

氏 名	なか た ま ほ 中 田 真 秀
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2243 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical studies on the direct determination of density matrix and the ionization spectra of molecules (密度行列の直接決定法と分子のイオン化スペクトルに関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 榊 茂 好 教 授 北 川 進

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、密度方程式を用いた電子状態理論の開発と応用に関する研究、密度行列を変分的に直接決定する方法に関する研究、SAC-CI法による正確なイオン化スペクトルの理論的研究、をまとめたものであり、序章、第1部、第2部、第3部からなっている。

序章では、本論文の研究の背景や関連する研究等について触れ、第1部から第3部を要約している。

第1部は2章で構成されており、密度方程式に基づいて密度行列を直接決定する研究についてまとめている。

第1章では、密度方程式の方法において、スピン軌道に基づく定式化を行うことによって、開殻系電子状態を計算する方法を提案し、プログラムの開発を行っている。この方法により、開殻系電子状態をもつ幾つかの小さな原子や分子の基底状態と励起状態の密度行列を直接決定することに始めて成功した。さらに、開殻系分子に特徴的なスピン密度などの電子的性質も良く記述することを示した。

第2章では、密度方程式の方法を幾つかの小さな分子のポテンシャルエネルギー曲面に応用している。平衡構造付近では、密度方程式の方法は収束し、厳密解を良く再現することを示した。また、平衡構造や分光定数にも良好な結果を与えることを示した。

第2部は3章で構成されており、密度行列を変分的に直接決定する方法の開発と応用について述べている。従来の方法と異なり、数理計画法の分野で発展されてきた半正定値計画法を用いることにより、系統的な計算方法を開発し、安定で拡張性の高い方法の提案を行っている。

第3章では、二次の密度行列の近似的な  $N$ -表現性の条件である  $P \cdot Q \cdot G$  条件を用いて密度行列を変分法により直接決定する方法—DMVT (Density matrix variational theory) を発展させた。これらの  $N$ -表現性の条件を拘束条件としてエネルギーを最小化する問題を、半正定値計画法を用いてプログラムすることにより、系統的な計算方法を開発した。この方法をさまざまなスピン多重度を持つ分子の基底・励起状態に応用し、厳密解を比較的よく再現することに成功した。これにより、安定で汎用性の高い密度行列の変分法を確立した。

第4章では、第3章で開発した密度行列の変分法を分子のポテンシャル曲面や強い電子相関を持つ系に応用した。DMVT ( $P, Q, G$ ) 法は、一般に電子状態理論では記述が難しいとされる解離極限や擬縮退状態をも正しく記述し、厳密解を良く再現することを示した。一方、 $P \cdot Q$  条件のみを拘束条件とする方法は解離極限の記述が不十分であり、 $G$  条件がポテンシャル曲面を研究する上で本質的に重要であることを示した。また、摂動項にパラメータを導入した極度に強い電子相関を持つ系にこの方法を応用し、そのような系でも良い記述が得られることを示した。

第5章では、 $N$ -表現性の条件として Weinhold-Wilson の不等式を導入した DMVT 法を開発している。DMVT ( $P, Q, G$ ) 法で得た2次の密度行列は、これらの  $N$ -表現性条件をほぼ満たしているが、電子相関の強い系ではいくつかの条件を満足しておらず、それらの条件を新規の拘束条件として導入する方法を開発した。この方法を幾つかの分子系に応用し、こ

の  $N$ -表現性の条件も同様の方法で線型な拘束条件として DMVT 法に容易に導入できること、これらの条件は結果を僅かではあるが改善することを示した。

第 3 部は 2 章で構成されており、SAC-CI 法による正確なイオン化スペクトルに関する研究がまとめられている。

第 6 章では、窒素原子を含む芳香族化合物であるアジン類の価電子イオン化スペクトルの研究について述べている。主ピークでは、これまで実験と理論で相反する帰属が提案されてきたが、実験の帰属を支持する結果を得た。特に、孤立電子対の軌道と  $\pi$  軌道に由来するイオン化状態の相対位置については電子相関の効果が重要であることを示し、その効果を詳細に解析している。さらに、低エネルギー領域に多数のサテライトピークを確認し、それらの電子状態を明らかにした。

第 7 章では、2 電子以上の電子過程が関与する状態の定量的な理論である SAC-CI general- $R$  法を用いて、不飽和化合物やヘテロ原子を含む化合物のイオン化スペクトルの精密な研究を行っている。これらの化合物には孤立電子対や  $\pi$  電子があり、 $n-\pi^*$  や  $\pi-\pi^*$  を伴うサテライトピークを多数確認した。本理論計算の結果は実験スペクトルを精密に再現し、これまで帰属されていなかったサテライトピークの詳細な帰属を可能にしている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は密度行列の方法に基づく電子状態理論の開発と、分子の正確なイオン化スペクトルに関する理論的研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 自然界の基礎的相互作用には 2 体相互作用までしか存在しないことから、波動関数より簡単な 2 次の密度行列から全ての物理量を求めることができる。この密度行列を直接決定するため 1976 年にシュレーディンガー方程式と等価な密度方程式が提出された。この密度方程式を用いて開殻系電子状態を計算する方法を提案し、これを用いて小さな原子・分子の基底状態と励起状態の密度行列を直接決定することに成功した。さらに、スピン密度や分光定数を精度良く計算できることを示した。

2. 2 次の密度行列の近似的な  $N$ -表現性条件である  $P \cdot Q \cdot G$  条件を用いて密度行列を変分法により直接決定する方法を発展させた。従来の方法と異なり、数理計画法の分野で発展してきた半正定値計画法を用いることにより、系統的な計算方法を開発した。この方法をさまざまなスピン多重度を持つ分子の基底・励起状態に応用し、厳密解を比較的良好に再現する結果を得た。さらにこの方法は、電子相関の強い分子系や、静的電子相関の重要な系にも応用できることを示し、一般に理論的な記述が困難であるとされるポテンシャル曲線の解離極限にも正しい記述を与えることを示した。

3. SAC-CI 法を用いてヘテロ環状化合物であるアジン類や不飽和化合物のイオン化スペクトルを系統的に研究し、信頼性の高い帰属を提案した。特に複数の孤立電子対をもつ分子における孤立電子対やパイ電子間の相互作用を系統的に研究しその機構を明らかにした。

以上、本論文は、密度行列の直接決定法に関して、密度方程式に基づく方法や密度行列を直接変分する方法を発展させるとともに、SAC-CI 法による正確なイオン化スペクトルの研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 15 年 1 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。