

氏 名	重 定 南 奈 子 しげ さだ な な こ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 246 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	Kinetic Theory of Diffusion Controlled Reaction (拡散律速反応の運動論)
論文調査委員	(主 査) 教授 寺本 英 教授 山本常信 教授 山口昌哉 教授 大西俊一

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中における反応過程を反応速度論的立場から見たとき、たとえば、反応速度定数と、反応粒子の運動ならびに有効反応距離との関係を明らかにすることは重要な課題である。しかし、多粒子系として反応過程を考えると、それら粒子間の時間的空間的相関を考慮して解析することは、数学的にも非常に困難な問題であって、まだほとんど手がつけられていない現状にある。

主論文は、この問題の解明を目的としたものである。取り扱う対象は、溶液中の2分子反応 $A+B \rightarrow C$ で、逆反応が無視できる場合である。AおよびB分子は、それぞれ溶媒中で拡散運動をしていて、AB分子が相互にある距離にきたときに与えられた確率で反応を起すとして、各分子の濃度の時間的変化を解析する理論を提示している。方法としては、著者らが参考論文で展開している化学反応系に対する確率過程論の一般的な法式にしたがって、その一般論で基本的な役割をしている survival probability を、この2分子反応に対して具体的に求めている。まず、吸収の形であらわされる分子間相互作用の項をもった多次元拡散方程式を、一様分布の初期条件のもとで解く。この多体問題の取り扱いとしては、Kahn-Uhlenbeckのクラスター展開と二体衝突展開の方法を併用して、この解を濃度展開の形で計算し、濃度について4次の項まで厳密な結果を得ることに成功している。

以上の方法によって求められた survival probability は、0次近似が一番単純な質量作用の法則をあたえ、1次近似がすでに Montroll によって求められている1体近似の補正項に相当している。この論文においてはじめて求められた高次の項すなわち濃度について3次および4次の項は3体および4体の相関に基づく項であり、この高次の補正項が、とくに生体高分子などの巨大分子の反応過程の解析においては重要な役割をなす可能性があることを指摘している。

ここで得られている結果は、将来生体系の反応機構を反応速度論的立場から探究していく場合に重要な足がかりになるものと思われる。

参考論文は、すべて確率過程論の立場からの化学反応過程の研究に関するものであり、主論文の前駆を

なす一般的方式化，さらに一般論の，鎖状高分子の相関のある側鎖の反応過程に対する応用に関するものなどである。

論文審査の結果の要旨

溶液中の2分子反応過程を運動論的立場から解析し，多体系としての分子相互の反応過程における時間空間的相関を考慮した反応速度定数の計算は，その重要性はしばしば指摘されてきたが，数学的取り扱いの困難さもあって，今まで未解決のまま残されていた問題である。

申請者は，反応分子の溶液中での拡散運動を記述するため，2分子反応の相互作用をもった多次元拡散方程式の解を，初期一様分布を仮定して，濃度展開の形式で，濃度について4次の項まで正確な解を得ることに成功した。とくに反応系の場合には多体問題として，粒子数の変化があるため，相互作用の性質が普通の凝縮系の場合とは異っており，その取り扱いに特別な考慮が必要になる。申請者は，上記の多次元拡散方程式に対して，クラスター展開と2体衝突展開をうまく併用することによって，反応系の確率過程論の基礎的な確率である *survival probability* を濃度展開の形で求めることに成功した。

得られた最終的結果は，その0次近似が量も単純な質量作用の法則を与え，1次近似が1体近似で Montroll が求めた補正項に相当している。この主論文ではじめて得られた高次の項，すなわち濃度について3次および4次の項は，それぞれ3体および4体の相関にもとづく項である。この高次の補正項は，とくに生体高分子など巨大分子の反応過程においては重要な寄与をなす可能性があることを指摘している。

反応系における質量作用の法則からのずれ，とくに多体系としての相関による効果を，具体的な形ではじめて明らかにした研究であり，将来生体系の反応機構を反応速度論的立場から探究していく場合の重要な足がかりになるものとして高く評価することができる。

参考論文は，いずれも主論文の前駆的な研究としての反応系の確率過程の一般論，ならびにそれを鎖状分子の側鎖間の反応に応用したものである。主論文，参考論文を通じて，申請者がこの比較的新しい研究分野において，豊富な知識と優れた研究能力をもっていることが認められる。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。