

# 学位論文

## 力学系の手法に基づく化学反応系の解析

福田博也

### 概要

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、古典論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取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、反応前の状態のポテンシャルの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となっていれば成り立つ。しかし、カオスが弱く局所的である場合に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。

申請者が行ったのは、二重井戸型ポテンシャルを持つ反応モードに調和振動子が結合した2自由度保存力学系の相空間構造の解析である。2つの井戸の片側を反応物、もう一方を生成物と捉えて、ポテンシャル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、系のカオス的運動は反応モードのエネルギーが反応ポテンシャル障壁付近にあるごく限られた領域の中に閉じ込められる。その領域のことはストカスティック層とよばれ、その中にもカオス的運動と準周期的な規則的運動とが混在している。反応前状態の井戸の中にある準周期軌道は井戸から脱出して反応することができないため、相空間の中で、反応可能な領域と、そうでない領域との境界を定める必要がある。

申請者はまず、ストカスティック層の幅と相空間体積を解析的に求めた。これはまず反応系を縮約することにより、ある2次元写像を構成し、その写像に対して共鳴の重なるの基準を適用することで、安定な周期点のまわりの共鳴領域の重なるの度合いを判定することによって行った。さらにその体積からストカスティック層の中に埋まっている準周期的な運動領域の体積を取り除く方法を提案した。共鳴の重なるの基準を適用する際に、(1) 1周期点のみを考慮した場合、(2) 1周期点と2周期点を考慮した場合、(3) 3周期点まで考慮した場合の各場合について解析計算を行い、反応系の反応速度定数を求めて、数値計算結果との比較を行った。

その結果、(2)と(3)の方法によって求められた反応速度の理論値が、外場の振動数の範囲によって、数値計算結果とよく一致する場合がそれぞれあることを示した。また、パラメータ領域によってはこれらの方法がうまく機能しない場合があることを示し、この方法の有用性と適用限界についての考察を行った。