

審査の結果の要旨

氏名 中塚 温

近年の計算化学は、理論的發展と計算機の發展に伴い多くの実験事実に対し知見を与えてきた。その一方、特に現在多く用いられる密度汎関数理論(DFT)の分野では、実験結果への一致を重視するあまり、理論的妥当性の十分な検証を欠く風潮も強くなっている。本論文ではそのような流れに対し、DFTにおいて物理的妥当性を持つ汎関数の重要性を検討すると共に、DFTと相補的に発展することが期待される量子モンテカルロ(QMC)法を拡張し、より物理的・理論的に正当性を持った枠組みでの分子化学理論の基礎構築を試みている。

本論文は6章からなり、各章は以下のような構成をとっている。

本論文の第1章では、前述のような背景・研究目的を述べている。

第2章、第3章はDFTの適用可能性の検証、物理的妥当性を持つ長距離補正密度汎関数理論(LC-DFT)の重要性検証を行っている。現在特に注目されている化学現象として、自己組織化現象や、分子性結晶の示す多様な性質などがある。これらの現象を取り扱うには、現象の鍵となるいくつかの重要な相互作用を十分に取り扱える理論が必要であるため、その記述性の検証は現象の理解、方法論の理解に対し重要な知見を与える。

第2章では共役系の関わる自己組織化現象で重要なd- π 結合について、ベンゼン-第三周期遷移金属カチオン系のDFT及び波動関数理論(WFT)による計算を行っている。最安定構造の探索から、d- π 結合の結合長はMP2法のような比較的低次の電子相関法で十分記述可能であり、DFTも同等の精度で記述可能であることを明らかにした。また、解離エネルギーの検討によって、金属により重要な要素が異なっており、多配置の効果が重要な系では、単配置のWFTに比べてDFTが実験事実に近い結果を与えることを示している。これらの結果はd- π 結合の性質と、DFTの特徴に対する知見を与えている。

第3章では分子性結晶 tetrathiafulvalene-chloranil (TTF-CA)に対し、時間依存密度汎関数理論を用いた計算を行っている。分子性結晶は、系の大きさによる計算コストの問題と、従来のDFTでは電荷移動励起や分子間力が十分に記述できなかったために、これまで理論化学での取り扱いは不十分であった。本論

文では、LC-DFT と局所応答分子間力補正を用いた計算で、安定状態の構造と、光励起による構造変化を記述することに成功している。また、系の拡大に伴う順安定構造の兆候と、従来十分に考慮されなかった励起によるスタック方向以外への構造変化を考慮する必要性に言及している。これらの結果は、本論文の手法が分子性結晶系に有用であり、従来の方法では得られなかった知見を与える可能性があることを示唆している。

第 4 章、第 5 章では、より理論的、物理的な妥当性が見えやすい手法である QMC 法の相対論的な拡張、実際的な方法論整備を行っている。QMC 法は直感的な波動関数を利用でき、密度汎関数理論との親和性と理論的妥当性の明確さを併せ持つが、従来の QMC 法の適用範囲は、密度汎関数理論に比べ十分なものではなかった。その一例として、重原子の取り扱いに必須となる相対論的手法は、これまで殆ど研究されてこなかった。本論文では、相対論的拡張の土台を構築している。

第 4 章では、相対論的な理論である Zeroth-Order Regular Approximation (ZORA)法から、QMC 法で用いる局所エネルギーを導出し、基本的な相対論的 QMC 法の定式化を行っている。提案された手法は従来の非相対論的手法に比べ、数値的に不安定となる要素が多いと考えられるが、Xe までの希ガスに対する計算によって、計算コストのスケーリングは非相対論的手法とほぼ変わらないことを示している。また波動関数最適化の手法に対しても改善策を提案し、従来の非相対論的手法に遜色のない精度の波動関数を得ること、電子相関を取り込んだエネルギー差を得ることに成功している。

第 5 章では、QMC 法の実際の計算において重要な電子-核カスプ補正法の相対論的な拡張を行っている。電子と核の漸近時に波動関数の満たすべきカスプ条件は、空間上の局所的な点を利用する QMC 法では他の方法以上に重要になる。近似波動関数に適切なカスプを与えるカスプ補正法は非相対論的 QMC 法でも重要な研究である。本論文では、カスプ条件の ZORA 法に対する拡張を行い、適切な補正関数を用いることで、QMC 法の精度に影響する、局所エネルギー分散を凡そ 10 分の 1 に抑えている。基底関数として Gauss 関数を用いた場合だけでなく、Slater 関数を用いた場合にも補正の効果が出ており、非相対論の場合と異なる知見を与えている。

第 6 章では本研究の成果を総括している。本論文の成果は、DFT の新しい適用分野の可能性を示すと共に、相対論的 QMC 法という新しい枠組みを構築し、両者の共同的な発展の土台となると考えられる。

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。