

学位論文の要約

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)

氏名 池田 龍志

序論

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、円錐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取扱いは困難であった。

本学位論文では、量子階層 Fokker-Planck 方程式として知られる理論を一般化または単純化し、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。化学物理への応用として特に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。

第一部: 階層型運動方程式の定式化

階層型運動方程式は経路積分から導出される、系のダイナミクスに対して環境(熱浴)の非マルコフな揺らぎや記憶効果を厳密に記述できる理論である。広く用いられているノイズの応答関数の指数展開を用いた定式化の他、緩和関数の展開を用いた定式化がある。後者は古典ホワイトノイズ極限で **Kramers** 方程式に帰着するなど理論的・数値的によい性質を持ち、**Wigner** 変換したものは量子階層 **Fokker-Planck** 方程式と呼ばれる。第一部では後者の定式化を **Ohmic** スペクトル密度を含む任意の熱浴スペクトル密度・非線形な系-熱浴相互作用に拡張し、さらに前者の理論との対応を導いた。これにより、量子 **Fokker-Planck** 方程式や **Smoluchowski** 方程式に対する量子低温補正を与えた。また、**Zusman** 理論や量子 **Langevin** 理論との関連性を示した。

第二部: 非断熱遷移と非線形光応答への応用

第二部では以下の二章にわたって非断熱遷移と非線形光応答への応用を示した。

第二部第一章: 非断熱遷移・非線形光応答における環境の量子低温効果の解析

一次元擬交差(**Avoided Crossing; AC**)モデルにおいて、第一部で導入した量子低温補正の効果やサーフェイスホッピング法などの半経験的方法論との比較を行い、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、補正の必要性を確認した。

第二部第二章: 円錐交差を通る内部転換の非断熱遷移過程の解析

ポテンシャルエネルギー曲面の円錐交差(**Conical Intersection; CI**)を通る非断熱遷移による内部転換は電子・振動の超高速失活ダイナミクスの原理として幅広く用いられる概念である。しかしながら、**CI** あるいは **AC** としてそれぞれ捉える必要のある本質的な現象は何かということについての検討はこれまであまり行われておらず、また特に強く揺動散逸の影響を受ける分子科学的な状況での知見はなかった。多準位量子 **Fokker-Planck** 方程式を多自由度に拡張し、数値的に解くことで励起された波束の失活ダイナミクスを計算し、**CI** と **AC** について励起寿命や非断熱遷移による失活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。