

論文の内容の要旨

論文題目	Development and Application of Perturbation Theory for Ground and Excited States of Molecules
和訳	(多参照摂動論の開発と分子の基底及び励起状態への応用)
氏名	崔隆基

量子化学の分野では大きく二種類の研究がある。一つ目は既存の開発済みの方法論を用いて、実際の化学の問題を解く応用研究である。これは主に実験結果の解釈、また実験で見抜けなかった現象を理論的に究明し、化学現象を解明したり、予測することである。もう一つは、より深い理解を得るために新しい方法論を開発することである。これは物理的に妥当と考えられる近似を用いて、数物理的に方程式を導きプログラムを作成、実際の化学系に応用しその理論の長所と短所を評価することである。

本論分は大きく三つのテーマで構成されている。一つは鉄ポルフィリンの基底状態の電子構造に関する理論的研究である。これは既存の量子化学の方法論を用いて、化学者の間で長い間議論の対象であった鉄ポルフィリンの電子状態に関する研究である。これは応用研究であり、実際の化学の問題を量子化学の手法を用いて解こうとする試みである。もう一つは、Diagrammatic complete active space perturbation theory の開発及び励起状態への応用である。これは新しい理論の開発及びその性能の評価に関する研究である。最後のトピックは多配置摂動論で問題になっている intruder state に関する研究を扱う。

非常に高精度な *ab initio* 計算の結果、鉄ポルフィリンの基底状態は $^5A_{1g}$ 状態がもっとも安定な状態であることを明らかにした。これは過去の磁気モーメントの実験結果を支持する。D-CASPT2 法の化学の問題への適用可能性を探るために C_2 , H_2O , CO , formamide の励起状態を計算した。 C_2 , H_2O , CO , formamide に関する平均誤差は 1eV 程度であり非常にいい与えを出している。また計算速度を MRMP 法と比べたところ、計算速度が格段に速くなっていることが分かった。したがってこの方法はより大きな系や生体分子系などへの応用が期待される。最後に intruder state に関する分析を行った。分析の結果 N_2 の場合は約 0.5eV, CO は 0.1eV が intruder state によって引き起こされるエラーであることが分かった。Intruder state の影響を取り除く方法として過去に Roos らによって提案された level-shift 法と異なり、intruder state のみをシフトさせる新しい方法を提案した。

本研究はヘム蛋白質の活性化サイトに関する研究の最初のステップである。本研究で明かされた鉄ポルフィリンの電子構造に関する詳細は様々な生体反応に関与するこのユニットを理解するのに貢献したと思われる。ここで得られた知識をもとに、ポルフィリンを含む分子系の電子構造および反応性はより深いレベルで理解が期待できる。第四章で述べたD-CASPT2法はこれらの分子系を高速に計算しようとする試みの一つである。最後にintruder stateの問題に関した議論した。生体分子系など巨大な系では活性化軌道を十分に取り入れることが難しく、基底状態でもintruder stateの問題が生じる可能性がある。従って本研究で提案された方法を利用すれば生体系分子もintruder state影響を受けず計算することが可能であり、MRMP法をよりたくさんの系に適用することが可能である。