

## 論文内容の要旨

論文題目 Invariant manifolds in phase space for structural isomerization reaction

(和訳 構造転移反応における相空間の不変構造)

氏名 寺本 央

本論文では、分子が配座を変える構造転移反応などの分子に特徴的な運動を、分子の運動を支配している相空間における不変構造に着目することによって、解明することを目指した。そのような不変構造の中には、系の全エネルギーなどに代表されるような運動の恒量に付随するものと、付随する運動の恒量をもたずに相空間中に偏在している中心多様体、安定・不安定多様体のような構造がある。

本論文の第 2 章では、前者の範疇に属する不変構造が分子の運動に及ぼす効果を議論した。そのような不変構造の中で本論文では角運動量に焦点を当てた。分子が真空中に存在するときには、その分子のハミルトニアン $H$ の空間回転操作に対する不変性からよく知られているように全角運動量が保存するのであるが、その全角運動量がゼロの場合には、分子の相空間の次元を  $6N - 12$  次元まで簡約することができる。その簡約の操作に付随して、分子の配座を記述する内部空間にはゼロでない曲率を持つような計量が誘導され、空間回転操作に関するハミルトニアン $H$ の対称性の運動論的効果はその曲率を通して理解することができる。その曲率が分子の運動に及ぼす影響を考察して、先行研究で見出されていた Lennard-Jones 3 体系においてポテンシャルの形状からは不安定である 3 体が一直線にならんだ直線構造の近傍に長時間トラップされる現象がその曲率によって説明できること、および、分子の反応確率にその曲率が及ぼす影響を RRKM の近似の範囲内で示した。最後に、この曲率の分子の運動に及ぼす影響が分子の自由度に対してどのようにスケールする

のかを調べるために、曲率ゼロの場合の相空間体積が曲率から受ける補正の第一次項を、分子の自由度に関してプロットした。モデルとしては、Lennard-Jones 粒子を棒で結んだポリマーモデルを用いた。その解析の結果、この補正項の絶対値は分子の自由度とともに線形に増大することが分かった (図 1)。

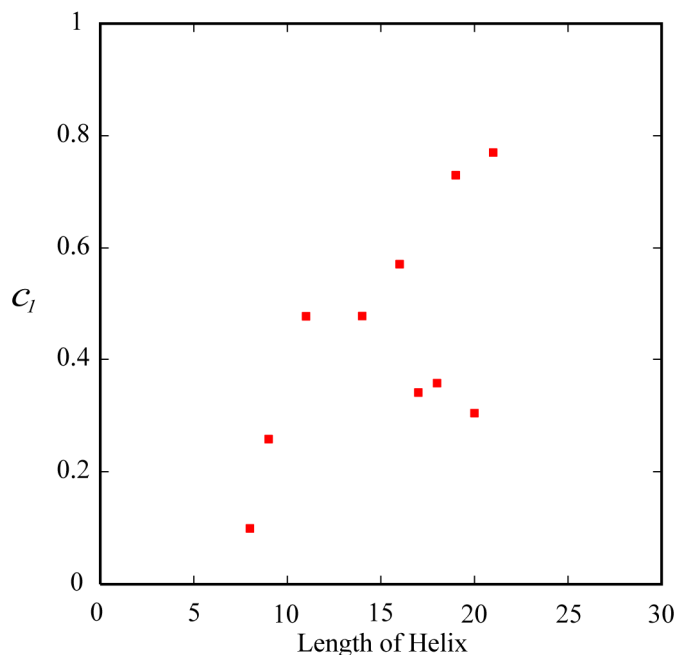


図 1: 相空間体積の曲率による第 1 次補正項の係数の絶対値をポリマーの粒子数に関してプロットした図。粒子数が増えポリマーが伸びていくと補正項の係数の絶対値も線形に増大することが分かる。

この結果は大自由度系においても以上のような空間回転操作に関する対称性の効果が有意に残りうるということを示唆している。

本論文の第 3 章では、第 2 章で扱った古典力学的な空間回転操作に関するハミルトニアンの対称性が半古典理論によるエネルギー量子化に及ぼす影響について議論した。そのために、まずその対称性を考慮した半古典理論を構築し、対称性を考慮していない半古典理論と、おのおのを用いて同じ条件下で計算された相関関数をフーリエ変換することで得られた二つのエネルギースペクトルを比較した。その結果、対称性を考慮しない半古典理論から計算されるエネルギースペクトルには量子力学的に計算されたものと比較して幾つかの誤った位置にピークが出てしまい、また、スペクトル全体としてもノイズがのってしまふということを示した (図 2)。

