

氏名 高 田 彰 二

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大乙第5号

学位授与の日付 平成 6 年 3 月 3 0 日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 題 目 Quantum Dynamics of Chemical Reactions :
Atom-Diatom Reactive Scattering and
Multidimensional Tunneling

論文審査委員 主 査 教 授 小 杉 信 博
教 授 中 村 宏 樹
助教授 鈴 木 俊 法
助教授 大 峯 巖
助教授 滝 川 昇（東北大学）

論文内容の要旨

本論文は、化学反応動力学において量子効果が果たす役割について研究したもので、二部からなる。

第1部は「原子・2原子系の反応性散乱」について述べた。三次元の厳密な量子散乱計算 ($J=0$) によって、(1) 反応A $\text{Cl} + \text{XH} \rightarrow \text{ClX} + \text{H}$ ($\text{X}=\text{D}, \text{H}$) の同位体置換効果、(2) 反応Aおよび反応B $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ においてポテンシャル曲面が反応に及ぼす影響、(3) 反応A、Bにおける遠心力ポテンシャル一定近似の有効性について研究した。

計算方法は標準的なものを使った。すなわち、超球座標系 (ρ, θ, ϕ) を使い、 ρ をいろいろな値に固定し、その各々に対して θ, ϕ の二次元固有値問題を離散変数

(DVR) 法で解いた。次に得られた断熱関数を基底にして一次元の多準位散乱問題をR行列伝搬法で解き、S行列を計算した。

反応Bの研究ではポテンシャル曲面のトポグラフィーの差が動力学に及ぼす影響を、LEPS 関数に補正項を加えた Varandas のポテンシャル曲面を使って調べてみた。この関数は精度の良い LSTH の簡単でよい解析表現として考えられていたが、両者の反応確率には 40% もの大きな差が見つかり、ポテンシャル曲面は広い範囲にわたって正確である必要があることがわかった。これは、反応が遷移状態 (非線形) 以外の曲がった構造からも相当量起こることと、入射時に反応域外で振動の非弾性遷移が起こりそれが引き続く反応に影響を与えることによるものである。次に遠心力ポテンシャル一定近似を用いて $J=0$ の結果から近似的に全反応断面積と熱反応速度定数を計算し、Zhang と Miller による厳密解と比較した結果、この近似が低～中エネルギー領域では非常によい近似であることがわかった。

反応Aで $\text{Cl} + \text{H}_2$ 、 $\text{Cl} + \text{HD}$ 、 $\text{Cl} + \text{DH}$ の場合の反応断面積を比較し $\text{Cl} + \text{H}_2$ 反応は他より低エネルギーで起こり始めることがわかった。これは H_2 の零点振動エネルギーが HD より大きく、有効活性化障壁が小さくなるからである。また、 $\text{Cl} + \text{HD}$ と $\text{Cl} + \text{DH}$ の差はもっと微妙であることがわかった。これは古典的しきい値以下ではトンネル効果が顕著な前者が起こりやすいのに対して、高エネルギーでは遷移状態付近の状態密度の高い後者が有利になることと、初期回転励起の効果があるからである。また、古典軌道計算の誤差は低～中エネルギーで特徴的なものであり、しきい値以下では断面積がゼロになってしまうし、しきい値の少し上でも終状態の振動が量子化されていないために反応が起こりやすくなることがわかった。

第2部は「多次元トンネリング」について述べた。一次元と多次元のトンネリングの本質的な差は何か、トンネル経路はどのように定義できるか、経路の太さはどうかなどの問題に関連して、(1) 多次元トンネリングの WKB 理論を新たに定式化し、(2) トンネリングの多次元性についての物理的描像を明らかにし、(3) 振動モード励起がトンネリングに及ぼす影響について議論した。

本論文で定式化した多次元トンネリング理論はトンネリングの既存理論を包含したものになっていることを場合分けにより整理して示した。古典的許容域では Maslov の半古典的固有関数を作り、トンネル域に接続した。トンネル域では作用関数が複素数とな

るC領域と純虚数となるI領域に分かれ、両者におけるトンネリングは質的に異なっている。I領域では上下逆さまにしたポテンシャル上の古典軌道（インスタントン経路）をトンネル経路として定義でき、これを純粋トンネリングと名付けた。C領域ではこのような経路は存在せず、Huygens的に波動伝搬を行なう必要があり、トンネルは一般に広がって起きる。二次元で考えると一方向では古典的運動をしており、他方向ではトンネルしている状態になる。これを混合トンネリングと名付けた。C領域における混合トンネリングの存在が多次元と一次元のトンネリングの最も明確な質的差であり、トンネルへの主要な寄与がほとんどC領域を通らないときに限り従来理論に帰着することを示した。

次に振動励起がトンネリングに及ぼす影響を調べるために、トロポロン電子励起状態でのプロトントンネリングを取り上げた。実験的には振動モード励起でトンネリングを促進するモード、抑制するモード、影響を与えないモードのいずれの場合も見つかっている。これは本質的にトンネリングの多次元性が原因していると考えられるので、本理論で解析を試みた。数種類の二次元のモデルポテンシャル曲面を用いた計算結果から、純粋トンネリングが支配的である場合には振動励起は必ずトンネリングを促進すること、混合トンネリングが支配的な場合にはポテンシャルの対称性によって結果が異なることがわかった。また、squeezed型ポテンシャル曲面では振動励起はトンネリングを抑制するが、逆の極限では断熱近似が破綻して複雑な結果を与えることもわかった。

論文の審査結果の要旨

化学反応動力学の分野では、最近の方法論の開発やコンピュータの処理能力向上により、量子動力学を厳密に扱う試みが増えてきている。厳密な量子動力学計算を行ない実験と詳細に比較することにより、トンネル効果、共鳴現象、干渉効果など、量子効果が重要な寄与をしている現象を深く理解することができ、また、それまで用いられてきた種々の近似の妥当性や適用限界を確かめ、より適用範囲が広く精度の高い近似法を開発することもできる。本論文は以上のような観点から行なった優れた研究成果について記述したものである。

論文の内容は大きく二つに分けることができる。前半では、原子と2原子分子の化学反応の反応断面積や反応速度定数を三次元の厳密な量子散乱理論に基づいて計算し、重水素+水素分子の系ではポテンシャルエネルギー曲面のわずかな違いで大きく反応確率が変わるのに対して、塩素+水素分子の系ではあまりポテンシャル形状に影響されないという興味深い結果を得、その理由についても詳しく考察している。前者の系では遠心力ポテンシャル一定近似 (CCPA) に基づき、 $J=0$ の結果から全反応断面積などを計算し、低～中エネルギー領域での有効性を示している。また、後者の系では水素分子の同位体による反応断面積の差について、零点振動エネルギー、トンネル効果、分子回転の観点から考察し、さらに、古典軌道計算の限界についても議論している。

後半では、一次元モデルでは現象をよく説明できないことが知られているプロトントンネリングを扱うために、多次元トンネリングのWKB理論を新たに定式化し、トンネリングの次元性とそれぞれの経路の特性を詳細に議論している。これはこれまで特別な場合に提案されているいくつかの理論を包含する優れた理論になっている。さらに、2次元ポテンシャル曲面の形状をタイプ分けしてそれぞれについて2次元トンネリングの特徴を調べ、トロポロン分子の最低一重項励起状態で見つかっている振動励起準位に依存したトンネリング速度の促進、抑制の現象を定性的に説明しており、ここで提案した理論の有用性を示している。

以上のように高田氏は化学反応動力学の基礎的な領域で独創的かつ高水準の非常に優れた研究成果を挙げていると高く評価した。