

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 倉重 佑輝

本論文は「電子状態理論の精密化及び大規模系への展開」と題し、全5章からなっている。理論の発展段階からみて最大の課題は理論化学の大規模分子系への展開である。本論文は大規模な分子計算を実現するための理論開発、特にクーロン積分の新しい計算法を開発したものである。分子計算でもっとも時間のかかるプロセスは分子積分の計算である。系の大きさを N とすると、積分の数は N^4 で比例し、計算時間も N^4 で増加する。これが分子計算の大規模系への適用を阻んでいた最大の理由である。最近、大規模分子系の計算によく使われている密度汎関数法では、交換積分は汎関数で置き換えるため、Coulomb 反発積分の計算が必要となる。申請者は高速な計算を実現するため、いくつかのアルゴリズム (Gaussian auxiliary plane-wave 法、Gaussian and finite-element Coulomb 法) を開発した。特に Gaussian and finite-element Coulomb (GFC)法はきわめて有望な Coulomb 積分の計算法である。GFC 法では Coulomb ポテンシャルを Gauss 型と有限要素の補助基底の線形結合で展開し、その係数を Poisson 方程式から決定する。Coulomb 積分や波動関数は Gauss 型基底で表現する。精度を落とすことなく、系のサイズの増加に対しスケラブルに計算可能なアルゴリズムである。また構造最適化や化学反応を追跡するのに必須のエネルギー勾配の効率的な計算法も開発している。これらの理論、アルゴリズム開発で数千原子系の理論計算への道を拓いたといつてよい。

第1章は序論であり、理論化学の現状や課題が議論され、本学位論文の目的が述べられている。第2章では星間物質の安定構造や炭素 π 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の結果が議論されている。第3章に大規模分子系の計算を可能にするスケラブルなクーロン積分計算法の開発がまとめられている。第4章は色素増感太陽電池の色素の分子設計の研究であり、第5章が全体のまとめとなっている。

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。

第2章は多参照摂動法を用いた応用研究の結果がまとめられている。星間分子の一つである SiC_3 分子の構造と安定性に関する研究と直鎖ポリエンの低励起状態に関する理論的研究をまとめたものである。 SiC_3 分子の最安定構造については議論の的になっていた。本研究では GMC 法を用いて詳細な解析を行い、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ている。この予測はその後の理論計算からも支持されている。また、直鎖ポリエンでは 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 π 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。本研究では CASCI-QDPT 法を用いた高精度計算を実現し、長鎖のポリエンでは 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が示唆されている。

第3章は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である。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。本研究では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ている。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。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法を開発している。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方法である。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。また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、ガウス型-有限要素混合補助基底法(GFC法)を開発している。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。

以上のように本論文は、分子理論の課題とされた問題を解決し、理論計算の大規模分子系への適用可能性を拓いたものとして高く評価しうる。理論化学、物質科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。