

学位論文及び審査結果の要旨

氏 名 PHAM THI NU

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 工府博甲第530号

学位授与年月日 平成29年3月24日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 工学府 物理情報工学 専攻

学位論文題目 Molecular dynamics simulation of chemical reactions using time-dependent first-principles methods
(時間に依存する第一原理手法を用いた化学反応の分子動力学シミュレーション)

論文審査委員 主査 横浜国立大学 教授 大野 かおる
横浜国立大学 教授 関谷 隆夫
横浜国立大学 教授 山本 勲
横浜国立大学 准教授 白崎 良演
横浜国立大学 准教授 Raebiger Hannes

論文及び審査結果の要旨

分子の化学反応過程を理論的に扱うためには、原子間における電子の結合状態の時間変化をなるべく正確に取り扱うことが重要である。原子核と電子からなる複合系のダイナミクスを扱うには時間依存密度汎関数理論(TDDFT)を用いるのが一般的であり、中でも電子基底状態に対する断熱的局所密度近似(A-LDA)が広く用いられている。しかし、電子励起状態に対する適切な密度汎関数は良く知られていない。したがって、活性化エネルギー障壁があるような電子励起状態を経由する化学反応の場合には、TDDFTを超える新たなシミュレーション手法の開発と応用が望まれている。本研究は、電子励起状態をより正確に取り扱うために、多体摂動論のグリーン関数法に基づく one-shot GW 近似を電子励起ダイナミクスに初めて適用することに成功している。以後この方法を TDGW ダイナミクス・シミュレーションと呼ぶ。まず、 $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$ の化学反応が基底状態では起こらず、第1励起状態で起こることを TDGW ダイナミクス・シミュレーションにより示した。さらに、メタノール形成に至る連続した水素化反応 $\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$, $2\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ が基

底状態で可能であることを、通常の TDDFT ダイナミクス・シミュレーションを用いて示した。一方、2つの断熱面が交差するような化学反応過程の場合には、非断熱的な取り扱いが必要となる。本研究では、一貫して独自開発の全電子混合基底第一原理計算プログラム TOMBO を使用しており、非断熱的な取り扱いに対しては、Saalman-Schmidt の方法をインプリメントしている（以後、この方法を適用した場合を非断熱的と呼ぶ）。対象としては、光化学物質オキシラン（C₂H₄O）の光励起開環反応を取り上げ、第 1 励起状態から第 3 励起状態までの TDGW 非断熱的ダイナミクス・シミュレーションを行い、（電子数が 1 つ異なる 2 つの断熱面のエネルギー差に相当する）準粒子エネルギー準位の時間発展を原子位置の時間発展とともに解析した。そして、準粒子エネルギーが交差する付近でオキシランの開環反応が起こることを明らかにした。この結果は、電子励起状態に TDDFT 非断熱的ダイナミクス・シミュレーションを適用した場合に比べて妥当なものであり、実験ともそれほど矛盾することのない良好なものである。これは、本研究手法の妥当性を示すものと言える。以上のことから、本研究は、この分野における第一原理電子励起ダイナミクス・シミュレーションに関する研究の発展に寄与するものとして高く評価される。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値のあるものと判定した。