

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 千葉 真人

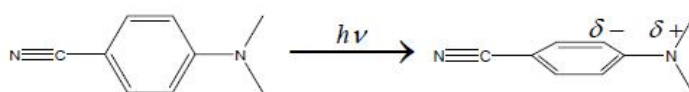
本論文は「Excited state molecular dynamics based on time-dependent density functional theory (時間依存密度汎関数法に基づいた励起状態ダイナミクス)」と題し、全6章からなっている。時間依存密度汎関数法(TDDFT)における効率的アルゴリズムの開発や長距離での電子間相互作用の欠陥を補正した交換汎関数を導入することで、大規模分子系の励起状態や励起状態ダイナミクスに新しい方法論を提供したものである。

第1章は序論であり、密度汎関数法(DFT)、特に励起状態を記述する TDDFT の現状がまとめられている。DFT は分子の電子状態を波動関数ではなく、電子密度に基づく平均場ポテンシャルを利用した非線形 Kohn-Sham 方程式を解いて分子のエネルギーや物性を計算する方法である。DFT 法では量子論的な交換相関相互作用を電子密度の汎関数として近似しているため、電子相関を取り込んだ高精度計算を少ない計算コストで実現できる。DFT は基底状態のエネルギーや構造を精度よく算出する。励起状態の記述には TDDFT 計算が用いられているが、理論的にはいまだ発展段階にある。分子系の励起状態を高精度に且つ効率的に記述し、ダイナミクスを追跡する方法論を開発することが緊急の課題となっている。

第2章は特定の励起状態の励起エネルギーを効率的に計算する方法、状態特定時間依存密度汎関数法(State-Specific TDDFT; SS-TDDFT)の開発についてまとめたものである。TDDFT 法では励起エネルギーは、ある行列式を対角化して求められる。分子の規模とともに行列式の次元は大きくなる。SS-TDDFT では full の行列式ではなく、ある特定の小さな行列式を対角化することで解を得る方法である。SS-TDDFT は精度を落とすことなく TDDFT 行列の次元を大幅に削減し、計算労力を軽減できる方法である。いくつかの分子や水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=5,10,20,30,40,50,60$) やポリエン $\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{H}$ ($n=5,10,20,30$) への適用例からも大幅な計算効率が見られることが示されている。大規模分子の励起状態を効率的に算出できる可能性を示唆するもので意義深い。

近年、TDDFT の励起エネルギー勾配が理論的に導出され、励起分子の構造最適化が可能になった。しかし従来の汎関数を用いた TDDFT では通常の valence 励起については良い励起エネルギーを与えるものの電荷移動励起状態については励起エネルギーを大幅に過小評価する。長距離補正を施した交換汎関数を組みこんだ TDDFT ではじめて CT 励起を正しく記述することができる。第3章では長距離補正を施した汎関数を導入し、TDDFT 勾配法で励起分子の構造を最適化する方法についての研究結果をまとめている。さまざまな分子とともに 4-cyano-(4'-methylthio) diphenylacetylene 分子などの電荷移動励起状態に応用し、この計算スキームが励起状態の分子構造や励起エネルギーを定量的に予測することができる実用的な方法であることを数値的に実証している。

第4章は第3章で作成した LC-TDDFT の励起状態構造最適化法を利用して、4-(N,N-dimethylamino) benzonitrile (DMABN) の



CT励起についての詳細な研究をまとめたものである。DMABNのCT励起は極性溶媒中のみで起こることが実験的に知られている。このCT励起の機構として、dimethylamino基からbenzonitrile基へ電荷が移動するTICTモデルが広く支持されている。気相の計算ばかりでなく、溶媒効果を取り入れた計算も実施され

ている。その結果、溶媒効果を取り入れても valence 励起にはほとんど変化がみられないが、CT 状態は大きく安定化することが確認されている。計算結果から、気相中では平衡構造付近で CT 励起ではなく Local Emission (LE) が安定で、気相中では CT 励起を起こさないという実験結果を再現している。アセトニトリル溶媒中では溶媒効果が CT 励起エネルギーを安定化させ、LE 励起エネルギーよりも低くなることを示している。詳細な理論計算から、極性溶媒中で DMABN が CT 励起を起こすという現象を理論的に解明し、その機構を提案している。

第 5 章は理論開発やアルゴリズム開発を集大成し、TDDFT に基づく励起分子 MD シミュレーションプログラムのソフトウェアの開発とその応用についてまとめたものである。光励起 NH_3 の励起による傘反転反応や H_2CNH の励起による異性化反応に適用し、理論とアルゴリズムの高速性と理論の高い精度を確認している。

第 6 章は本論文のまとめであり、分子の電子状態理論やダイナミクス理論、DFT や TDDFT に関する将来の展望が述べられている。

以上のように本論文は、時間依存密度汎関数法のいくつかの問題を解決し、TDDFT による励起状態の計算や励起分子ダイナミクスにあらたな知見を提供したもので、理論化学、物質科学に貢献するところが大きい。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