

Theoretical Design of Nonlinear Optical Materials: Development and Applications of the Alternating Elongation Method

リン, シチェン

<https://hdl.handle.net/2324/7396267>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)



氏 名	LIN SHICHEN			
論 文 名	Theoretical Design of Nonlinear Optical Materials: Development and Applications of the Alternating Elongation Method (非線形光学材料理論設計：交互 Elongation 法の開発と応用)			
論文調査委員	主査	九州大学	准教授	村田 亜沙子
	副査	九州大学	准教授	森 俊文
	副査	九州大学	教授	多田 朋史

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

高分子等の大規模原子分子系の電子状態を、高精度な量子化学計算により効率よく計算する手法は、世界的にも未だ確立されていない。対象とする系に用いる基底関数の数(N) に比例した計算時間で演算可能な、オーダーN (O(N)) 法と呼ばれる手法がいくつか提案されているものの、これらの手法は、メニーコア計算機による並列処理に依存しているのが実情である。

巨大高分子の電子状態を効率的に計算する手法として、理論的重合法「Elongation 法」が開発されている。Elongation 法は、計算精度を維持しながら、1 コア環境においても O(N)計算時間を達成可能である。しかし、Elongation 法は隣接するセグメント (1～数個のモノマー単位が連続した領域) にモノマーを順に付加させて伸長するプロセスを前提としており、枝分かれ構造を有する分子への適用は困難である。高分子材料の機能設計を行う上で、各セグメントの結合や相互作用の連続性に縛られず、様々なモノマーを親分子 (伸長前の高分子) の任意の位置に付加できれば、Elongation 法の汎用性が高まるだけでなく、計算効率のさらなる向上も期待できる。

本論文では、モノマーを親分子の任意の位置に付加できるよう、また、多方向に伸長できるように Elongation 法を発展させた新規手法を開発している。本手法では、親分子と付加モノマー間の相互作用を扱う際に、親分子において直前に得られた領域局在化分子軌道 (Regional localized molecular orbital: RLMO) を、対角化に関与する活性軌道として利用するのではなく、伸長ステップにおいて予め作成・保存された任意の RLMO を活性軌道として利用し、局所的固有値問題を解く。さらに、最大 (または最小) の物性値を与えるモノマーを自動的に探索する特性最適化 (Property optimization: POPT) 法を導入することで、任意のセグメントにおける局所的な特性最適化が可能となり、全系を計算することなく、目的とする物性に最適な高分子構造を逐次的に選択しながら、効率的な理論的逆合成を実現している。本研究は、系の中心から両末端に向けてモノマーを交互に付加・伸長する過程 (交互伸長法) において、自動的に POPT を行う計算手法の開発を骨子としている。物性値として非線形光学 (Non-linear optics: NLO) 特性を取り上げ、分極率(α)、二次超分極率(β)、三次超分極率(γ)を算出し、その最大 (または最小) 値を与える高分子側鎖の置換基探索に本手法を適用している。

- 1) 本手法の稼働確認のための第一歩として、炭化水素骨格を有するポリジアセチレンを例として取り上げている。この例では、ドナー性置換基またはアクセプター性置換基を有するモノマー

の中から、最適 NLO 特性を与えるものを自動選択しながら系の両末端にモノマーを交互に付加している。各伸長ステップにおいて、本手法で得られる全系の全エネルギーと従来の量子化学計算により得られる全系の全エネルギーとの差は 10^{-8} au/atom 以下となり、本手法の高い精度を確認している。交互伸長法は、全系を扱う従来の量子化学計算に比べると、圧倒的な計算効率の高さを示す。

- 2) 本手法の汎用性を調べるために、非共有電子対を有するヘテロ原子を含むポリフラン骨格に本手法を適用している。1) と同様に NLO 特性の最適化を行い、許容精度内で本手法が正常に稼働することを確認している。しかし、本例で NLO 特性計算に用いている Finite Field (FF) 法では、全エネルギーに対する高次の数値微分を要するため、数値的不安定性がしばしば問題となる。ポリフランでは、精度低下を抑えるために多くの活性軌道を使用する必要があり、非共有電子対を有するヘテロ原子系を扱う際の困難さが示唆されている。
- 3) 2) で判明した課題を改善するために、数値微分による FF 法に代わり、解析的に NLO 特性を得るための Coupled Perturbed Hartree Fock (CPHF) 法を Elongation 法に組込むアルゴリズムを構築し、モデル系として水素分子鎖に適用した結果、計算精度の改善が認められている。一方で、RLMO を直交基底に変換する過程で、軌道の局在性が低下することも判明している。直交化を省くことで、より少ない活性軌道数で高効率かつ高精度な計算が可能になることが期待できるため、非直交 RLMO を基底としたアルゴリズムも別途構築している。

以上要するに、本論文は、大規模原子分子系において、目的特性を最適化する分子構造の自動的逆探索を可能とする効率的量子化学計算法を提唱するもので、物性設計の方法論における理論化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位に値すると認める。