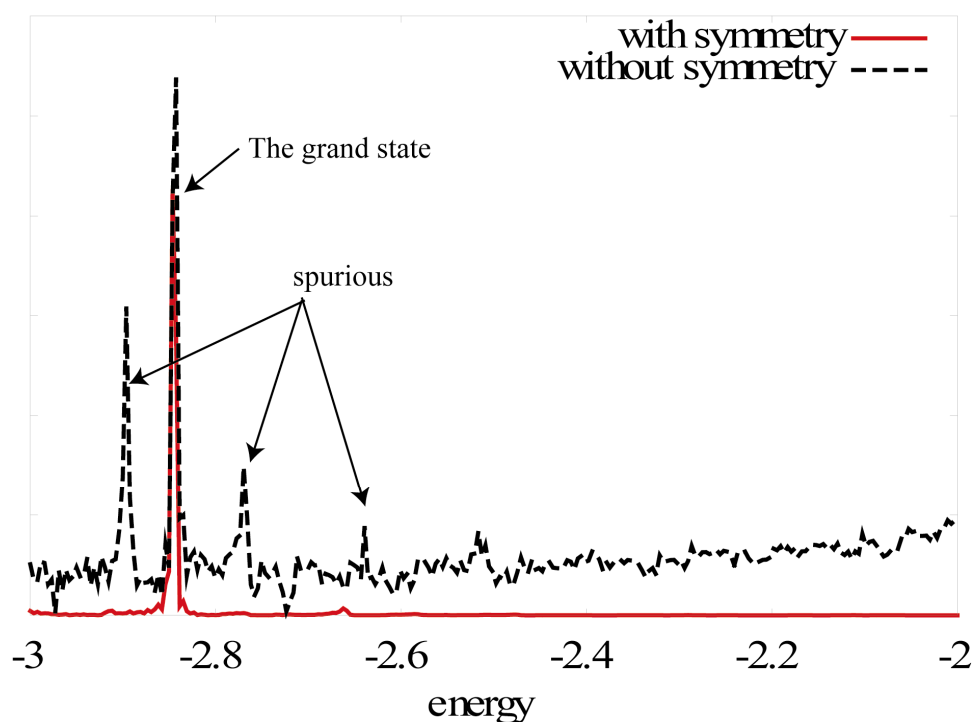


図 2：半古典自己相関関数のフーリエ変換によって得られたエネルギースペクトル  
赤線が回転対称性を考慮したもので黒の点線がその対称性を考慮しなかった場合のもの  
両者は同じ条件下で比較されているが、対称性を考慮することで劇的に振る舞いが  
改善されることが分かる。

この結果は、半古典計算において上記の対称性を考慮することの重要性を明確にするものである。また、図 1 は振動基底状態近傍におけるエネルギースペクトルであるが、振動励起状態のエネルギー固有値も本研究室で開発された AFC3 を用いることにより計算することが可能であるということを示した。

最後の第 4 章では、後者の範疇に属する相空間上の不変構造の抽出法を提案した。我々の相空間上に偏在する不変構造を抽出するための戦略はまず各点の周りで局所的に不変量をそれぞれの点の周りの安定性に基づいて構築し、次に各点の周りで局所的に構築された不変量間のつながりを解析することによって、大域的な不変構造を浮かび上がらせようというものである。その方法論をもちいると分子の異なる配座のモード間の相関を調べることができる。そのことを用いて、分子が構造転移を起こす際に越えなければならないポテンシャル曲面上のサドルを横切るような運動に対応するモードが、平衡構造の回りのどのモードと相関するかを Lennard-Jones6 体系の構造転移反応に関して解明した。また、その特定された平衡構造のまわりのモードにある一定以上のエネルギーを供給することにより、他のモードに同じエネルギーを供給した場合と比較して、著しく構造転移反応を促進できることを数値的に示した。