

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 徳良 誠健

本論文は「時間依存密度汎関数法による分子の励起状態に関する理論的研究」と題し、全5章からなっている。時間依存密度汎関数法(TDDFT)の分子の励起状態計算への適用可能性について考察したものである。密度汎関数理論(DFT)は分子系の電子状態計算に幅広く用いられている。また、DFTに対して線形応答理論を適用することで、励起状態の計算が可能なTDDFTが開発されてきた。本論文はこれまで記述することが困難であった分子の励起状態を精度良く記述できることを数値計算から実証し、TDDFT法の適用範囲を大幅に拡大したものである。

第1章は序論である。理論化学、特にDFTとTDDFTの現状がまとめられている。大規模分子を高精度に化学計算するために理論に求められる条件としては、高精度な分子構造決定が可能であること、高速な計算アルゴリズムを実現できること、さまざまな物性値計算へ適用可能であること、系の大きさや重さに対して計算精度が等価であること、が挙げられる。以上の条件を満足する理論に現在最も近いと言えるのがDFTである。DFTはさまざまな物質の電子状態を、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方程式を解いて求める計算法である。この方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する。DFTは数kcal/mol程度のエネルギー誤差および0.1 Å以下の結合距離誤差と言われる化学的精度を算出する。90年代前半まで主に使われてきた高精度*ab initio*分子軌道法に比べ桁違いに高速に実行できる計算法として、現時点で全体の9割以上の化学計算で利用されている。DFTはエネルギーや構造といった一次の物性は精度よく算出するものの、二次の物性の計算精度は必ずしもよくない。化学反応における反応障壁は過小評価され、van der Waals結合も記述されない。またTDDFT計算によるRydberg励起エネルギー、電荷移動型励起エネルギーの過小評価、電場応答量の過大評価といった問題が存在し、これがDFTの生体分子や大規模系への適用の大きな障害となっている。現在のところ励起状態に対する取り扱いTDDFTがもっぱら利用されているが、いろいろな制限があり、今後の理論開発が待たれている。序論ではこのDFT、TDDFT法の欠陥の改善が急務であることが強調され、本論文の研究目的が述べられている。

申請者はDFTの交換汎関数に含まれていない長距離電子間の交換相互作用をあらわに取り扱う汎関数を用いて、これまで記述することが困難であったRydberg励起や電荷移動励起、振動子強度などが精度よく記述できることを明らかにした。第2章では π 共役系の5員環のフラン、ピロール、シクロペンタジエンとポルフィリンについて、Valence励起とRydberg励起エネルギーと振動子強度を計算し、LC汎関数とTDDFT法との組み合わせが分子の励起状態の記述に有用であることを示している。

第3章は励起状態における分子振動を理論的に扱っている。分子振動における非調和性は基底状態よりも励起状態の方がより重要であることが考えられる。しかし電子励起状態における非調和性を考慮した振動計算はほとんど実施されていない。申請者はTDDFTを用いて非調和性を取り入れた励起状態の分子振動の計算を実施している。非調和分子振動計算にはcc-VSCF法を用いている。比較のために高精度*ab initio*法であるEOM-CCSD(T)の計算も実施し、計算コストの低いTDDFTによっても十分な

精度を得られることを実証している。

第4章では Dual-level DFT 法の励起状態への拡張が述べられている。DFT は基底関数の4乗で計算コストが増大する。計算コストを減らして大規模な分子計算を実現するための取り組みが近年盛んに行われている。その1つが Dual-level 密度汎関数法(Dual-level DFT)である。この方法は電子密度は基底関数や汎関数の選択にそれほど敏感ではないという考えに基づくものである。特に hybrid DFT の大規模系への適用に威力を発揮するものと期待されている。Dual-level DFT は基底状態の計算には有用であることはわかっているが、励起状態への適用はいまだなされていなかった。申請者は Dual-level DFT を励起状態に拡張し、レチナールや Bacteriochlorin-zinc- bacteriochlorin などの valence 励起状態、Rydberg 励起状態、charge-transfer 励起状態計算を計算している。数値計算からも Dual-level DFT が基底状態だけでなく、励起状態の計算にも有効であることを明らかにしている。

第5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、TDDFT 法の適用範囲を大幅に拡大し、分子の励起状態に新しい知見をもたらしたもので、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。