

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	㊶／乙第	号	氏名	中條 恵理華
論文審査担当者：				
	主査	慶應義塾大学教授	工学博士	藪下 聡
	副査	慶應義塾大学教授	理学博士	佐々田 博之
		慶應義塾大学教授	理学博士	中嶋 敦
		慶應義塾大学教授	工学博士	吉岡 直樹
<p>(論文審査の要旨)</p> <p>学士(理学)、修士(理学) 中條恵理華君提出の学位請求論文は、「ビス(シクロオクタテトラエン)ランタノイド錯体の負イオン光電子スペクトルにおけるランタノイド依存性に関する理論的研究」と題し、全7章からなっている。</p> <p>ランタノイド(Ln)化合物が示す光学材料や磁性材料としての物性は、主に開殻4f電子に起因する。一方、4f電子を含む第一原理計算は、強い電子相関効果とスピン軌道(SO)相互作用、弱い配位子場分裂のために今日でも困難を伴うものである。</p> <p>中條君の論文は、八員環有機分子シクロオクタテトラエン(COT)を配位子とするビス(シクロオクタテトラエン)ランタノイド錯体Ln(COT)₂の電子構造を解析したものである。この一連のランタノイド錯体は、本塾化学科中嶋研究室で気相合成・測定されたもので、特にその負イオン光電子スペクトル(PES)には、顕著なランタノイド依存性が見出されている。本論文は、その中心ランタノイド金属の電子構造およびLn-COT間結合距離の違いに着目し、PESが示すランタノイド依存性を、理論化学の手法を用いて解析したものである。</p> <p>第一章では、ランタノイドとCOT、Ln-COT錯体の電子構造を概説し、また錯体の電子状態を理解する上で必要な群論の基礎事項を説明している。</p> <p>第二章では、Ln(COT)₂錯体の負イオンPESの測定結果を、その理論と共に述べている。</p> <p>第三章では、PESの計算手法としてKoopmansの定理、配置間相互作用(CI)法、摂動論を説明している。CI法と摂動論の詳細として、本研究で用いた完全活性空間自己無撞着場(CASSCF)法、多配置擬縮重二次摂動(MCQDPT2)法、およびSO-MCQDPT法を説明している。</p> <p>第四章では、負イオンPESの垂直脱離エネルギー(VDE)にKoopmansの定理を適用し、負イオン錯体Ln(COT)₂⁻における金属-配位子間の軌道相互作用を解析している。この錯体は強いイオン結合性を持つにも関わらず、その原子価軌道は顕著な軌道相互作用を示し、これはVDEのランタノイド依存性に反映される。二次摂動論による分析から、錯体内の強い静電相互作用、ランタノイド収縮、配位子軌道間の相互作用など様々な因子が、軌道相互作用のランタノイド依存性に影響することを明らかにしている。</p> <p>第五章では、サマリウムからホルミウムにかけての中期ランタノイド錯体だけ、そのPESのXピークが分裂する現象を解析している。CASSCF法とMCQDPT2法によるスペクトルの計算から、このピーク分裂が中性Ln(COT)₂における特殊な4f-配位子間相互作用に起因することを示している。特にXピーク分裂の有無が負イオン始状態の4f電子配置に関連することを明らかにし、またこのピーク分裂幅が後期ランタノイドで減少する理由を、4f原子軌道の安定化とその空間的拡がりの縮小を基に説明している。</p> <p>第六章では、SO-MCQDPT法によるXピークの計算結果を示し、第五章で議論したピーク分裂に対するスピン軌道相互作用の影響を分析している。</p> <p>第七章では、以上の内容に対する結論を述べている。</p> <p>以上要するに、本論文の著者は、ランタノイド錯体Ln(COT)₂の電子構造の詳細を、様々な理論手法を駆使して解明している。本論文の対象分子はLn(COT)₂に限定されているが、その研究成果や著者が考案した電子状態の解析手法は、一般の分子系にも広く応用可能な概念を含み、今後それらの特性の議論において、重要な指針を与えるものとして、分子科学の発展に寄与するところが少なくない。よって本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。</p>				
学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査会委員で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。 また、語学(英語)についても十分な学力を有することを確認した。			