

序

クラスター科学は、ナノ科学やナノテクノロジーに表象される現代分子科学の中にあつて、中心的な役割を果たす重要な分野である。それはマイクロ（決定論的世界）とマクロ（統計力学的世界）の接合点における物質の新しい様相と性質を追求する場であり、世界的にも実験および理論にわたって精力的な研究が進められている。本学位論文で、藤井幹也氏は、比較的小さい原子クラスターからの原子と2原子分子の蒸発過程を化学反応の一般統計理論を構築する立場から研究を行い、以下のように独創的かつ優れた成果をあげた。(1) クラスターからの蒸発過程において、クラスターの構造転移と解離が同程度の時間スケールを持つことを明らかにし、この過程が単分子分解における多チャンネルの化学反応になっていること同定した。(2) このような nonrigid 分子の化学反応を扱うために、振動と回転を分離しない統計化学反応論を完成させ、数値的にその正しさを検証した。(3) この種の統計力学計算に必ず必要な位相空間体積（あるいは状態密度、状態和等）の算出において優れた数値積分法を開発した。(4) 蒸発した原子の運動エネルギーを利用して、孤立クラスターの温度を実験的に決めることができることを示した。

研究の背景と目的

原子クラスターは、その一般的重要性と特徴的な運動形態のため、構造転移反応を中心に、シカゴ大学や東京大学のグループにおいて、活発に研究がなされてきた。クラスターの内部エネルギーが小さい場合は局所安定構造の近傍で微小振動のみを起こし固体類似相と呼ばれる硬い状態にあるが、内部エネルギーが増加するにつれて間欠的に構造転移反応（構造異性化反応）が生じる固液共存相と呼ばれる状態になり、さらに内部エネルギーを増加させると、構造転移反応が連続的に起き液滴状態のように振舞う事がわかっている。この状態を液体類似相と呼ぶ。更にエネルギーを上げると、この液滴状態のクラスターから、原子や分子が蒸発を始める。この蒸発過程の動力学と統計力学の本格的な研究は、ほとんど為されていない。この蒸発過程は化学反応論の立場からは、単分子分解そのものであるが、従来の代表的な統計論である遷移状態理論やRRKM理論の適用限界外にあり、これらを一部分として含むような、包括的な新しい理論が必要であった。また、実験クラスター科学においては、気相中の無衝突の条件下で、クラスターの温度を同定する方法が求められていた。

論文の内容と意義

本論文は序章等を除き、本質的に2章（第2章と第3章）から構成されている。本審査要旨の序で述べた、統計化学反応論の構築については第2章、クラスター蒸発に伴う運動エネルギー分布からクラスターの温度を決定するための理論は、第3章に記載されている。

第2章は、"Nonempirical statistical theory for evaporation from nonrigid atomic

clusters"と表題されている。まず、構造転移を頻繁に行っている分子（極めて nonrigid な分子）からの蒸発或いは解離現象における物理的実態を、著者が開発した Quenched Reaction Coordinate と称する座標を使って明らかにしている。実際、構造転移が解離の途中で頻繁におきていることや、反応座標の乗り換えなどを定量的に明らかにし、クラスターの蒸発現象が、高塚が提唱した高エネルギー多チャンネルの範疇の典型的な例であることを示している。

このような極度に nonrigid な分子の反応や単分子分解では、振動と回転を分離することができず、数学的にも数値計算上も、従来提案されているスタンダードな統計反応論は使えない。また、数少ない先行研究として、C. Calvo 氏等はポテンシャル関数を分子動力学計算の結果と合うように改変するなど、empirical な操作を理論に持ち込み、見かけ上の改善を図ることを行っていた。藤井氏は、このような人為的な操作をしない nonempirical な理論と計算の枠組みを構築したのである。また、状態密度や古典位相流の流速を計算するための多重積分を精度良く効率的に実行するためのアルゴリズムの開発にも成功している。これらの一連の研究は、ひとりクラスター科学の発展のみならず、Wigner, Eyring, Marcus, Light らによる統計反応論の大きな流れの中の一つの完結点を与えるものであり、非常に高く評価できる。

第3章 "Temperature and heat capacity of atomic clusters estimated by kinetic energy release"は、クラスター蒸発に伴う原子や分子の運動エネルギー分布を予測する理論を打ち立てるところから始まる。その正しさを数値的に検証した後、得られた運動エネルギー分布式に若干の妥当な近似を施し、簡潔かつ物理的意味の把握が容易な式を導出している。ここで、藤井氏は、Weisskopf らによって定義されたカノニカル温度（通常の温度）と Tiller らによって定義されたカノニカル温度を二つながら検討し、それらがともに、藤井氏が導いた運動エネルギーの分布式を使って簡単に計算できることを示している。これは、蒸発後の原子等の運動エネルギー分布は、実験的に求めることができる物理量なので、孤立クラスターの温度が実験的に定まる方法を提案したことと同等である。クラスターの物性やそれらの転移現象において温度は重要な定量的指針なので、藤井氏の提案は、クラスター科学にとって重大に受けとめられる必要がある。また、統計力学の基礎理論としても重要であることは、言をまたない。

以上のように、藤井幹也氏の学位論文は、内容の水準が一貫して高く、独創的である。かつ、個々の分子の個性を超えた普遍的な理論を構築していることに成功しており、得られた成果の一般性が非常に高い。

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の提案と解析を行ったもので、論文提出者の寄与が大であると判断する。

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。