

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 国 定 友 隆

本論文は『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』と題し、本文は緒言・第1章から第5章及び終章からなる。分子を構成する電子と原子核とが非断熱相互作用した系のダイナミクスに関連して行った研究の結果をまとめている。非断熱過程の“電子ダイナミクス”に注目し、核を古典力学に従って、また、電子を量子力学に従って時間発展させる手法によって調べた研究、その計算手法を大きな系に適応するために理論を改良・発展させた研究、非断熱過程の“振動ダイナミクス”としての側面に注目して解析した研究について述べられている。

緒言においては、短パルスレーザー技術の発展によって、分子における原子核の振動波束の運動が実時間で観測されることがすでに実現されており、電子と原子核の自由度が相関した非断熱過程もその例外でないことを述べている。また、非断熱過程における“電子ダイナミクス”の実時間観測についても将来の技術革新によって実現することが期待され、そのような“核-電子ダイナミクス”に興味を持たれていることを示し、本研究の重要性について述べている。

第1章では非断熱過程を理解するための基礎的な理論について述べている。非断熱理論を見通しよく理解するのに有用な Born-Huang 展開や分子の電子状態計算手法について説明している。また、原子核を古典力学的に取り扱うことで効率的な計算を実現する量子古典混合法の代表である Ehrenfest 法と surface hopping 法について述べている。

第2章では、配置関数(CSF)を基底として用いる Ehrenfest 計算法について説明し、その計算手法の改良点について議論し、本研究の動機付けについて述べている。

第3章では、第2章で説明した CSF 基底 Ehrenfest 法を用いて、非断熱遷移を伴う過程における電子ダイナミクスを解析した結果を述べている。基底状態と第一励起状態間に擬交差を持つ  $\text{H}_2\text{CNH}_2^+$  をモデル系として採用し、C6N 結合の内部回転について、非断熱遷移が電子ダイナミクスに与える影響を考察した結果を述べ、断熱電子状態間の干渉による電子分布の時間振動が、非断熱電子ダイナミクスを特徴付けると結論している。また、従来の計算手法においては、分子軌道エネルギー準位の交差が生じる前後での分子軌道の接続の仕方が自明でなく、人為的に分子軌道を入れ替える必要があったが、本章の計算においては入れ替えの際の判定基準として独自のものをを用いた結果、従来の方

法より計算精度が向上したことを述べている。しかし、それでも断熱状態密度の時間発展に不連続な変化が生じてしまうことを述べ、第4章への動機付けとしている。

第4章では、第3章で明らかになった問題点を解決する方法を提案している。一つ目の問題点は、第3章で述べた分子軌道の接続が自明でないというものであり、分子軌道係数の解析的微分を用いて分子軌道を正しく接続する式とその具体的な実装法を与えている。二つ目の問題点として、電子の時間発展に用いるハミルトニアン行列等の計算に多くの時間やメモリが必要であり、大きな系への適応が難しいことを述べている。この現状を解決するための方法として、電子の時間発展に用いる基底関数の空間を制限し、なおかつ非断熱カップリング項などの計算を省略することで計算コストを大幅に減らす近似法である“局所擬透熱表現 $\ddot{o}$ の方法を提案している。簡単な分子について、計算の時間刻みの大きさや、実装が煩雑な非断熱カップリング項の計算を省略するか否かなどの条件を変えて計算を行った結果、提案手法が計算条件に関わらず、全エネルギーの保存などに関して良好な結果を与えることを示している。

第5章では、acedan 分子について、非断熱過程における分子振動ダイナミクスに注目して解析を行った結果を述べている。円錐交差の構造を最適化した結果から、 $S_3$  状態から  $S_1$  状態への非断熱遷移による無放射緩和過程が生じ得ることを示し、 $S_3$  状態から  $S_2$  状態への緩和については、超高速で起こる可能性が大きいと結論付けている。さらに、 $S_2/S_3$  円錐交差の構造と基底状態の安定構造を比べることで、ナフタレン環の結合交代に対応する振動モードについて、高速緩和によりコヒーレントな分子振動が生成する可能性があることを結論している。

終章は総括であり、本論文の結果をまとめている。

以上のように本論文は、非断熱過程における電子と原子核の同時ダイナミクスに関して実験的に観測され得る動的現象を予測し、計算法自体の精度を向上させ適応範囲を広くするための方向性を示したものである。本論文で得られた理論的知見及び計算法開発に関する知見は、非断熱過程を伴う分子ダイナミクスに対する理論・計算的なアプローチの向上に寄与し、理論化学及び化学システム工学に大きく貢献する。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。