

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 水野雄太

本博士論文は、化学動力学現象を理論的に理解することを主題として、特に、非断熱化学動力学に着目し、理論的考察を与えている。物理化学の基礎理論的な枠組みは Born-Oppenheimer 近似によることが多いが、光化学反応など多くの化学反応で破綻することが知られている。また、高強度レーザー場によって分子のポテンシャルエネルギー面を大きく変動させて分子のダイナミクスを制御する場合も同様であり、非断熱化学動力学はこのような Born-Oppenheimer 近似の破綻する化学現象の理解を目指している。

化学反応系では、一般に核の波動関数は断熱ポテンシャル面の間を遷移する非断熱遷移がたびたび起こる。この遷移によって、核波束は異なる断熱ポテンシャル面に分裂する。さらに分岐は繰り返され、その後、合流・融合を繰り返す。その様子を波束のダイナミクスとして捉えることは原理的に可能としても、現象の理解は依然として困難であることが多い。

そこで、本論文では、その非断熱化学動力学の構造をダイアグラムとして表現することにより直感的理解を助け、同時に解析的な理論と組み合わせ、論理的理解を進めるための方法論の構築を目指した。さらに、構築した理論を实在分子モデルに適用し、複雑な非断熱化学動力学現象の解析を実践した。

本論文は五章から構成される。第一章では非断熱化学動力学の背景や関連する先行研究についてまとめられ、本論文の目的を明確にしている。第二章では、非断熱化学動力学に関する量子論に基づく理論が解説され、後に解析する LiF 分子の光解離反応に関する核波束動力学の計算が示されている。

第三章では、動力学構造の可視化に関する具体的な方法論が展開されている。まず状態空間構造を反応のイベントに着目して有向グラフに表現し、イベント間の遷移時間などの定量的な性質は Herman-Kluk 理論と Landau-Zener 理論を用いた半古典論により定式化する。得られたグラフから時間発展構造を表すモデルとして転送方程式を導出し、時間的に粗視化された速度方程式を導く手順が説明される。

第四章では、この方法論を LiF 分子の光解離反応に適用し解析を行っている。その系の状態空間構造がレーザー強度や振動数の変化にどのように影響されるかが、抽出される有向グラフ表現により可視化される様子が具体的に示されている。また、そこから得られる時間発展構造に Pascal の三角形構造がグラフ構造として現れることがわかり、この構造の結果として解離速度過程が通常期待される指数緩和ではなく、べき的な挙動を示すことが見出された。さらに誘導輻射スペクトログラムという分光手法を理論的に提案し、時間発展構造の情報がこのスペクトログラムに反映されることを数値計算で示し、実験的立証可能性を考察した。最後の五章に本論文のまとめと、今後の課題と展望が議論されている。

なお、本論文の四章の一部が学術雑誌として掲載されており、三章と四章の研究成果は現在投稿準備中である。いずれも論文提出者が主体となり行われた研究であると判断される。

以上のように、本論文は複雑な非断熱化学動力学をグラフ表現を介して表現する方法は極めて独創性が高く、理論的なアプローチとしてその意義が認められる。したがって、本論

文は博士(学術)の学位を授与するにふさわしい内容であると審査委員会は全員一致で判定した。