



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Spin-Orbit Multiconfigurational Quantum Chemical Study on Nearly-Degenerate Low-Lying Electronic States of Heavy-Atom Contained Molecules [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	近藤, 有輔
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13233号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70130
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Kondo_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 近藤 有輔

審査担当者	主査	教授	前田 理
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	准教授	佐藤 信一郎
	副査	教授	武田 定
	副査	講師	小林 正人

学 位 論 文 題 名

Spin-Orbit Multiconfigurational Quantum Chemical Study on Nearly-Degenerate Low-Lying Electronic States of Heavy-Atom Contained Molecules

（スピン軌道相互作用を考慮した多配置波動関数による 重原子系分子擬縮退電子状態の量子化学研究）

本学位論文は、複雑な開殻電子構造を持つ希土類元素などを含む重原子系分子を対象に、ab initio 波動関数理論により静的および動的電子相関効果、スカラー相対論効果、スピン軌道相互作用、低いエネルギー領域に密集した擬縮退電子状態の多配置性を適切に考慮して基底状態・励起状態の分光学定数を理論的に再現するための理論計算手法を確立することを目的とした研究であり、General Introduction で研究背景を述べた後、複雑電子構造を持つ重原子系分子として、PtCN/PtNC、Ce⁺、CeF、CeH への応用計算をそれぞれまとめた 4 つの章が続き、General Conclusion で結論と展望を述べている。

General Introduction では、シュレディンガー方程式に始まる電子状態理論における近似の歴史を述べ、特に重原子系で重要となる相対論を取り込んだ量子化学計算の最近の展開について詳しく述べている。ab initio 波動関数法に基づく全電子計算には、相対論効果と電子相関を適切に考慮した全電子基底系が必要となるが、量子化学研究室で開発されてきた Sapporo 基底関数系の特徴を説明し、合わせて希土類元素の電子配置が開殻系になることから基底状態近傍の電子状態が擬縮退系を形成し、静的電子相関・動的電子相関および相対論効果も重要となることから、希土類元素を含む分子系の全電子計算は ab initio 波動関数理論にとって最後のフロンティアであることを述べている。

第 1 章では、遷移金属を含む PtCN、PtNC、PdCN、PdNC に対し、スピン軌道相互作用が基底状態を決定するうえで重要な役割を果たすことを示している。これらの分子系を対象に電子相関、相対論効果、スピン軌道相互作用を考慮した電子状態計算のスキームを確立し、基底状態について実験と過去の理論計算でみられていた矛盾を初めて解決することに成功している。

第 2 章では、希土類原子の 1 価カチオンである Ce⁺ に対して本計算スキームを適用し、電子相関、スカラー相対論効果、およびスピン軌道相互作用を定量的に取り込んだ ab initio 全電子計算を実現している。多参照摂動理論とスピン軌道 CI 法を用い、電子配置 [Xe]4f¹5d¹6s¹ および [Xe]4f¹5d² に由来する擬縮退した 4 重項状態として約 1 eV の狭いエネルギー領域に密集する 420 状態のエネルギー準位を求め、実験データを定量的に再現することに成功している。有効内殻ポテンシャル法と全電子計算の比較、電子相関効果の解析を行い、さらにスピン軌道結合により 4 重項と 2 重項が混合する効果が励起エネルギーを再現する上で不可欠であることを示している。

第 3 章では、本計算スキームを CeF に適用している。CeF は Ce⁺ と F⁻ のイオン結合からなり、擬縮退した 420 状態が F⁻ との結合により分裂するが、F⁻ によるクーロン反発により 6s-6p の混成が可能となり基底配置 ([Xe]4f¹5d²) と励起配置 ([Xe]4f¹5d¹6s¹) が入れ替わること、5d 軌道の種類によって各状態の安定性が説明できることを示し、励起エネルギー、結合長、および振動数の定量的再現に成功している。

第 4 章では、本計算スキームを CeH に適用している。過去の計算では基底状態が 2 重項と報告されていたが、本計算スキームにより 4 重項状態が 2 重項状態よりわずかに低くなることを示した。CeH 伸縮振動の振動数は非調和効果を取り入れた計算により実験値をよく再現し、長年の懸案であった CeH の電子基底状態の問題を解決している。

General Conclusion では 1～4 章の研究を総括し、希土類元素など開殻電子配置を有する高周期元素の分子系に対し、基底状態および低領域の励起状態の分光定数を定量的に再現する量子化学計算スキームを確立したことを結論付けた。

これを要するに、著者は、希土類元素を含む重原子系分子の開殻電子構造を伴う電子状態について、複合的因子をバランスよく考慮した全電子計算により実験値を定量的に再現する理論計算スキームを初めて確立したとすることができ、理論化学分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。