

審査の結果の要旨

氏名 塩崎 亨

本論文は「露に相関した結合クラスター理論」と題し、全 13 章からなっている。理論化学の最大の課題は、現時点では小さな系でしか行うことのできないプレディクティブな理論計算を、化学反応などのモデルとして通常必要な 100 原子規模で行うための、理論やアルゴリズムの開発である。しかしながらこのような系においてプレディクティブな計算を行うためには、電子相関を取り込むための計算コスト増大と、大きな基底関数を用いることによるコスト増大に、ともに対処しなければならない。申請者はこのうち後者に対するアプローチとして、電子間距離に露に依存する項を導入する“R12 法”と、高レベル電子相関法である結合クラスター法を融合させた新しい方法を実現した。電子間距離を含む項は、波動関数の電子-電子カスプを記述するのに有効である。この方法は、小さな基底関数、ひいては小さな計算コストで、従来の結合クラスター法を大きな基底関数で実行したのと同程度の精度を与える。この手法による加速はおおよそ数百倍にもなり、プレディクティブな理論化学計算のドメインの拡大につながった。

第 1 章から第 3 章は序論である。第 1 章では高精度電子相関理論の現状と課題が議論され、本学位論文の目的が述べられている。第 2 章では従来の高精度電子相関理論 [ハートリー・フォック法 (HF)、結合クラスター理論 (CC)、摂動論 (MP2)] の解説、さらにはこれらがなすヒエラルキーの有効性と基底関数に対する収束性の問題が提示されている。第 3 章では、基底関数のサイズに対する収束を速めるための手法として MP2 法と組み合わせて研究されてきた R12 法の導入と、R12 法を高レベル電子相関法である CC 法と組み合わせる CC-R12 法の目的が書かれている。

第 4 章では、CC-R12 法を実現するための自動実装法と、それを可能とするアルゴリズムが解説されている。CC-R12 法は単純な Ansatz に基づく方法だが、その方程式と実装は極端に煩雑であり、これまで実現されることがなかった。申請者は、自動化記号代数プログラムを開発し、方程式の導出と実装を完全に

自動化することで、この困難を克服した。R12 法に特有のテンソル操作も自動化されている。

第 5 章では、第 4 章で解説した自動実装法を用いて実現した、2 電子クラスター励起演算子まで含んだ CC-R12 法 (CCSD-R12 法) の結果が示されている。CCSD-R12 法は、double-zeta や triple-zeta と呼ばれる小さな基底関数を用いて、従来の CCSD 法の quintuple-zeta や sextuple-zeta といった巨大な基底関数の精度を達成することができる。これは同じ精度を得るためのコストが数桁削減されたことを意味する。また、この CCSD-R12 法は、これまで提案されてきた CCSD-R12 法への近似法の評価をはじめて可能とした。

第 6 章では、CC-R12 法の高次への展開と、それによって確立された新しい CC-R12 法のヒエラルキーが述べられている。理論化学的手法はほとんど全て誤差に対してアダプティブではないため、ヒエラルキーの構成は誤差のコントロールという点で本質的に重要である。CC-R12 法のヒエラルキーは、電子相関の取り扱いレベルと基底関数のサイズに対して、ともに速い収束を示す。これは基底関数のサイズに対する依存性が著しく悪い従来の CC 法によるヒエラルキーと対照的である。このヒエラルキーに立脚した計算では、水分子の非相対論・ボルン・オッペンハイマー近似下の絶対エネルギーを 2 kcal/mol 程度の精度で得られ、実験に基づく値と一致した。

第 7 章から第 9 章では、CC-R12 法に対する新しい近似法の提案を行った。第 7 章で導出された理論は、従来の CC 法と摂動論を組み合わせ、効率よく高ランククラスター演算子の効果を取り込む方法である。この理論体系はそのまま CC-R12 法に適用することができるため、第 8 章において CC-R12 法と 2 次摂動論を組み合わせた CCSD(2)-R12 法などを提案した。これらの方法は、最も広く使われている CCSD(T)-R12 法が破綻する、結合が伸びた構造にある分子に対しても適用することができる。また第 9 章では、R12 法の寄与を摂動的に扱う理論、CCSD(2)_{R12} 法の実装と評価が議論されている。この CCSD(2)_{R12} 法は、より少ないコストで CCSD-R12 法の精度を再現する。また一方で、従来のスクリーニング近似による実装と比べると、計算負荷は変わらずに精度が著しく向上している。

第 10 章は、R12 法に必要な特殊積分の評価のための効率的なアルゴリズムの開発を論じている。R12 法の特殊積分の評価は、とりわけ MP2-R12 法において、無視できないオーバーヘッドとなるため、その高速化は重要な課題である。申請者は、天能公式と呼ばれる 1 次元積分をガウス求積法で評価することで、効率的なアルゴリズムが導かれることを示した。第 11 章では R12 法の周期境界系への拡張が述べられている。電子間距離を露わに含む多電子積分の評価は、逆格子空間における resolution-of-the-identity 近似によって可能となる。本章で

は、十分なサイズの基底関数を使ったポリエチレンの電子相関エネルギーが報告された。第 12 章は、分子の波動関数の持つもう一つのカस्प、すなわち電子-原子核カस्पに対するアプローチである。波動関数は原子中心の数値グリッドによって表現される。HF 方程式のクーロン項と交換項はともにポアソン方程式を通して評価される。この手法は、水分子の HF エネルギーの完全基底関数極限に対して、従来のガウス型基底では到達できないマイクロハートリーの精度を達成した。

以上のように本論文は、従来の高精度理論の問題を解決し、予測可能な理論計算の現実系への適用可能性を拓いたものとして、高く評価できる。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。