

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 佐藤 健

本論文は「弱い分子間相互作用を正確に記述する密度汎関数理論の開発と応用」と題し、全6章からなっている。密度汎関数法 (DFT) は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は基底状態のエネルギーや構造を精度よく算出し、広く一般に使われている。計算が比較的簡単であるため、生体分子などの大規模分子系への適用が期待されている。しかしDFTはvan der Waals (vdW) 結合などの弱い分子間相互作用を記述することができないという問題を抱えていた。その解決がDFTの緊急の課題の1つであった。本論文ではDFTの交換汎関数を改善することにより、分子間相互作用を正確に算出する新しい密度汎関数理論を開発したもので、DFTの適用範囲を大幅に拡大したものである。

第1章は序論であり、理論化学の現状、その中におけるDFTの位置づけ、DFTの問題点などがまとめられており、本研究の目的が述べられている。

第2章はvdW相互作用を記述するDFT汎関数の導出である。vdW力はPauli交換反発と引力である分散力の微妙なバランスで決まっている。vdW力の定量的な記述にはPauli交換反発と分散力をともに精度よく記述できる理論が要求される。申請者はi交換反発を精度よく記述するために長距離補正をおこなった交換汎関数(LC)を用いている。LC法は、電子間相互作用 $1/r_{12}$ を誤差関数によって短距離成分と長距離成分とに分割し、短距離成分には一般化勾配型近似(GGA)交換汎関数を、汎関数形式で表現することが困難な長距離成分にはHartree-Fock交換積分をそれぞれ用いる方法である。また分散力を取り入れるためにAnderssonらの開発した非局所的分散力表現(ALL)を採用している。ALL汎関数は離れた電子ガス領域間、離れた原子間という両方の極限におけるvdW相互作用を正確に再現する。申請者はALL汎関数を評価する際の数値積分の表式を見直し、電子間距離 r_{12} が小さい場合の寄与をcut offするためのdamping functionに各原子のvdW半径を導入することによって、一般の分子に適用可能な理論に拡張している。

申請者はまずLC+ALL法を希ガス二量体であるHe₂、Ne₂、Ar₂等の希ガスのポテンシャルエネルギーの計算に応用し、LC+ALL法がポテンシャル曲面を正確に記述し、高精度 *ab initio* 分子軌道法と比較しても遜色がないことを示している。長距離交換相互作用と分散力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。さらに申請者はLC+ALL法をFCl...Heなどの比較的小さなvdW錯体のポテンシャル曲面を計算し、その有効性を評価した。LC+ALL法が従来のDFTと同等の計算負荷で、CCSD(T)法など高精度 *ab initio* 計算の結果を大変よく再現することを実証している。さらに水素結合、vdW結合など異なる種類の分子間相互作用をバランスよく高精度に算出することも検証している。

第3章ではベンゼン二量体やナフタレン二量体にLC+ALL法を適用し、stacking相互作用を詳細に解析している。ベンゼン二量体は、生体分子や人工超分子の構造および安定性に主要な役割を果たす π - π 相互作用のモデルである。これまでに高精度 *ab initio* 計算による多くの研究がなされているが、計算コストの制約から、ポテンシャルエネルギー曲面の限られた領域しか明らかにされていなかった。LC+ALL法は従来のDFTと同等な計算負荷で実行可能であり、この程度の規模の計算は小さな計算機資源でも高速に行うことができる。この特徴を生かし、ベンゼン二量体のさまざまな構造について相互作用エネルギー

ギーを計算して、広範囲の PES を初めて算出している。PES の異方性の起源が斥力項の交換反発の方向依存性にあることを明らかにしている。vdW 相互作用の強度、異方性を正しく記述するためには、長距離交換相互作用を正しく記述することが重要であることを示唆している。

第 4 章では LC+ALL 法を、分散力のみによって結合する系、電気双極子間の静電的相互作用によって結合する系、電気双極子と、それによって誘起された双極子との間の引力によって結合する系、さらに静電的相互作用に加えて電荷の非局在化による安定化を伴う系に適用し、これら様々なタイプの相互作用をバランスよく記述できることを明らかにしている。

第 5 章では分子式 $C_{6n}^2H_{6n}$ であらわされる多環芳香族炭化水素(Polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH) の 2 層および 3 層モデルの剥離エネルギー (層間結合エネルギー) を系統的に計算し、炭素原子あたりの剥離エネルギーを 40meV/atom と見積もっている。最近の二つの実験結果 $35(\pm 10)\text{meV/atom}$ および $52(\pm 5)\text{meV/atom}$ とよい一致を示している。LC+ALL 法が大規模複雑系の分子間相互作用を解析するツールとして有用であることを示唆している。

第 6 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、従来の密度汎関数法では記述できなかった van der Waals 相互作用などの弱い分子間相互作用を高精度に記述できる理論を開発し、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。