

氏名(本籍)	おく だ れい (東京都)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4141 号		
学位授与年月日	平成 18 年 4 月 30 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Computational Molecular Spectroscopic Study of Transition-Metal Bearing Molecules (遷移金属化合物の計算分光学的研究)		
主 査	筑波大学教授 (連携大学院)	理学博士	長 嶋 雲 兵
副 査	筑波大学教授	理学博士	新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授	理学博士	齋 藤 一 弥
副 査	筑波大学教授	博士 (工学)	寺 西 利 治

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、遷移金属化合物として CoCN, FeNC/FeCN, NiCN および CoH を選択し、それらの電子状態や分光学的性質を *ab initio* 分子軌道法 (MO) を用いて計算分子分光学的研究を行った結果をまとめたものである。

これらの分子の結合は遷移金属の *3d* 空軌道の相互作用によってイオン性および共有結合性をともに有することで特徴づけられる。従って、多参照 (multi-reference (MR)) *ab initio* MO 法を用いる必要がある。本論文で用いた計算手法は多配置 SCF 波動関数を用いた多参照 1, 2 電子励起配置間相互作用 (MR-SDCI) 法である。CoH については多参照結合対電子近似 (CEPA) に基づいた手法である多配置平均化結合対電子関数 (MR-ACPF) 法, 多配置平均化 2 次結合対 (MR-AQCC) 法, 多配置平均化結合対電子近似 (MR-CPA) 法も用いた。

遷移金属 CN 化合物では、基底関数, MCSCF を的確に選択することにより、回転定数を正確に予測することができた。しかし、実験で知られていた異常に短い CN 結合距離は再現せず、これはむしろ実験値からの CN 結合距離の誘導に問題があることを指摘した。さらに計算が困難であることが知られていた遷移金属ヒドリドについて、CoH を取り上げ、より size-consistent な MR-CPA 法が必要であり Slater-type の基底関数を用いれば電子状態、分光学定数を分光学的精度で計算できることを示した。

分子定数の精密計算において *ab initio* MO 法が成功を収めるには、理論的手法の開発、それに基づいたプログラムの開発、さらなる CPU 資源の発展の 3 つが不可欠であり、計算で分光学的精度を得るためには、*ab initio* MO 法の進歩と分子分光学的理論的手法の協力、そして計算手法と CPU 資源の有効利用が計算分子分光学的確立にとって重要であることを示した。

審査の結果の要旨

本論文では、遷移金属化合物として CoCN, FeNC/FeCN, NiCN および CoH を選択し、それらの基底状態および励起状態について分子構造、振動や回転状態、スピン・軌道相互作用などの分光定数を高精度に計算した。計算された分子定数は分光学的精度を十分満たしている。これにより本論文では遷移金属化合物を分光精度で計算を行う際に用いることができる理論的手法の提案とその結果得られる効果についても明らかにした。

これらの精度の高い分光定数の理論計算は実験結果を解釈し、分子の構造や分光学的性質を推測するのに用いることができる。本論文で示されたような高精度の分子定数の予測は分子分光学にとって信頼できる指針を与え、さらに遷移金属化学の発展に寄与する。本論文の結果は、遷移金属化合物を分光学的精度で計算する際に参考になる点を多く含んでおり、今後、分子定数の定量的測定において *ab initio* MO 法が成功を収めるには、理論的手法の開発、それに基づいたプログラムの開発、さらなる CPU 資源の発展の3つが不可欠であることを強く示唆した論文となっている。

これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、量子化学の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。