

氏 名	よね はら たけ ひろ 米 原 丈 博
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3080 号
学位授与の日付	平 成 18 年 7 月 24 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 multi channel dissociation and isomerization reactions of formaldehyde (ホルムアルデヒドの多経路解離・異性化反応に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 加 藤 重 樹 教 授 谷 村 吉 隆 教 授 寺 嶋 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

化学反応のダイナミックスを量子力学の第一原理から明らかにすることは、理論化学研究の大きな目標の一つである。申請者は、典型的な単分子反応であるホルムアルデヒドの解離反応について、*ab initio* 分子軌道法と量子動力学計算を用いて反応ダイナミックスについての理論的研究を行った。この分子の反応では、主生成物である H_2 と CO に解離する反応経路（分子解離）と共に、 $HCOH$ に異性化する経路や H と HCO に解離する経路（ラジカル解離）が同じようなエネルギー領域で共存することが知られており、その反応ダイナミックスは非常に複雑であると考えられている。

申請者は、まず、ホルムアルデヒドの多チャンネル反応を記述することができる大域的なポテンシャル関数の構築を行った。そのため、*coupled cluster* 法と多配置摂動論を用いて座標空間の広範な領域のエネルギーを求め、空間での局所的領域で決められた関数を内挿する方法を用いてポテンシャル関数を作成した。更に、このポテンシャル関数の精度をテストするため、古典トラジェクトリー法により反応ダイナミックスを取扱い、分子解離反応に対する異性化反応の役割について詳細な解析を行った。

申請者は、次に、反応速度を議論する上での基本的な量である累積反応確率を量子動力学計算により求めた。その為、反応の遷移状態領域を良く記述することができる *Watson Hamiltonian* を使い、取扱が最も困難な振動角運動量項を評価する新しい計算法を考案することにより、ホルムアルデヒドの分子解離と異性化反応の累積反応確率の計算を可能とした。結果は、2つの反応経路の活性障壁の高さが殆ど同じであるにも拘わらず、トンネル効果により分子解離反応の反応確率が異性化反応より大きいことを見いだした。

申請者は、最後に、先に作成したポテンシャル関数を用いて量子動力学法により反応ダイナミックスの全体像を明らかにするため、解離、異性化の全チャンネルを含む理論計算を行った。まず、全ての反応チャンネルを記述することができる座標系として *Radau-Jacobi* 座標系を選び、*Hamiltonian* 行列を表現する基底関数を縮約するため、反応に重要な領域を記述することができる参照ポテンシャルを新たに作成し、実際の理論計算の実行を可能とした。計算の結果、(1) 分子内の局所的領域に局在化した波束は100フェムト秒の時間スケールで分子全体に広がり、エネルギーの乱雑化が起こること、(2) 異性化反応により生成される $HCOH$ 中間体の存在確率が定常になるためには数十ピコ秒かかるのに比べ、分子解離とラジカル解離生成物の比率は約100フェムト秒で一定になるなど新しい知見が得られた。更には、各反応経路を経る反応の速さとエネルギーの関係について詳細な考察を行った。

量子動力学法による反応ダイナミックスの研究は、これまで、一つの反応経路を経るものに限られており、申請者の研究のような他チャンネル反応の取扱は初めての試みである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

化学反応のダイナミックスを量子力学の第一原理から明らかにすることは、理論化学研究の大きな目標の一つである。申

請者は、典型的な単分子反応であるホルムアルデヒドの解離反応について、*ab initio* 分子軌道法と量子力学計算を用いて反応ダイナミクスについての詳細な理論的研究を行っている。

この分子の反応では、主生成物である H_2 と CO に解離する反応経路（分子解離）と共に、 HCOH に異性化する経路や H と HCO に解離する経路（ラジカル解離）が同じようなエネルギー領域で共存することが知られているが、申請者は、ホルムアルデヒドの多チャンネル反応を記述することができる大域的なポテンシャル関数の構築を行っている。そのため、*coupled cluster* 法と多配置摂動論を用いて座標空間の広範な領域のエネルギーを求め、空間での局所的領域で決められた関数を内挿する方法を用いてポテンシャル関数を作成している。この方法によるポテンシャル関数の作成は、これまでチャンネルの数が少ない反応への適用にとどまっていたが、申請者が取り扱った反応のような多数のチャンネルを持つものに対しては初めての試みである。

申請者は、次に、反応速度を議論する上での基本的な量である累積反応確率を量子力学計算により求めている。その為、反応の遷移状態領域を良く記述することができる *Watson Hamiltonian* を用い、取扱が困難な振動角運動量項を評価する新しい計算法を考案し、ホルムアルデヒドの分子解離と異性化反応の累積反応確率の計算を可能としている。計算の結果、2つの反応経路の活性障壁の高さが殆ど同じであるにも拘わらず、トンネル効果により分子解離反応の反応確率が異性化反応より大きいことを見いだしている。

申請者は、最後に、先に作成したポテンシャル関数を用いて量子力学法により反応ダイナミクスの全体像を明らかにするため、解離、異性化の全チャンネルを含む理論計算を行っている。まず、全ての反応チャンネルを記述することができる座標系として *Radau-Jacobi* 座標系を選び、*Hamiltonian* 行列を表現する基底関数を縮約するため、反応に重要な領域を記述することができる参照ポテンシャルを新たに考案し、実際の理論計算の実行を可能としている。理論計算の結果、分子内の局所的領域に局在化した波束は100フェムト秒の時間スケールで分子全体に広がり、エネルギーの乱雑化が起こることや異性化反応により生成される HCOH 中間体の存在確率が定常になるためには数十ピコ秒かかるのに比べ、分子解離とラジカル解離生成物の比率は約100フェムト秒で一定になるなど新しい知見を得ている。更には、各反応経路を経る反応の速さとエネルギーの関係について詳細な考察を行っている。

量子力学法による反応ダイナミクスの研究は、これまで、一つの反応経路を経るものに限られており、申請者の他チャンネル反応の取扱は初めての試みである。よって本論文は、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められた、また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認められた。