

論文審査の結果の要旨

氏名 平井 宏俊

本論文は6章と補遺からなる。第1章は序論であり、研究の背景と目的が述べられている。第2章では原子核と電子を含む系の厳密な時間依存シュレーディンガー方程式をもとに、本論文の主題である非断熱遷移と断熱近似についての基本的な考え方が説明される。第3章はこれまでに行われてきた非断熱効果を取り入れた動力学シミュレーション手法、すなわち量子波束ダイナミクス法と2つの半経験手法、エーレンフェストダイナミクス法とサーフェスホッピング法を説明している。第4章では、本論文の計算手法の基礎となる時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) の紹介に続いて、本論文執筆者が新たに開発した非断熱結合係数の新しい計算手法と、それをを用いた動力学計算手法が説明される。第5章では、この新しい手法を用いた3つの応用計算の結果が示されている。この中で、金属電子系の散逸効果を取り入れる手法が提案される。第6章では、本論文の結果の要約と結論が述べられている。補遺では、本文中で省略された密度汎関数理論の紹介、時間依存密度汎関数理論の証明、数値計算手法の詳細等が、詳しく述べられている。

密度汎関数理論や波動関数理論に基づく電子系の第一原理計算は、コンピュータの発達にも助けられながら大きく進歩してきた研究分野である。ところが原子核の位置の変化が伴う現象、たとえば化学反応の動力学の取り扱いには、いまだに多くの場合、電子系が完全に核の運動を追従し単一の状態にとどまるという断熱近似が用いられている。これは原子核の速度が遅い極限で正しいが、ありきたりの化学反応ですら基底状態と励起状態のポテンシャル面の交差が起きる場合のあることが知られており、原子核の運動によって引き起こされる電子状態の非断熱遷移を無視することは極めて非現実的である。また光異性化反応や光解離・脱離などの光化学反応では、状態間の遷移が本質的に重要である。そこで近年、TD-DFTに基づいて実時間領域で定式化された手法で非断熱結合係数を計算し、原子核の運動を追跡するタイプのシミュレーションが試みられるようになった。

これに対して本論文執筆者は、TD-DFTに基づき、非断熱結合係数を分子系の計算で有利な周波数領域で求める手法を定式化した。その際、擬ポテンシャルでは非断熱結合ベクトルの満たすべき保存則が破られるという問題を解決した。これによって、現実的な系で非断熱遷移を定量的に計算する手法が確立されたことは、本論文の大きな貢献である。以上が第4章までの成果である。

第5章では、この新しい計算手法を用いた3つの計算例が報告されている。

最初の例では、ホルムアルジミン分子の光異性化反応をサーフェスホッピング法で取り扱った。この系はイミンでは最も小さく、過去の計算でベンチマーク分子として用いられてきたものであり、光異性化に際して転回運動とねじれ運動のどちらで反応が起きるかが論争になっていた。本論文では、TD-DFTの交換相関ポテンシャルに通常用いられる時間と空間に対する局所密度近似を用いたという以外、電子系に対して新たな近似を導入することなく、非断熱遷移確率を定量的に評価しながら光異性化シミュレーションを行うことに成功した。その結果、転回運動だけでは非断熱遷移は起きず、その後のねじれ運動で非断熱遷移を起こし、新たな構造に緩和することが示された。

第2の例では量子波束ダイナミクス法を用いて、n型シリコン中の不純物水素の拡散を調べた。この系は水素位置によって水素の安定な電荷が異なることから、水素の移動に伴ってポテンシャル面交差があると予想されるが、本研究で非断熱結合係数の計算から交差の存在を確認した。また量子波束ダイナミクス法により、水素や重水素では高エネルギー領域で、またミュオンではより低いエネルギーから、断熱近似が破たんすることを示した。

第3の例ではジェリウム球に吸着した水素原子の振動緩和を取り上げた。金属表面での振動では、縮退した電子系へのエネルギー散逸が起きるはずであるが、十分大きなジェリウム球を用いることでそのような散逸が実際にシミュレーションできることが示された。一方、小さいジェリウム球ではエネルギーの再帰現象がみられるため、散逸効果を現象論的に取り入れる手法として、散逸エーレンフェストダイナミクス法を提案した。

以上のように本論文では、TD-DFTに基づき非断熱結合係数を計算する新しい手法を提案し、いくつかの現実的な系に適用して非断熱遷移の効果を明らかにすることに成功した。なお本論文は指導教員である杉野修氏との共同研究であり、また胡春平氏、館山佳尚氏との共同研究部分を含んでいるが、論文提出者が主体となって方法論の開発とシミュレーションおよび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。

したがって、審査員全員の一致により、博士（理学）の学位を授与できると認める。