

## 論文の内容の要旨

論文題目 非断熱過程における電子-振動ダイナミクスに関する  
理論的研究

氏 名 国定 友隆

本論文は、原子・分子レベルという微視的なスケールでの化学的・物理的な素過程の中でも重要なカテゴリである非断熱過程における、電子及び原子核のダイナミクスに関連しての理論的研究をまとめたものである。微視的なスケールでの素過程は、10フェムト秒(1フェムト秒は $10^{15}$ 分の一秒)程度から数ピコ秒(1ピコ秒は $10^{12}$ 分の一秒)という非常に短い時間スケールでおこる超高速な現象であるが、超短パルスレーザー技術と分光学的測定の方法論の発達により実時間で観測することが可能になっている。このような測定においては例えば、化学反応などの過程における、瞬間的な分子の構造についての情報、したがって分子を構成する原子核のダイナミクスを調べることができる。通常の(非断熱でない)過程において分子の運動は、原子核座標と電子のエネルギー固有値ごとに決まる固有電子状態あるいは断熱電子状態によって与えられる断熱ポテンシャルを受けて原子核が運動するという、断熱描像によって理解され、上記のような超高速分光法で観測されるのは、多くの場合そのような運動である。一方、本研究で対象とする非断熱過程は、原子核と電子の自由度の間の強いカップリングを伴う過程であり、非断熱遷移によって複数の断熱状態が系のダイナミクスに関わるようになる。このような状況における分子のダイナミクス(非断熱ダイナミクス)は、原子核のダイナミクスであると同時に、電子についての非自明なダイナミクスでもあると見なせる。電子ダイナミクスとしての観点から実験的に非断熱過程を調べた研究としては、断熱電子状態の占有数の時間変化を観測するものがあるが、電子の実空間における分布や流れなどの、電子ダイナミクスのより直接的な情報を観測によって得ることも望まれる。先端的な分光法によって、分子における電子のサブフェムト秒スケールのダイナミクスを直接的に観測することも実現されている。これは非断熱過程でない、純電子的なダイナミクスであるが、非断熱過程においても同様な観測ができる可能性はある。その実現のためにはまず、理論計算による研究を行い、どのようなダイナミクスが観測量として想定されるのかを提案しておく必要がある。本研究では、このような観点から計算と解析を行った。また、その際に用いた核-電子ダイナミクス計算法であるCSF Ehrenfestダイナミクス計算法について、技術的な改善を行った。

電子ダイナミクスと見なせることに加えての、非断熱過程のもう一つの特徴として考えられるのは、原子核に対し、瞬間的に大きな力が働き、それによってコヒーレントな分子振動(局在化中心が動くような波束の運動)が生じることである。光吸収によって遷移した励起状態から、それよりもエネルギー的に低い別の断熱電子状態に非断熱遷移して安定構造へと緩和する場合、単一の断熱面上で緩和するよりも、電子から原子核により多くの運動エネルギーが与えられるからである。本研究では、そのような非断熱過程で生じるコヒーレントな分子振動という観点からの研究も行った。

本論文は、緒言と第一から第五章及び終章から構成されている。以下に各章の内容を述べる。

諸言では、研究背景として、非断熱ダイナミクスや超高速分光法に関わる研究分野の現状についてまとめている。特に、非断熱過程における原子核のダイナミクスを時間分解で観測した実験的研究について触れている。

第一章では、非断熱ダイナミクスの一般的な理論と、量子化学的な電子状態計算法に関しての説明を行っている。そのために、シュレディンガー方程式をはじめとする量子力学に関する説明や、量子-古典対応あるいは量子力学の古典極限についての説明と、分子を記述するハミルトニアンについての説明なども行っている。また、非断熱ダイナミクスを近似的に計算する方法論としての、量子古典混合法について説明し、本研究で用いたEhrenfest法についても一般的な説明を行っている。

第二章では、Ehrenfest計算を電子状態計算法と組み合わせて行う方法の一つである、CSF Ehrenfestダイナミクス計算法に関してまとめ、本研究における動機についても述べている。

