

## 論文の内容の要旨

論文題目 電子状態理論の精密化及び大規模系への展開

氏名 倉重 佑輝

### 1. 序論

分子中の電子に対するシュレディンガー方程式を解くことによって、分子物性の大部分は第一原理的に予測する事ができる。水素分子の安定性に対する定性的な解釈からスタートした電子状態理論は、分子理論の発展と計算機の発達という両輪からの推進力を受け、現代では定量性を持って現実系の現象を予測し得る高度な科学技術へと変貌を遂げている。現代電子状態理論には精密化及び大規模系への展開という大きく分けて二つの課題があるが、本研究もこの二つの問題を主題とした。一つ目は、星間物質の安定構造や炭素  $\pi$  共役系の励起状態といった複雑な電子状態に対する多参照摂動法を用いた応用研究であり、二つ目は、ナノマテリアルや生体分子など大規模分子系の計算を可能にするスケーラブルなクーロン積分計算法の開発である。

### 2. 複雑な電子状態に対する応用研究

単一 Slater 行列式波動関数（単配置関数）では表す事のできない複雑な電子状態（不飽和分子やラジカル分子、高スピン状態や励起状態など）に対しては、単配置関数を出発点におく単参照理論（密度汎関数法、Møller-Plesset 摂動法、配置間相互作用法、クラスター展開法など）からは信頼性のある結果が得られず、多配置関数を出発点に置く多参照理論が必要となる。多配置関数の計算には完全活性空間自己頓着場法 (CASSCF 法) が一般的に用いられているが、この方法は活性軌道・電子数の階乗に比例し計算量が増加するため、適用範囲に厳しい制約がある。そこで CASSCF 法のかわりに、平尾研究室で開発されたフレキシブルな多配置関数計算法を用いて、多参照摂動法 (MC-QDPT 法) の適用が困難であった系に対し以下の研究を行った。

(1)  $\text{SiC}_3$  分子の最安定構造予測:  $\text{SiC}_3$  分子は星間分子の一つであり、その安定構造は宇宙化学の研究において重要な知見となる。孤立系分子の安定構造予測は量子化学計算が得意とするところであるが、 $\text{SiC}_3$  分子の最安定構造については高精度計算法の CCSD(T)法と CASSCF-QDPT 法で異なる結論を与えるため議論の的になっていた。具体

的には、直線構造と環状構造の平衡構造エネルギーが非常に近接しており、直線構造の  $\pi$  軌道の擬縮退効果を定量的に計算するために全 16 個の価電子軌道を活性軌道とする計算が必要であった。しかし、CASSCF 法では 16 個の活性軌道から約 1 億個もの励起配置を生成するため計算の実行は困難である。そこで本研究では GMC 法を用いて、重要度の低いと思われる多重励起配置を除くことで、全 16 価電子軌道を活性軌道とする GMC-QDPT 計算を実現した。多配置効果の他に、異なるスピン多重度を持つ状態のエネルギー比較、基底関数セット、ゼロ点振動エネルギーの効果についても詳細な解析を行い、環状構造の方が直線構造より 7.6 kcal/mol 安定であるという結果を得た。

(2) 直鎖ポリエンの低励起状態に関する理論的研究：直鎖ポリエンは炭素  $\pi$  共役系分子の原型である。低励起状態について HOMO-LUMO の 1 電子励起 ( $1^1B_u^+$  状態) よりも、HOMO-LUMO の 2 電子励起 ( $2^1A_g^-$  状態) の方が低い励起エネルギーを持つことが知られている。光合成エネルギー輸送過程において、最低許容励起の  $1^1B_u^+$  状態から禁制励起状態の  $2^1A_g^-$  状態への緩和過程が重要な経路となることから、多くの実験と理論による研究がなされてきた。最近の共鳴ラマン分光実験より、炭素数が 18 以上の長い  $\pi$  共役鎖をもつカロテノイドにて、 $2^1A_g^-$  状態と  $1^1B_u^+$  状態の間に他の禁制状態が 2 つ観測され、分子軌道法によるその電子状態の同定が求められている。直鎖ポリエンの  $\pi-\pi^*$  励起状態は、イオン結合状態と共有結合状態に分類され、特にイオン結合状態は多配置効果が重要なため多参照理論を用いた計算が必要である。ところが CASSCF 法は、反復計算を必要とするため数十原子系に対して計算を実行することは困難であった。そこで、本研究では反復計算を必要としない CASCI 法を用いることで、長い  $\pi$  共役鎖をもつポリエンに対して CASCI-QDPT 法を用いた高精度計算を実現した。

計算結果より長鎖のポリエンでは、カロテノイドを用いた実験と同じく、 $2^1A_g^-$  状態と  $1^1B_u^+$  状態の間に 2 つの禁制状態が存在する事が確認された。さらに CASCI 波動関数の解析より、それらは  $1^1B_u^-$  状態と  $3^1A_g^-$  状態に同定され、同じ共有結合性の  $2^1A_g^-$  状態と同様に光合成エネルギー輸送過程において重要な経路になり得ることを示した。

