

氏 名 神 坂 英 幸

学位 (専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第630号

学位授与の日付 平成14年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 三原子系化学反応の量子動力学

論文審査委員 主 査 教授 平田 文男
教授 岡崎 進
教授 中村 宏樹
助教授 鈴木 俊法
副主任研 高柳 敏幸 (日本原子力研究所)
究員

論文内容の要旨

気相中における原子・二原子分子衝突が引き起こす化学反応の量子ダイナミクス計算を行う新しい手法を開発した。この手法では、原子核の運動の記述に超球楕円座標をと Delves 座標を組み合わせさせており、時間に依存しない Schrodinger 方程式を緊密結合法の枠組みで計算する。超球楕円座標は、二種類の二原子分子の組み合わせのみ現れる反応や、三原子系の質量が Heavy-Light-Heavy の組み合わせ(以下 HLH 系)である場合、従来型の楕円形でない超球座標よりも飛躍的に高い計算効率をもつ利点がある。更にこの手法では、系全体が角運動量を持つ場合 ($J>0$: J は系全体の角運動量)も一切の近似を用いることなしに計算する。系全体が回転すると遠心力ポテンシャルに加えコリオリ力が発生するが、他の多くの研究では後者を正しく取り込んでいない。本手法によって、HLH 系の与えられたポテンシャル面上において、始状態・終状態のすべての量子状態を区別した散乱行列を効率よく計算することが可能となった。現在までのところ、現実系への応用はまだ $J=0$ に限られているが、 $J>0$ の取り扱いについても計算機への実装を既に終了している。

この手法を用いて DH_2^+ 系化学反応 ($J=0$) の計算を行った。この系では結合組み替え以外に、電子移動反応も起こるため、複数の電子状態面を考慮した計算が必要となる。半経験的ポテンシャル面である DIM 法 (diatomic in molecule 法) に補正項を加えて三つの透熱ポテンシャル面とし、これら結合した面上での動力学計算を行うことで電子的非断熱遷移を取り込んだ。その結果、電子的励起状態が反応前後に現れないエネルギー領域では、電子的基底状態面が深いポテンシャル溝をもつことから、反応は殆どチャンネル数に基づく統計理論で説明可能であるが、電子的励起状態面が関与すると、そのような簡単な統計理論では説明できないことが明らかになった。そして後者の場合、様々な反応に見られる特徴は、(1)電子的基底状態面がもつ深い井戸を通過した場合の統計性発生 (2)電子的励起状態面にある高い反応障壁 (3)非反応領域に局在する交差シームおよびそれを通過するときの振動準位、の 3 つの要素によって統一的に理解できることを明らかにした。結果には振動励起が電子的非断熱遷移を伴う反応の一部を抑制するなど、直感に反する傾向を示すものもあるが、これも先述の反応機構に明確に議論できた。これら DH_2^+ 系の結果は、新しい非断熱遷移理論である Zhu-Nakamura 理論を用いた準古典軌跡計算の有効性の検証に利用され、それが従来の Landau-Zener 理論を用いた計算よりも遙かに定量的な結果を与える事が示された(準古典軌跡計算は、共著論文)。

次に $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ 系化学反応 ($J=0$) の計算を行った。この系は成層圏中のオゾン層破壊をもたらす塩化炭化水素の化学反応の雛形として、理論的・実験的に注目を集めている。従来の動力学計算は、全て電子的基底状態面にのみ着目しており、その結果と実験によって得られた値には食い違いがあった。そこで電子的励起状態面の寄与を見積もるため、電子状態計算によって一重項状態の A' 面を二つと A'' 面を一つ計算した(電子状態計算は、共著論文)。得られたポテンシャル面上での動力学計算を行うことにより、三つのポテンシャル面のいずれもが反応の記述に不可欠であることを見いだした。現在までのところ、これらのポテンシャル面間の非断熱遷移は取り込まれていない。しかし得られた生成物分岐比は、従来の計算結果よりも遙かに実験値に近く、電子的励起状態面からの寄与にほぼ疑いがなくなった。また従来の計算では再現できなかった生成直後の OH 分子の振動分布についても、励起状態面が選択的に高振動の OH をもたらすことを見いだし、解決への糸口をつけた。

論文の審査結果の要旨

本論文は気相中における原子・二原子分子衝突が引き起こす化学反応の量子ダイナミクス計算法の開発に関わるものであり、序章および「まとめ」を含む6章から構成されている。

