

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

### 非断熱化学動力学の構造の ダイアグラムによる可視化と数理的記述

氏名 水野 雄太

本博士論文は、非断熱化学動力学現象を構造的観点から理論的に理解することを目指した研究をまとめたものである。とくに本研究では、非断熱化学動力学の構造をダイアグラムと数式の二つの方式によって表現し、ダイアグラムによる直感的理解と数式による論理的理解の両立を図った。

物理化学における基礎的な理論的枠組みを与えるBorn-Oppenheimer近似は、光化学反応や電子移動反応、生化学反応など多くの化学現象において破綻することが知られている。また、近年の高強度レーザー技術の発展により、レーザーの光電場によって分子のポテンシャルエネルギー面を大きく変動させて分子のダイナミクスを制御できるようになってきたが、このような状況においてもBorn-Oppenheimer近似は破綻する。非断熱化学動力学は、そのようなBorn-Oppenheimer近似が破れる領域の化学現象の理解を目的とする。

Born-Oppenheimer近似が破れる核配位領域（非断熱領域）において、核の波動関数（核波束）は断熱ポテンシャルエネルギー面の間を遷移する。いわゆる、非断熱遷移である。非断熱遷移によって核波束の一部が別の断熱ポテンシャルエネルギー面に乗り移ることで、核波束は分岐する。この分岐は繰り返し起こり、分岐した核波束同士が非断熱領域で合流・融合し、干渉することもある。このような核波束の分岐と融合のダイナミクスは、複雑な様相を呈し、数値計算結果を眺めているだけでは理解は困難である。

そこで本研究では、複雑な波束分岐融合過程とそこから生じる諸現象を理解するために、それらを構造的観点から解析するという方針をとった。ここでいう「構造」は、分子構造のことではない。本研究で着目する構造は、動力的構造のことである。すなわち、動力的状態という「要素」とそれらの間の遷移という「関係」が織りなす構造のことである。例えば、複雑な現象の解析において成果を上げてきたカオス理論・力学系理論における中心概念である相空間構造は、動力的構造の一例である。

非断熱化学動力学の構造に関する研究は多くない。多くの非断熱化学動力学の研究は計算手法の開発やその適用についての研究であり、動力的構造を捉えようとするのは少ない。構造を捉えようとする先行研究もいくつかあるものの、波束干渉効果を記述できる半古典力学的な定式化と、実時間領域で現象を記述する定式化を両立する理論は、筆者が知る限り、存在しない。

そこで、本研究では以下の二つの目標を掲げ研究を進めた：(1)非断熱化学動力学の構造を捉え、ダイアグラムによる可視化と数理的記述を両立する、半古典力学的かつ実時間領域での理論を構築する；(2)構築した理論を実在分子モデルに適用して複雑な非断熱化学動力学現象の解析を実践するとともに、構築した理論の有用性を実証する。ここで、目標(2)における実在分子モデルとして、典型的な非断熱系であるLiF分子を用い、高強度レーザー場中でのLiF分子光解離反応を解析のターゲットとした。以下に本研究の成果とともに、本論文の各章の概要を示す。

## 第1章 序論

本研究の主題である非断熱化学動力学の背景、構造の観点、および関連する先行研究についてまとめ、本研究の目的を明らかにする。

## 第2章 非断熱化学動力学概観

本研究の内容を理解するために必要な非断熱化学動力学に関する理論を概観する。また、本研究で解析するLiF分子光解離反応に関する核波束動力学シミュレーションの結果を示す。

## 第3章 非断熱化学動力学の構造

この章では、上記の研究目標(1)に対応する研究成果について述べる。まず、動力的構造を《状態空間構造》と《時間発展構造》という二種類の構造概念に分けて整理する。ここで、状態空間構造は力学系における相空間構造を一般化した概念であり、時間発展構造は状態空間内の分布の時間発展の構造である。次に、非断熱化学動力学においてこれらの二種類の構造を可視化するダイアグラムを導入し、数理的に記述する理論を構築する。特に、状態空間構造を記述する「有向グラフ表現」をHerman-Kluk理論とLandau-Zener理論を用いて半古典力学的に定式化する。また、状態空間構造から時間発展構造を計算する「転送方程式」を導出し、その簡約法・古典極限・定常状態極限を議論し、転送方程式を時間粗視化するこ

とで「速度方程式」を導出する。さらに、有向グラフ表現を自動構築するアルゴリズムや転送方程式を数値的に解くアルゴリズムを提案し、数値実験を行うことで本理論モデルの有効性を検証する。この章で構築した理論は、その記述が妥当な範囲は限定的であるものの、非断熱化学動力学の構造を半古典力学のかつ実時間領域で記述することができる。

#### 第4章 LiF分子光解離反応の構造

この章では、上記の研究目標(2)に対応する研究成果について述べる。第3章で構築した理論を用いてLiF分子光解離反応モデルを解析する。まず、光解離反応中にCWレーザーを照射したときにレーザーの強度や振動数に対して状態空間構造がどのように変化するかを有向グラフ表現を用いて可視化し、状況を整理して考察する。次に、LiF分子光解離反応の時間発展構造に潜むPascalの三角形構造に着目し、この構造に由来して解離速度過程が冪的挙動を示すことを論証する。最後に、高強度レーザー場によって誘起された非断熱化学動力学からの誘導輻射現象を時間分解分光に応用した「誘導輻射スペクトログラム」という分光手法を理論的に提案し、非断熱化学動力学の時間発展構造の情報がこの誘導輻射スペクトログラムに反映されることを数値計算で示す。この章での解析例から、本研究で構築した理論が動力学の構造の可視化・整理や反応速度過程の理解に有用であることが示され、さらに動力学の構造と分光観測結果との対応付けの可能性も示される。

#### 第5章 結論

本研究の内容をまとめ、残された課題と今後の研究の発展の方向性について議論し、筆者の今後の研究の構想について述べる。