

氏 名	山 本 武 志
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2205 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 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 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical study on the mode-specific unimolecular dissociation reaction HFCO→HF+CO by quantum dynamics calculations (モード特性を持つ単分子解離反応 HFCO→HF+CO の量子ダイナミクス計算 による理論的研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 加 藤 重 樹	教 授 梶 本 興 亜	助教授 木 寺 詔 紀
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

近年の計算方法の進歩と計算機能力の飛躍的向上に伴って、3-4 原子を含む反応素過程を核の運動も含めて完全に量子力学的に取り扱うことが可能になりつつある。このような量子ダイナミクス計算の大きな特徴の一つは、実験では様々な制約のため測定することが困難な反応分子の全ての固有状態や共鳴状態についての情報を得ることができる点にある。当然、これらの計算にも大きな問題点がある。その一つは得られた結果が使用したポテンシャル関数の精度に大きく依存する点であり、もう一つは必要な計算量が高々 4 原子系でも膨大なものになってしまう。従って、これらの問題を解決するために様々な新しい計算方法が開発されて来ている。

本申請論文では、このような第一原理的な量子ダイナミクス計算を用いて単分子解離反応 $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$ の反応機構についての理論的研究が行われている。この反応では、高分解能 SEP スペクトルの測定結果から面外変角に関して強いモード特性、すなわち振動エネルギーが面外振動モードに集中しているような極限振動状態は面内振動状態とほとんど結合せず、同様のエネルギーを持つ他の高振動励起状態に比べて解離の寿命がずっと長いということが知られている。従って、この反応の機構を明らかにすることは、RRKM 理論などの統計理論の成立条件を知る上で重要である。

先ず、対象とする反応を記述するグローバルなポテンシャル関数を作成するため、「領域判定関数を用いてローカルなポテンシャル関数を滑らかに接続しグローバルな関数を構築する」という新しいポテンシャル構築法を考案し適用した。用いた ab initio エネルギー点の数は約 3200 点であり、解離のしきいエネルギーより 20 kcal/mol 上までを約 1.5 kcal/mol の精度で表現することが出来ている。

次に、面外振動モードを固定し、反応を平面内に制限した場合のダイナミクスが調べられている。振動のキャラクターと全エネルギーが同時に指定された初期状態を生成するために、bond 座標とスペクトルフィルター演算子を組み合わせて用いる方法を考案し適用している。CH 伸縮 / 変角、CF 伸縮 / 変角がそれぞれ励起したような初期状態を 4 つ作成し、その時間発展から時間依存型の速度係数 $k(t)$ が計算されている。その結果、CF 伸縮励起以外の 3 つの初期状態に対応する $k(t)$ はすべて 0.5 ps 以内に急激に増加し、以後は漸近値のまわりを小さく揺らぐ事が示されている。また、ローカルモードエネルギーの時間変化からは、分子内振動緩和 (IVR) が 3 ps 以内にはほぼ完了する事が分かった。 $k(t)$ が一定値の周りを揺らぐのは波動関数がそれだけ乱雑な状態になっている、つまり IVR が進んでいる事に対応している。3 ps では 4 つの状態のどれも 20-30% 程度しか解離していないので、この平面内モデルでは IVR は解離よりかなり速いことがわかる。更に、 $v=5, 6, 7$, および 8 に対応する CH 伸縮倍音励起状態のダイナミクスを調べたが、解離しきい値に近い全エネルギーを持つ $v=6$ 倍音状態の速度係数 $k(t)$ は他に比べて非常に大きい揺らぎを見せた。これは、与えられた振動エネルギーがフェルミ共鳴を通じて CH 伸縮 / 変角の間で擬周期的に交換されることから生じていることに起因することが明らかになった。

