

## 論文の内容の要旨

論文題目     Development and application of accurate quantum chemical theory  
                  for the various molecular systems  
(多様な分子系に対する高精度な量子化学理論の開発と応用)

氏    名     中塚 温

近年の量子化学は、計算機の性能向上と相まって、多くの実験結果の定性的、定量的な再現・解析が可能な手法に発展してきた。しかし全ての手法は、それぞれに適用範囲の限界があり、新規現象を取り扱うためにどの手法を用いるべきか、という問題は自明ではない。現在、生体内反応や自己組織化のような、多種の相互作用が共同的に働き、興味深い現象が実験的に盛んに研究されており、これらの問題に対する有効な理論化学的取り扱いを提言することが、量子化学に求められている。

本博士研究では、これに対し、実験へのフィードバックを与える物理的直感と、十分な理論的背景を前提としたうえで、現状の実用性、将来の発展性という二つの視点から、有効な理論的アプローチ法を検討する。

実際的な手法として、比較的低い計算負荷で、多くの現象を精度良く記述する密度汎関数法を取り上げ、物理的な根拠を持ち、可能な限り経験的なパラメータを含まない手法を組み合わせることで、現在の密度汎関数法の枠内でどのような現象が記述可能か、どのような物理的描像を考慮する必要があるか、改善が必要な点は何か、といった点について検討する。

更なる汎関数の改善には、真の波動関数の持つ性質の多面的な理解が必須である。柔軟な関数系を用いることが可能で、明確な理論的背景を持つ波動関数理論である量子モンテカルロ法は、厳密な波動関数に対する、分子軌道法とは異なる視点からの直感的な洞察を与え、密度汎関数法の発展に寄与してきた。本研究では、量子モンテカルロ法を相対論的に拡張し、適用原子の範囲を広げ、より深い波動関数の理解、密度汎関数の改

善の理論的基礎を構築する。

#### **金属-共役電子間d- $\pi$ 結合の密度汎関数法による記述可能性検証：**

金属のd軌道と共役系の $\pi$ 電子の相互作用は、多くの自己集合現象において本質的な役割を果たす。このd- $\pi$ 結合の記述可能性を、(動的)電子相関、長距離交換、多配置性という要素に着目し、典型的な系である遷移金属カチオン-ベンゼン半サンドイッチ錯体及びサンドイッチ錯体を例にとり、いくつかの密度汎関数法と単配置波動関数理論によって検証した。結合距離の記述には電子相関の有無が大きく影響し、解離エネルギーの記述は、加えて多配置の影響を部分的に取り込めるか、長距離交換を十分に取り込めるかが重要であった。結果として、長距離交換を十分に考慮することで密度汎関数法がd- $\pi$ 結合を精度良く記述可能であることが明らかになった。

#### **分子性結晶TTF-CAの光誘起相転移に関する研究：**

tetrathiafulvalene分子(TTF)とp-chloranil分子(CA)が交互に積層した構造を持つ分子性結晶TTF-CAは、分子が等間隔に整列した中性状態と、二量体化が起こり対称性の崩れたイオン状態を持ち、温度による相転移を起こすことが知られてきた。近年の実験により、この相転移が光照射によるTTFからCAへの電荷移動励起により誘起されることが明らかになり、光で物性を制御する方法として注目されている。このような系の励起の初期過程に対する詳細な量子化学計算は、従来の密度汎関数では電荷移動励起の記述が悪いこともあり、殆どなされていない。これに対し、本研究では、電荷移動励起に影響を与える長距離交換の効果を、長距離補正(LC)法で取り込み、van der Waals (vdW)力の補正を考慮することで、光励起初期過程の記述の可能性を検証した。特に、これまで相転移を取り扱うために用いられてきたHubbardモデルなどの物理モデルではパラメータの実験結果とのフィッティングで扱われていた、TTF-CAペアの構造変化に伴うエネルギー状態の変化に着目し、経験的パラメータを用いない密度汎関数法計算を行った。結晶中で観測される構造付近でのエネルギー曲面計算により、中性状態の基底状態構造を記述するにはvdW力の効果を考えることが必須であることが明らかになった。また、励起状態に対するTD-DFT計算により、vdW力に加え、長距離交換を十分に取り込むことで、励起によって結晶構造が微小な変化を起こす可能性を示唆するエネルギー曲面が得られた。長距離交換を一部取り込んだB3LYP汎関数では、定性的にも異なる描像を与え、十分な長距離交換の考慮が必須であることが明らかになった。

