

氏名	たしろもとみち 田代基慶
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2438号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
学位論文題目	Quantum Dynamics Study on Dissociative Recombination of H_3^+ (H_3^+ 解離性再結合に関する量子動力学的研究)

論文調査委員 (主査) 助教授 犬塚修一郎 教授 川合光 教授 加藤重樹

論文内容の要旨

星間雲内部の大多数の分子はイオン-中性分子反応の連鎖によって生成される。この一連の反応は分子イオン H_3^+ と他の中性分子・原子との反応によって開始するため、 H_3^+ は長年重要な分子として認識されてきた。星間雲内での H_3^+ の存在量を定める主要な反応の一つは H_3^+ と電子の解離性再結合反応であるが、実験で得られる反応速度定数のばらつきが大きく依然として問題になっている。一方理論的取り扱い是不十分な近似を含んだものに留まっており、反応機構に関する理解は進んでいない。近年星間雲内部の H_3^+ が観測可能になったことで反応過程の理解及び信頼できる反応速度定数が求められている。

H_3^+ イオンのポテンシャル面と H_3 分子の解離状態ポテンシャル面は交差点を持たない。このため H_3^+ 解離性再結合反応は indirect process を通じて進行する。すなわち、まず自由電子が主量子数 $n=6-7$ の H_3 Rydberg 状態へ遷移することで反応が始まる。次に振動励起した Rydberg 状態間の振電遷移が起こり、最後に各 Rydberg 状態の前期解離によって全反応過程が完結する。申請者は H_3^+ 解離性再結合反応において主要な役割を果たす H_3 Rydberg 状態間の振電遷移及び前期解離に着目した。振電遷移は Born-Oppenheimer 近似の破れを伴うため、分子振動と電子運動を同時に取り扱える有効 Hamiltonian を開発し非断熱遷移過程及び前期解離の機構を調べた。

まず申請者は H_3 $2sA_1'$ 状態の前期解離過程を調べた。初めに電子状態計算を行い、 $2s$ 状態と解離的な基底状態間の非断熱結合行列要素を様々な核の配置について求めた。また同様の計算により $2s$ 状態のポテンシャルエネルギー面を得た。エネルギー面及び非断熱結合要素の解析により、 $2s$ 状態と解離状態の間には avoided crossing が存在し、非断熱結合要素の値が平衡よりも収縮した核配置で大きくなることが分かる。以上で求めた非断熱結合要素、ポテンシャル面をもとに、 $2s$ 電子状態における各振動状態の前期解離率を Fermi の golden rule に基づき求めた。振動基底状態に関しては実験値が存在し、申請者が得た値は良い一致を示した。また前期解離率が振動エネルギーとともに増大する傾向を持つことも明らかになった。前期解離率は平均値を中心とした大きな分散を持っており、反応の非統計性を示している。以上に加え、平均エネルギー間隔及び平均解離率に基づき resonance の性質に関する議論も行った。その結果少数の低エネルギー状態を除けば大部分の振動状態は overlapping resonance と見なせることが明らかになった。

次に申請者は主量子数 n が 2 以上の Rydberg 状態の非断熱遷移過程を調べた。 $2s$ 状態は他の Rydberg 状態に比べエネルギーが解離状態に近接している。そのために前期解離率も他の Rydberg 状態に比べ非常に大きい。したがって $n \geq 3$ Rydberg 状態の前期解離は $2s$ 状態を経由すると考えられる。この間接的な前期解離の描像に基づき解離過程を調べた。 H_3^+ イオンの 2 つの電子は強く核と結合しているため、 H_3 分子を H_3^+ イオン核と Rydberg 電子の複合系とみなすことが可能である。そこで H_3 分子の運動を H_3^+ イオンの振動と Rydberg 電子の運動の組み合わせで表すことにし、対応する有効ハミルトニアンを構築した。Rydberg 電子の運動を記述する有効ポテンシャルには H_3^+ イオン核のクーロンポテンシャル及び電子交換の効果を取り込んでいる。クーロンポテンシャルに関しては H_3^+ $1a_1'$ 軌道を占める 2 つの電子の遮蔽効

果を考慮した。また電子交換の効果としては、自由電子ガス近似に基づいた局所交換ポテンシャルを使用した。なお、この一電子有効ポテンシャルで得られる H_3 Rydberg 状態のエネルギーは *ab initio* 電子状態計算の結果と良く一致している。以上で得られる一電子 Hamiltonian と H_3^+ ポテンシャル面上での核の運動を記述する Hamiltonian, 解離の効果を表す複素ポテンシャルを組み合わせて有効 Hamiltonian が得られる。なお、この有効 Hamiltonian は H_3 Rydberg 状態の振電遷移及び前期解離を記述している。申請者は得られた有効 Hamiltonian の複素固有値・固有ベクトルの解析を行い、振動励起した Rydberg 状態の寿命・エネルギーを求めた。寿命の分布は振動状態、電子状態によって傾向が異なる。大きく振動励起した状態の場合は電子状態によらず速い解離速度が見られた。振動の少ない場合、p 及び s 状態の寿命は比較的短い、d 及び f 状態に関しては遅い解離が一般的である。また主量子数に関しては $n=3$ 程度の小さい値であっても、比較的遅く解離する場合がある。一方で $n=7$ であっても速く解離する状態が見られた。これら変則的な解離速度分布は実験値の傾向と同じであり、2s 状態を介した $n \geq 3$ Rydberg 状態の前期解離機構が有効に働くことを示している。さらに詳細な前期解離過程の理解を得るため、申請者は波束計算を行った。この結果、 $\Delta v=1$ の遷移が最も効率的であり、さらに npE' 電子状態が大きな役割を果たすことが分かった。この結果は解離が特定の状態を経由して進むことを示している。したがって状態間の energy matching が効率的な前期解離に必須であることが明らかになった。これまでの H_3^+ 解離性再結合反応の理論的取り扱いでは Rydberg 状態間の遷移は十分速いと仮定され、電子付着過程が律速と考えられて来た。しかし今回の結果は Rydberg 状態の寿命が 1-100ps と様々な値を持ち得ることを示し、これまでの仮定が不十分である可能性を示唆している。また分子回転によるエネルギー構造の変化により解離速度が速くなる可能性を指摘し、実験値の不定性を議論した。

