

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 柳澤 将

本論文は「密度汎関数法による遷移金属化合物の電子状態に関する理論的研究」と題し、全7章からなる。密度汎関数法(Density Functional Theory, DFT)を利用して遷移金属化合物や金属表面吸着系など複雑な電子状態を定量的に計算し、多くの新しい知見を得たものである。遷移金属元素を含む電子系の定量的計算法を確立するとともに、励起状態を選択的に取り扱う状態選択時間依存密度汎関数法を提唱している。

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DFT理論の開発及びDFT理論による励起状態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、3章はDFTによる遷移金属二量体の分光定数計算に関する研究をまとめたものである。第2章は第一列遷移金属二量体、第3章は第二列遷移金属二量体を扱ったものである。遷移金属二量体は最外殻 $s-d$ 軌道間の擬縮退効果のために狭いエネルギー領域に多数の電子状態が存在し、従来の $ab\ initio$ MO法で取り扱うには高精度理論計算が必要である。DFTは電子密度の汎関数により電子相関を取り込むため、多配置 $ab\ initio$ MO法よりも少ない計算コストで電子相関の取り込みが可能である。DFT-BOP及びB3LYP法では、高精度の $ab\ initio$ MO法と同等の精度で二量体の解離エネルギーを再現するが、BOPでは開殻 d 軌道を含む二量体(e.g. Sc_2 , Ti_2 , Fe_2 , Co_2)の解離エネルギーを過大評価する。他方B3LYPでは V_2 と Cr_2 では解離エネルギーを著しく過小評価する。これらの二量体では解離原子との不對スピン電子数が大きく異なり、B3LYPのようなHartree-Fock交換エネルギーを混成した汎関数では交換・相関寄与をバランスよく取り込めないからである。DFTでは第一列遷移金属原子の $4s-3d$ 配置間エネルギーの過小評価する傾向にある。これが二量体の解離エネルギー過大評価の原因である。 $4s-3d$ 配置間エネルギー過小評価は交換汎関数の長距離交換相互作用の欠如によるものであり、 $4s-3d$ 軌道間相互作用の不十分な取り込みにあると解析している。この研究は遷移金属化合物へのDFT計算法を確立したのものとして国際的にも高い評価が得られている。

第4章は遷移金属化合物にも重要な相対論効果が分子の分光定数に及ぼす影響を理論計算から実証したものである。

遷移金属表面の中でも、鉄表面は高い活性を持つ触媒表面として期待されているが、有機化合物の吸着性に関する理論研究はほとんどない。第5章では典型的な有機分子(CH_3COOH 、 CH_3OCH_3 、 CH_3COOCH_3 、 CH_3OH 、 CH_3NH_2 、 $CH_3CONHCH_3$)の鉄(110)表面への吸着を理論的に扱ったものである。周期的境界条件を課す鉄スラブモデルとしては2層からなる Fe_{18} スラブを用いている。 CH_3COOH 及び CH_3OH では解離吸着による吸着構造が極めて安定である。他方、 CH_3OCH_3 、 CH_3COOCH_3 、 CH_3NH_2 では解離せずに分子状吸着する傾向にあることを明らかにしている。 $CH_3CONHCH_3$ は分子状吸着の構造が不安定であり、実際には吸着しないと推測している。解離吸着では表面からの大きな電荷移動による静電力により吸着エネルギーが大きくなると考えられるが、 CH_3NH_2 や CH_3COOH の比較的強い分子状吸着では、局所的な分極により生じる静

電力に加え、吸着分子から表面にわずかに電荷移動が起こることで吸着エネルギーが大きくなると解析している。

励起状態の DFT 計算には時間依存密度汎関数法(TDDFT)がもっともよく使われている。しかし遷移金属表面吸着系では、狭いエネルギー領域に多くの状態が混在し、計算がきわめて複雑である。また計算結果の解析も難しい。一般に興味があるのは金属-吸着分子間及び吸着分子内の励起であり、表面金属の励起には興味がない。第6章で申請者は吸着分子の励起状態のみを選択的に算出する状態選択 TDDFT を提唱している。この理論では TDDFT 計算の過程で吸着分子の励起に関与する占有軌道-仮想軌道対の励起配置のみを選びだし、吸着分子の励起のみを選択的に求めることが出来る。この方法は特定の励起状態のみを選択的に計算できる半定量的理論であり、複雑な分子系の励起状態計算法として期待されている。

第7章は本論文のまとめであり、分子の DFT 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、DFT 法の遷移金属化合物に対する理論計算法の確立と新しい励起状態理論の開発により、DFT 法の適用可能性を大きく拓いたものであり、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。