

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 八木 清

本論文は「*Ab initio* ポテンシャル曲面生成とダイナミクスへの応用」と題し、高精度ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を生成する方法を開発し、多次元トンネルダイナミクス、多原子分子の振動状態や反応性量子散乱の計算に応用したものであり、反応動力学分野に新しい道を拓いたものである。全 7 章からなっている。

第1章は序論であり、理論化学、特に反応動力学理論の現状を分析し、電子状態理論から得られる情報を取り込んで、正確な PES を構築する方法を確立することが急務であることが強調され、本論文の研究目的が述べられている。

現代の分子理論は原子核と電子を分離して取り扱う Born-Oppenheimer 近似を出発点としている。この近似の導入により、これまで電子状態理論と動力学理論は異なる分野として発達してきた。前者は与えられた原子核配置における電子 Schrödinger 方程式を扱い、後者では PES に基づく原子核の運動が研究対象とされる。動力学理論を実際に適用するには、注目している系の PES が必要となる。3-4 原子系を除き高精度な PES はほとんど手に入らないため、これまで動力学計算で多原子系を扱うことは困難であった。一方、近年の電子状態理論と計算機性能の向上により、ある核配置における PES とその微分値の計算は多原子分子に対しても可能になりつつある。

申請者は電子状態計算と内挿法を組み合わせた新しい PES 構築法を開発した。その基本的考えかたは注目している系の動的に重要な座標空間に対して電子状態計算を重点的に行い内挿の精度を高くし、それ以外の領域は外挿で作るというものである。このように電子状態計算をより直接的に組み込むことで、高精度な動力学計算が可能になる。申請者はこの方法により構築された PES を用いて振動エネルギーや反応断面積、反応速度定数を高精度に見積もることに成功している。

第2-4章は PES の構築法と多原子分子の振動エネルギー準位の定量的な予測の研究をまとめたものである。分子の振動エネルギー準位の正確な予測は理論化学の大きな課題で

ある。定量的な予測には非調和性を考慮しなければならない。VSCF 計算に必要なポテンシャルの情報を全て電子状態計算により直接求めるのが理論的に厳密な取り扱いであるが、計算負荷が大きく適用は小さな系に限られる。申請者は 1 体と 2 体項のみを考慮した QFF (two-mode representation QFF: 2MR-QFF)を提案している。この近似では 3 体、4 体項を無視するので計算負荷を抑えることができる。また、平衡点近傍から離れると急激に記述が悪くなる欠陥を補うために修正 Shepard 内挿法を利用した新しいポテンシャル関数[MSI(4th)]を提案している。この新しいポテンシャル関数を用いた VSCF 計算を行うことで、振動エネルギー準位を定量的精度で予測することに成功している。

5章はマロンアルデヒド分子内水素移動反応のトンネルダイナミックスの研究である。マロンアルデヒドの分子内水素移動反応はトンネル効果の寄与が大きいことで知られており、遷移状態付近で反応経路が大きく曲がるため、その理論的な取り扱いには多次元性を考慮しなければならない。申請者は高精度 PES を用いてトンネル動力学計算を行い、実験で観測されるトンネル分裂を理論的に予測している。トンネル分裂の理論値は  $13.5 \text{ cm}^{-1}$  (Miller モデル),  $30.7 \text{ cm}^{-1}$  (Mil'nikov モデル)となり、共に実験値  $21.6 \text{ cm}^{-1}$  を概ね再現した。また、自由度を面内自由度に限定した計算では、それぞれ  $24.1 \text{ cm}^{-1}$  と  $71 \text{ cm}^{-1}$  と得られ、移動する水素の面外の自由度がトンネル分裂に大きな寄与を及ぼすことを示している。

第6章はスピン軌道相互作用による、 $\text{O}(^3P) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$  反応における非断熱過程を扱ったものである。近年スピン軌道相互作用による非断熱遷移が反応性へ与える影響に注目が集まっている。 $\text{H}_2 + \text{Cl}(^2P) \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  においてスピン軌道相互作用により分裂した励起状態  $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ の方が基底状態  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ よりも反応性が高いという実験報告がなされ、それに続き、 $\text{H}_2 + \text{X}(^2P) \rightarrow \text{HX} + \text{H}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )に対する理論・実験研究が次々と発表されている。この観点でラジカル・ラジカル反応の詳細な検討は未だされていないが、この反応系は開殻分子を含み、微細構造レベルで非常に多くの電子状態が存在するため同様に非断熱遷移が反応性に大きな影響を与える可能性が高い。最近、 $\text{O}(^3P) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$  において反応速度定数が温度依存性を示すという実験報告がされた。活性化障壁のないこの反応はアレニウス則では温度依存がないはずであり、さらにそれ以前の実験でも依存性はないと報告されていたため、これまでの常識を覆す結果が議論になっている。この章では  $\text{O}(^3P) +$

CH<sub>3</sub>→CH<sub>3</sub>O 反応に対しスピン軌道相互作用による非断熱遷移が反応へ及ぼす影響を考察し、理論計算により反応速度定数を求めている。また、活性化障壁のないにもかかわらず反応速度定数が温度依存性を示すことを明らかにしている。

第7章は本論文のまとめであり、反応動力学理論に関する将来の展望が述べられている。

以上のように本論文は、反応動力学計算に新しい知見をもたらしたものであり、理論化学、分子工学に貢献するところが大きい。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。