

## 序

本論文は5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章では理論解析の結果が記述されている。第5章は結論を要約した章である。

## 研究の背景と目的

分子科学はボルン=オッペンハイマー近似を基礎としている。すなわち、分子振動あるいは化学反応過程での原子核の動きは、断熱ポテンシャル曲面に支配されていると考える。一方、多くの化学反応、特に電荷移動反応や励起移動反応では、ボルン=オッペンハイマー近似の破れが重要な役割を果たすことも知られている。ボルン=オッペンハイマー近似の破れは非断熱遷移、すなわち断熱ポテンシャル曲面の間の遷移として記述される。電荷移動反応や励起移動反応では、反応の前後で電子状態、すなわち電子の運動の形態が変化している。現在の理論化学における非断熱遷移理論では、電子の運動に注意を払うのではなく、むしろ電子の運動を消去して、非断熱遷移の遷移確率を算出するという方針が採用されている。

本論文の目的は、非断熱遷移は電子のダイナミクスであるという観点から、非断熱遷移に伴う電子の運動形態を明らかにすることである。本論文では問題を限定し、最も簡単な分子である水素分子イオンの分子振動におけるボルン=オッペンハイマー近似の破れ、すなわち非断熱過程を、非線形力学の枠組みから明らかにすることを目的に設定している。原子核の運動を止めたときに生ずる電子運動の古典断熱不変量が、原子核の運動によって破れる過程を究明することに本論文の独創性を認めることができる。

## 論文の内容

第2章では水素分子イオンの電子の運動を古典力学で扱うことを提案している。非断熱過程を解析する準備として、古典水素分子イオンが安定な分子として存在し得るか否かを、数値計算にもとづいて検討している。その結果、電子の古典軌跡の初期条件を適切に設定すれば、古典水素分子イオンは分子振動周期の数十倍の寿命を持つことが確認された。また、準安定な分子を形成するような電子の初期条件を系統的に調べ上げている。

第3章は本論文の中核をなす章である。まず、準安定な古典水素分子イオンの分子振動が、多くの場合、断熱不変量を維持する運動からずれていく、という数値計算結果の観察から解析が開始される。非断熱過程は、電子運動が持つ二つの断熱不変量の時間変化を追跡することで直接検知できるが、それらの時間変化は鋭いスパイク構造を持つことが見出された。このスパイク構造は電子が原子核に急接近することに由来するが、分子振動の時間スケールにくらべ非常に短い時間で起こり、分子振動の非断熱過程そのものではないと本論文では断定している。そして、分子の振動周期に対応する長い時間スケールの挙動だけを取り出すために、電子の断熱不変量のポアンカレ写像を定義している。ポアンカレ写像の時間発展の解析から、二つの断熱不変量の長い時間スケールでの時間変化、すなわち

非断熱過程を抽出している。統計的解析の結果、その振舞は確率過程的であることが示された。また、二つの断熱不変量は独立ではなく、その整数倍の線型結合が近似的に保存することが見出された。更なる解析から、この近似保存量は二つの電子自由度が核間振動によって結合した非線形共鳴に由来することが示された。以上の解析結果は以下のような結論にまとめられる。電子の運動は非線形共鳴に支配されている。その結果、電子の二つの自由度は(1) 近似的保存量となる一つの自由度と(2) 非断熱過程に対応するもう一つの自由度に分割して考えることができる。後者の運動は非線形共鳴に沿ったアーノルド拡散である。電子の運動が非線形共鳴に沿って断熱運動から外れていく様子は、適切に選ばれたパラメタ空間の中で描かれた断熱ポテンシャルと非線形共鳴の交差により簡明に理解され、また予測することができる。また、そのようなアーノルド拡散としての非断熱運動はランダムで確率過程的な振舞を示す。

第4章では埋め込み手法による、核間振動の非断熱運動に対する解析結果が報告されている。ポアンカレ断面により離散化された核間距離の時系列データに対し、時間遅れ座標系への埋め込みという手法を適用することにより、核間振動を断熱過程と非断熱過程の成分に分離できることが示された。

第5章では結論が要約されている。また、本論文で扱われた問題が、一般的な非断熱過程の中で占める位置について言及されている。

#### 論文の意義

ボルン=オッペンハイマー近似およびその破れである非断熱過程は、化学反応、とりわけ電荷移動反応および励起移動反応を理解する上で極めて重要な概念である。理論化学の現状では、非断熱遷移の確率の算出のみに意が注がれ、非断熱過程の物理的・化学的描像は閑却されてきた。本論文で提案された、非断熱過程を電子の古典ダイナミクスとして理解する、という視点は独創的であるとともに将来的な発展が期待されるものである。そして、本論文では、一電子系二原子分子という狭く限定された問題設定の中ではあるが、非断熱過程にともなう電子の運動形態を、非線形力学の理論体系にもとづいて、明瞭な形で示している。すなわち、電子の運動形態の変化という物理的・化学的描像にもとづいて非断熱過程を体系的に理解するという新しい理論化学のアプローチに端緒をつけるものである。化学反応に対する現状の理論化学の方法論は個々のケースの大規模数値計算に頼りがちであるが、物理的・化学的描像にもとづいた体系的な理論の構築が望まれる。本論文は、特に電荷移動反応および励起移動反応に対するそのような体系的理論の構築に貢献すると考えられる。

一方、本論文で取り上げられた水素分子イオンは、古典カオス系の量子古典対応を研究する上で重要な位置を占める。本論文で明らかにされた電子の古典ダイナミクスには、水素分子イオンの半古典量子化に不可欠な情報が含まれており、量子古典対応の研究にも寄与すると考えられる。

#### 結び

なお本論文中の第3章は、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。