#### **ZORAハミルトニアンに基づく量子モンテカルロ法の相対論的拡張：**

量子モンテカルロ法は並列化効率に優れ、電子間距離をあらゆる含むような分子軌道法では取り扱いにくい波動関数を容易に取り扱える方法として、計算物理、計算化学の分野で用いられてきた。これまで量子モンテカルロ法は、主にNe程度までの軽原子に対す

るものが殆どであり、全電子計算の適用範囲が限られてきた。より広範な原子に対し、量子モンテカルロ法を適用することは、分子軌道法では得にくい、厳密な波動関数に対する直感的な知見を得るために重要である。本研究では、適用範囲の拡大と共に考慮が必要となってくる、相対論の効果に着目し、量子モンテカルロ法を相対論的に拡張する理論的基礎の構築を試みた。相対論的近似ハミルトニアンから、量子モンテカルロ法との組み合わせに適したハミルトニアンとして zeroth-order regular approximation (ZORA)ハミルトニアンを用い、対応する局所エネルギーを導くことで、相対論的量子モンテカルロ法を導出した。適切なハミルトニアンから局所エネルギーを導出し、相対論的な拡張を行う本研究での手法は、極めてシンプルなアプローチであるが、従来の量子モンテカルロ法では局所エネルギー自体の改良の試みは殆ど無く、新しい試みである。同時に、一つの演算子に対し、複数の方法での期待値評価を行うことで量子モンテカルロ法の積分点を評価する手法を提案した。導出された相対論的量子モンテカルロ法は、数値的な安定性の面などで課題が残るが、局所エネルギーを基準とした積分点の選択などにより、十分に安定した波動関数最適化が可能であり、非相対論と同程度の精度を与えうることが示された。

#### **ZORA-QMC法に対する核-電子カスプ補正法の開発：**

核と電子の近接極限での波動関数の適切な振る舞い(核-電子カスプ条件)は、厳密な波動関数の性質として重要であり、量子モンテカルロ法の数値的な安定性にも大きな影響を与える。新規に開発された相対論的量子モンテカルロ法(ZORA-QMC法)においては、非相対論の極限で導かれた加藤のカスプ条件とは異なる波動関数の振る舞いが必要とされ、核-電子の近接領域の波動関数の改善が一層重要になる。これに対して、ZORA-QMC法における核-電子近接極限での局所エネルギーの振る舞いの解析から波動関数の満たすべき条件を導出し、弱い発散を持つ補正関数で核近傍での波動関数を置換する核-電子カスプ補正法を提案した。原子・分子に対するテスト計算から、本手法が局所エネルギーの分散を大きく減少させ、計算の数値的な安定性を向上させることが明らかになった。さらに、本研究の過程で、ZORA-QMC法での数値的な不安定化の原因になる領域が、核-電子近接領域以外にも存在することが示唆された。この領域のより詳細な検討は、厳密な波動関数の満たすべき条件に対する新たな知見を与えることが期待される。

以上の研究から、物理的根拠に基づく長距離補正密度汎関数法と適切な補正項の組み合わせが、経験的なパラメータの導入を避け、未知の新規現象を解明するために有効な手法であることが明らかになった。また、量子モンテカルロ法の拡張により、波動関数の性質に対するより広範な解析が可能になった。これによって、密度汎関数法の汎関数を改善するために必要な物理的背景、波動関数に対する直感的な知見を得るための土台が構築された。