第2章および第3章は理論の枠組みに必要な各種座標系とその関連に関する概説および理論の定式化にあてられている。化学反応の量子ダイナミクスは少なくとも3個以上の原子を含む多原子系の Schrodinger 方程式を解く問題に帰着するが、その系を記述する座標系の選択は本質的問題となる。本論文の成果のひとつは3原子系の回転を含む運動エネルギー演算子を超球楕円座標と Delves 座標を組み合わせた座標系を用いて正確に定式化したことにある。この座標系は二種類の原子のみが関与する反応や、Heavy-Light-Heavy (HLH) の組み合わせをもつ三原子系の反応では通常の楕円型でない超球座標よりも飛躍的に高い計算効率をもつ利点がある。更にここで開発された手法では他の研究で無視しているコリオリ力も正しく取り込むことができ、系全体が角運動量を持つ場合 ($J > 0$) も一切の近似を用いることなしに計算することができる。この手法の開発により、申請者は HLH 系の与えられたポテンシャル面上において、始状態・終状態のすべての量子状態を区別した散乱行列を効率よく計算することを可能にした。

本論文の第4章および第5章では上で定式化した方法を具体的な化学反応系に応用して理論を検証している。まず、第4章では H_2D^+ 系 ($J=0$) に応用した。この系では結合組み替え以外に電子移動反応も起きるため、複数の電子状態面を考慮した計算が必要となる。半経験的ポテンシャル面である DIM 法 (diatomic-in-molecule 法) に補正項を加えて三つの透熱ポテンシャル面とし、これらが結合した面上での動力学計算を行うことで電子的非断熱遷移を取り込んだ。その結果、反応前後に電子的励起状態が現れないエネルギー領域では電子的基底状態面に深いポテンシャル井戸があるため、反応は概ねチャネル数に基づく確率的過程 (統計理論) に従うことを明らかにした。一方、電子的励起状態面が関与すると、そのような簡単な確率過程では説明できない。後者の場合には、 $(HD + H^+)$ 反応により統計理論と比較して $HH^+ + D$ は多く生成し、 $HD^+ + H$ は少なく生成する等の現象を見出ししている。これらの電子的非断熱反応過程がポテンシャルエネルギー曲面の交差シームのエネルギーと形状によって定性的に説明できることを示した。この量子力学的に厳密な計算結果は Zhu-Nakamura の非断熱遷移理論を擬古典的古典軌道法に組み込んだ手法の有効性を実証する結果にもなっている。

次に第5章では $O(^1D) + HCl$ 系化学反応 ($J=0$) の計算を行っている。この系は成層圏中のオゾン破壊をもたらす塩化炭化水素との化学反応のひな形として理論的・実験的に注目を集めている。従来の動力学計算はすべて電子的基底状態のみに着目し、その結果を実験と比較していた。申請者は電子状態計算によって電子励起状態のポテンシャル面 (一重項の A' および A'' 面) を計算し、その面上での動力学計算を行うことにより、問題の化学反応にとって励起状態の考慮が不可欠であることを見出した。更に、OH 生成物の振動分布について始めて実験と一致する結果を得ている。

以上の研究成果は5編の原著論文 (うち3編は筆頭著者) としてすでに Journal of Chemical Physics 誌および Journal of Theoretical and Computational Chemistry に掲載あるいは掲載可となっている。以上のことから、本論文は理論化学の発展に多大な寄与をするものであり、博士論文として十分な内容を有するものであると判定する。

口述試験においては、出願者がその学位論文の内容に基づいて質疑応答の時間も含め約3時

間の研究発表を行い、その後、約1時間程度の質疑応答を行った。研究発表は高度な理論的内容が他分野の審査員にもわかるように工夫されており、質議応答に若干の時間を要したものの的確であった。内容的にも角運動量子数がゼロではない場合の理論および OHCl 系における実験の再現などは新しいものであり、専門分野の審査委員から高い評価を受けた。一方、プレゼンテーションではバックグラウンドに関する説明が詳細に過ぎ、「自分がやったことをもっと重点的に話すべき」という指摘がなされた。語学力に関しては、発表論文はすべて英語で書かれており、十分な素養を備えていると判断した。以上により、審査委員全員の一一致した評価として、出願者が本学の理学博士として適格であると判定した。

公開発表会においては、出願者が所定時間の研究発表を行った後、質疑応答を行った。この中で実験への応用に関連した多くの質問とコメントとが出されたが、出願者は的確な回答を行ったと判断する。また、実験家の関心を集めたこと自体、本学位論文が単に基礎理論としてだけでなく実験的に実現の可能性を有する価値の高いものであることを示している。