

序

本論文は6章からなり、第1章では研究の背景説明と研究目的が、第2章から第4章ではモデルを用いた理論解析の結果が記述されている。第5章ではモデル解析の結果を一般化する理論が提示され、第6章ではそれに基づく応用例が論考されている。

研究の背景と目的

化学反応をミクロな視点から理解するには、化学反応途上での個々の原子の運動を逐一追跡するという方法がある。少数の原子が関与する化学反応ならばそれは可能である。しかし、一般の多原子分子の場合にはそのような方法は実用上不可能であるだけでなく、反応過程を定性的に理解する方針として有用ではなくなる。そのような場合、「化学反応の統計理論」が有用であることが知られている。統計理論は「エネルギー的に生成しうる全ての量子状態が等確率で実現する」という等重率の原理を基本原理としており、等重率の原理は対応する古典ダイナミクスがカオス的であるときに成り立つと考えられている。

近年のレーザー分光学の進歩により、個々の量子状態の生成確率を精密に測定する、いわゆる状態から状態への化学が可能となった。その結果、個々の量子状態の生成確率は状態に依存して「ばらつき」を示すことが明らかにされた。この「ばらつき」は系統的な挙動を示しこれを状態選択性であると解釈できる場合も見出されたが、一方では系統的な解釈が絶望的であるほど複雑な挙動を示す場合も多く見られた。後者の場合の解釈として新しい統計理論が提案された。すなわち、ダイナミクスがカオス的であるとき、生成確率の「ばらつき」がランダムになるという考え方である。言い換えれば、生成確率の統計分布に着目し、生成確率すなわち反応終状態への遷移確率が「ゆらぎ」をもつという考え方である。この新しい統計理論を実証する実験結果も報告されている。しかし、どのようなメカニズムで生成確率がランダムになるかについての研究はなされていない。

本論文の目的は散乱過程の古典カオスである不規則散乱を示す原子分子衝突のモデル系の散乱行列を半古典論の立場から解析し、終状態の生成確率に「ゆらぎ」をもたらすメカニズムを明らかにすることである。

論文の内容

第2章では不規則散乱を記述する数理的モデルである漸化式モデルに基づいた解析について述べられている。不規則散乱に半古典論を適用する場合に解決すべき問題点が指摘され、それに対する処方が提案されている。その方法に基づいて半古典論をモデルに対して適用し、遷移確率の終状態依存性を数値的に解析し、次のような結論を得ている。プランク定数の値を人為的に小さくすると遷移状態は終状態の関数として複雑な変動を示す。これは遷移確率の「ゆらぎ」であると解釈できる。すなわち、遷移確率の「ゆらぎ」は古典極限で発現する。一方、量子力学的干渉効果を考慮しない純古典論にもとづく遷移確率は殆ど変動を示さない。このことから、遷移確率の揺らぎは量子干渉の効果であり、古典極

限に近い状況でより顕著に現れることが示された。

第3章では簡単な楕型のモデルポテンシャル上の散乱問題について遷移確率の振舞の半古典論に基づいた解析が報告されている。本章のモデルではプランク定数の値を人為的に操作することなく「ゆらぎ」が見出されている。

第4章では原子分子衝突としてより現実的なモデルを解析している。すなわち Xe 原子とヨウ素分子の共線型振動非弾性衝突における遷移確率の振舞について論述されている。半古典論により導かれる散乱行列要素が、系統的な挙動を示す決定論的項と「ゆらぎ」をもたらす確率論的項の二つの部分からなることが示された。実際、確率論的項が遷移確率に「ゆらぎ」をもたらすことが数値計算により示された。

第5章では前章までの数値解析の結果を踏まえて、遷移確率に「ゆらぎ」が現れるメカニズムを提案しそれに基づく定式化が展開されている。半古典論によれば量子力学的遷移振幅は、与えられた始状態と終状態を結ぶ古典軌跡からの寄与の和で表される。衝突のダイナミクスがカオス的であるとき、すなわち不規則散乱であるとき、無限個の古典軌跡が遷移確率に寄与する。各々の古典軌跡からの遷移振幅への寄与は複素数で表されるが、第2章から第4章の数値解析によると、その偏角がランダムであることがわかっている。その結果、遷移振幅は多数の乱数の和で表される。確率論の中心極限定理を適用することにより、遷移振幅のアンサンブルは複素平面上で二次元等方正規分布に従うことが示される。そして、遷移確率の「ゆらぎ」成分はカイ二乗分布に従うことが導かれる。第2章から第4章のモデル計算の結果は定量的にこの定式化が妥当であることを支持している。

第6章では前章の定式化の実用的な目的への応用について論じられている。遷移確率の「ゆらぎ」成分の確率分布関数が定式化により与えられていることを利用して、遷移確率の値を統計学的に区間推定する方法である。第2章から第3章までに記述されたモデルを用いて、この方法が有効に機能する実例が示されている。

論文の意義

化学反応の統計理論は多原子分子の化学反応を理解する上で重要な位置を占める。統計理論は、カオス的ダイナミクスがもたらすと期待されるランダム性を最初から仮定する現象論であるが、本論文は、狭く限定された条件の中ではあるが、カオス的ダイナミクスが何故ランダム性をもたらすかという問に対する可能な一つの答えを提案している。すなわち、決定論的ダイナミクスの立場から統計理論の成立根拠を確保する研究の端緒をつけるものである。従来独立に研究されてきた、決定論的ダイナミクスが支配するミクロな視点と、統計性が現れるマクロな視点の橋渡しに貢献する結果であると考えられる。

結び

なお本論文中の第4章および第5章の一部は、染田清彦氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって理論解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。