

氏 名 日 野 理

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第583号

学位授与の日付 平成14年3月22日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 多電子系の電子状態理論 - とくに相関因子を用いた方法
について

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 永瀬 茂
助教授 森田 紀夫
助教授 谷村 吉隆
助教授 米満 賢治
助教授 天能 精一郎 (名古屋大学)

論文内容の要旨

量子化学計算の最終的な目標は、様々な原子や分子の化学的性質を計算によって予想することである。微少な相対論的效果や電子状態にたいする原子核の運動の影響を除けば、それは、非相対論的な多電子 Hamiltonian の固有エネルギーと固有関数を求めることで達成される。現在、この問題を解析的に解く方法は、ごく少数の電子と原子核からなる系を除いて知られていない。したがって、一般に近似解をもって満足するほかない。Hartree-Fock 近似は、様々な多電子理論のうちで長い間中心的役割を担い、化学的現象を解明するのに役立ってきた。Hartree-Fock 近似は、電子系の全エネルギーの約 99.5%を再現するばかりでなく、“分子軌道”(Molecular Orbital:MO)というような重要な概念も生み出した。しかし、化学的現象の定量的な議論に対して、Hartree-Fock 近似は十分ではない。なぜなら、興味深い化学的現象は、しばしば誤差 0.5%よりも小さなエネルギースケールで生ずるからである。これは、化学反応が HOMO (highest occupied MO)と LUMO (lowest unoccupied MO)に密接に関係しているということからも理解できる。ほとんどの原子または分子では、HOMO と LUMO の軌道エネルギーの差と Hartree-Fock エネルギーの比の絶対値は、0.5%程度である。したがって、Hartree-Fock 近似の枠内では、化学的現象の定量的議論は多くの場合不可能である。この近似で取扱われない効果を総称して、“電子相関”効果という。この論文では、それをできるだけ精密に扱う方法を考えた。

この論文の構成は以下のようになっている。まず第1章で、電子相関理論を概観する。第2章で、Hartree-Fock 近似について説明する。Hartree-Fock 近似はより精密な理論の出発点としての意味をもつ。第3章では、多体摂動論 (Many Body Perturbation Theory:MBPT)について議論する。ここでダイアグラム、連結クラスター定理等の重要な事柄が現われる。これらはそれ以後の議論でも用いられる。第4章では、摂動論を Coupled-Cluster 理論にまで拡張する。ここで、Coupled-Cluster 理論、MBPT、配置間相互作用 (CI) 理論との相互関係について考察する。CI 理論が大きさに対して無矛盾ではないことがここで述べられる。第5章で、多電子波動関数のみたすべきカスプ条件について述べる。カスプとは、厳密な波動関数が、Coulomb ポテンシャルが発散する点の近傍で持つべき特異点のことである。量子化学で標準的に用いられる多電子波動関数を Slater 行列式の1次結合で近似する方法、すなわち、1電子関数の積で展開する方法ではこれを充たすことはできない。第6章で、Transcorrelated 理論の詳細について述べる。まず、通常の Hamiltonian を相関因子によって、相似変換した Transcorrelated Hamiltonian を定義する。この Transcorrelated Hamiltonian によって、Coulomb ポテンシャルのもつ特異性を除去または緩和できることを述べる。そして、その固有値を1電子関数展開によって求める方法を議論し、Ne と H₂O に関する数値計算結果を与える。そこで、基底エネルギーの基底関数に対する収束性が、非常に改善されることを報告する。しかし、相関因子の選び方によっては、エネルギーを低く見積もりすぎることもわかった。これに関する対処法も検討した。第7章で、まとめと今後の展望についてふれる。この論文では、対象に原子分子を想定したが、原子核や物性論にも応用することは可能である。いくつかの基本的概念および導出された式の証明をを付録で述べている。

論文の審査結果の要旨

量子化学計算により複雑な分子の構造や反応性などを議論するためには、電子相関の効果を含めることが重要であるが、そのためには基底を大きく増やす必要があり、大きな分子についてこのような手法で計算を改善することは現実的ではない。本論文は、ハミルトニアンを相似変換する事により、このような困難を回避し、少ない計算量で電子相関をよく取り入れる事を可能とする手法を開発し、その理論的基礎を与える事を行ったものである。

通常量子化学理論では、基底関数の大きさに関する収束の遅さが大きな問題となる。これは多電子波動関数の Correlation Cusp と呼ばれるものが問題である事が知られている。これを取り除くために、Boys や Handy らは 2 電子関数を含む相関因子による相似変換 (Transcorrelated Hamiltonian) を使い、電子相関をあらわにとりこむ手法を考案した。天能は、さらに相関因子を局在化して固定する事により Coulomb ポテンシャルの特異性を除去し、分子積分の増加を小さくし、最適化計算をしないことにより、少ない基底で電子相関をよく取り入れた計算可能な手法を考えた。しかしながら、これらのこれまでの計算は、軌道は Pseudo 法、計算は 2 次の摂動論を基礎にしたもので変換演算子の決め方等、基礎づけがあいまいであった。著者はこれに対し Pseudo, Biorthogonal 軌道理論に無限次元の摂動理論である LCCSD 法を組み合わせ、系統的に相関因子、基底関数を変化させて計算を行い、相関エネルギーの振る舞いを、水やメタン等の数多くの分子について系統的に調べ、相関因子の選び方や、精度、計算時間等について詳細な議論を行った。その結果相関因子は最内殻電子軌道と同程度に選べば、安全でかつ通常の結果に比較してはるかに少ない基底で、同様の精度が得られる事を見出し、その理由についても、このような領域であれば電子対相関描像がよく機能するためである事を見出した。計算量については、通常の結果と同じスケールで増加する事が確かめられ、本論文では通常的手法に比較して基底の数が少なくすむので、その分計算量が大きく軽減される事が見出された。また以前の結果である、Pseudo 法 + 2 次の摂動法に比較しても精度が格段に向上した事が確認された。この手法の有用性を、このように明快に示した研究は、本研究が初めてである。少ない基底で同様な精度の計算結果が得られる事を示した本研究は、大きな分子の電子相関を研究する上で、明るい指針を与えている。

本研究は、上述した通り、相似変換を応用する事により、少ない計算量で電子相関が精度よく計算できる事を実証し、誤差や適用限界等の問題点についてもよく吟味した、完成度の高い研究であり、将来の理論の発展に新しい指針を与える重要な結果と評価され、博士(理学)の学位論文として十分であると、審査員全員の意見一致した。なお、以上の成果は評価の高い国際誌の論文として、3報掲載および印刷中である。

口述試験では、理論の基礎を問題点等に関してかなり立ち入った質疑が行われたが、一部答えに屈した場面もあったが、総じて質問項目について、前もって自分でよく考えているようであり、問題を深く捉えている事が認められた。

公開発表会では、短い時間に要点を要領よく解説したわかりやすいものであった。質疑応答にも的確に答えており、十分な準備がなされていると認められた。投稿された3報の論文は全て英語で書かれ、英語能力も博士号に値するものと認められた。

以上の結果より、口述試験結果、公開発表ともに、博士号に値するものと認められた。