

審査の結果の要旨

本論文は、星間分子雲内で重要な反応および高層大気中において環境への影響が懸念される幾つかの化学反応の機構を非経験的分子軌道法を用いて理論的に研究したものである。本論文は2部から構成されている。第1部は星間分子として特徴的なシアノポリイン HC_{2n+1}N ($n=1-5$) に関する研究をまとめたものであり、第2部は高層大気中における化学反応、酸素イオンとアセチレンの反応機構を理論的に研究したものである。

第1部は星間分子生成反応に関する理論研究であり、全5章で構成されている。近年の電波天文学の発展に伴い、大型電波望遠鏡を用いて主にマイクロ波領域の分子のスペクトル線を検出することによって、宇宙に漂う星間分子雲中に110種を越える分子種が発見されている。星間分子雲中の化学反応の大きな特徴は、極低温・極低密度条件下で起こり、吸熱反応や活性化エネルギーの必要な反応はほとんど進まない孤立系の分子反応である。このため従来は分子種が静電的に引き合うイオン-分子反応が主要な化学反応であると考えられてきた。本論文では、星間分子として特徴的なシアノポリイン HC_{2n+1}N ($n=1-5$)、特にシアノアセチレン HC_3N とその準安定異性体種の生成経路を取り上げて、その生成機構を理論的に考察している。シアノアセチレンは前駆体イオン HC_3NH^+ から生成する。これまでの研究では星間空間に存在する HC_3N 異性体種に対して観測される存在比を説明できていない。本論文では非経験的分子軌道法を用いて、さまざまな反応モデルの可否を理論計算から詳細に検討し、星間空間で観測される HC_3N 異性体種の存在比の定性的な理解が可能であること、イオン-分子反応モデルの検証においては前駆体イオン HCCCNH^+ の支配的な生成経路は見い出されなかったものの、続いて起こる HCCCNH^+ と電子との解離性再結合反応によって全ての異性体種が生成されること、中性分子反応によって HCCCN が直接的に生成可能であることを明らかにした。これまでは起こらないとされていた中性分子反応が星間空間で容易に起こること、また、中性分子反応を考慮して初めて主要な分子種シアノアセチレンとその異性体種の存在比を説明付けられることを数値的に実証した。さらに、類似の中性分子反応によって星間空間で特徴的な炭素鎖分子が2個ずつ成長する反応のみが起こることをはじめて明らかにした。これらの成果は星間空間における分子進化の過程を理解する上で重要な寄与をなすものである。

第2部では高層大気中における化学反応の理論研究が述べられており、全2章から構成されている。地球の高層大気化学においては、酸素イオン (O^+) の関与する反応が重要である。例えば約300 kmの上空では大気の約70%が酸素原子によって占められており、紫外線などによりイオン化された O^+ が多く存在する。最近、大気上層部の環境を想定した希薄ガス中におけるイオン-分子衝突の実験的研究が可能となってきた。宇宙船排気ガスの一つであるアセチレン (C_2H_2) と酸素イオンの反応では衝突エネルギー1~410 kcal/molの範囲で C_2H_2^+ , CH^+ 及び $\text{HCO}^+/\text{HOC}^+$ など様々なイオンが生成することがわかっているものの、その反応機構はよくわかっていない。本論文では酸素イオンとアセチレンの詳細な反応機構を理論的に検討している。その結果、幾つかの非断熱遷移を経て、励起状態を含む3種の電荷移動生成物を生成する反応機構と、その他の化学反応生成物の前駆体として重要な反応中間体の生成機構を明らかにしている。すなわち、電荷移動反応には高低2つのエネルギー機構があり、後者の生成物のごく少量であるという実験事実、また電荷移動反応および反応中間体形成は共通の機構を経るといふ実験的予測を裏付ける結果を得ている。実験と理論との相補的研究が大気化学反応の理解に極めて有用であることを示したものと注目される。

以上のように本論文では、星間分子雲内で重要な反応及び高層大気中において環境への影響が懸念される幾つかの化学反応の機構を非経験的分子軌道法を用いて理論的に検討したもので、星間化学反応、大気化学反応の研究に新たな知見を加えたことは高く評価される。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。