

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	池田 龍志
論文題目	Quantum Hierarchical Fokker-Planck and Smoluchowski Equations: Application to Non-Adiabatic Transition and Non-Linear Optical Response (量子階層Fokker-Planck/Smoluchowski方程式: 非断熱遷移と非線形光応答への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>現実系において完全な意味で「孤立」した系は存在せず、注目している系は外界—溶媒や電磁場など—と何らかの形で相互作用する。特に化学や生物物理で注目される分子科学の問題の大部分においては、我々が注目する少数の自由度の部分系 (特定の振動・回転モードや電子状態、集合的な反応座標など) はその分子の注目部分系以外の自由度や溶媒、周囲のタンパク質環境などと強く結合しており、その「環境」は系の動的な振る舞いに対してしばしば決定的な役割を果たす。そのような環境の影響を粗視化した現象論的モデルで捉える理論は、莫大な自由度を持つ環境の効果を系の記述に取り入れるために、または系-環境の結合の役割を普遍的な枠組みとして理解するために、必要不可欠である。近年のレーザー分光技術の発展により、光異性化反応などに含まれる非断熱遷移過程を実験的に捉えることが可能になってきており、ポテンシャルエネルギー面の交差・擬交差を通した超高速内部転換や項間交差ダイナミクスの詳細に興味を持たれている。このような過程においても、励起された量子波束の運動を記述するために環境の効果の考慮が必要である。なぜならば、波束が交差領域へ運動する際に環境との相互作用で得る・失うエネルギーや交差領域で系が環境の揺らぎにより得るエネルギーも、非断熱遷移過程の性質に強く関わるためである。環境の効果は化学反応における非断熱遷移過程の記述において重要であるが、これまでの動力学理論においてはその扱いは困難であった。本学位論文では、階層型運動方程式またはその位相空間表現である量子階層フォッカー・プランク方程式として知られる理論を拡張し、環境の効果を量子力学的に正しく取り扱え、振動・反応座標と結合した多準位系のダイナミクスをシミュレーションできる新しい量子開放系の理論を構築した。また、その記述の物理的意味を考察し、他の方法論との関係を導いた。これにより、量子フォッカー・プランク方程式とスモルコフスキー方程式に対する量子低温補正を与えた。さらに化学物理への応用として、内部転換における非断熱遷移過程や非線形光応答の記述を行った。数値シミュレーションにより、低温補正のない方程式が非物理的な挙動を予言してしまうことがあることから本理論による記述の有効性・必要性を確認した。また、過渡吸収などの非線形光応答スペクトルに関し、量子低温補正のない理論が非物理的なピークを予測してしまうことを示した。また多自由度に拡張した理論を用いることで、ポテンシャルエネルギー曲面の円錐交差・擬交差を通る非断熱遷移による内部転換メカニズムを検証し、それぞれについて励起寿命や非断熱遷移による失活のエネルギーの振動への分配、電子コヒーレンスなどを比較した。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は本学位論文において、環境に結合した系の量子波束ダイナミクスを記述する理論の開発を行った。複数の断熱電子状態の関与する量子波束ダイナミクスは近年の高速レーザー分光の題材において頻繁に現れる。このような現象に関与する分子系の莫大な自由度を、系と熱浴として切り分けて理解しかつ全系を量子系として記述できる本方法論は、分子科学における量子効果等の非自明なメカニズムを検証・提案するうえで重要になると考えられる。特に低温量子効果の多準位波束ダイナミクス理論への導入や非断熱遷移ダイナミクスに与える影響の検証、さらに散逸環境下における擬交差・円錐交差を通じた失活の定量的比較は本研究によって初めて行われたものであり、今後当該分野における影響も大きいと考えられる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降