

## 審査の結果の要旨

本論文は、「希土類錯体の電子状態に関する理論的研究」と題し、全8章で構成されている。希土類化合物を理論的に取り扱う方法論を開発するとともに、希土類化合物の興味ある現象を理論的に解明し、理論化学の適用範囲を希土類化合物に拡張したものである。希土類化合物は古くからs, p, d電子系とは異なる数多くの興味ある性質が知られており、実験データも豊富であるが、理論的には極めて難しい系である。希土類の特徴は擬縮退した4f軌道の存在である。いわゆる電子相関効果が重要であり、また相対論効果も無視できない。希土類の興味ある多くの特異性を明らかにするには、これら4f電子の性質をより詳細に理解し、新しい4f電子の理論化学を創り上げることが必要である。そのためには高精度な相対論的效果、高度の電子相関を考慮した計算法の開発が求められていた。本研究で開発された相対論的基底関数は、希土類系に対する相対論的效果の高精度な取り扱いを可能にし、また、それを応用して開発された相対論的ab initio Model Potential (AIMP)は現実の希土類化合物の高精度理論計算に道を拓いたといえる。

第1章の序論に続く第2章では希土類化合物の理論計算の問題点およびその解決法が述べられている。相対論効果と電子相関効果をいかに効率よく取り込むかを議論し、新しい相対論効果を含む基底関数の開発および原子価電子のみをあらわに扱うモデルポテンシャル法の開発の必要性が記述されている。

第3章は一連の希土類錯体 $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) に対する理論化学計算を詳細に解析し、これまでのs,p,dの化学とは著しく異なった4f電子系の特異的な性質を明らかにしている。この錯体は興味ある研究対象として古くから広範に実験が行われてきた。とくに平面構造( $D_{3h}$ )かあるいはピラミッド型( $C_{3v}$ )かで多くの議論があった。本研究ではab initio量子化学計算からこれら錯体の基底状態の平衡構造が平面 $D_{3h}$ 構造であると断定し、Lanthanide収縮、aufbau原理に従わない電子配置をとることなど希土類に特徴的なさまざまな現象に理論化学から新しい知見を与えている。

第4章は相対論的效果を含む基底関数の開発について述べてある。理論計算の精度は基底関数に大きく依存する。これまでの理論化学の対象であった軽い原子に対しては、十分な精度と信頼性を持った基底関数が整備されているが、重い原子に対しては、十分に信頼がおける基底関数はほとんどない。重い原子系においては、相対論的な効果が重要であり、これまでの非相対論的な方法で決められた基底関数は十分ではなく、相対論的基底関数の開発が強く求められていた。本研究では、原子番号1~103までの全元素に対し、Third-order Douglas-Kroll (DK3)法により高次の相対論的效果を考慮した高精度な相対論的基底関数を開発している。開発した基底関数はCu, Ag, Auのdimer, hydrideに適用され、開発した基底関数が高精度計算を保証するものであることを数値計算から検証している。

第5章は第4章で開発された相対論的効果を含む基底関数を使って希土類分子、CeOの定量的計算を実施し、CeOのさまざまな物性に対する相対論効果を明らかにしている。

第6章では希土類化合物の理論計算を実用化するために、多くの内殻電子をポテンシャルで置き換えるEffective Core Potential (ECP) 法を開発している。ECP法は多電子系の理論計算に有効であり、特に電子相関が重要な4f電子系に対してはその有用性は大きいと期待される。本章ではすべての希土類元素に対し、DK3法により高次の相対論的効果を考慮したAb Initio Model Potential (DK3-AIMP) の開発を行っている。

第7章は第6章で開発したDK3-AIMP法を利用して、YbOの物性、特に振動数と結合長に関する永年の議論に1つの解答を与えている。

以上のように本論文では、希土類化合物に対するいくつかの興味ある現象を解明するとともに、複雑な電子構造をもつ希土類化合物を取り扱うための理論的方法論を開発したものである。今後ますます盛んになるであろう新しい4f電子の理論化学の飛躍的な発展の端緒を与えたものとして高く評価される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。