

学 位 論 文 題 名

三次元有限要素法による分子軌道計算

学位論文内容の要旨

本論文の研究は、三次元の有限要素法による分子軌道計算法である。分子軌道計算は、系が球対称であれば一次元問題に、回転軸対称であれば二次元問題へと変数の分離により還元できる。これまで、一次元や二次元の問題に還元される場合は、Hartree-Fock(H-F)や Hartree-Fock-Slater(H-F-S)模型などに対する分子軌道計算が有限要素法により行なわれ、精密な結果の算出に成功している。これに対し、三次元の有限要素法を分子軌道計算に用いた結果の報告はほとんど無い。それは三次元の有限要素法計算は、一次元や二次元の計算に比べ、著しく困難だからである。

有限要素法では、三次元問題は、一、二次元などの場合と比べ、扱う自由度が遙かに多くなる。たとえば精密な計算において、望まれる自由度が各次元方向に 10^2 であると仮定すると、全自由度が一、二、三次元の場合にそれぞれ 10^2 、 10^4 、 10^6 位となる。これだけで三次元問題が如何に困難であるかがよくわかる。(系の複雑さや要素分割の適応度に対応し、この数字は変わりうるが、精密な計算の大体の目安とする。)

通常の有限要素法では、離散化方程式の係数行列を生成格納したうえで方程式を解く。その際 Hartree-Fock(H-F)模型の場合には、一般化固有値方程式の Fock 行列は基底関数の如何にかかわらず密行列である。SCF 方程式を離散化した係数の行列を生成したり格納することは、一次元では簡単にでき、二次元でも実現可能である。ところが三次元の場合には、 10^6 次の密行列の生成や格納は記憶量や計算量の要求が莫大で、到底実現可能ではない。他方 Hartree-Fock-Slater(H-F-S) 模型など交換相互作用を含まない場合は、一般化固有値方程式の Fock 行列は疎行列となる。大まかに言っ

て、重なりを持たない基底の間の行列要素は零となる。基底の番号付けをうまく選んでおけば、帯行列にもなる。係数行列の非零要素のみ生成格納すれば、記憶量や計算量は H-F の場合と比べて低くなる。二次元では H-F よりも H-F-S の計算報告が多いのもこのためである。しかし三次元の場合には、まだそれでも要求は過大である。

これで明らかなように、係数行列の格納を前提とする二次元以下で有効に用いられてきた計算法を、引き続き三次元において使用することは不可能である。そこで、二次元とは根本的に異なる計算法の開発が不可欠となる。

三次元有限要素法による分子軌道計算法には、次のことが要求される：

- ・ 離散化方程式の係数行列を生成格納しない。
- ・ なるべく計算量が少ない。
- ・ なるべく記憶の読み書きが少ない。

上の三条件を考慮し開発した計算法は、以下の技法を組み合わせたものである：

- ・ SCF 方程式の変分法的離散化手法として、p-版 (p-version) 有限要素法を採用する。
- ・ 直交座標でのテンソル積型基底関数を採用し、RADO (Rapid Application of Discretized Operator) と呼ぶ技法を採用する。これにより、離散化された行列の係数ベクトルへの適用が全体行列を生成記憶せずに行なえ、しかも計算量も減らせる。
- ・ LBGS 基底関数と直方体要素を組み合わせることにより、一般化固有値問題を標準固有値問題に帰着させる。
- ・ 固有値が近接縮重していても収束が良いブロック Lanczos 法により、標準固有値問題を反復的に解く。
- ・ SCF 方程式を階層的 (hierarchical) 手法により、徐々に基底系の位数を上げて解く。
- ・ 電子間の相互作用を交換相互作用も含め、電荷分布の作るポテンシャル場により記述し、RADO 法を使用する。
- ・ 電荷分布の作るポテンシャル場は、Poisson 方程式を解いて求める。
- ・ Poisson 方程式の境界条件の高速計算に、多重極展開法を利用する。
- ・ 多重極展開の計算に必要な、球調和関数の格子点上での値を高速に計算する。

上の各技法を採用した本論文の計算法により、従来の方法とは異なり Fock 行列の生成や格納が無く、しかも計算量や必要な記憶容量がはるかに軽減されたので、三次元

の有限要素法による分子軌道計算が行なえるようになった。

テストとしてHartree 方程式によるSCP 基底状態の計算を、一電子系では He^+ と H^+ について、二電子系では He と H_2 について計算をおこなった。基底状態の全エネルギーの限界値と本研究による計算値の比較は以下の表に示すとおりであり、計算値の真の値からのずれは $30 \sim 100 \text{ micro a.u.}$ 以内であった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 不可止
副 査 教 授 小 中 重 弘
副 査 教 授 山 口 兆
副 査 教 授 山 柴 正 則 (工学研究科)