論文審査の結果の要旨

申請者は分子イオン H_3^+ の電子との解離性再結合反応過程の解明に取り組んだ。この分子イオンは、銀河内の (H_2 分子が主体の) 比較的高密度の星間ガス雲 (分子雲) における化学反応において、CO 等の天文観測的に重要で且つ、ガスの冷却剤としても重要な分子の生成機構の主要な経路に関与しており、非常に重要な分子である。また、宇宙における有機物生成機構を理解する上でも、重要な分子である。申請論文にて指摘してあるように、このように重要な分子の解離反応速度定数の測定結果に不定性があるのが、星間化学にとって大きな問題である。また、星間空間での極限的な環境を実験室で実現することは難しいため、この解離反応率を理論的に正確に求めておくことが重要であるが、理論的な反応機構の理解は進んでいない。本申請論文は、この目的のため、第一原理に基づく量子力学的計算を行い、分子イオン H_3^+ の前期解離反応率の計算を遂行し、解離性再結合反応のメカニズムを明らかにした。

H_3^+ イオンのポテンシャル面と H_3 分子の解離状態ポテンシャル面は交差点を持たない。このため H_3^+ 解離性再結合反応は indirect process を通じて進行する。申請者は H_3^+ 解離性再結合反応において主要な役割を果たす H_3 Rydberg 状態間の振電遷移及び前期解離に着目し、分子振動と電子運動を同時に取り扱える有効 Hamiltonian を開発して非断熱遷移過程及び前期解離の機構を調べた。

まず申請者は H_3 2sA' 状態の前期解離過程を調べた。初めに電子状態計算を行い 2s 状態と解離的な基底状態間の非断熱結合行列要素、及び 2s 状態のポテンシャルエネルギー面を得た。この情報をもとに 2s 電子状態における各振動状態の前期解離率を Fermi の golden rule に基づき求めた。申請者が得た値は振動基底状態に対し実験値と良い一致を示している。また前期解離率が振動エネルギーとともに増大する傾向を持つことも明らかになった。前期解離率は平均値を中心とした大きな分散を持っており、反応の非統計性を示している。

次に申請者は主量子数 n が 2 以上の Rydberg 状態の非断熱遷移過程に取り組んだ。まず H_3 分子の運動を H_3^+ イオンの振動と Rydberg 電子の運動の組み合わせで表すことにし、対応する有効ハミルトニアンを構築した。この有効ハミルトニアンは核の振動ハミルトニアン、Rydberg 電子の運動を記述する一電子ハミルトニアン、さらに解離の効果を記述する複素ポテンシャルを含んでいる。申請者は有効 Hamiltonian の解析を行い、振動励起した Rydberg 状態の寿命・エネルギーを求めた。寿命の分布は振動状態、電子状態によって傾向が異なる。大きく振動励起した状態の場合は電子状態によらず速い解離速度が見られた。振動の少ない場合、p 及び s 状態の寿命は比較的短い、d 及び f 状態に関しては遅い解離が一般的である。また主量子数に関しては $n=3$ 程度の小さい値であっても比較的遅く解離する場合がある。一方で $n=7$ であっ

でも速く解離する状態が見られた。これら変則的な解離速度分布は実験値の傾向と同じであり、 $2s$ 状態を介した $n \geq 3$ Rydberg 状態の前期解離機構が有効に働くことを示している。さらに申請者は波束計算を行い、解離が特定の状態を經由して進むことを確認した。以上の解析から状態間の energy matching が効率的な前期解離に必須であることが分かる。この結果は H_3^+ 解離性再結合の反応機構に対し、状態間の energy matching という今まで考慮されていなかった視点をもたらす。

申請者はこのように H_3^+ の解離性再結合反応という具体的な問題を取り上げ、第一原理からの量子力学計算を実行することにより、 H_3^+ の解離反応の重要な知見を得ている。今回用いた手法は、申請者が取り上げた化学反応系だけでなく、幅広い問題に適用することが可能である。今後、現象の理論的な理解に基づいて、必要であれば種々の適切な近似計算手法を開発するなどして、星間化学反応の理論を構築する上での重要な寄与を与えるであろう。

以上、本申請論文は、 H_3^+ 解離性再結合反応過程を初めて量子力学的に計算して、関与している物理過程を明らかにし、実験値と比較することで、今後の更なる化学反応のダイナミクス理論の構築を行う上での重要な寄与を行ったものとして博士（理学）の学位論文として充分価値のあるものと認められる。

なお、論文内容と、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。