

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 Paulovič Jozef

本論文は「Development of Relativistic Effective Core Potential method for f elements」と題し、希土類化合物を高精度に理論的に扱うための方法論を開発するとともに、希土類化合物の興味あるいくつかの現象を解明し、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。

第1章は序論であり、理論化学の現状と課題が述べられている。理論化学の緊急の課題の1つに複雑電子系、重い原子を含む系への理論展開がある。特に希土類化合物は古くから s, p, d 電子系とは異なる興味ある性質が知られているものの、理論的取り扱いが極めて困難である。希土類の特徴は擬縮退した f 軌道の存在にある。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ためには、これら f 電子の性質をより詳細に理解し、新しい f 電子の化学を創り上げることが必要である。そのためには十分な相対論的効果、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る。こうした背景のもと本論文の研究目的が述べられている。

第2章はアクチニド元素の Effective Core Potential(ECP)法の開発に関する研究である。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 ECP 法が有効である。ECP 法は多電子系の理論計算、特に電子相関が重要な f 電子系に対してはその有用性は大きい。申請者は3次 Douglas-Kroll(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) の開発を行った。複雑な電子構造をもつアクチニド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り、ランタニド、アクチニド化合物の高精度理論計算への道を拓いたといえる。

Th から Ir まですべてのアクチニド元素について相対論的 AIMP 法を開発している。大小2つ内殻セット、 $[\text{Xe}: 4f, 5d]$ と $[\text{Xe}: 4f]$ が用いられ、対応する基底関数セット $(14s10p11d9f)/[6s5p5d4f]$ 、 $(14s10p12d9f)/[6s5p6d4f]$ がすべてのアクチニド元素について決定されている。AIMP による原子や酸化物の計算は対応する全電子計算を精度よく再現し、AIMP が有効であることを示している。さらに大きな内殻セットと小さな内殻セットはほとんど同じ結果を与えることから、アクチニド化学では $5d$ 電子を価電子から外しても十分よい結

果が得られることを明らかにしている。

第3章では、開発された DK3-AIMP 法を使って、希土類化合物の興味ある現象を解明している。第3章ではトリウム酸化物 ThO の基底状態および低い励起状態の計算に適用している。ThO のさまざまなスペクトル定数を求め、DK3-AIMP 計算結果が対応する全電子計算結果、および実験結果とよい一致を示し、DK3-AIMP の精度、有効性を数値的に検証している。また、この計算は電子相関効果やスピン軌道相互作用を含んでおり、DK3-AIMP 法が高度な電子相関効果および相対論効果を容易に組みこむことができ、高精度理論計算を実現できることを明らかにしたものである。

第4章は copper-gadolinium 錯体の中の有名な強磁性カップリングの機構を理論的に解明している。copper-gadolinium 錯体は一般的な強磁性のカップリング問題のプロトタイプとして広く知られており、Kahn, Gatteschi らの定性的な多くのモデルが提唱されているものの定量的理論計算はなされていない。磁気カップリング定数の理論値は $J_{calc} = +7.67 \text{ cm}^{-1}$ であり、実験値 $J_{exp} = +7.0 \text{ cm}^{-1}$ をよく再現している。Cu(II)の 3d 軌道から Gd(III)の 5d 軌道への電子励起に特徴付けられる Kahn メカニズムとともに、Gd(III)の 4f と 5d 殻を含む $f^7 \rightarrow f^6 d$ 励起のような配置間相互作用が重要であることを明らかにしている。また、配位子によるスピン分極効果の重要性も指摘している。さらに分子が擬 C_{2v} 構造をとることが重要で、この構造で Cu(II)-Gd(III)強磁性が起こると結論している。

第5章では Sm+O chemiionization 反応を取り上げ、その機構を理論的に検討している。複数の SmO および SmO^+ のポテンシャルエネルギー曲線を描き、SmO の励起状態におけるスピン軌道相互作用が chemiionization 機構出現にとって重要な役割を演じていることを解明している。金属と酸素との chemiionization 反応はこれが初めての例である。

第6章は本論文のまとめであり、希土類錯体に関する理論計算の将来の展開が述べられている。

以上のように本論文は理論化学を希土類化合物に展開し、新しい知見をもたらしたものであり、理論化学、分子工学に貢献するところが大きい。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。