

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 李 中偉

学位論文の学術的背景と意義

分子の電子励起状態は、基底状態とは異なる物性や反応性を示し、化学物質の世界を豊かにするという意味で極めて重要である。現代物理化学は、励起の方法、励起状態の動学的実時間追跡、失活過程や化学反応過程の制御など様々な面で発展を遂げている。しかしながら、励起状態においては、Born-Oppenheimer 近似（以下BO近似）に基づく電子状態理論（いわゆる量子化学）の描像が破綻することがある。それは、基底状態を含む多数の励起状態が強く結合して、電子状態混合とそれに伴う複雑な動力学が発生するからである。このように、理論化学の役割として、BO 近似では対処できない現象や化学法則を明らかにし、実験研究と相携えて新たな化学領域の開拓が求められている。

李氏の学位論文は、分子の電子励起状態をBO 近似を超える非断熱電子動力学理論によって解析したものである。すなわち、対称性の高い分子が電子励起された後、どのように状態混合を起こし、その結果対象が破れていくメカニズムを明らかにし、電子状態の変遷が分光学的に「実時間追跡」ができる可能性を提示した。これらは基礎化学に重要な貢献を成すものである。

学位論文の内容と成果

李氏は、吉林大学の修士課程において、蛍の蛍光物質の色調の制御などを、量子化学による電子状態と電子エネルギーの計算によって研究を行った。その成果は、

[1] Zhong-wei Li, Ai-min Ren, Jing-fu Guo, Tianxiao Yang, John D. Goddard, and Ji-kang Feng, J. Phys. Chem. A **112** (2008) 9796-9800.

“Color-tuning mechanism in firefly luminescence: theoretical studies on fluorescence of oxylucifer in aqueous solution using time dependent density functional theory ”

[2] Zhong-wei Li, Chun-gang Min, Ai-min Ren, Jing-fu Guo, John D. Goddard, Ji-kang Feng, and Liang Zuo, Bull. Korean Chem. Soc. **31** (2010) 895-900.

“Theoretical study of the relationships between excited state geometry changes and emission energies of oxyluciferin”

の2報に報告されている。このように、氏が東京大学大学院博士課程に入学する以前に、分子の電子励起状態にかかわる静的な性質の基礎的な成果を挙げていたことは、本学位研究の成立過程を認識する上で留意すべきである。東京大学に入学してからは、電子励起状態の非断熱電子動力学をその新たな研究領域として選び、様々な困難を克服して、一級の

成果を挙げることに成功した。

上に述べたようにレーザーによる電子励起に伴う励起状態の失活過程に伴う電子状態混合の動力学は、最先端の理論化学の手法を必要とし、世界でも極めて少数の研究室で先鋭的に研究が行われているのみである。李氏は、この分野をリードする重要な研究を達成し、励起状態化学・光科学に重要な知見をもたらしたと総括できる。

李氏は、対称性の高い B_4 クラスターを具体的な例として選び、励起状態からの失活過程に電子と原子核のkinematicな相互作用により対称性が破れていくプロセスを追跡した。興味深いことに、拡張されたヒュッケル分子軌道理論を使って、対称性の既約表現の基底を構成し、それをもとに、symmetry allowed conical intersection (円錐交差) と呼ばれる非断熱結合領域がどのように空間に分布するかを予測する、ということから研究を始めている。すなわち、古典的な理論を最も最先端の理論の中に蘇らせる、ということを行った。こうすることによって、対称性が非断熱結合によって、順次壊されていく過程が、定性的に美しく理解できる、ということを示した上で、実際に量子計算によってその実時間追跡を実行している。氏は、さらに、その非断熱電子動力学過程からどのような性質が新たに生まれるかを理論的に調べることも行った。また、実験研究で、電子状態混合過程が、発光過程における複雑化という形で、例えば誘導輻射などによって、観測されうることを明らかにした。

こうして、励起状態化学・光化学の静的な側面を深く研究した後に、新たに非断熱電子動力学の領域で重要な知見をもたらした貢献は大きい。今後の化学動力学理論と実験研究の一つの研究指針を与えることになったと評価できる。

技術的な観点から付言すると、上に述べたように、氏の採用した非断熱電子動力学は、従来の量子化学計算の手法を超えており、多数の困難を克服しなければならないため、世界的にもほとんど行われていない。李氏は、理論を深く理解し、プログラムを自作することで本研究の成果に繋げることに成功した。今後、独立した研究者として更に発展的な研究を行っていくことが期待される。

結論

以上のように、李中偉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、李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高い。本論文は、高塚和夫教授および米原文弘研究員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提案と解析を行ったもので、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。