最後に、面外変角座標を含む6自由度の量子ダイナミクス計算を行っている。ここでは初期状態として面外変角とCH伸縮の高振動励起状態のみを考え、解離速度の比較が行われている。上で用いた計算法では、必要な計算量が調べたいエネルギー領域の数に比例して増加したため、解離速度の全エネルギー依存性を調べる事は困難である。そこで、フィルター演算子を時間発展演算子の半フーリエ変換の形に再定義し、一つの波束の時間発展から全エネルギー領域における解離速度の情報が得られるように方法を改良した。平均の速度係数 k をエネルギーに対してプロットすると、面外振動の高励起状態に対する k はCH伸縮のそれに比べて約1桁小さい事が分かった。一方後者の k はRRKM解離速度にはほぼ一致していた。またローカルモードエネルギーの時間変化から、面外振動の高励起状態においては、面外振動エネルギーは3 psで少ししか緩和しない事が明らかとなった。これらの結果は面外変角の極限振動状態と平面内振動状態のカップリングが弱いことを示しており、実験結果と一致している。

論文審査の結果の要旨

近年、化学反応のダイナミクスを量子力学の第一原理から取り扱おうとする試みがなされるようになった。これは化学反応に関する理論化学研究の究極の目標の一つであり、反応のダイナミクスを本質的な意味で理解し、実験により観測される反応分子のスペクトルの形状や速度定数を決めている機構を調べる上で極めて重要な情報を与える。

申請者は、典型的な単分子解離反応の一つである $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$ を取り上げ、stimulated emission pumping法による実験研究で観測されている反応のモード特異性の機構を明らかにする事を試みている。申請者は、先ず、*ab initio*分子軌道法を用いてHFCO分子のポテンシャルエネルギー面の理論計算を行い、それらを解析関数で表現した。具体的には、配置空間を内部領域、遷移状態領域、解離領域の3領域に分け、前の2領域をボンド座標についての多項式で表すと共に、解離領域をHFとCOの分子間相互作用ポテンシャルで表現し、これら3個の関数をswitching関数を用いて連結する方法を採用した。これは化学反応の複雑なポテンシャル面を表現する新しい方法を提案し、多原子分子の反応のポテンシャル面に適用したものとして評価することができる。実際、約3000点の*ab initio*エネルギーを誤差1.5 kcal/molの精度で表現できることを示している。

申請者は、次にHFCO分子を平面に固定した4及び5次元の反応モデルについて分子内エネルギー移動と解離反応の量子ダイナミクスについて検討を行っている。方法としては、ボンド座標に基づいた初期状態波束に対してエネルギーフィルター関数を用いて、狭いエネルギー分布を持つ初期状態を生成し、波束の時間発展を調べている。結果は、面内の自由度間ではエネルギーの乱雑化は反応に要する時間よりも短い時間内で完了することを見いだしている。また、CH伸縮振動の倍音状態を初期状態とする解離反応速度を調べ、反応の遷移状態より高いエネルギーでは統計的仮定がよく成り立つことを見いだすと共に、遷移状態より少し低いエネルギーを持つ $v=6$ の状態では反応速度定数が大きく揺らぐことを見つけている。これは、分子内エネルギー移動機構の解析によりCH伸縮振動と変角振動の共鳴的なエネルギー移動に起因するとの結論を得ている。

申請者は、最後に、6個の全自由度を含めた反応系に対する量子ダイナミクス計算を実行している。6次元の自由度を含めた計算では、波動関数を表す基底関数の数が約150,000,000となり、従来の方法を用いては量子ダイナミクス計算を実行することは不可能である。申請者は、この理論計算を可能とするため、時間発展演算子と可換なエネルギーフィルター関数を導入し、一つの波束の時間発展から全エネルギー領域の解離速度の情報を得る方法を提案した。計算は、CH伸縮振動と面外変角振動の高振動励起状態の反応速度を求め、面外振動に対する反応速度はCH伸縮に対応するものより1桁小さいことを見いだした。また、自由度間のエネルギー移動速度の解析により、面外振動エネルギーは3ピコ秒で少ししか緩和しないことを明らかにしている。これらの理論計算の結果は、実験事実とよく対応している。

以上、本申請論文、化学反応のダイナミクスを第一原理から取り扱うことに挑戦し、幾つかの新しい方法を提案するとともに、反応論を論じる上で重要なHFCOの単分子解離反応に適用した。この研究は、多原子分子の反応ダイナミクスを量子論に基づき取り扱うことが可能であることを示すと共に、量子効果が反応ダイナミクスを議論する上で重要であることを明らかにした点で反応ダイナミクス理論に大きな寄与を行ったものとして博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

なお、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。