

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 神谷 宗明

本論文は「Development of long-range corrected functionals in density functional theory (密度汎関数法における長距離補正汎関数の開発)」と題し、全 7 章からなっている。密度汎関数法 (DFT) における新しい汎関数、特に長距離補正をおこなった交換汎関数を開発し、これまで記述することが困難であったさまざまな分子物性を精度良く記述できることを明らかにし、DFT 法の適用範囲を大幅に拡大したものである。

第1章は序論である。理論化学、特に DFT の現状がまとめられている。DFT はさまざまな物質の電子状態を、波動関数ではなく電子密度に基づく平均場ポテンシャルを利用した非線形 Kohn-Sham 方程式を解いて求める計算法である。この方法では量子論的な交換相関相互作用を電子密度の汎関数として近似しているため、電子相関を取り込んだ高精度計算を少ない計算コストで実現する。DFT はエネルギーや構造といった一次の物性は精度よく算出するものの、二次の物性の計算精度は必ずしもよくない。化学反応における反応障壁は過小評価され、van der Waals 結合も記述されない。また時間依存 DFT 計算による Rydberg 励起エネルギー、電荷移動型励起エネルギーの過小評価、電場応答量の過大評価といった問題が存在し、これが DFT の生体分子や大規模系への適用の大きな障害となっている。この DFT 法の欠陥は長距離での電子密度の振る舞いの悪さにある。長距離補正を施した汎関数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章は電子密度による運動エネルギー、交換エネルギーおよび相関エネルギー間の関係をあきらかにしたものである。DFT の精度は汎関数に依存する。したがって汎関数を開発する際には、それぞれの項が互いに相関しあっていることに注意して開発すべきであると指摘している。

第3章は、自己相互作用を補正した汎関数の開発についての研究である。自己相互作用誤差とは、本来打ち消されるべき Coulomb 自己相互作用の効果が残ってしまうための誤差である。これまで提唱されている交換汎関数にはこの誤差が含まれており、化学反応における反応障壁の過小評価の原因であるとされてきた。この誤差を解消するため、さまざまな自己相互作用補正(SIC)法が提案されてきたが、未だ決定的な方法はない。自己相互作用が支配的な領域は、全運動エネルギー密度が 1 電子的振る舞いをする領域である。申請者はこの領域が Weizsäcker 運動エネルギー密度で表されることを示し、この領域を水素様原子モデルを用いた交換自己相互作用エネルギーで補完する自己相互作用補正(RSIC)法を開発した。この RSIC 法をいくつかの化学反応の反応障壁計算に適用し、改善が見られることを数値的に検証した。DFT 計算で化学反応障壁エネルギーが過小評価される原因の1つに交換汎関数の自己相互作用領域での交換エネルギーの再現性に問題があることが示された。

第4章は van der Waals 相互作用を記述する DFT の開発に関する研究をまとめたものである。van der Waals 相互作用は長距離電子間交換相互作用による Pauli 反発と分散力による引力とのバランスによる。これまでの DFT 交換相関汎関数には長距離交換が含まれていないし、相関汎関数には分散力も含まれていない。申請者は DFT の長距離電子間の交換相互作用をあらわに取り扱うために、誤差関数を導入することによって Coulomb 相互作用を

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

に分割し、短距離部分の交換汎関数には GGA 汎関数を用い、長距離成分は Hartree-Fock (HF) 交換積分で補正する長距離補正法(LC)を開発した。また長距離の電子相関である分散力の取り扱いには Andersson らによ

る van der Waals の汎関数(ALL)

$$E_c^{ALL} = -\frac{3}{2(4\pi)^{3/2}} \int_{r_1} d\mathbf{r}_1 \int_{r_2} d\mathbf{r}_2 \frac{\sqrt{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_2(\mathbf{r}_2)}}{\sqrt{\rho_1(\mathbf{r}_1) + \sqrt{\rho_2(\mathbf{r}_2)}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6}$$

を導入し、van der Waals 相互作用を取り込んだ長距離交換相互作用補正法を開発した。

この方法を希ガス二量体である Ne_2 、 He_2 、 Ar_2 の解離ポテンシャルの計算に応用している。これまでの汎関数は van der Waals 相互作用を過小評価したりあるいは過大評価し、 $1/R^6$ という van der Waals に特徴的な振る舞いも記述できない。申請者が開発した方法はすべてポテンシャル曲面を正確に記述する。Ab initio 分子軌道法である MP2 法と比較しても遜色がない。長距離交換相互作用と van der Waals 相互作用をバランスよく取り込むことにより、希ガスのポテンシャル曲面が正確に記述されたものである。

第5章は、長距離補正法による分極率、超分極率の研究をまとめたものである。非線形応答による物性である分極率、超分極率は、電子相関の効果が計算結果に強く影響を及ぼすことが知られている。時間依存密度汎関数法(Time dependent DFT: TDDFT)は、時間依存 HF 法と同等の計算コストで、相関汎関数により電子相関を取り込むことができる。しかしながら従来の汎関数による計算では分極率、超分極率を過大に評価する傾向がある。これを改善する方法として、漸近的な振る舞いを示すように作られた汎関数を用いる方法が提案されているが、共役 π 電子系では結果が改善されず、根本的な解決法は見つかっていない。これまでの交換相関汎関数は Rydberg 励起、電荷移動型励起エネルギーを精度よく算出することができない。これらはそれぞれ小さな分子、push-pull π 共役系で重要な寄与をすると考えることができる。申請者は長距離補正法を応答量計算、とくに一次の超分極率の計算に適用することにより、大きな系に対して適用可能な理論開発を行った。

第6章ではこの理論を push-pull π 共役系であるさまざまな $\text{CH}=\text{CH}$ 鎖の長さに対する α,ω -nitroaminopolyene ($\text{NH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{NO}_2$) の超分極率(β)の計算に応用している。従来の汎関数である BLYP や B3LYP では鎖の長さ N が大きくなるにつれ、定性的にも異なる振る舞いをする。一方長距離補正法では鎖の長さが伸びるにつれて β/N が収束していくという正しい振る舞いを再現する。長距離補正の重要性が指摘されている。

第7章は本論文のまとめであり、分子の電子状態理論、DFT 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、密度汎関数法の課題であるとされたいたさまざまな問題を解決し、密度汎関数法の適用範囲を大幅に拡大したものであり、理論化学、物質科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。