

審査の結果の要旨

本論文は「分子の励起状態の高精度計算 気相から液相へ」と題し、気相、液相中の分子の励起状態を高精度に記述する理論的方法論の開発とその応用に関する研究をまとめたものであり、全4章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および研究目的が述べられている。

第2章は気相中の π 共役分子である鎖状ポリエンのカチオン、ジカチオン分子における $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態およびアントラセン、ナフタセンのポリアセン分子における $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態の理論的研究である。 π 共役分子にはレチナール、カロチン、ポルフィリンなど、光反応で重要な役割を果たす分子が多く、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態の研究は光反応機構を解明する上で不可欠である。このため π 共役分子の基本型であるポリエン、ポリアセンは実験的にも理論的にも注目を集め、数多くの研究が行われてきた。しかし理論的研究のほとんどは半経験的分子軌道法に基づくもので高精度の*ab initio*分子軌道法による研究は少ない。アントラセン以上の大きさの分子についての理論計算はほとんどなされていないのが現状である。本研究では定量的な多配置摂動法、Multireference Møller-Plesset (MRMP)法を利用して鎖状ポリエンやポリアセンなどの π 共役分子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態を高精度に記述することに成功している。鎖状ポリエン(ブタジエン、ヘキサトリエン、オクタテトラエン、デカペンタエン)のカチオンとジカチオンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態を約0.1 eV以内の誤差で予測し、鎖状ポリエンの励起状態における電子状態、その性質を詳細に解析するとともにカロチンの電子状態を予測している。特にジカチオンの第一励起状態はカチオンの吸収強度の強い励起状態よりは高エネルギー側に存在し、中性分子の遷移許容の第一励起状態より低エネルギー側に存在するという実験結果を支持している。

ポリアセンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態の研究ではベンゼンからナフタセンまでの計算結果を詳細に解析し、ポリアセン励起状態の一般的傾向について議論している。アントラセンでは0.15 eV以内、ナフタセンでは0.25 eV以内の誤差で実験的に同定されている励起エネルギーを再現し、同時にこれまで不明であったスペクトルについても理論計算からその遷移を帰属している。また議論のあるポリアセンの第1、第2一重項励起状態はアントラセンとナフタセンの間で入れ替わるのに対して、三重項励起状態においては状態の逆転は起こらないと予測している。本研究は一般のポリアセン分子の励起状態を理解するための指針を与えたものである。

第3章では溶液中の分子の励起状態の理論研究をまとめたものである。生体中の光反応はレチナールなどの生体分子が溶媒中に存在する。理論化学の課題の1つは溶液中での分子の励起状態を高精度に記述する計算手法の開発である。本研究では新しいQuantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM)法を開発し、この課題に挑戦している。QM/MM法は高精度の*ab initio*分子軌道法を溶質分子に適用し、溶媒分子を計算量の少ない分子力場の手法で取り扱う方法である。これまでの連続体モデルなどよりはるかに高精度であり、

結合の形成・切断などもよく記述することができる。本研究では溶媒中の分子の励起状態を高精度に扱うために、分極の効果を取り入れることが出来る QM/MMpol 法と Complete Active Space Self-consistent Field 法 (CASSCF) 法及び MRMP 法を組み合わせた新しい計算手法とプログラムを開発している。この新しい手法を用いて、水溶媒中のホルムアルデヒドの第一励起状態 1^1A_2 状態の Blue Shift (溶媒による長波長シフト) を計算している。まず系全体の最安定構造を計算し、この最適構造による励起エネルギーの計算から溶媒効果、Blue Shift を見積もっている。55 個程度の比較的小さい溶媒モデルを用いても、励起エネルギーにおける溶媒シフト推定値の 1900cm^{-1} に近い値を再現でき、新しく開発した手法の有用性を示している。また水溶液中では基底状態が励起状態よりも安定化し、これが Blue Shift の要因であることを明らかにしている。次にモンテカルロ法を用いてさまざまな溶媒配置における溶質分子の励起状態を計算し、その平均値を算出する方法で溶媒効果を見積もっている。溶媒である水クラスターのサイズを変更しても第 1 水和圏の形成には大きな差が無く、水溶液中のホルムアルデヒドの第 1 水和圏は O (ホルムアルデヒド) -O (水) 間距、 2.65\AA に 2.6 個の水分子があること、励起エネルギーの Blue Shift はほとんど第 1 水和圏に水分子の影響によるものであることを明らかにしている。この新しい計算手法を用いることによって、これまで多大な計算量を要した配置の最適化を行う必要がなくなり、より信頼できる結果を得ることが可能となった。さらにさまざまな溶媒配置における、溶媒効果の傾向をも調べることができ、溶媒シフトの要因の解明が期待できる。

以上のように、本論文は気相、液相中の分子の励起状態に対する新しい方法論の開発と応用研究を通じ、励起状態の化学に新しい知見を提供したものであり、高く評価される。

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。