

Development of relativistic electronic structure theory for solvated molecules based on the integral equation theory of molecular liquid

金丸, 恒大

<https://hdl.handle.net/2324/6787406>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名	金丸 恒大		
論 文 名	Development of relativistic electronic structure theory for solvated molecules based on the integral equation theory of molecular liquid (分子性液体の積分方程式理論に基づく溶液内分子の相対論的電子状態理論の開発)		
論文調査委員	主 査	九州大学	教授 中野 晴之
	副 査	九州大学	教授 寺 寄 亨
	副 査	九州大学	准教授 大橋 和彦
	副 査	名古屋大学	教授 吉田 紀生

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究 (金丸恒大) は、液体の積分方程式理論を用いて溶液中分子のための相対論的電子状態理論の開発を行った。重元素を含む化合物が科学の様々な分野で利用され、その電子状態には相対論効果が重要であることは広く知られている。これらの相対論効果は光速に近い速度で動く内殻電子に起因し、重元素を含む分子の構造や性質に大きな影響を与える。相対論効果を電子状態理論で取り扱うためには非相対論的な Schrödinger 方程式ではなく相対論的な Dirac 方程式を用いる必要がある。これまでに相対論効果を含む電子状態理論は、相対論効果を含む多体ハミルトニアン の観点と電子相関を取り入れる計算手法の観点から開発が進められてきた。しかしながら、重元素を含む分子の溶液中での化学現象を高精度な計算によって明らかにするには、上述の相対論効果と電子相関に加えて、溶媒効果についても同時に考慮することが不可欠である。このため、相対論効果と溶媒効果の両方を同時に取り扱うことができる理論的手法の開発理論・は計算化学における重要な課題の一つである。本学位申請論文は、溶媒効果を含む相対論的電子状態理論に係る三つの研究を行い、このような課題に対し解決を試みたものである。

1. 積分方程式理論に基づく相対論的四成分電子状態理論の開発

四成分相対論は Dirac 方程式の四つの成分すべてをあらわに取り扱うため、相対論効果を考慮できる手法の中で最も自然な手法である。これまでに四成分相対論電子状態理論は様々な手法が開発されてきたが、溶質周りの溶媒和構造を記述できるような理論は四成分法へ拡張されてこなかった。本研究では溶媒和構造を記述できる分子性液体の積分方程式理論の一つである参照相互作用点モデル (reference interaction site model; RISM) 理論と相対論的四成分法の一つである Dirac-Hartree-Fock (DHF) 法を組み合わせた DHF/RISM-SCF 法を新たに提案した。実際にこの手法をいくつかの分子系に適用したところ、溶質の電子状態に相対論効果が適切に反映されていること、またこの電子状態の変化に伴う溶媒和構造の変化を捉えられることを明らかにした。これにより、DHF/RISM-SCF 法が溶液中分子の相対論的電子状態を記述することのできる理論であることを実証した。

2. 積分方程式理論に基づく相対論的四成分電子状態理論の化学反応への適用

前項では提案した手法の溶質の電子状態および溶媒和構造への適用性は実証したが化学反応への適用性は明らかではない。Menshutkin 反応はハロメタンとアミンによる化学反応のひとつで、生

成系と反応系での電荷状態の違いから溶媒効果の差が大きく、溶媒効果を取り扱う理論のベンチマークとして利用されている反応である。前項で提案した手法をこの反応に適用した結果、得られた自由エネルギープロファイルおよびその成分分解解析は、本手法が気相中および水溶液中でのこの反応の自由エネルギーの特性をよく表現しており、本手法の重元素を含む化学反応への適用が有効であることを明らかにした。

3. 擬縮退摂動論に基づく相対論的二成分法の開発

項目 1, 2 で用いられる四成分法は Dirac 方程式の四つの成分をあらわに取り扱うために、計算量が非相対論計算と比べて大幅に増加する。この問題を解決するために電子解に関与する二成分を抽出する相対論的二成分法が開発されている。相対論的二成分法の一つとして Douglas-Kroll (DK) 法が広く使用されているが、従来の DK 法では、四成分から二成分へと変換する変換の変換行列がユニタリ行列の積で表現されるため、計算量が指数的に増大する問題を含んでいる。2009 年にこの計算量を多項式的計算量に縮小する計算手法が報告され、これは摂動論の立場からは、擬縮退摂動論により Dirac ハミルトニアンをブロック対角形へと変換するものとみなすことができる。本研究ではこれを一般化し、擬縮退摂動論に基づく相対論的二成分法を提案した。提案した二成分法では計算量は次数に対して多項式的（具体的には二乗）に増大することを示し、DK 法に対する優位性を理論的に明らかにした。また、通常擬縮退摂動論の枠組による定式化に加えて、全空間変換型ハミルトニアンの提案を行っている。提案したこれらの二成分法を一電子系および多電子系に適用した結果、全空間変換型のハミルトニアンが通常擬縮退摂動論の有効ハミルトニアンよりも高速に収束し、精度が向上していることを数値的に実証した。

以上の結果、本研究者の研究により溶液内分子のための相対論的電子状態理論の基礎が築かれ、新たな手法によって溶液中の重元素を含む化合物に関する詳細な理論的解析が可能となった。また、これらの手法をより発展させる新たな指針も論文中に示している。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。