九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Development of efficient and accurate computational methods for atoms and molecules in excited states

鈴木, 聡

https://doi.org/10.15017/1441036

出版情報：九州大学, 2013, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏名：鈴木聡

論文名：Development of efficient and accurate computational methods for atoms and molecules in excited states

（励起状態の原子・分子のための高効率・高精度量子化学計算法の開発）

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

計算機の高速化・並列技術の進展とともに、量子化学に基づく電子状態計算はより大きな系・現実的なモデルに対し実験値を再現・解析可能にし、さらには予測すら可能にしつつある。電子状態計算は光化学反応についても有用な解析手法であるが、励起状態の取り扱いは基底状態に較べ難しい。本論文では、現実系を高精度に取り扱うために計算効率と精度の両立を目指し、計算負荷の低い方法の精度の向上、精度の高い方法の計算負荷の低減の二つのアプローチが試みられている。

① **密度汎関数法における Koopmans の定理：**

時間依存密度汎関数理論は比較的低い計算負荷でよい精度での計算が可能であるが、厳密な汎関数形に近づく方法は現状知られていない。そこで厳密な汎関数の満たすべき性質を考えることで、より「よい」汎関数を構築すべきである。「長距離補正(LC)法」は長距離交換相互作用の振る舞いを改善する方法である。LC 法における軌道エネルギーが波動関数理論のものに近いことに着目し、厳密な汎関数が満たすべき、軌道エネルギーの占有数に対する直線性条件、Janak の定理、Koopmans の定理について、LC 法と通常の密度汎関数法を検証した。その結果、クーロン自己相互作用と交換相関ポテンシャルが各軌道においてうまく釣り合う場合のみ直線性条件が満たされ、ひいては Koopmans の定理が満たされることが明らかになった。結果として、厳密な汎関数において軌道エネルギーはイオン化ポテンシャルや電子親和力に対応することが明らかになった。LC 法はこれらの性質を概ね満たし厳密な汎関数の持つ性質の一部は満たしていることが分かった。さらに、これらの軌道エネルギーに関する条件は交換相関汎関数の改良の指針になると期待される。

② **時間依存密度汎関数法による TiO_2 表面における光触媒反応の解析：**

TiO_2 表面における光触媒反応が各種の吸着分子の酸化・還元反応を引き起こすことはよく知られているが、その反応機構についてはまだ議論の余地がある。古くから H_2O や O_2 から生成するラジカル種が吸着物と反応するといわれてきたが、高真空中での反応を説明するにはこの機構は適当ではない。そこで、小さなモデルクラスターにおいて、吸着物の存在時にどのような電子遷移が起こるのかを検証するため、時間依存密度汎関数法により強度の強い励起に対して遷移密度行列を解析した。例としてフェノール、メタノール、メタンを吸着分子として取り上げ、吸着物に応じ TiO_2 への電子移動的な電子配置の割合が大きく変わることを明らかにした。電子移動により吸着物はラジカル的な状態になると考えられるので、これらの電子移動の度合いが反応性に大きく影響すると考えられる。

③ **Occupation Restricted Multiple Active Space 波動関数に基づく相対論的多参照摂動法の開発：**

多参照摂動法は多配置波動関数を零次波動関数とした摂動論である。特に、任意の参照波動関数を用いることのできる GMCQDPT では、少ない展開項数でも「よい」参照波動関数であれば精度の高い計算が可能である。Dirac-Coulomb ハミルトニアンに基づく相対論的な分子軌道

を用いた多参照摂動法は重原子を含む系にも適用可能であるが、非相対論の場合に較べて数倍程度以上の計算コストを要する。そこで、重要な電子配置は含み、重要でない電子配置は含まないようなコンパクトな参照波動関数を用い、効率よく高精度な計算を可能にすることを考える。Occupation Restricted Multiple Active Space 法は分子軌道をいくつかのグループに分け、各グループ内の最小・最大電子数を制限することにより重要な電子配置を構成する方法である。これを相対論的分子軌道に拡張し、さらにそれを多参照摂動法の参照波動関数とすることで精度と効率の両立を図った。Gd 原子の励起エネルギー、Sb_2 分子の結合解離曲線について良好な結果を得た。 $[PtCl_4]^{2-}$ の励起エネルギーもより高精度な従来法の結果を 0.01eV 程度で再現しつつも、計算時間を数分の一に削減することができた。的確な計算条件を選ぶことにより効率の良い計算が可能となり、より大きな系に対して相対論レベルでの励起状態計算が可能になった。

以上の結果は、励起状態に対する高効率・高精度な電子状態計算法を確立するための明確な指針を与え、励起状態の理論化学に新しい知見を与えた。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。