第三章では、CSF Ehrenfest法を用いて $\text{H}_2\text{CNH}_2^+$ の励起状態から開始する内部回転(二面角の変化)を伴う非断熱ダイナミクスを計算し、電子ダイナミクスの観点から解析した結果を示している。分子が、第一励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギーの間に擬交差が生じる二面角 $90^\circ$ の構造をとる時刻の前後で固有状態間の占有数(population)が瞬間的に入れ替わり、非断熱遷移が起こった一方で、Mulliken電荷などの電子ダイナミクスに関する量をプロットすると、擬交差の付近では固有状態populationほど早い変化は見られなかった。その代わりに、その時刻よりも少し遅れて急激に変化を始め、それは炭素と窒素の間の高速な電荷の移動に対応している。ハートリー-フォック(HF)法の基底状態にあたるCSF 1と、HF基底状態の最高占有軌道(HOMO)から最低非占有軌道(LUMO)に1電子励起した配置であるCSF 497(これらは時間発展する電子波動関数の主な成分である)のpopulationをプロットすると、電荷と類似した挙動が見られた。このような挙動は、固有電子状態間の干渉による

ものと考えられる。それは、二面角 $90^\circ$  付近において、HOMOは窒素のp軌道、LUMOは炭素のp軌道を主な成分とし、それ故CSF 1と497は電子的なキャラクターをよく表す関数であり、一方でこの付近においては、基底状態も第一励起状態もこの両方のCSFを主成分とするためCSFのpopulationは状態間の干渉の影響を受け、時間的に振動すると考えられるからである。状態間の干渉をになう、固有状態基底の密度行列の時間変化をプロットし、電荷やCSFと同様な振動的振る舞いを確認することで、このことを明確にしている。

第四章では、CSF Ehrenfest法に内在する技術的な問題を克服するために計算法の定式化に関して行った再考察について述べている。これに加えて、計算の効率化を実現するための計算スキームも提案し、この2つの提案を反映させた計算コードで計算を行った結果を述べている。従来の定式化のうち最もナイーブなものは、ダイナミクス計算の途中で分子軌道のエネルギー準位が近づくと、次のシミュレーション時間ステップにおいてどのように分子軌道やCSFを引き継いだらよいかについては数式で表現されておらず、直観的に決めた人為的なアルゴリズムに頼っており、うまくいかないこともある。例えば全エネルギーが保存しない、物理量の時間変化が不連続になるといった問題がある。本研究の定式化は、分子軌道を接続するための式を中心としたものであり、CSF Ehrenfestダイナミクスで行う計算をすべて数式のみで表現でき、上記のような問題が自動的に回避できる。既往の研究論文のうち最新ののものにも、自動的に問題を回避する方法が述べられているが、この方法に比べても本研究の定式化は厳密である。開発した計算コードを、簡単な分子に用いてテスト計算を行った結果、計算の時間刻みを十分に短くとれば、従来は困難であった全エネルギーの保存を実現でき、信頼できる計算を実現できるとしている。

第五章では、Acedan分子の無放射緩和に関する研究について述べている。この分子に類似した分子についての時間分解蛍光測定から、光吸収後の非断熱遷移を伴う無放射緩和過程とそれに伴うコヒーレント分子振動の生成が示唆されている。さらに、別な研究者による類似した分子の励起状態計算においては、第三励起( $S_3$ )状態へ光吸収で遷移した後、第一励起( $S_1$ )状態へと無放射緩和することが示唆されている。これらの研究では、非断熱遷移の起こる円錐交差の構造を実際に計算されていないので、本研究では $S_2/S_3$ 及び $S_1/S_2$ 円錐交差の構造と $S_1$ 状態の安定構造を求めた。無放射緩和過程のエネルギーダイアグラムから、この過程が超高速で起こる可能性が示唆される。また、各構造の特徴を比較し、この過程で生じ得るコヒーレント分子振動が、どのようなモードであるかを調べた。Acedanのナフタレン環の結合交代の自由度などが、そのような振動モードの有力な候補であると述べている。

終章では、本研究について総括している。本研究で示した電子ダイナミクスの解析に関

する視点は、将来の非断熱電子ダイナミクスの直接的観測法の確立とその応用の際に、有用になると考えられる。本研究で開発した改良されたEhrenfestダイナミクス計算は、様々に柔軟に拡張することができ、多くの応用が期待される。Acedan分子について行った解析は、ダイナミカルな量に注目することで、実時間測定と理論計算の比較からより多くの情報を引き出そうとするもので、実験と計算の密接な連携の必要性を示す例としての意義を持つ。本研究全体の特徴・意義は、非断熱過程における電子や振動のダイナミカルな振る舞いに注目することで、より直接的に理論計算と実験を比較し得るような解析を実行し、またそのような研究を行うための方法論の開発を行ったという点にあると述べ、今後様々な系の非断熱過程に応用されていくことが期待されるとしている。