

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 福田 博也

論 文 題 目 力学系の手法に基づく化学反応系の解析

論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科	教 授	博士(理学)	宮 崎 州 正
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教 授	理学博士	上 羽 牧 夫
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	准教授	博士(理学)	倭 剛 久
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	准教授	博士(理学)	槇 互 介
委 員	中部大学工学部共通教育科	教 授	博士(理学)	小 西 哲 郎

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

化学反応の反応速度を理論的に見積もる手法の研究は長年にわたって行われている。ここで化学反応とは、化学結合の生成・切断に加え、単分子異性化などを含み、力学的には軌道が反応物を表すポテンシャルの井戸から出発して、ポテンシャル面の鞍点を越え、生成物を表すポテンシャルの井戸へと達するプロセスと捉えることができる。特にここでは、量子効果がさほど問題にならず、古典的に取り扱うことのできる場合について考える。

化学反応速度論の中でも広く成功を収めているのが確率論的描像に基づく統計的反応論である。統計的反応論は、反応物に対応するポテンシャル井戸の中での運動が十分にランダム、すなわち発達したカオスであれば成り立つ。これは例えば系の自由度が大きい場合に成立しやすいと考えられる。逆に、系の自由度が小さいなどの理由でカオスが弱く局所的である場合には、統計的反応論は成り立たないと考えられ、実際に反応速度定数の理論値と実験値がずれるという結果も報告されている。そこで、力学的反応論、すなわち、決定論的描像に基づく力学系の手法を取り入れた化学反応論の開発が近年進められている。力学的反応論において、反応速度は、単位時間あたりにポテンシャルの鞍点を越える流れの大きさと、反応可能領域の相空間体積との比の形で与えられる。先行研究においては、前者は解析的に得られていたものの、後者、すなわち反応可能領域の相空間体積は数値的にしか得られていなかった。従って、力学的反応論において反応速度を解析的に求めるという問題は未解決であった。

申請者はこの問題に対し、反応速度を解析的に求めることに初めて成功した。具体的には、二重井戸型ポテンシャルを持つ反応座標に調和振動子が結合した 2 自由度保存力学系に対し、「共鳴の重なるの基準」と呼ばれる方法を導入することで、反応可能領域を解析的に評価することに成功し、反応速度を解析的に得ることが出来た。

申請者の研究をより詳しく述べる。先述の系に対し、二重井戸の一方を反応物、他方を生成物と捉えて、ポテンシャル面の鞍点を越える運動を反応と考える。例えばこれは分子におけるシス型とトランス型の間の転移を模したものと見ることが出来る。2つの自由度間の結合が十分弱い場合、反応に寄与するカオス的運動は井戸全体には広がらず、ストカスティック層とよばれる、相空間内のごく限られた領域の中に閉じ込められる。さらに、その中でも、反応できない共鳴領域が埋もれている。申請者は、ストカスティック層の幅と、その中の反応できない領域の大きさを、共鳴の重なるの基準を用いて解析的に評価出来る場合があることを示した。共鳴の重なるの基準を適用する際には、系を一旦 2 次元写像に縮約して計算を実行した。これらの計算から反応可能領域を求め、最終的に反応速度を解析的に得ることが出来た。また、得られた反応速度を数値計算と比較し、反応の初期過程においては、理論値が数値計算と良い一致を見せる場合があることを示した。

これらの結果は、古典力学で記述されるとしたときの単分子反応での状態遷移について、その遷移速度の計算に対し新しい方法と理解を与えるものである。特に、反応速度を解析的に求める手法を提示したことは、反応速度のパラメタ依存性を知る手がかりとなり、顕著なブレイクスルーを示したと考えられる。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。