

審査の結果の要旨

氏名 鈴木 康光

本論文は『Theoretical Study on Real-Time Electron Dynamics in Nonadiabatic Processes (非断熱過程における実時間電子ダイナミクスに関する理論的研究)』と題して、核の運動に伴う電子移動反応や強レーザー場下での電子移動反応などの、非断熱過程における実時間電子ダイナミクスのシミュレーション理論の開発と応用、さらに、非断熱的な電子ダイナミクスをコントロールする実験技術についての理論的な研究結果をまとめたものであり、全7章からなる。

第1章は序論であり、非断熱過程における実時間電子ダイナミクスに関する理論的な基礎的研究が、工業的応用からも極めて重要であり、また近年のアト秒レーザーパルス実験技術の発展に伴いますます注目されているという背景について概説している。

第2章では、本論文で研究対象とする実時間電子-核ダイナミクス・シミュレーション手法のそれぞれの理論的な背景について記述している。

第3章では、実時間電子-核ダイナミクスをシミュレーションするために、従来広く用いられている二つの手法、Time-Dependent Hartree (TDH) 法と Ehrenfest 法について、それらの電子ダイナミクスの妥当性を検証している。核の運動に伴い二電子あるいは一電子が移動する一次元電荷移動モデルを用意し、それらの系の電子ダイナミクスを厳密な量子波束計算、TDH 法、Ehrenfest 法の3つの手法で計算し比較することにより、これら二つの近似手法の電子ダイナミクスの適用限界を精査している。その結果、核波束が局在化している限り、二つの近似手法が精度良い電子ダイナミクスを与えることが示されている。その一方で、核の量子性が顕著になり局在性が失われる時、二つの近似手法は厳密な電子ダイナミクスを再現できないことが示されている。これらの結果から、核波束の局在性に注意すれば、Ehrenfest 法は効果的な電子ダイナミクス・シミュレーション理論であると結論している。

第4章では、Ehrenfest 法による電子ダイナミクス・シミュレーションの実際系への応

用として、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) と組み合わせることで、白金表面の酸素分子の還元的解離吸着反応の電子ダイナミクスを計算している。白金クラスター上での電子ダイナミクスと、触媒活性をもたない金クラスター上での電子ダイナミクスを比較することで、白金表面上で解離吸着が起こるための電荷移動のダイナミクスを明らかにしている。本計算から、Ehrenfest TDDFT 法が実際のエネルギーデバイスなどにおける電荷移動ダイナミクスを研究するために適していると結論している。

第5章では、核の量子性が顕著となるような非断熱過程の電子ダイナミクスを、正確かつ低コストでシミュレーションするための手法として、Time-Dependent Multicomponent DFT (TDMCDFT) 法の確立を目指した研究を行っている。核波束の分裂のような量子的な現象を再現することができる時間依存有効核ポテンシャルを構築することが、その目的のための第一歩であるとし、核波束の分裂が生じるモデル系について、厳密な時間依存有効核ポテンシャル (Exact TDPEs) の時間変化を示している。核波束の分裂が起こる時、Exact TDPEs にボロン・オープンハイマー断熱ポテンシャル面をつなぐ不連続なステップが見られ、その由来を明らかにしている。TDMCDFT の確立のためには、近似的手法の時間依存有効ポテンシャルを Exact TDPEs と比較し、その差を改善していくことが重要であると結論している。

第6章では、二つの連続したパルスレーザーにより、水素分子イオンを電子励起させ解離中の原子間の電子ダイナミクスをコントロールすることができるという実験事実に対する理論研究を行っている。厳密な量子波束計算により、二つのパルスレーザーの時間間隔を変えることで電子局在化の方向をコントロールできるという実験事実を再現し、その過程における Exact TDPEs を計算することで、電子の局在化が核のダイナミクスに与える影響を厳密かつ直観的な描像で示している。本結果から、電子ダイナミクスのコントロールを用いる核ダイナミクスのコントロールという技術を確立するのに、Exact TDPEs による解析が有効であると結論している。

第7章は総括であり、本論文の結果をまとめている。

以上要するに、本論文は、核の運動が誘起する電子移動反応やレーザー場による電子移動反応といった、非断熱過程の電子ダイナミクスを効率よくシミュレーションするための手法の構築に重要な知見を与え、さらに電子局在化がコントロールされる系における電子-核ダイナミクスの相関を理論的に明らかにしたものである。本論文で得られた理論的知見は、実時間電子ダイナミクスの研究の基礎を成すものとして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。