

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	星野 遼太郎
論文題目	Numerically Rigorous Treatment of Molecular Vibrations: Simulating Two-Dimensional Spectra (分子振動の数値的厳密解析：二次元スペクトルのシミュレーション)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、凝縮相分子系における振動ダイナミクスと、その非線形応答として観測される二次元分光（2DIR）信号の物理的起源を解明することを目的とする。非マルコフ的散逸や系-熱浴相互作用を厳密に扱うため、開放系量子力学に基づく多モード非調和ブラウン（MAB）モデルを基盤とした。特に、液体水のように分子内・分子間の多モード振動が強く結合し、環境揺らぎの影響下で複雑に時間発展する状況を統一的に記述できる計算手法を構築し、これまで不可能であった水分子の分子内三モード系に対する古典・量子両方の2DIR信号シミュレーションを実現した。 本研究の中心的な貢献は、従来は二モードが限界であったMABモデルの適用範囲を、アルゴリズムの高度化と最新計算デバイスの活用によって大幅に拡張し、古典・量子の両枠組みにおいて三モードを同時に扱えるようにした点である。水分子の分子内振動は対称伸縮・反対称伸縮・変角の三モードから構成されるため、この拡張は水の分光学的理解にとって本質的な意義をもつ。 この目的のため、MABモデルを基礎に古典および量子の階層型方程式（HEOM）を用いた統一的解析手法を構築した。液体水の分子内振動に対して三つのモードを明示的に含むモデルを設定し、振動エネルギー緩和や非線形な系-熱浴相互作用を取り込んだ古典階層型フォッカー・プランク方程式、ならびに固有エネルギー表現に基づく量子HEOMを導出した。これらを用いて三モード系の二次元赤外分光スペクトルを計算した結果、伸縮振動を対称・反対称成分に分離することで、長時間領域における線形状や交差ピークの発現が質的に変化することを示し、モード間結合がスペクトル形成に果たす役割を明確にした。また、古典と量子の結果を比較することで、分子内高周波振動における量子コヒーレンスや系-浴エンタングルメントの寄与を定量的に評価した。 さらに、分子間モードは古典的描像で良好に記述できることから、古典階層方程式を水の低周波分子間振動に適用し、二次元テラヘルツ・ラマン分光信号を計算した。その結果、非調和性、熱揺らぎ、モード間エネルギー緩和がピーク構造や時間発展に与える影響を定量的に示した。 加えて、本研究の過程で開発した古典・量子HEOMによる2DIR計算コードは、成果の一部として刊行誌の付録に公開され、今後の研究の基盤として利用可能となった。 以上の成果が示すように、本論文は、多モード振動系に対する古典および量子HEOMを統合した理論・数値的基盤を確立し、凝縮相分子系における二次元振動分光の理解を大きく深化させるものである。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、凝縮相分子系における多モード振動ダイナミクスと二次元分光信号の形成機構を、非マルコフ的散逸および系-熱浴相互作用を厳密に考慮した古典・量子階層型方程式の数値計算コードを開発し、体系的に解析した理論研究である。

申請者は、多モード非調和ブラウン振動子モデルを基盤として、古典階層型フォッカー・プランク方程式および二次元振動分光 HEOM を用いた統一的解析手法を構築し、従来は不可能であった三モード分子振動系に対する二次元赤外分光および二次元テラヘルツ・ラマン分光の数値計算を実現した。

特に、液体水の対称伸縮・反対称伸縮・変角の三モードをすべて含むモデルに基づく古典・量子計算により、従来の二モード近似では捉えられなかった交差ピーク形成機構を明確に示し、二次元赤外分光の解釈に新たな視点を与えている。また、古典的結果と量子的結果を比較することで、古典的記述の限界と量子論的效果の重要性を明確に位置付けた点も、本論文の重要な貢献である。

さらに、計算負荷の大きい多モード系の数値計算を可能とする実用的な数値手法および計算コードを開発・公開したことは、今後の関連研究の発展に資する重要な成果である。これらの手法を低周波分子間振動に対する二次元テラヘルツ・ラマン分光解析へ応用した点も、手法的独創性と応用性の両面から高く評価できる。

以上のように、本論文は、非マルコフ的散逸を伴う多モード振動系の二次元分光を古典および量子の両側面から統一的に論じたものであり、当該分野に与える学術的インパクトは大きい。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。また、令和8年1月16日に実施した論文内容および関連事項に関する試問の結果、合格と判定した。

要旨公表可能日： 年 月 日以降