

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 阿部 穰里

本論文は「相対論を考慮した高精度分子理論の開発」と題し、全 6 章からなっている。相対論効果を考慮した分子理論の開発とその応用に関する研究をまとめたものである。電子相関効果と相対論効果をともに含む高精度分子理論を開発し、重い原子を含む分子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を解明したものである。

第 1 章は序論である。理論化学、特に重い原子を含む系の取り扱い、化学現象に対する相対論効果とその理論の現状がまとめられている。相対論効果を取り込むには Dirac 方程式を解かねばならない。Dirac 方程式は 4 次元行列で表現され、その解である波動関数は 4 成分を持っており、数学的にもきわめて複雑である。相対論効果は考えられていた以上に分子系に重要である。申請者は spin-free 3 次 Douglas-Kroll 法を用いて相対論効果を考慮した基底関数を開発している。周期表の全ての原子 ($Z=1$ の H \sim $Z=103$ の Lr) に同じ quality をもつ高精度の基底関数である。この基底関数は現在では広く世界中で利用されており、相対論効果を含む定量的理論計算への道を拓いた。

第 2 章では申請者の開発した基底関数を使って AuSi 分子の励起スペクトルや PtM, PtM⁺ (M=Cu, Ag, Au) の分子物性の理論的解析に取り組んだ研究についてまとめたものである。特に AuSi は相対論効果、スピナー軌道相互作用の効果が大きく、きわめて複雑な電子構造をとる。実験値と理論計算の結果を詳細に比較検討し、A, D 状態とよばれているスペクトルを同定し、永年、論争のあった問題に終止符を打った。これら成果は J.Chem.Phys. 誌に掲載され、高い評価を得ている。

第 3 章は Dirac-Hartree-Fock (DHF) 法を電子相関効果を含む理論に拡張するとき必須の手順である積分変換に関する研究をまとめたものである。4 成分相対論的量子化学プログラムには MOLFDIR や DIRAC、また平尾研究室で開発されている REL4D などがある。MOLFDIR や DIRAC では、スピンに依存しない 1 成分の基底関数を用いたアルゴリズムを採用しているため、縮約基底関数を用いると、kinetic balance が十分に満たされず、変分崩壊をおこす危険性がある。一方 REL4D では原子の 4 成分計算を解くことで得られる 2 成分型基底を採用するため、縮約基底を用いてもより厳密な kinetic balance を満たし、変分崩壊をおこさない。HF 法を超えて電子相関効果を取り込むためには、原子軌道積分から分子軌道積分への積分変換が必要となる。申請者は REL4D のような基底関数の選び方を用いるとより高速に行うことができることを示唆し、プログラムを作成し、Au₂ 分子を例に MOLFDIR や DIRAC に比べて 4 倍以上の高速化が得られることを数値的にも実証した。

第 4 章は第 3 章で開発された積分変換プログラムを用いて、Pt と Cu, Ag, Au 原子が結合した、ヘテロ 2 原子分子の基底・励起状態の 4 成分理論計算の研究をまとめたものである。電子相関効果には基底状態に対して MP2 法、MRSDCI 法、また励起状態に対しては MRSDCI 法を用いて解析を行っている。MP2 法による基底状態の分光学的定数の計算値は実験値をよく再現しているのに対して、励起状態については十分ではなく、4 成分多参照摂動論の理論開発が必要と結論づけている。

第 5 章は 4 成分多参照摂動論である 4 成分 CASPT2 法の開発に関する研究をまとめたものである。理論化学の緊急の課題は擬縮退効果や動的電子相関、相対論効果が複雑にからみあった遷移金属錯体や希土類を

はじめとする重原子系へ理論化学の展開である。申請者は電子相関理論と相対論分子理論を組み合わせ、相対論的多参照摂動論である4成分CASPT2法を開発した。理論を定式化、ソフトウェアの開発を済ませ、TIH, Tl₂, PtH分子の基底状態、励起状態に応用している。数値計算から4成分CASPT2法の有用性を実証している。オリジナリティーの高い研究であり、世界中からその成果が期待されている。

第6章は本論文のまとめであり、重い原子系の分子理論、相対論的分子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、相対論効果を考慮した分子理論の開発とその応用に関する研究をまとめたものである。重い原子を含む分子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を解明したものであり、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。