

氏 名	立 花 明 知
	たち はな あき とも
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 602 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 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	工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical Studies on the Dynamical Processes in Atomic and Molecular Systems and Chemical Reactions (原子分子系及び化学反応における動的過程の理論的研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 福 井 謙 一	教 授 米 沢 貞 次 郎	教 授 多 羅 間 公 雄
--------	----------------------	---------------	---------------

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、原子、分子、およびそのあつまりよりなる系の動的過程を理論的に研究した結果をまとめたもので、3部よりなる。

第1部は、原子分子系の動的過程を理論的にとりあつかったもので、5章よりなる。

第1章は、原子および分子の共鳴状態を、複素エネルギー固有値をもつ準安定状態として記述したもので、従来の各種の理論的方法とそれら相互の関係および最近の進歩を明らかにし、共鳴状態の複素固有値をもつ統一的なシュレーディンガー方程式を与えるとともに、また、“空軌道”の性格を共鳴状態と関連させて論じている。

第2章では、共鳴状態を崩壊する束縛状態として論じ、配位空間の分割や射影演算子の使用の必要のない一般理論を提出している。さらに、複素固有値問題に関連するヘルマン・フェインマン定理の拡張も行っている。

第3章では、引力ポテンシャルに束縛されている電子に一樣な外部静電場を加えるときの電子の動的挙動を、一次元モデルによって論じている。さらに、漸近的に外向波に接続する共鳴状態の複素固有値を摂動論的に求めている。

第4章では、第3章の理論をもとに、水素原子の一樣な外部静電場によるイオン化の過程に対する理論を提出し、イオン化の確率について解析的な表式を導き、従前の理論の不正確な部分を指摘した。

第5章では、複素座標空間における共鳴状態の複素固有値問題を論じ、ハイゼンベルグの運動方程式、ハイパービリアル定理、ヘルマン・フェインマン定理などの量子力学的諸関係式を複素座標空間において定式化し、さらに、ボルン・オッペンハイマー断熱ポテンシャルの複素座標空間におけるあつかいをも論じた。

第2部は、化学反応系の動的諸問題を論じたもので、4章よりなる。

第1章は、極限的反応座標の方法を用い、断熱ポテンシャル面と化学反応の径路の幾何学的性質を微分

幾何学的に論じたもので、とくに断熱ポテンシャル面上の任意の非平衡点を始点とする反応座標や、化学反応系の基準振動を、座標変換に不変な形で求める理論を提出した。

第2章では、化学反応速度の定式化にあたり、化学反応系の配位空間にセル構造の概念を導入し、セル間境界面を通過する波束の流れを勘定して反応速度を求めるという絶対速度論的描像を提唱している。さらに反応座標が平衡点のいかなる基準振動に結ばれるかを考察した。

第3章では、反応径路の変分原理を確立した。さらに反応系に対し、それを囲む外系の運動エネルギーによる動的な相互作用の模様を摂動論的に解析し、反応系の構造安定性の観点からこれを論じている。

第4章では、従来その解析的微分法の導出がきわめて困難とされ、ためにこれを数値微分にのみ頼っていた、配置間相互作用法にもとづく断熱ポテンシャル面上の勾配力場の計算を、解析的に行う方法を提出した。この方法は、配置間相互作用行列演算子にヘルマン・フェインマン定理を適用したものである。

第3部は、アモルファス物質の電子的過程における局所的構造モデルについて論じたもので、2章よりなる。

第1章では、 As_2S_3 カルコゲナイドガラスにおける分子類似の局所的構造モデルとして、 As_4S_6 および As_4S_4 を考え、その電子捕獲に伴う構造安定性を、モデルの骨格の変形に伴う最低空軌道の軌道相の変化の解析から予測し、実験値と計算値を較べることによってこれを確かめている。

第2章では、 S_4N_4 、 As_4S_4 、 As_4Se_4 の電子構造と垂直電子親和力に関する考察を加えている。とくに、 S_4N_4 の垂直電子親和力がきわめて大きいことを示すとともに、各分子の最低空軌道の軌道相を解析することにより、 S_4N_4^- は As_4S_4^- や As_4Se_4^- に比して、より不安定であることなどについて論じた。

論文審査の結果の要旨

原子分子の系が外因によって変化する過程を理論的に研究することは、化学反応を含む物質系の動的な諸問題の解明の基礎を与えるものとして重要である。著者は、そのうちでも新しい三つの問題を取りあげて研究の対象とした。

まず、第一には、原子分子系の共鳴状態を複素固有値問題の観点から体系づけてきわめて一般的な共鳴状態の理論を提出した。とくに外部電界下の電子的過程に特徴的な共鳴状態の問題に対しそれを適用して有用性を確かめた。この理論は、フェッシュバハが射影演算子法を用いて1962年に定式化し従前もっとも一般的とされていた共鳴状態の理論をその特別な場合として含むものである。さらに、複素固有値問題そのものを複素座標空間において論じ、ハイゼンベルグの運動方程式をはじめとする、共鳴状態の満たすべき量子力学的諸関係式を定式化している。

著者はこれら理論の展開にあたって、一般の原子分子系の動的変化において見出される共鳴状態が、化学反応においても重要な役割を果していることを指摘した。その理論は、しばしば論議の対象となる活性錯合体の概念や、準安定な電子的過程における“空軌道”の果す役割、さらには溶媒和電子の前駆体としての“乾いた”電子の反応性などの問題をも、一般に共鳴状態の観点から統一的に理解する道を拓いたといえる。

第二には、化学反応の絶対速度の定式化の新しい一つの方向として、極限的反應座標を用いる方法を提

出した。これは、化学反応の断熱ポテンシャル面の配位リーマン空間の微分幾何学的研究に基礎を置くものである。著者は、この空間において明確に定義されるセル構造の概念を導入し、反応の速さをセル境界面を通る波束の流れとして求める方法を提唱した。さらに反応系の平衡点における基準振動のモードと反応の進行方向との関係を明らかにし、また、化学反応の経路が測地法則や最小作用の原理にその基礎を置くものであることを証明するなど、化学反応の経路について従前知られていなかった性格を指摘した。

このような速度論の展開にあたって、著者は、その摂動論的とりあつかいについても研究し、外界との動的相互作用の態様を動的ポテンシャルという新しい概念を用いて解析しうる可能性を示し、反応系の安定性の問題を論じた。

なお、著者の理論では、断熱ポテンシャル面上の勾配力場を求める必要があるが、従前その解析的微分方法がきわめて困難とされ数値微分にのみ頼っていた配置間相互作用法を適用した場合の勾配を解析的に求める方法を確立している。

第三には、いわゆるアモルファス半導体の電子的過程において重要な役割を果たすと考えられる局所的構造単位のモデルを新しく提出した。このモデルは、従前のモデルではうまく説明できなかった As_2S_3 カルコゲナイドガラスに見られる光照射に伴う常磁性中心の構造安定性を定量的に再現し、それによって構成原子の局所的な配列がアモルファス態固有の物性にいかに関連するかをしらべるうえで有用なモデルであることを示した。このモデルは、今後、アモルファス物質の輸送現象および光物性の解釈に応用されるものと考えられる。

これを要するにこの論文は、原子分子の共鳴状態、化学反応系、およびアモルファス物質の電子的過程を理論的に研究して新しい重要な知見を得、速度過程論および分子物性学の発展に寄与したもので、学術上実際上貢献するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。