

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山本憲太郎

1927年に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研究、いわゆる電子状態理論が進展し、化学の発展に多大の貢献をなした。しかし、励起状態や強い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。このように新しい時代の化学では、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。山本氏はこの方面において、非断熱電子動力学理論の方法論に重要な貢献を行うとともに、光化学動力学に応用して高い成果を上げた。これは、分子内で起こる時間依存の量子力学的運動を記述する動的電子論の描像を与えるものであって、今後、励起状態の化学反応や非断熱電子過程の動力学の発展に資するものである。

本論文は4章から構成されている。

序章では、現代理論化学の到達点を踏まえ、新しい動的電子論の必要性が述べられている。

第2章で山本氏は、原子核と電子の運動学的なカップリングを直接取り込みながら電子波束を時間発展させる電子・原子核同時動力学理論について成果を報告している。ここでは、高塚らによって構築された、いわゆるpath-branching representationの枠組みの中で、その運動方程式の積分の方法論に新たな提案をしている。その応用として、ポテンシャル障壁より低い平均エネルギーを持つ量子波束が、非断熱遷移を經由して、障壁を乗り越える、トンネル効果のような量子効果と、逆に障壁より高い平均エネルギーを持つ波束が非断熱相互作用によって、遷移状態領域で補足されたり、始原系に送り返されたり、生成側に時間遅れの波束パルス列を生み出す事などの量子現象がありうることを見出している。これらの新規現象は今後の化学動力学実験で同定される可能性が期待される。

山本氏は第3章において、半古典的エーレンフェスト法（非断熱電子波束動力学理論に平均場近似を施した理論）に基づいて、 $X\text{-MnOH}_2$ ($X = \text{OH}$ and OCaH)と水素結合しているアミノ酸残基やアンモニアクラスターなどの系の光化学の初期過程の非断熱電子動力学的解析を行っている。これは、マンガンクラスター系の励起状態動力学が持つ潜在的な可能性を考究するものである。現在、 Mn-Ca-O 系には、人工光合成系の初期過程を模した水の光分解過程における触媒系として、実験研究者の多大な興味が集まっている。山本氏は、これら一連の化合物のプロトタイプとしての複数の分子系を対象とし、動力学的な面でのMnやCaの機能や、電荷分離の機構の解明に成功している。具体的に

は、 $X\text{-MnOH}_2$ ($X = (\text{OH and OCaH})$)と水素結合でつながっているアミノ酸残基や溶媒としてのアンモニアクラスターの相互作用系の励起状態において、Mn クラスター側からアミノ酸側に向けてプロトン・電子同時移行反応がそれぞれ別の経路を通過して起きること、それによってアミノ酸残基側には電荷分離した励起状態が生成される事、を明らかにした。この電荷分離機構は、太陽電池などで利用されている固体界面を通じた電子移動によって発生するメカニズムとは根本的に異なっており、有機化合物や生体内分子の電荷分離の基本的な機構の一つと考えられる。また、Ca 原子が含まれる場合には、クラスター側から残基側に流れる電子の経路について、Mn 原子からではなく主としてCa 原子を経由していることが明らかになった。このような電子動力学的知見は、従来の静的電子状態理論的手法では得るのが難しい情報であり、理論化学への貢献としても重要である。この山本氏の研究によって、生体系や有機物質系などでの電荷分離の普遍的なメカニズムの一つが明らかにされたと言ってよく、その成果は高い学術的価値を有すると評価できる。

これらの計算を行うに当たって、山本氏は、半古典的エーレンフェスト法の並列計算に工夫を凝らし、大きな分子系の取り扱いを可能にした上で臨んでいる。このような技巧上の進展は、実験装置の開拓にも通ずるものであり、計算化学の展開にとっても非常に重要である。

学位論文の第4章では、全体を俯瞰した総括が行われている。

以上のように、山本憲太郎氏の学位論文の内容は、博士としての水準に達しており、独創性も高い。さらに、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（理学）の学位を授与できるものと認める。