### 3. 大規模分子系に対するスケーラブルなクーロン積分計算法の開発

ナノマテリアルや生体分子など大規模な分子系における理論化学の新たな展開を目指し、大規模分子系の密度汎関数法の開発を行ってきた。密度汎関数法は軽い計算負荷ながらも精度の高い計算を実現し、実験家にも広く浸透した方法である。しかし、従来の計算アルゴリズムは分子の巨大化に対する適応性 (スケーラビリティ) を備えておらず、目的とする数千原子系への適用は困難である。具体的には、分子サイズの 4 乗に比例して増大するクーロン積分計算がボトルネックとなる。よって大規模分子系の量子化学計算を実現するためには、高速かつスケーラブルなクーロン積分の開発が不可欠である。以上のような背景から本研究において、波動関数に量子化学で用いられるガウス基

底を使用する一方、クーロン積分計算には固体物理で用いられる平面波や有限要素を補助基底として導入した新たなクーロン積分計算法を開発した。

(1) 平面波補助基底法 (GAP 法) の開発：クーロン積分の中でも最も計算時間を要するのは、価電子を表す空間的に広がった基底関数の 4 中心積分である。このタイプの積分に対しては既存の高速化手法 (積分スクリーニング法, 多重極子展開法) も有効ではない。一方, 高速フーリエ変換を用いたクーロン積分の計算は価電子に対して効率的であるが, 内殻電子に対しては膨大な数の平面波が必要になるため有効でない。そこで平面波を用いて価電子を展開し, 高速フーリエ変換により高速にクーロン積分を求める GAP 法を開発した。この方法では電子密度を内殻様密度 (core 成分) と価電子様密度 (smooth 成分) に分割し, smooth 成分のみ平面波展開により近似する。計算精度に応じて分割を行うのが特色 (ADPT 法) である。

テスト計算より, 従来の方法に比べ 4 倍程度高速であり, 特に高精度な基底関数や 3 次元に広がった分子に対する有効性が示された。

表 1 GAP 法を用いたクーロン積分の精度と計算時間 6-311G(2df,2pd)

		Full analytic (C+S C+S)	GAP 法		誤差 (kcal/mol)
			解析積分部分 (C C)	数値積分部分 (C S)	
taxol	積分数	100 %	0.3 %	14 %	$4.3 \times 10^{-3}$
(C <sub>47</sub> H <sub>51</sub> NO <sub>14</sub> )	(min.)	(941.6)	(176.1)	(25.6)	

\* FFT グリッドの一辺は 0.25 bohr とした。 \*\* ADPT の閾値は 1.0e-7 を用いた。

(2) ガウス型-有限要素混合補助基底法 (GFC 法) の開発：ポアソン方程式に基づきクーロン場をガウス関数と有限要素関数の混合補助基底で展開する方法, GFC 法を開発した。この方法ではクーロン積分を反発積分ではなく, 局所性を備えた重なり積分を用いて計算するため, 分子の巨大化に対するスケーラビリティを兼ね備えた方法になっている。また補助基底に, 固体物理で用いられる有限要素だけでなく, 原子核付近のクーロン場の表現に適したガウス補助基底を同時に用いる事で, 少ない有限要素関数で高精度な結果が得られるのも特徴である。

GFC 法ではクーロンポテンシャルを補助基底  $\xi_i(r)$  を用いて展開する。展開係数  $c_i$  はポアソン方程式に補助基底を導入し離散化した線型方程式に適切な境界条件を課して解くことにより得る。そしてクーロン積分を重なり積分より計算する。補助基底には, 一様な立方体有限要素  $\xi_i^{FE}(r)$  と原子核を中心とする局在ガウス関数  $\xi_i^G(r)$  からなる混合補助基底を用いる。これは核付近のクーロンポテンシャルが孤立原子の状況か

ら大きく変化しないことから、少数の局在ガウス関数により展開する方が効率的であるという考えに基づくものである。  $\xi_i^{FE}(r)$  は 1 次元 Lagrange 多項式のテンソル積で表され、  $\xi_i^{FE}(r)$  の属する要素外ではゼロとなる有限要素基底である。一方、  $\xi_i^G(r)$  は原子核を中心とし広がり制限した局在ガウス型関数である。  $\xi_i^{FE}(r)$  と  $\xi_i^G(r)$  は共に局在した関数であるから係数行列は非常に疎な行列であり、式(2)は共役勾配法などの反復法を用いて補助基底の数すなわち分子の大きさに対して  $O(N)$  の計算量で解くことができる。

分子の大きさに対する計算時間のスケールリングを計測するため、様々なサイズの 3 次元ダイヤモンド小片の計算を行った。基底関数には SVP を、有限要素補助基底には幅 1.8bohr の立方体と 3 次 Lagrange 内挿多項式を、各 C 原子に [7s2d] と H 原子には [3s] のガウス型補助基底をそれぞれ用いた。従来の方法に比べ 2 桁以上も高速かつ低いスケールリングを持つことが確認された。

4. 今後の展望 複雑な電子状態に対しては、CASSCF 法の適用が困難であった系の計算が可能になったが、さらに複核金属錯体のように巨大な活性空間を必要とする系については全く新しい多参照理論を開発する必要がある。大規模系への展開については、本研究により今までとは比較にならないほど大規模な分子の安定・遷移構造探索が可能になった。さらに多様な現象を扱うためには同様に大規模系に適した物性値計算法を開発していく必要がある。