



Title	Exploring Non-adiabatic Molecular Dynamics : Insights into the Dependence on Diabatic and Adiabatic Potential Energy Surfaces and Applications to Excited-State Reaction Dynamics [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	和田, 諒
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第15871号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/92349
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	WADA_Satoi_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 和田 諒

審査担当者	主査	教授	長谷川 淳也
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	前田 理
	副査	准教授	小林 正人
	副査	准教授	佐藤 信一郎

学位論文題名

Exploring Non-adiabatic Molecular Dynamics: Insights into the Dependence on Diabatic and Adiabatic Potential Energy Surfaces and Applications to Excited-State Reaction Dynamics
(非断熱分子動力学研究：透熱および断熱ポテンシャルエネルギー曲面への依存性への洞察と励起状態反応動力学への応用)

近年の理論化学・計算化学の発展により、励起状態の状態遷移を伴う化学素過程の動力学を第一原理計算に基づきシミュレートすることが可能となってきた。本学位論文では、内部転換および項間交差を同時に扱うことのできる汎用的な状態遷移第一原理分子動力学プログラムを開発し、とくに透熱および断熱ポテンシャルエネルギー曲面への動力学の依存性への洞察を得るための基礎的な研究を展開している。

第一章は general introduction で、光物理・光化学過程において重要な役割を果たす非断熱過程を扱うために近年開発が進んでいる surface hopping ab initio MD (SH-AIMD) 法について説明し、内部転換による動力学の研究はある程度進んでいるものの、項間交差を考慮した動力学研究は発展途上にあることが述べられている。項間交差の遷移はスピン軌道結合によって引き起こされる過程であり、軽元素のみからなる有機分子でも重要な役割を果たすことが認識されるようになってきている。スピン透熱ポテンシャルとスピン断熱ポテンシャルにより生じる動力学の違いについても言及している。

第二章では、項間交差の SH-AIMD 計算におけるスピン透熱とスピン断熱ポテンシャルへの依存性を、Si, Ge, Sn はず、Pb 鉛の 14 族二水素化物を対象に議論している。非断熱動力学の研究で広く用いられている Tully の algorithm を採用し、SOC が大きくなるにつれスピン透熱に基づく動力学が破たんしていく様子を実際の分子系で実証している。

第三章では、非断熱遷移を見積もる手法として知られる朱-中村 global switching algorithm を用いた SH-AIMD 法の汎用的なプログラムを作成し、量子化学計算プログラム Molpro と接続して Tully の方法の結果と比較を行っています。朱-中村の方法では、ポテンシャル交差点におけるポテンシャル曲面の形状にのみ基づいて遷移確率を見積もることから、計算コストと汎用性の面で優れ、Tully の方法による結果を定性的に再現したことから、計算コストと精度の点でバランスが取れた方法であることを示している。

第四章では、非断熱遷移プログラムの応用課題として、オルト-ニトロフェノール (o-NP) の励起状態分子内プロトン移動とその後のダイナミクスへと適用している。共同研究者の関川らは、フェムト秒時間分解光電子分光により o-NP を励起後約 400 fs で HONO が生成することを確認している。o-NP の垂直励起状態は pipi*状態と np1*状態が近接し、計算レベルによって状態の順番が入れ替わることが知られていたが、ここでは多参照摂動理論に基づく高精度計算で S1 状態が pipi*状態であり ESIPT がスムーズに起こることが示され、さらに三重項状態への項間交差の可能性について議論している。さらに、混合参照スピン反転型時間依存密度汎関数理論と ZN 法を組み合わせた非断熱動力学計算を実施して、非断熱反応の動的挙動の詳細を明らかにしている。

第五章では、本研究によって得られた知見をまとめて総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、著者は非断熱動力学計算手法として内部転換と項間交差をともに扱うことのできる SH-AIMD 法の開発し、スピン軌道結合の大きさの異なる分子系への適用を通して特にスピン透熱ポテンシャルとスピン断熱ポテンシャルへの動力学の依存性に焦点をあてた議論を展開し、項間交差の動力学への理論的洞察を深めており、化学分野の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。