の開発)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	中野 晴之
	副 査	九州大学	准教授	大橋 和彦
	副 査	九州大学	准教授	吉田 紀生
	副 査	九州大学	准教授	堀尾 琢哉

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

エネルギーが近接した複数の電子配置から生じる擬縮退電子状態は、遷移金属を含む化合物で典型的にみられ、この遷移金属元素の d および f 軌道の電子占有の多様性、電子配置の複雑さによって、遷移金属化合物の化学は豊かで魅力的なものとなっている。擬縮退電子状態の精確な理論的記述は、非常に重要な課題であるにもかかわらず、分子の電子状態理論が高度に発達した現代においてもなお容易ではない。このような背景を踏まえ、本論文では、溶液内の遷移金属錯体を例とした分子系の擬縮退電子状態に関する調査、および、擬縮退電子状態のような複雑な電子状態を記述する新たな手法の提案を含む相互に関連する三つの研究がまとめられている。

第一の研究では、Kohn-Sham 密度汎関数理論と三次元参照相互作用点モデルを組み合わせた手法により、二価銅水和イオンの三種の配位構造 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-6}]^{2+}$ を詳細に調査している。その結果、水溶液中の二価銅イオンには第一水和圏に 5~6 個の配位水があり、異なる配位数を持つ構造が溶液中で互いに変換されていることを示した。また、各配位構造については、六配位構造 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が、計算した異なる構造の中で最も安定した基底状態エネルギーを持つこと、五配位および四配位構造では、配位数は $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ で平均 5.2 個、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ で平均 5.3 個であること等を示した。さらに、計算された d-d 励起エネルギーも吸収スペクトルの実験データとよく一致することを明らかにした。これらの結果は、これまで論争のあった二価銅イオンの水和構造について、これまでのいずれとも異なる新たな描像を与えるものである。

第二の研究では、水溶液中のクロム水和錯体 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を例として、遷移金属水和錯体の d-d 遷移に対する三次元参照相互作用点モデルと組み合わせた密度汎関数理論および波動関数理論の適用性を調査している。その結果、混合汎関数を用いた密度汎関数理論、多配置 SCF 法とそれに続く多参照摂動法、運動方程式結合クラスター法がよい精度で d-d 遷移エネルギーを与えることを示した。この結果は、溶液中の遷移金属錯体の d-d 遷移について適切な手法の選択の指針を新たに与えるものである。

第三の研究では、分子系の擬縮退電子状態の新たな計算方法を提案している。多配置 SCF 法は、擬縮退電子状態を取り扱うことができる非常に強力な手法であるが、完全活性空間を用いた多配置 SCF 法をはじめとする従来の手法は、活性軌道の数が大きくなると急速に電子配置の数が増大すると計算を著しく困難になるという問題を有している。適切に設計された電子配置空間は、多配置 SCF 法の計算量を有効に削減し、精度を損なうことなくエネルギーと波動関数を提供することから、電

子配置空間の構成法が非常に重要である。この研究では、generalized occupation restricted multiple active spaces (GORMAS) と名付けられた電子配置空間の新しい構成法を提案している。GORMAS は、一般の電子配置空間を、活性軌道をいくつかのグループに分類した後、各グループに占有電子数の制限を課して構成するもので、完全活性空間を基に同様の制限を課す occupation restricted multiple active spaces (ORMAS) の一般化に相当する。GORMAS による多配置 SCF 法をいくつかの分子系（窒素分子、ホルムアルデヒド、二酸化窒素二量体、水分子二量体、および、マンガンスレン錯体）に適用した結果は、精度を損なうことなく、従来の活性空間による多配置 SCF 法の結果を再現し、この構成法が有効であることを示した。

以上の結果は、本研究者の研究によって、分子系の擬縮退電子状態の理解が深まり、その理論計算に新たな可能性をもたらすものとして高く評価された。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。