

氏名(本籍)	しも どう やす よ 下 堂 靖 代 (広島県)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 3569 号
学位授与年月日	平成 16 年 12 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	Density Functional Calculations on Hyperfine Coupling Constants and Applications of LPN Analysis (超微細結合定数の密度汎関数計算と LPN 解析の応用)
主査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎
副査	筑波大学教授 理学博士 大 塩 寛 紀
副査	筑波大学助教授 理学博士 守 橋 健 二

論 文 の 内 容 の 要 旨

ラジカル分子の超微細結合定数 (hfcc) は電子スピン共鳴分光法などによって測定される重要な物理量である。hfcc はラジカル分子固有の物理量であり、観測された hfcc から多くのラジカルが同定されてきた。しかし、観測された hfcc だけからラジカル種を同定することは困難な場合が多く、そのため信頼性の高い hfcc の理論計算が期待されてきた。第 1 章では今までの hfcc についての理論計算を概観し、その問題点を指摘した。Hartree-Fock 法に基づく ab initio 計算では基底関数と波動関数の改良により、系統的に hfcc の計算精度を高めることができる。しかしその反面、計算コストは高まり、化学者が対象とするラジカル種に対して、その適用範囲は実際上かなり制限される。一方、密度汎関数法 (DFT) は Hartree-Fock 法とほぼ同程度の計算コストで、精度の高い hfcc が得られる可能性がある。このような実用上の優位性から本研究では DFT による hfcc 計算を展開した。B3LYP 法は近年盛んに化学分野で用いられるようになった DFT 計算の手法である。種々のラジカル分子について、B3LYP は水素の hfcc をほぼ定量的に再現するが、炭素、窒素、酸素などの hfcc について、実験値との一致は必ずしも良好ではない。第 3 周期原子の hfcc については、さらに悪化する傾向が見られる。本研究は、このような DFT による hfcc 計算の問題点を解決する試みである。第 2 章では本研究で用いられる DFT による hfcc 計算方法が示されている。Kohn-Sham 法に基づく DFT 計算では、どのような交換・相関汎関数を用いるかが重要な問題になる。近年開発されてきた様々な交換・相関汎関数を導入して hfcc 計算が実行された。hfcc 計算に適した交換・相関汎関数を選択するために Liu-Parr-Nagy (LPN) の恒等式が新たに用いられた。ここで LPN 恒等式を分子系に適用できるように元々の式を修正して hfcc 計算に適用した。第 3 章では LPN 恒等式を用いて C, N, O, F 原子の電荷密度とスピン密度を計算した。さらに CH, NH, OH の 2 原子分子について核上のスピン密度を近似レベルの異なる交換・相関汎関数で計算した。同様な計算を Si, P, S, Cl 原子系と SiH, PH, SH の 2 原子分子系について実行した。LPN 恒等式によって交換・相関汎関数による hfcc の違いが明らかになることが示された。第 4 章では第 2 周期および第 3 周期原子を含むラジカル分子を対象にして、hfcc 計算に対する交換・相関汎関

数の性能評価を行なった。使用した交換・相関汎関数は化学計算によく使用されている汎関数の他に、これまで hfcc 計算に適用されることがなかった Gill96 交換汎関数や One-Parameter (OP) 相関汎関数など新しい汎関数が用いられた。また、運動エネルギー密度に依存した Parameter-free 交換汎関数による hfcc 計算についてもその定量性が検討された。第 2 周期原子に比べ、第 3 周期原子の hfcc は汎関数依存性が強く、特に相関汎関数によって hfcc が大きく異なる傾向があることが示された。特に第 3 周期原子を含むラジカル分子の hfcc 計算には G0-OP 汎関数が優れていることが明らかとなった。第 5 章は本研究のまとめである。LPN 恒等式を用いたスピン密度計算が hfcc 計算に適した交換・相関汎関数の選択に有効である。この LPN 計算法を改良することによってさらに精度の高い hfcc 計算が期待できる。経験的なパラメータを含まない汎関数が hfcc 計算の定量性を高めることが期待される。

審 査 の 結 果 の 要 旨

ラジカル分子の超微細結合定数についての理論的予測は、量子化学計算分野に残された非常に困難な問題のひとつである。密度汎関数法を用いた計算方法はその問題を解決するための有力な現実的な手段である。著者の研究には hfcc 計算の定量性を高めるためのいくつかの解決の糸口が示されている。Liu-Parr-Nagy の恒等式を用いて原子核上のスピン密度に対する汎関数依存性を明らかにする試みは著者が独自に考案した新しい方法であり、DFT による定量的な hfcc 計算の今後の発展が期待できる。水素の hfcc に比べ、重原子の hfcc は現状の DFT 計算の大きな問題点であるが、著者が初めて hfcc 計算で試みた G0-OP 汎関数は第 3 周期原子を含むラジカル種についても良好な hfcc を与えている。以上のように著者が示した理論的方法は、量子化学計算を大きく進展させるものであり高く評価される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。