

審査の結果の要旨

本論文は、原子・分子に対する相対論効果を含む分子理論とそのソフトウェアの開発を行ったものである。理論化学、計算化学はいま大きく変わりつつある。分子理論と計算方法の目ざましい発展とコンピュータの進歩により、10年前とは比較にならないほど複雑な系の性質を高い信頼度で予測することができるようになってきた。研究対象にできる現象や系は大きく拡がり、新たな可能性がひらかれつつある。他方、重い原子を含む系のさまざまな化学的現象に相対論効果が重要な働きをしていることがわかったのは比較的最近のことである。原子・分子の化学的性質は最外殻の価電子によって決まり、相対論的效果が重要になる内核電子は分子の化学的性質に影響を与えないと永い間、信じられてきたためである。相対論効果を扱うにはSchrodingerの波動方程式ではなく、Dirac方程式を解かねばならない。Dirac方程式はLorentz変換に不変という条件を満足するように導出された波動方程式であり、4次元行列で表現され、その解である波動関数 Ψ は4成分を持っている。数学的にもきわめて複雑な方程式である。そのためこれまでDirac方程式を厳密に解くことはせずに、近似的方法が採用されてきた。柳井氏は直接Dirac方程式を解く新しい理論を開発し、これに基づく高速のプログラムを開発した。

本論文は全5章から構成されており、第1章の序論に続く、第2章では分子の理論計算の基本となる分子積分の高速アルゴリズムの開発に関する研究が述べられている。新しいアルゴリズムを開発し、その分子積分プログラム(SPHERICA)を完成させている。SPHERICAは現在、世界中でもっともよく利用されているソフトウェアGaussianのPrismよりも数十倍も高速であることを数値計算から実証している。実用的にもきわめて有用である。この積分プログラムをもとにさまざまな分子軌道法、密度汎関数法のプログラムも作成している。

第3章は相対論効果を含むDirac-Hartree-Fock法の新しいアルゴリズム、ソフトウェア開発に関する研究である。4成分の分子軌道(分子スピノール)法を導入し、重原子を含む分子系の電子状態に関してDirac方程式を直接的に解くための理論的手法を開発している。同時に現実の分子に対して適用可能なソフトウェアを開発している。これまでの非相対論的分子軌道法では、電子の軌道という概念が取り入れられ成功を収めてきた。4成分分子スピノール法はスピン軌道相互作用まで取り入れた分子スピノールという概念である。さらに変分崩壊(Variational collapse)はkinetic balanceを満たす基底スピノールを用いることで回避できることも示している。Dirac-Hartree-Fock計算においては計算の大部分は二電子反発積分の算出に費やされるが、上

記SPHERICAを基にさまざまな工夫を凝らして二電子反発積分の効率化を図っている。この新しいアルゴリズムにより、4成分のDirac-Hartree-Fock法が非相対論近似であるHartree-Fock法と同じように解くことができるようになったとあってよい。

第4章はDirac方程式と密度汎関数を組み合わせたDirac-Kohn-Sham方程式の解法に関する研究が述べられている。密度汎関数法は電子密度から電子相関を精度よくそして効率的に見積もることができる。Dirac-Kohn-Sham法は相対論的效果を厳密に取り扱えると同時に軌道計算としての信頼性も高い。4成分の波動関数を用いた多原子分子系のための相対論的密度汎関数法の開発は、理論化学の分野では新しい試みである。

第5章は化学反応の分岐に関する理論研究であり、第6章には結論が述べられている。

以上のように、柳井氏が開発した相対性分子理論とそのソフトウェアは重い原子を含む分子系の電子状態を解明するために有用であり、その波及効果はきわめて大きなものがある。本研究によって全ての原子($Z=1\sim 137$)を対象とした実用的な理論計算が可能になったといっても過言ではない。

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。