

氏 名 藤 井 俊 明

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第225号

学位授与の日付 平成8年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 前周期遷移金属の二原子水素化物と二水素化物に関する分子軌道

法を用いた理論的研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 中村 宏樹

教 授 北川 禎三

教 授 岩田 末廣

助 教 授 見附 孝一郎

助 教 授 古賀 申明（名古屋大学）

論文内容の要旨

Metal-hydrogen bonds in diatomic hydrides and dihydrides of the first five transition metals, scandium, titanium, vanadium, chromium and manganese, as well as those of calcium, are investigated in order to elucidate fundamental chemical nature of these metals by evaluating the electronic structures with use of the molecular orbital method.

The first and second row elements are main components of structural and functional materials around them and their chemistry has been studied extensively and is well understood now. The third row elements are also found in functional materials as well as structural one. The first row transition metals of the third row elements has been especially well studied recently because of the various catalytic functions of their compounds; their metallic inorganic solids, and organic and inorganic complex compounds, are well studied owing to industrial demands and biochemical interests, respectively.

Chemistry of the third row elements are more various and more complicated than the prior row elements because of the existence of the $3d$ electrons and wide spread $4s$ and $4p$ orbitals. The systematic understanding is desired for the complicated chemical nature of the third row elements.

Reactions of the first row transition metal atoms with simple molecules and chemical properties of small molecular systems composed of the metal atom and a few other small atoms are studied theoretically as well as experimentally to elucidate fundamental nature of the elements. The results are applied to a study of the usual, more complex molecular systems. Diatomic hydrides and dihydrides of the early first row transition metals are the objects of the present such fundamental studies. They are unstable molecules, being reaction products of the metal atom with hydrogen molecules in gas phase. Some of them are found as interstellar molecules or synthesized in low temperature rare gas matrices. Their theoretical as well as experimental studies have been performed to some extent, but not in a systematic way.

The metal-hydrogen bonds in diatomic hydrides and dihydrides arising from $3d^n 4s^2$ occupation metals are examined in this study. The present study is not restricted to the ground states; all states arising from the configurations in the $3d$ shell are evaluated and compared in a systematic manner to elucidate the fundamental nature of the metal-hydrogen bonds.

These electronic states are obtained by (AS) CAS SCF / MRSECI method. The ANOs of Roos *et al.* are employed as basis sets and all electrons in each molecular system are taken into account.

The metal-hydrogen bond of each metal hydride arises from the sp hybrid orbital of the metal and $1s$ orbital of the hydrogen. The contribution of the

metal $3d$ orbitals is small so that some similarities and/or regularities are found among the states of the metal hydrides.

Potential energies and electric dipole moments of the diatomic metal hydrides are obtained at various metal-hydrogen bond lengths by the CAS SCF method. The formation processes of the metal-hydrogen bonds are discussed in terms of the movement of charge within the metal-hydrogen bonds and the change of occupations in the metal. Equilibrium bond lengths, dissociation energies and dipole moments of the diatomic metal dihydrides are calculated by the CAS SCF / MRSECI method. All states of the diatomic metal hydrides are found to have similar dissociation energies. The bond lengths and the dipole moments well correlate with the atomic numbers of the metals. Small differences and irregularities are also found. These differences and irregularities are explained in terms of energy splittings among the $3d$ orbitals and state mixings between the states arising from the $3d^n 4s^2$ and $3d^{n+1} 4s$ occupations. The splittings among the $3d$ orbitals cause the energy displacement of the states and dominate the orderings among the states. The state mixings affect the bond lengths and the dipole moments but contribute little to the state displacement.

The state displacement factor,

$$f_{(e)}^{dis} = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \nu_{\lambda},$$

is defined to estimate the displacements of each state caused by the $3d$ orbital splittings. The sum (λ) is over five $3d$ orbitals. The ϵ_{λ} and ν_{λ} are the orbital displacement factor and orbital occupation number of the orbital λ , respectively. The state orderings predicted by $f_{(e)}^{dis}$ agree with the results obtained by the MRSECI calculations.

The present MRSECI results are compared with the more accurate MRSDCI calculations, which are available for the ground states of some diatomic metal hydrides, and confirmed to be accurate enough.

