

氏 名	やま した たけ ふみ 山 下 雄 史
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2787 号
学位授与の日付	平 成 16 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	Thoretical studies on the quantum dynamics and spectroscopy of NOCl (NOClの量子動力学的および分光学的性質についての理論研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 加 藤 重 樹 教 授 鷲 田 伸 明 教 授 寺 嶋 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

分子と光の相互作用を用いて反応ダイナミックスの詳細を調べたり、反応をコントロールする試みが注目を浴びている。理論的手法を用いてこれらの研究を行うためには、対象となる分子のポテンシャル面と遷移行列要素及びポテンシャル面上での量子力学についての知見が不可欠である。最近、分子の電子状態理論と量子力学理論が計算機の進歩と相まって、急速な発達を見せ、具体的な分子系についての信頼できるポテンシャル面と量子力学を研究することが可能となってきた。本研究では、典型的な非直線3原子分子であり大気化学その他で重要な役割を果たしているNOClを取り上げ、電子基底および励起状態のポテンシャル面を構築し、(1) 基底状態における解離極限までの振動固有状態、(2) 電子吸収スペクトル、(3) ラマンスペクトルについて考察している。このNOCl分子については、古くから実験的研究が行われているが、吸収スペクトルの帰属についても未だに確定しておらず、ラマンスペクトルの励起波長依存性についても十分な説明がなされていない。

本論文では、まず、電子基底状態について解離極限近傍までの約1400の振動固有状態を求めている。低い振動励起状態については赤外、ラマンスペクトルによる実験が行われているが、計算結果がそれらを良く再現していることを確認した上、高振動励起状態の性質について最近接エネルギー単位間隔の分布を調べ、この分子では解離極限まで振動運動がirregularにならないことを見だしている。この原因を調べるため、古典力学によりポアンカレ断面をしらべ、高振動励起状態に特異的な振動波動関数の形状が古典力学の準周期軌道に良く対応することを明らかにしている。

次に、基底、励起状態のポテンシャル面と遷移行列要素を用いて、量子力学計算により、2-7eVの領域における紫外吸収スペクトルの形状を求めている。得られたスペクトル形状は実験結果をほぼ再現し、この結果に基づいて、従来のスペクトルの帰属に問題があることを指摘している。また、一番吸収強度の大きいAバンドについて、その形状を決める上でRydberg状態による摂動が重要であることを明らかにしている。

最後に、ラマンスペクトルの形状を励起状態での量子ダイナミックスに基づいて理解することを試みている。具体的には、3つの吸収波長に対するラマンスペクトルを量子力学計算により求め、長い吸収波長では倍音が観測されないが、短波長では観測されるという実験結果をよく説明する結果を得ている。また、その理由についても4A'励起状態ポテンシャル面上でのダイナミックスの特徴に基づいて明らかにしている。更に、NOの伸縮振動が観測されない理由についても明快な説明を与えている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

分子と光の相互作用を用いて反応ダイナミックスの詳細を調べたり、反応をコントロールする試みが注目を浴びている。理論的手法を用いてこれらの研究を行うためには、対象となる分子のポテンシャル面と遷移行列要素及びポテンシャル面上での量子力学についての知見が不可欠である。最近、分子の電子状態理論と量子力学理論が計算機の進歩と相まって、

急速な発達を見せ、具体的な分子系についての信頼できるポテンシャル面と量子動力学を研究することが可能となってきた。申請者は、典型的な非直線3原子分子であり大気化学その他で重要な役割を果たしているNOClを取り上げ、電子基底および励起状態のポテンシャル面を構築し、(1) 基底状態における解離極限までの振動固有状態、(2) 電子吸収スペクトル、(3) ラマンスペクトルについて考察している。このNOCl分子については、古くから実験的研究が行われているが、吸収スペクトルの帰属についても未だに確定しておらず、ラマンスペクトルの励起波長依存性についても十分な説明がなされていない。

申請者は、まず、電子基底状態について解離極限近傍までの約1400の振動固有状態を求めている。低い振動励起状態については赤外、ラマンスペクトルによる実験が行われているが、計算結果がそれらを良く再現していることを確認した上、高振動励起状態の性質について最近接エネルギー準位間隔の分布を調べ、この分子では解離極限まで振動運動がirregularにならないことを見いだしている。この原因を調べるため、古典力学によりポアンカレ断面をしらべ、高振動励起状態に特異的な振動波動関数の形状が古典力学の準周期軌道に良く対応することを明らかにしている。

申請者は、次に、基底、励起状態のポテンシャル面と遷移行列要素を用いて、量子動力学計算により、2-7eVの領域における紫外吸収スペクトルの形状を求めている。得られたスペクトル形状は実験結果をほぼ再現し、この結果に基づいて、従来のスペクトルの帰属に問題があることを指摘している。また、一番吸収強度の大きいAバンドについて、その形状を決める上でRydberg状態による摂動が重要であることを明らかにしている。

最後に、申請者は、ラマンスペクトルの形状を励起状態での量子ダイナミックスに基づいて理解することを試みている。具体的には、3つの吸収波長に対するラマンスペクトルを量子動力学計算により求め、長い吸収波長では倍音が観測されないが、短波長では観測されるという実験結果をよく説明する結果を得ている。また、その理由についても4A'励起状態でのダイナミックスに基づいて明らかにしている。更に、NOの伸縮振動が観測されない理由についても明快な説明を与えている。

以上、申請者の研究は、電子状態、量子動力学計算によりNOCl分子の基底、励起状態の性質を明らかにしたものとして高く評価でき、特に、具体的な分子系に対して多数の電子状態でのダイナミックスが関与する現象を取り扱ったものは他に例がなく、博士(理学)の学位論文として十分な内容を含むものと考えられる。

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。