

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	高橋 秀顕
論文題目	Theoretical Study of Quantum Systems Coupled with Multiple Baths: Application to μ SR and Nonlinear Vibrational Spectroscopies (複数熱浴に結合した量子系に関する理論研究: μ SR および非線形振動分光への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文では、水について実験や分子動力学法から計算された線形・非線形の振動分光スペクトルをもとに、非マルコフ的な揺動・散逸効果を取り入れた多モード非線形ブラウン振動子モデルを構築し、それを開放系の量子力学の強力な手法である量子階層型運動方程式 (HEOM) を用いて、量子力学的に高精度に計算し、そのモード間結合を実験的に観測する可能性を示し、各種液体分子の振動ダイナミクスの本質を解明することを主眼としている。具体的には、水の振動モードに関する多次元振動分光のスペクトル解析を、全周波数領域で量子効果の強い振動緩和や位相緩和を数値的に精度よく求めることに成功し、2次元スペクトルプロファイルの解析を行った。</p> <p>水の特徴は複雑な水素結合を介して回りの分子との結合を形成し、また崩壊をもたらす高周波数の分子内振動モードと、不可逆な核の運動から生じる低周波数の分子間振動モードに起因する。しかし、低周波数のテラヘルツ領域から、高周波数の赤外領域まで幅広くカバーする極短レーザーパルスを生成することの困難さから、分子間振動モードから分子内振動モードに至るモード間のカップリングについては、あまり研究されていない。それに対し分子間振動モードと分子内振動モードを統一的に扱うことのできる新たな分光法として2次元赤外-ラマン分光法 (2次元テラヘルツ-ラマン分光法) が提案されている。しかし、2次元赤外-ラマン分光法の理論計算においては、古典的な分子動力学シミュレーションや古典的なモデル計算しか行われておらず、量子効果を含めた正確なスペクトルの予測や解析は不可能であった。</p> <p>そこで本学位論文では、始めに分子内ストレッチ、分子内ベンディング、分子間ライブラーション、分子間トランスレーションの4モードに対して実験結果や分子動力学を基礎に、それぞれのモードに熱浴が非線形に結合する多モード非線形ブラウンアンモデルに基づいたモデル化を行った。さらに4モードとその相互作用に対する2次元スペクトル計算のため、分子内振動の量子効果を正しく再現する、リュービュール・ウイグナー複合空間における離散化階層方程式 (DHEOM-MLWS) を新たに開発し、高速で安定したシミュレーションを可能とした。このプログラムを実行することにより、水の2次元赤外-赤外-ラマンや、3次の2次元赤外振動分光スペクトルについて、実際の実験状況である有限温度での非マルコフ・非摂動的な場合に関し数値的に正確なシミュレーションを行った。3次の2次元赤外振動分光スペクトルに関しては、分子内伸縮と分子内ベンディングモード間の結合ピークを理論的に初めて計算することに成功した。古典的な場合と比較して、分子内振動のピークがレッドシフトすることが分かった。これは熱浴との非マルコフな相互作用に由来するものと考えられ、これは実験的に観測されたスペクトルを再現している。さらには今回初めて5次の2次元赤外-赤外-ラマン-ラマン分光スペクトルを計算し、伸縮とライブラーションモードの結合、ベンディングと分ライブラーションとの結合など、様々な分子内と分子間の振動モード間の結合を検討し、そのピークの形状を、理論的に予測することに成功している。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、水の分子内と分子間の主要な4つの振動モードを網羅するモデルを構築し、それを量子力学に正確に解く事で、さまざまな非線形2次元振動分光スペクトルを計算・解析し、水の振動ダイナミクスの本質を解明することを主眼としている。

水の機能を探る上で、分子内ストレッチ、分子内ベンディング、分子間ライブラーション、分子間トランスレーションの4モードと、そのモード間の結合機構を理解することは重要である。本論文では、この4モードを全てカバーする多モード非線形ブラウン振動子モデルを用い、それを開放系の量子力学の強力な手法である量子階層型運動方程式(HEOM)を基礎として、分子内振動の量子効果を正しく再現し、水の4モード全てを扱えることを可能とする、リュービュール・ウイグナー複合空間における離散化階層方程式(DHEOM-MLWS)を新たに導出し、それに対する数値計算プログラムを開発することで、高速で安定した線形・非線形スペクトル計算を、始めて実現可能とした。

水のモード間の結合に対する多次元振動分光スペクトルの理論研究は、量子効果が重要であると認識されつつも、その計算コストの高さから古典的な場合に限定されていた。開発したプログラムのデモンストレーションとして、2次元赤外・赤外・ラマン・スペクトルと、2次元赤外・赤外・ラマン・ラマン・スペクトルなどを、分子内・分子間のさまざまなモード結合をターゲットとして計算し、モード結合の存在が2次元スペクトルのプロファイルとしてどのように観測されるか、理論的に予測した。これまでの研究において分子間・分子内の幅広い周波数領域をカバーし、量子力学的にも正しい取り扱いを行ったシミュレーションや解析の例はなく、得られた情報は学術的に重要である。DHEOM-MLWS方法は、最先端の実験や大規模な古典分子動力学シミュレーションを用いて、精力的に研究されている分子内・分子間のモード結合を対象とした2次元分光スペクトルを、実験や他の理論に先行し、パーソナル計算機で予測・解析可能とする強力な手法であり、さらにはモード間のポピュレーション緩和や位相緩和の影響も調査可能とするなど、当該分野の実験・理論に与える影響も非常に大きい。

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、令和5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