Dissociation paths of second metal-hydrogen bonds in the metal dihydrides are obtained by the CAS SCF method. Movement of charge and change of occupations of the metals are discussed in relation to variations of the first metal-hydrogen bond lengths. Equilibrium bond lengths and atomization energies of the metal dihydrides are calculated by the CAS SCF / MRSECI method. All the states have similar atomization energies. The bond lengths show a correlation with the atomic numbers of the metals. The splittings of the $3d$ orbitals are the main origin of the state displacements in the metal dihydrides while the state stabilizations by $3d$ bonding are found also to be significant.

It has turned out that the molecular systems in the present study not only represent ideal systems for examining the chemistry of the fourth periodic elements but also present interesting objects of the quantum chemistry.

Although the present study have clarified the various systematics of the elements, further studies are naturally desired both theoretically and experimentally.

審査結果の要旨

本研究ではカルシウムおよび最初の五つの遷移金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn)に対して、それらの金属の化学的な基本特性を明らかにするため、分子軌道法による電子状態計算に基づいて、二原子水素化物と二原子水素化物における金属-水素結合の諸性質を解明している。特に基底状態にこだわらず、3d殻内の電子配置の違いによって生じる全ての電子状態を(AS) CAS SCF及びMRSECI法に基づくab initio計算により求め、それらを系統的に比較・検討している。

まず、金属-水素結合は、金属のsp混成軌道と水素の1s軌道とから形成され、3d軌道は結合に対して重要な寄与をしない事を見出し、そのため、各金属、各状態間にわたって、金属-水素結合における類似性、規則性がある事を発見した。二原子水素化物については、CAS SCF法を用いて多点計算を行い、金属-水素結合の形成・解離過程における金属-水素間の電荷の移動および金属の占有状態の変化について論じ、また、CAS SCF法、MRSECI法を用いて、各二原子水素化物分子の平衡結合長、解離エネルギー、双極子モーメントを求めた。結合エネルギーにおける類似性、結合長および双極子モーメントの金属原子番号との相関等が見出された。一方、相違性、規則性の乱れも見出されたが、それらは3d軌道のエネルギー分裂およびsp-1s状態と4s-1s状態との状態混合によってうまく説明できる事を示した。

直線配置の金属二水素化物に対して、CAS SCF法を用いて一方の金属-水素結合の形成・解離過程の反応経路を求め、他方の金属-水素結合の結合長の変化から、金属-水素間の電荷の移動、金属の占有状態の変化について論じた。また、CAS SCF法、MRSECI法を用いて、各分子の平衡結合長、原子化エネルギーを求め、結合エネルギーにおける類似性、結合長の金属の原子番号との相関等が二原子水素化物の場合と同様に見出した。二水素化物においても、3d軌道のエネルギー分裂が状態のエネルギー変位に影響を与えるが、3d σ 軌道の金属-水素結合への寄与もまた状態の安定化に影響を及ぼす事を示した。

本研究で対象とした分子系は、第四周期元素の化学を論ずる上で理想的な系であるのみならず、量子化学の観点からも興味深い事が確認され、しかも本研究によってその様々な規則性・特性が解明された事は意義深い。第四周期遷移元素は、3d電子や大きく広がった4s、4p軌道を持つため多様で複雑な化学的特性を示すが、本研究はこれに対する系統的な一つの理解を与えた。

1月の審査の時点では内容が不十分であり、記述の抜本的改訂を必要とすると判定したが、上述の通り今回再提出された論文は内容及び記述の点で格段に改善されており、学位論文の水準に達したと判断した。なお、本研究の一部は学位論文として学術雑誌に既に一報掲載されている。

また、口述試験は7月24日午後3時間以上に亘って実施された。改めて研究の全貌と今回改訂された内容について詳細な発表が行われ、引き続き研究内容及び基礎学力に関する質疑が実施された。

完璧な出来とは言えないが、量子化学計算が前回に比べて遙かに改善されており、それに基づいて各種特性の系統性の発見及び不規則性の解釈等に成功しており、博士論文としての水準に達したと判断された。なお、論文は審査委員の指示に従って更に修正が加えら

れ、最終稿が日本語で提出された。英語については、論文要旨から水準に達していると判断された。

公開発表会は6カ月前に実施されており、今回の改訂に基づいて審査委員会で最終的に合格と判断した。