



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Studies of Excited State Reactions Using Surface Hopping Molecular Dynamics and Reduced-Dimensionality Methods [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Shi, Weiliang
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16138号
Issue Date	2024-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93460
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SHI_WEILIANG_review.pdf, 審査の要旨



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 シ ウェイリャン

審査担当者	主査	教授	前田 理
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	小松崎 民樹
	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

Theoretical Studies of Excited State Reactions Using Surface Hopping Molecular Dynamics
and Reduced-Dimensionality Methods
(状態遷移分子動力学と次元縮約法を用いた励起状態反応の理論研究)

近年、複雑な化学現象を解析する上で次元縮約によるアプローチの有効性が示されてきた。本学位論文では、電子励起状態が関与する化学反応素過程を対象として、第一原理計算に基づきダイナミクスの過程を理論的にシミュレートし、反応機構への洞察を得ることを目的として、状態遷移分子動力学および次元縮約法のプログラムを開発し、新しい分子モーターの提案や星間分子生成機構の理解に向けた理論解析を行っている。

第一章は、General Introduction で、本研究の背景として励起状態で進行する光反応の重要性が述べられている。

第二章は、本学位論文で用いる計算手法として、非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学法、次元縮約法が説明されている。特に非断熱遷移を考慮した手法として、Tully の方法と朱-中村の方法の分子動力学法の比較が行われ、さらに次元縮約法のアルゴリズムが紹介されている。

第三章では、自身が開発した状態遷移分子動力学法および次元縮約のプログラムを CSiH_4 の光反応へと適用している。この分子はエチレンとシリレンと中間の性質を持つ分子であるが、過去の研究では HOMO-LUMO のみを活性空間に含めた手法で調べられており、励起状態反応の生成物が 2 種類に限定されていた。本研究では、より広い活性空間を取ることでこの分子の光反応が多数の生成物に至る反応経路を持つことが示され、Tully の手法と朱-中村の手法を用いたシミュレーションを行って両者がほぼ近い結果を与えることを示し、朱-中村の方法が計算コストをかなり削減できることから有望な手法であることが述べられている。

第四章では、光駆動分子モーターの励起状態-基底状態を含む反応の全体像を系統的な理論計算で調べ、新しい分子モーターの候補分子を提案している。動力学シミュレーションの結果に基づき、熱的螺旋反転障壁の低減と可視スペクトルへの吸収波長の拡張という 2 つの点に着眼し、状態遷移を考慮した動力学シミュレーションから、超高速の光異性化動力学と高い量子収率を示すことに成功している。

第五章では、星間分子の生成過程として重要と考えられている陽イオン分子と電子の解離性再結合反応の例として、 NH_2^+ の反応機構とダイナミクスを調べている。この過程では、分子イオンが自由電子を捕獲した後、カチオンの基底状態から中性種 NH_2 の解離励起状態に直接遷移し、フラグメントに解離する。ここではまず、 NH_2^+ の基底状態と NH_2 の励起状態を状態平均多配置 SCF 法で計算し、朱-中村理論に基づいた状態遷移 *ab initio* 分子動力学シミュレーションを行っている。その結果、解離生成物である $\text{N} + \text{H} + \text{H}$ および $\text{NH} + \text{H}$ への分岐比の実験値を定性的に再現し、さらに分岐比を決める要因を明らかにするため、初期条件および状態遷移点の構造と運動量を次元縮約法で解析し、遷移点での運動量が重要であることを示している。

第六章は、General Conclusion として本学位論文を総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに、著者は非断熱動力学計算手法として朱-中村理論に基づく状態遷移分子動力学プログラムを開発し、さらに古典的多次元縮約法に基づく次元縮約法のプログラムも開発して、 CSiH_4 光解離反応の多チャンネル問題、新規分子モーター分子の理論提案、星間分子解離性再結合反応の機構解明の課題に取り組んで成果を上げており、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。