

序

本論文は原子クラスターの構造転移反応の理論解析を取り扱ったものであり、内容は、序説（第1章）と総括（第6章）を除けば4章にわたって展開されている。最初の2章は、構造転移を高エネルギー多チャンネルの反応として捉え、クラスターの新しい動力学的性質を発見するとともに、新しい統計反応論を提示している。後半の二つの章では、構造転移反応を、振動・回転の不分離を含めた構造変形動力学過程を正確に記述するキネマティクスのゲージ理論を用いて解析している。その結果、分子変形を一貫して記述する形空間の非ユークリッド性によってデモクラティック遠心力と呼ばれる新しい内力が働くこと、また、主軸超球座標系を用いることにより、構造転移における集団変数を導くことに成功している。これらは、いずれも化学動力学理論の新しい展開に不可欠な、重要な結果である。

研究の背景と目的

複数の構成要素が協同的に振舞うことによって多体系が全体として大きく形を変える運動は、一般に大振幅集団運動と呼ばれ、原子核から原子・分子、天体系に至る自然界のあらゆる階層において普遍的に見られる重要な現象である。特に、近年の化学物理の発展においては、小さな分子の内部転換（異性化）や結晶の成長、生体高分子の折り畳み、組織化および機能発現など、集団運動に伴う分子構造の大規模な変化が本質的な役割を果たす現象が多く注目を集めている。しかしながら、このような集団的大振幅運動では、従来の化学反応論や分子振動論の理解を超えた現象や法則性が出現する。それは、分子科学が質的に新しい局面に至ったことを意味し、新しい理論の構築が促されているということの意味している。本論文は、まさに、そのような新しい展開を目指して行われたものであり、大きな成功を収めている。

論文の内容と意義

本論文の第2章と第3章は、7原子クラスターをケーススタディとしてとりあげ、マイクロカノニカル集合における位相空間内での統計力学的解析を行っている。その結果、次のような結論を得た。（1）高エネルギーのクラスターの構造転移寿命を定量的に評価するに当たって、マイクロカノニカル集合の体積（古典状態密度）と反応分割面における多次元界面の「面積」のエネルギー依存性の次元解析に基づく簡明な理論モデルが、良い近似で成立することを発見した。これは、物質の個性を超えた普遍性をもっており、簡単ではあるが優れた解析といえる。（2）高エネルギー・多チャンネル化学反応のプロトタイプとしてのクラスター構造転移反応の構造転移寿命には、カオス動力学に由来する一連の特徴が存在していることが知られている。本論文では、特に、高塚らによって提案されたマイクロカノニカル温度と、転移寿命の逆数がアルレニウス関係式に従うことを発見し、

その成立根拠を解明した。この反応は、20世紀を支配してきた遷移状態理論の想定外の反応であるにもかかわらず、このようなアルレニウス関係式が見出されたことは、新しい時代の化学反応論の基礎を形成する意味で極めて重要である。以上の二つの研究は、既に学術論文として刊行されている。

本論文の後半、4章と5章は柳尾氏の個性と科学観がより強く反映された内容となっている。それは、分子の「形の変形」ということを、振動と回転の分離不可能性に立脚したゲージ場の理論から改めて問い直し、従来の反応理論には存在しなかった新しいアイデアを導入することに成功している。具体的には、分子の構造変化を論理的に正確に記述する形の空間を定義し、その非ユークリッド性に起因する「デモクラティック遠心力」が、反応のさまざまな局面で重要な役割を果たすことを発見した。この力は、主軸超球座標を使って美しく表現されるが、一方これは、クラスターの構造転移における集団変数の抽出とその物理的根拠を与えるものともなっている。デモクラティック遠心力は、反応の初期段階においては、反応を誘起すべく分子の形をひずませる方向に働く一方で、遷移状態近傍においては、そこに長く留まらせようとする作用をする。後者は、見かけ上、反応の阻害因子として働く。従って、形の空間の非ユークリッド性を意図的に取り除いて、例えば Eckart フレームに閉じ込めたまま反応を起こさせると、反応速度を 10-30%も過大評価することになることを実算によって見積もっている。従来の化学反応描像はポテンシャルトポグラフィーに注目し、Eckart フレームに閉じ込めた取り扱いをすることが多かっただけに、本論文の結果は、定性的にも定量的にも重要である。また、構造転移反応における集団変数の抽出は、歴史的にも未解決のまま重要な課題であり続けているが、本論文によって、重要な手がかりが得られたことは喜ばしい。今後、さらなる一般化を目指して他の研究者に研究が引き継がれていくであろうことは確実であって、この意味で、新しい分野を開拓したといっても過言ではない。

以上を総括するに、本論文は、優れた直感、纏まった数理的展開、粘り強い定量的解析に基づいて、クラスターのダイナミクスの研究に重要な足跡を記したと結論される。上にも述べたように、クラスターの構造転移はより広範な物理現象の興味ある一例であり、他の関連する現象への研究に対して波及効果を与えるだけの一般性を有している。

なお本論文は、高塚和夫教授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。

以上、本審査委員会は博士（学術）の学位を授与するにふさわしいと認定する。