

序

本論文において、奥山倫弘氏は、原子核運動のキネマティックな相互作用によって誘起される分子内電子流をベクトル場で表現する理論の開拓した。さらに、それをギ酸2量体における二重プロトン移動現象に応用し、動的な電子論に基づく化学反応論の普遍的な成果を得た。開発された方法論は普遍的であり、今後の新しい非断熱電子動力学の分野で広く応用される可能性を持つものであり、学術的な価値が高い。また、ギ酸2量体における二重プロトン移動現象は、二重プロトン移動現象としての典型例であり、化学反応論のみならず生物分子科学においても重要な典型分子として知られ広く研究されている。ギ酸2量体の二重プロトン移動には、古典電子論では記述できない基本的な疑問が存在するが、奥山氏はそれらを動的電子論の立場から、ほぼ完全に解明した。その結果は、メカニズムとしての普遍性を持つだけでなく、プロトン移動によって誘起される分子内電子流のチャンネルをほぼ完全に解明したものになっており、重要な分子科学的な成果といえる。

研究の背景と目的

分子の電子状態理論、いわゆる量子化学は、Born-Oppenheimer 近似のもとに原子核の運動と分離された電子定常状態を求めることを主眼とする学問分野であり、非常に大きな成功を収めてきたことは良く知られている。一方、化学動力学理論は、量子化学によって与えられた電子エネルギー面上を運動する原子核の動力学を追究するものである。しかしながら、近年、高強度、或いは 100 アト秒程度の超高速パルスレーザー技術が発展してきたため、電子が動力学の研究対象となる動力学理論研究が必要とされるようになった。また、電子の動力学を正面から考慮することで、新しい研究分野の展開が期待されている。このような電子の動力学理論を、動的電子論と呼ぶ。動的電子論によって、比較的古典的な問題ですらも、新しい視点で見直すことができるようになった。例えば、ポーリングの共鳴理論などは、分子内電子流として見直すと、極めて興味深く、かつ、分子の実相に迫った理解に到達することができる。しかし、動的電子論はごく最近始まったばかりの理論であり、それを広範にかつ普遍的に適用するためには、多くの方法論やアイデアが必要である。奥山氏の学位論文は、まさに、このような背景にあって、化学反応に伴って、原子核運動によって誘起される分子内電子流の研究を行ったものである。

論文の内容と意義

本論文は序章と最終結論の章を除き、本質的に2章（第2と第3章）から構成されている。第2章では、Born-Oppenheimer 近似の枠をはみ出して、原子核と電子の運動学的なカップリングを直接取り込みながら電子波束を時間発展させる半古典的エーレンフェスト法に基づいて、分子内電子流のための新たな方法論の提案と実例の提示を行っている。半古典的エーレンフェスト法のプログラムの実装は簡単ではなく、世界的にみても実用化されている例は多くはない。奥山氏は早期にそれをやり遂げた上で、次の段階に進んでいる。この章では、半古典的エーレンフェスト法によって与えられる電子波束に基づき、原子核

の運動によって誘起される電子確率密度流を、いわゆる Schiff の定義に従って、世界で初めて報告した計算例が示されている。今後、動的電子論は量子化学者の間に徐々に浸透していくと思われるが、本論文はその先駆けであり、すでに国際的な評価を得ている。奥山氏は、電子流を見ることで、単純な化学結合の様式についても若干の検討を行っている。

今日広範に使われるようになってきている *ab initio* molecular dynamics (AIMD) 法は、比較的簡便に反応経路を追跡できる方法であるが、この手法で得られる電子波動関数は、いくら精度を上げて、分子内電子流をゼロと評価してしまう。奥山氏は、本論文で、AIMD 法においても分子内電子流がベクトル場として与えられる手法を提案し、数値的にその有用性を検証した。

第3章において、電子内電子流の方法を含めて、動的電子論のための手法を駆使し、ギ酸2量体における二重プロトン移動における電子ダイナミクスを解析し、動的電子の反応機構を明らかにした。それは、ギ酸単量体の二量化において、電子内配置再編成がおき、(1) 移動するプロトンには、0.7 個相当の電子が付随して移行するが（つまり、電荷だけをみれば、裸のプロトンが移動するというよりは、水素原子が一個分移動するというに近い）、この反応は協奏的であり、水素原子移行反応ではないこと、(2) 末端炭素の混成が変化し、プロトンが移行する方向と逆向きに電子が流れることにより、プロトンによって運ばれた電子の逆流を行って、全体の電荷の中和性を保証していること、(3) 二量化によって炭素・酸素間の二重結合が大きな非局在化と揺らぎを経験すること、などを解明した。このようにして、分子内の電子流とそれが引き起こされる原因を二つながら解明した。これは、二重プロトン移動における動的電子のメカニズムを徹底的に解明した最初の例である。

以上のように、奥山倫弘氏の学位論文は、内容が博士としての水準に達しており、独創性も十分に有する。理論的考察は普遍性を持ち、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。