

Molecular nonadiabatic theory and its applications to field-induced dynamics

その他のタイトル	分子の非断熱理論とその外場誘起動力学への応用
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006594

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 花崎浩太

学位論文の学術的背景と意義

1925-6年の量子力学の構築後、1927年には早くも、BornとOppenheimerにより原子核と電子の運動の分離の理論が提案され、それ以後固定核の近似（あるいは断熱近似）の下に、原子核の運動を固定して電子の静的量子力学を解く問題、いわゆる電子状態理論（量子化学とも称される）が大発展し、化学の発展に多大の寄与をなした。ノーベル賞の授賞対象となった福井謙一等のフロンティア軌道理論もその顕著な例の一つであるが、現在では、計算機の発達により、より大きな分子を扱い、より精度の高い電子状態の計算を目指すのが量子化学の大きな流れとなっている。しかし一方、励起状態やレーザー場中に置かれた分子では、Born-Oppenheimer近似（以下BO近似）が破れ、電子と原子核の量子絡み合いによる波束分岐の時間依存動力学が重要な課題となる。また、最近のフェムト秒および数十アト秒幅のパルスレーザーや、高強度のレーザー場による分子の制御・改変実験技術の発展は、BO近似を根源的に乗り越えた電磁場中の時間依存電子・原子核同時動力学の発展を促している。新しい時代の化学には、動的な電子描像が露わにとらえられた理論の展開が必要である。花崎氏の学位論文は、まさにこの方面において、基礎理論を組み上げ、新しい方法論を提案し、応用したものであり、学術的にきわめて先端的かつ意欲的な内容を含んでいる。

学位論文の内容と成果

本論文は二つの主要な部分から構成されている。

第1部では、量子力学的に厳密な経路積分の表式を出発点として、系統的な近似のみの適用を通じて量子古典混合形式の非断熱動力学を再導出した。これはPechukasによって基本的な枠組みが構成された理論に則したものになるが、ここでは特に、「分岐」や核の動力学を誘導する「力」などこの形の非断熱動力学に不可欠な概念を解析している。次いでこの経路積分の枠組みの中で、実用的な計算手法である半古典エーレンフェスト理論（SET）と高塚らが提案したPhase-space averaging and natural branching（PSANB）法の導出を検証した。更に、保存すべき物理量に基づき、これらの方法論を含む実用的計算手法が備えるべき性質を明らかにしている。現下の非断熱遷移の計算理論では、広く使われているSurface Hopping Modelを代表例として、論理に飛躍が多く必ずしも正しくない直感的方法論が実用手法として跋扈している。花崎氏の研究は、非断熱電子原子核同時動力学の基礎理論として、極めて価値のあるものである。

第2部では、第1部の理論の応用として、非断熱分子理論の一つの目標であった強い外場（レーザー場）に誘起された非断熱動力学を扱う手法が提案され、解析されている。周期的な外場中の比較的遅い核の動力学を扱う上で「場の衣を着た状態」の描像の有効性が知られているが、これは、周期場中の理論であるフロケ (Floquet) の理論を基にしている。しかし実際には、パルス場中の運動や、核運動を伴う過程など（周期性を破る）最も興味深い現象を扱う上で論理的正当性を欠いている。花崎氏は、これに対処すべく、2つの時間変数を使った定式化を拡張し、非周期性を許す一般化した非断熱 Floquet 演算子法を構築した。この手法は、Floquet 状態をベースにした非断熱動力学の形になっており、非周期性による Floquet 状態間の遷移を、通常の核の動力学効果に起因するものと併せて一般化した非断熱遷移として統一的に表現される。ここから導出される、場の衣をかぶった擬ポテンシャルの揺らぎの観点から、非断熱描像に基づく化学反応動力学理論の一般論が展開されている。特に、レーザー場中の LiF 分子の動力学に関する数値解析において、一般化された Floquet 理論の枠組みの中で、電子状態理論から得られる非断熱行列要素を露わに考慮した計算を実行し、その効果を定量的にも明らかにしている。

このように、花崎氏は、極めて高い数理解析能力と物理的描像の明晰さに加え、大規模で複雑な量子化学プログラムを改変して、困難な非断熱行列要素の計算を実現し、非断熱電子波束動力学を実行するなどの高い計算能力も併せて発揮している。学位論文審査委員会においても、関連する研究内容や学識に関する質疑に対しても端的にして要を得たプレゼンテーションと、それに対する質疑に対して的確な応答がなされた。

結論

以上のように、花崎浩太氏の学位論文の内容は、博士としての水準に達しており、独創性も十分に有する。さらに、花崎氏の行った理論的考察は普遍性を持ち、得られた成果の一般性がきわめて高い。今後の応用研究に多大な影響を及ぼす研究であると総括できる。本論文は、高塚和夫教授との共同研究の成果であるが、論文の提出者が主体となって理論の構築、提案、応用、数値計算の解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。よって本論文は博士（学術）の学位を授与できるものと認める。