

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

崔隆基

本論文は「Development and Application of Perturbation Theory for Ground and Excited States of Molecules (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)」と題し、多参照摂動論の開発とその分子の基底及び励起状態への応用に関する研究をまとめたもので全6章から構成されている。第2、第3章は理論化学の既存の方法論を用いて長い間議論の対象であった鉄ポルフィリンの電子状態を解明した研究である。第4章の Diagrammatic complete active space perturbation theory の開発および第5章の多配置摂動論における intruder state に関する研究は新しい理論の開発及びその理論の評価に関する研究である。

第1章は序論であり、研究の背景および研究目的が述べられている。

第2章および第3章で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が述べられている。鉄ポルフィリンは様々な生化学反応に関与する重要な化合物であるにもかかわらず、不明な部分が多く基底状態の電子構造についても結論がでていない。過去の実験結果では磁気モーメントの結果は5重項を、分光学による実験は3重項を支持している。本研究は理論計算により鉄ポルフィリンの基底状態の電子構造を詳細に研究したものである。鉄(II)ポルフィンの分子構造は D_{4h} 対称性であり、5重項から3重項になることで Fe-N の結合距離が短くなる。5重項は $d_{x^2-y^2}$ に1個電子が占有されて状態であり、このことが分子の構造に大きな影響を与えていることを見いだしている。またポルフィリンの π 軌道と鉄の d 軌道との相互作用は大きくないことを数値計算から示している。*ab initio* 計算の結果、 $^5A_{1g}$ 状態がもっとも安定な状態であると結論している。これは磁気モーメントの実験結果を支持するものである。なお、この系では相対論効果はほとんど無視できることも明らかにしている。

第4章は Diagrammatic complete active space perturbation theory (D-CASPT2) 法の開発及び励起状態への応用の研究をまとめたものである。おもな高精度分子理論としては Multireference configuration interaction (MRCI) 法と Coupled-Cluster singles, doubles, (triples) (CCSD(T)) 法である。しかし MRCI 法は計算負荷が多いため小さい系にしか応用できず、CCSD(T) 法は比較的大きい分子にも適用できるものの、平衡構造付近の分子でなければ妥当な結果を与えない。Multireference Møller-Plesset (MRMP) 法は比較的低コストで相関エネルギーを見積もりポテンシャル曲面の全領域で適応可能であり、さまざまな化学の問題に応用されてきた。D-CASPT2 法は MRMP 法の長所を生かし、かつエネルギーをより高速に

見積ることを目的として開発された理論である。本研究では D-CASPT2 法をさまざまな分子の励起状態に応用してその有用性を検証している。計算精度を損なうことなく、MRMP と比べ計算速度が格段に速い。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ている。

第 5 章は MRMP 法における intruder state の問題に関する研究である。MRMP のような state-specific type の多参照摂動論において問題となっている intruder state の解決法が具体的に提案されている。つまり摂動論における intruder state 問題を定義し、いかにすればその問題を解決しうるかを述べ、実際の例 (N_2 、CO 分子) をもとに intruder state の電子状態を究明し、intruder state のみを除去あるいはシフトさせる新しい方法を提案している。本理論により多参照摂動法にあらわれる intruder state 問題を一部、解決できることを示したものでその有用性は高い。

第 6 章は結論であり、同時に将来の展望がまとめられている。

以上のように本論文は、理論研究により鉄ポルフィリンの電子構造に関する新しい知見を提供し、理論的方法論である多参照摂動理論の課題を解決したもので、理論化学、分子工学に貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。