学 位 論 文 題 名

三次元有限要素法による分子軌道計算

分子の電子状態を記述するハートリー・フォック方程式は三次元空間における非線形連立偏微分方程式であるが、通常この方程式の解である分子軌道を、原子軌道と呼ばれる比較的少数の基底関数系の線形結合として求める。原子軌道を基底として用いる理由は、分子は第一近似では化学結合により主に外殻付近が少し変形した構成原子の集まりとして記述できるという描像が妥当であることによる。しかし小さな系(少数の軽い原子よりなる分子)については十分な原子軌道関数系を導入することができるが、大きな系については最高速計算機の演算能力をもってしても十分な数の原子軌道を用いることは容易ではなく、基底関数系の選択が計算結果にどの程度の影響を及ぼすかについての見積りも困難であるのが現状である。

分子軌道計算は、系が球対称であれば一次元問題へ、回転軸対称であれば二次元問題へ変数分離により還元できる。このように低次元の問題に還元される場合には、分子軌道計算の最も精密な結果は原子軌道基底の導入ではなく有限要素法により得られてきた。これに対して三次元の有限要素法を分子軌道計算に用いた結果の報告はほとんど無い。その理由は三次元の有限要素法計算は一次元や二次元の計算に比べて扱う自由度が遥かに多く、そのため著しく困難であるからである。しかし有限要素法を導入すれば基底系に依存する不明確な因子を排除し、大きな系について信頼度の高い結果を得る可能性がある。本研究に於いて、申請者は有限要素法を三次元の系に適用する上で現れる困難を乗り越える手法を種々開発して実際にいくつかのテスト系について分子軌道計算を行った。以下その研究概要を述べる。

通常の有限要素法では、離散化方程式の係数行列を生成格納したうえで方程式を解く。しかし三次元ハートリー・フォック方程式の係数行列の次元数は 10^6 程度が必要となり、その行列の生成や格納は記憶量や計算量の要求が莫大となり計算の実行は不可能となる。申請者は二次元以下で有効に用いられてきた今までの計算法はそのまま三次元問題に拡張できないことを指摘し、低次元とは根本的に異なる計算法として、離散化方程式の係数行列の生成と格納を避け、計算量およびデータ転送量が飛躍的に少ない方法を開発した。その内容は以下の手法を組み合わせたものである。

- ・ハートリー・フォック方程式の変分的離散化手法として、 p -版有限要素法を採用した。
- ・三次元直交座標でのテンソル積型基底関数を採用し、RADO(Rapid Application of Discretized Operator) と呼ぶ手法を採用した。これにより、離散化された行列の係数ベクトルへの適用が全体行列を生成および格納をせずに行なえ、しかも計算量も減らすことが可能となった。
- ・LBGS(Lobatto-Gauss) 基底関数と直方体要素を組み合わせることにより、一般化固有値問題を解をより求め易い標準固有値問題に帰着させた。
- ・標準固有値問題を固有値が近接縮重していても収束のよいブロック Lanczos 法により解いた。
- ・ハートリー・フォック方程式を階層的な手法により徐々に基底系の位数を上げて解くことによって、計算精度について確実な判定基準を得た。
- ・電子間の相互作用を交換相互作用も含め、電荷分布の作るポテンシャル場により記述し、その際 RADO 法を用いた。
- ・電荷分布の作るポテンシャル場をポアソン方程式を解くことによって求め、その境界条件の高速計算に多重極展開法を利用した。
- ・多重極展開の計算に必要な球面調和関数の格子点上での値を高速に計算するアルゴリズムを開発した。

以上の各手法の開発・適用により、申請者は一電子系の He^+ と H_2^+ 、二電子系の He と H_2 の各基底状態についてハートリー方程式を解き、全エネルギーの真値からのずれが $30 \sim 100 \mu \text{ a.u.}$ 以内となる結果を得た。

テスト系について得た数値データ自体の化学上の意義は少ないが、この論文において申請者が在来の原子軌道による基底関数系の自由度の上限 10^3 を一挙に 3×10^5 程度に拡大し、三次元有限要素法が分子軌道計算に有力な手段となる可能性をはじめて示したことは、分子電子状態の研究に対する重要な寄与であると認められる。また主論文の内容は権威のある国外の学術雑誌に既に発表され、高い評価を得ている。

審査員一同は、主論文と参考論文（3編）の内容を検討し、申請者が博士（理学）の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。