

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 中尾 嘉秀

本論文は「局在化軌道を用いた電子相関理論」と題し、全7章からなる。遷移金属元素を含む複雑な電子系の定量的理論計算法を確立するとともに、局在化軌道を用いた摂動法であるlocal MP2法を開発し、大規模分子系の定量的計算に新しい道を拓いたものである。

第1章は序論であり、理論化学、特に電子状態理論の現状を分析し、複雑な電子状態を高精度に記述する理論の開発及び大規模分子系の定量的計算法の開発が急務であることが強調され、本論文の研究目的が述べられている。

第2章は、第1列遷移金属イオンとアンモニアの分解反応の理論的研究である。複雑な電子系を定量的に扱うには、Hartree-Fock 近似の誤差である電子相関エネルギーを取り込む必要がある。電子相関は電子の衝突から生じる動的電子相関と縮退効果などから生じる静的電子相関から成り立っている。申請者は多参照摂動法の Multireference Møller-Plesset (MRMP)法と多状態多参照摂動法の Multiconfigurational quasi degenerate perturbation theory(MC-QDPT)法を用いて第1列遷移金属イオン( $\text{Sc}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ )を用いたアンモニアの分解反応を取り上げ、理論計算から Armentrout らの実験を解釈している。また前期と後期の遷移金属イオンとアンモニアの反応機構の相違を明らかにし、静的電子相関と動的電子相関効果をバランスよく取り込むことの重要性を指摘している。

第3章では、第1列遷移金属イオンと水との反応を理論計算から体系的に研究している。前期遷移金属イオン  $\text{Sc}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{V}^+$ のみが強く水と共有結合をし安定な化合物をつくること、その結果としてこれらのイオンの場合にのみ  $\text{H}_2$  脱離反応が起きることを明らかにしている。また、金属の電子状態により反応が大きく変化することを解明し、実験結果の解釈に成功している。

第4章は遷移金属酸化物の理論研究をまとめている。遷移金属酸化物はさまざまな電子構造、スピン状態をとり、きわめて複雑である。申請者は系統的に第1列遷移金属酸化物を理論面より解明するとともにその物性を予測している。また、数値計算より *ab initio* 分子軌道法と密度汎関数との比較も行っている。第2章から第4章に記述された一連の研究により複雑な電子構造をもつ遷移金属化合物の理論的取り扱いが確立されたといえる。これらの研究は国際的にも高い評価を得ている。

第5章は、CASCI 波動関数を参照関数とした MRMP 法の開発についてまとめている。申請者は電子相関の物理的内容を吟味し、新しい定量的理論計算法を開発した。通常、静的電子相関を取り込むために CASSCF 計算を実施し、CASSCF 波動関数を参照関数として変分法や摂動論によって動的電子相関理論を見積る。CASSCF 法には繰り返し計算が含まれ、収束性の問題がある。一方、繰り返し計算のない CASCI 波動関数は収束性の問題もなく手軽に取り扱うことができる。申請者は静的電子相関が多電子波動関数や基底関数に関して収束が早いことを着目し、CASCI 波動関数を参照関数とした多参照摂動法(SCF-

MRMP 法)を開発し、数値的検証から CASSCF 波動関数を基とする摂動論と同じような計算精度が得られることを明らかにした。静的電子相関は比較的低いレベルの近似でも十分に記述でき、その後の摂動論などで動的電子相関を取り込めば参照関数の近似の低さをカバーできることを示したもので、複雑な電子系や大規模電子系への応用が期待される。

第6章は局在化軌道を用いた電子相関理論の開発である。現在、もっとも望まれていることは大規模分子系への理論化学の展開である。電子相関効果は従来、分子全体に広がった軌道、非局在軌道を用いて評価されてきた。しかし動的電子相関は電子の衝突から生じる近距離相互作用である。非局在軌道を用いると動的相関の局所的な特徴を生かすことができず、これが計算効率を悪くしている原因となっている。申請者は局在化軌道を利用した電子相関理論を開発した。相関エネルギーを見積もる新しいアルゴリズムを開発し、局在化軌道を用いた電子相関理論として2次の Møller-Plesset 摂動法 (Local MP2) を開発した。Local MP2 法は系の大きさに関係なく比較的少数の相関軌道を用いることで電子相関の約 98-99%を見積もることができること、計算時間も非局在軌道を用いるこれまでの方法に比べて 10 分の 1 以下に短縮できることを数値計算で示している。この新しい理論によって大規模分子系の定量的理論計算へ道が拓かれたといえる。

第7章は本論文のまとめであり、分子の電子状態理論に関する将来の展望が述べられている。

以上のように本論文は、複雑な電子状態を高精度に記述する理論の開発及び大規模分子系の定量的計算法の開発が行い、分子の電子状態計算に関する新しい知見を提供したものであり、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。