

## 論文審査の結果の要旨

氏名 小堀友輝

本論文は5章からなる。第一章は、イントロダクションであり生体物質の電子状態を研究する上で如何に大規模計算手法を確立するかが重要であること（研究背景）と、しかしながら単に計算規模を拡大するだけが重要なわけではなく、詳細情報から重要情報だけを階層的に取り出せる構造をその手法が持っていることが重要でありそのような構造を有する手法開発を行いたいこと（動機）について記述されている。その後、分子軌道法(Hartree-Fock(HF)法と電子相関を取り込むための post-HF 法)について基本的な事柄が述べられている。

第二章は、本論文が基盤とするところの大規模分子軌道法 **Fragment Molecular Orbital(FMO)**について詳しく述べられている。**FMO** は北浦らにより確立された巧妙な計算手法であり、いくつかの技術的改良の後に大規模計算が精度良く計算することができるようになり、現在では様々な応用に用いられている。この手法に関する基本的な考え方、基本的技術、適用例について分かりやすく記述されている。

第三章からが本論文のオリジナルな部分となる。**FMO** は分子系を構成要素に分解し、分子系の全エネルギーを構成要素の持つエネルギーの和と、それへの二体から三体補正項の和で記述する方法である。これまで如何に全エネルギーを効率良くしかも精度を落とさずに計算するかについてもっばら研究がおこなわれてきた。これに対して分子系の一電子軌道、軌道エネルギーや状態密度を効率的に計算するための手法についてはあまり研究がおこなわれていない。実際、先行研究では系のサイズとともに著しく計算量が増加するようなアルゴリズムが用いられてきた。この点に着目し、新たなアルゴリズムを開発することが本研究の趣旨である。

研究は、**FMO** の全エネルギーを再現するような **Hamiltonian** を再構成するところから始まっている。各構成要素内での **Hamiltonian** 行列要素が対角的であること、二体・三体補正項はそのまま非対角行列要素にマッピングできることに気づくと、その再構成はかなり素直に行うことができる。一見そのままうまくいきそうに見えるが、実はいくつかの問題が生じることが分かる。**FMO** では特有の分解、たとえば炭素原子を構成要素間の境界線上にとりそれを水素原子とホウ素原子に分解するというようなこと、が行われている。その際、境界において電子が不對電子軌道を占有しないようにその軌道エネルギーを人工的に高くとっている。その軌道を **Hamiltonian** の基底に取り込んでしまうと **overcomplete** となり対角化ができなくなる。そこでまずこの不對電子軌道を取

り除くためのアルゴリズムを開発したのが一つの重要なステップである。ただそれだけでは問題を完全に解決することができない。再構成された **Hamiltonian** の次元は元々用いた原子軌道の数若干上回ってしまうためである。この問題は事実上数値計算上の技法で回避できることを見出したことが二つ目のステップである。この二つのステップにより **Hamiltonian** を再構成することが可能になる。

もちろんこのままでは必ずしも著しい計算量の低減が図れるわけではない。そこで次に、再構成 **Hamiltonian** の性質について調べた。すると、基本的に対角ブロックの寄与が支配的であり、非対角ブロックからの寄与は特殊なパターンに限られることが分かった。たとえば **HOMO-LUMO** ギャップ付近の状態に対する軌道を計算する場合、それに対応する状態からの寄与だけを取り入れるだけで十分な精度が得られるという構造になっている。そのため **Hamiltonian** の次元を事実上著しく減少して計算することが可能になり、大規模系でも簡単に対角化することができる。かくして **FMO-LCMO** という方法が成立することが分かった。

第四章では小さな分子系からやや大きめの分子系にこの **FMO-LCMO** を適用して、実際に十分な精度で効率的な計算ができていることを数値的に検証している。**Hartree-Fock** レベルでの軌道エネルギーや状態密度に関して、本手法を用いて計算量を減らして計算した場合とそれを用いないで数値的に厳密に **HF** 計算を行った場合で結果がほとんど変わらないことが示された。

第五章では第三章から第四章で述べたオリジナルな部分に関してまとめが記載されている。**FMO-LCMO** の確立により大規模生体系の電子状態計算に対して道が付けられ、将来的にはより深い理解の獲得に貢献することが予想される。

本論文第三章から第四章は常行真司・福山秀敏・寺倉清之・赤木和人・袖山慶太郎との共同研究であるが、論文提出者が主体となって開発・実証を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。