

審査の結果の要旨

本論文は「Development and Application of Multireference Perturbation Theory」と題し、多参照摂動論の開発とそれを分子の基底状態、励起状態へ応用した研究をまとめたもので全6章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および研究目的が述べられている。

第2章は Diagrammatic complete active space perturbation theory (D-CASPT2)法の開発および励起状態への応用の研究をまとめたものである。現在の定量的分子理論としては Multireference configuration interaction (MRCI)法と Coupled-Cluster singles, doubles, (triples) (CCSD(T))法がある。しかし MRCI 法は計算負荷が多いため小さい系にしか応用できず、CCSD(T) 法は比較的大きい分子にも適用できるものの、平衡構造付近の分子でなければ妥当な結果を与えない。Multireference Møller-Plesset (MRMP)法は低コストで相関エネルギーを見積もり、ポテンシャル曲面の全領域で適応可能であり、さまざまな化学の問題に応用されてきた。D-CASPT2 法は MRMP 法の長所を生かし、かつエネルギーをより高速に見積ることを目的として開発された理論である。本研究では D-CASPT2 法を N_2 、ベンゼン分子の励起状態、LiF のポテンシャル・エネルギー曲面の計算に応用してその有用性を検証している。計算精度を損なうことなく、MRMP と比べ計算速度が格段に速い。この方法はより大きな系への応用が期待されている。

第3章はMRMP法における intruder states の問題とよばれている困難の解決法に関する研究をまとめたものである。MRMPのようなstate-specificなタイプの多参照摂動論においては、2次のエネルギーが発散するという intruder states 問題が知られている。本章では intruder states 問題の物理的中身を解析し、その原因となる特異点での発散をいかにして回避するかを議論している。Intruder State Avoidance (ISA) MRMP法と名づけられた新しい方法論は2次のエネルギー表式の分母をシフトさせることによって特異点を取り除くものであり、実用的な方法である。ISA MRMP法はこれまでの方法と異なり、自動的に intruder states 問題を取り除く方法として注目されている。さまざまな分子系にこの理論を適用し、ISA MRMP法がきわめて有効であることを数値的にも検証している。多参照摂動法にあらわれる intruder states 問題は難しい問題であるが、ISA MRMP理論はその解決への手がかりを与えたものとして評価できる。

第4章、第5章は多参照摂動論を化学の問題に応用した研究をまとめたものである。第4章は多参照摂動論による AgH, AuH の基底状態、励起状態のポテンシャル・エネルギー曲面の研究である。Ag や Au などの重い原子を含む系には電子相関効果とともに相対論効果が重要である。相対論効果を取り込むために多参照摂動論に Relativistic Elimination of Small Components (RESC)法を組み込み、AgH, AuH の高精度計算を実現している。また、AgH の励起状態の理論計算は初めてであり、実験的に帰属されているいくつかの励起状態に誤りがあることを指摘し、正しい帰属を提案している。

第5章はAgHの励起状態である $A^1\Sigma^+$ 状態の異常なポテンシャル・エネルギー曲線についての理論的研究をまとめたものである。この問題は古くから知られ、議論の対象となっていたものである。 $A^1\Sigma^+$ 状態はAg-H間距離が2~5Åでほとんど平坦なポテンシャル・エネルギー曲線になる。これまで実験研究からさまざまな解釈が提案されているが、いずれも問題があり、その原因は解明されていなかった。本章ではポテンシャル・エネルギー曲線や振動数の定量的理論計算から、その異常性は $X^1\Sigma^+$ 状態と $A^1\Sigma^+$ 状態、 $C^1\Sigma^+$ 状態と $A^1\Sigma^+$ 状態との2回の avoided crossing の結果であることを明らかにした。Avoiding crossingの結果、平衡構造付近ではAgHは共有結合をとるものの、Ag-H間距離が2~5Åでは $Ag^+...H$ のイオン結合をとり、最終的にはAgとH原子にラジカル解離することを見出している。1931年にこの異常性が見つかって以来、永年の議論にようやく終止符をうった。

第6章は結論であり、同時に将来の展望がまとめられている。

以上のように本論文は、理論研究により分子の励起状態に関する新しい知見を提供し、理論的方法論である多参照摂動理論の課題を解決し、その適用範囲を大幅に拡張したもので、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。