

論文審査の結果の要旨

長島謙吾

本論文において、長島氏は、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動力学を、化学反応、とりわけ基底状態のプロトン移動反応と励起状態の電子・プロトン同時移動反応に応用し、化学反応における電子と原子核運動の素過程に新しい視点をもたらした。これらは、ポーリングの原子価結合理論や福井謙一の前線軌道電子理論などに代表される、静的電子状態に基づく化学結合および化学反応論では記述することが難しい、分子内で起こる時間依存の量子力学的運動を記述する動的電子論の描像を与えるものであって、今後、励起状態の化学反応や非断熱電子過程の動力学の発展に資するものである。

本論文は4章から構成されている。序章では、現代物理化学の到達点を踏まえ、新しい動的電子論の必要性が述べられている。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電子の運動を分離した上で分子の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。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、高強度レーザー技術、および、パルス幅が数十アト秒の超短パルス光の生成技術の発展に伴い、電子の運動についても動力学の研究対象とする動力学理論研究が必要とされるようになった。また、電子の動力学を陽に記述することによって、新しい研究の展開が期待されている。この動的電子論によって、古典的な反応理論についても、動的な視点から見直すことができるようになった。しかし、この新しい動的電子論を多様な化学動力学過程に適用するためには、これから様々な方法論やアイデアを導入していく必要である。本学位論文は、この方向への基礎的な取り組みの第一歩であると認められる。

第2章で長島氏は、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、動的電子論をホルムアミド分子の分子内プロトン移動による互変異性と、水分子を媒介として起きるホルムアミドのプロトンリレー反応の解析を行った。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少ない。その結果、長島氏は、1) これらの反応においては、ラジカルセンターが発生しないことから、水素原子移行反応ではないことを示し、2) 分子内電子流を解析することにより、プロトン移動反応に伴う電子の量子論的様態を見出し、さらに、3) ポーリングの原子価結合理論に基づく共鳴理論の動力学の意味づけを行った。これらの研究は、学術的価値が高いばかりではなく化学反応に伴う分子内電子の流れを多くの図例によって視覚化するものであり、教育的にも高い価値がある。

第3章は、3～5個のアンモニア分子からなる分子クラスターが、水素結合によってフェノール分子に付着している系において、フェノール分子を $\pi - \pi^*$ 光励起させた場合に誘起される電子・原子核同時動力学を追跡している。フェノール分子を含む分子集合体の電子励起および失活過程は、DNAを構成する塩基が光励起に伴って、誤った複製を誘起しないように、電子励起された塩基部位が規定状態に戻るメカニズムのモデルとして知られている。このアンモニアクラスター・フェノール($\pi - \pi^*$)系では、励起後、水素原子移行が起き、引き続いて、円錐交差相互作用によって電子基底状態へと失活するというメカニズムが、提案されていた。しかし、最近、移行する電子とプロトンとの間に時間的ずれがあることを示唆する実験結果が報告されたことから、長島氏は非断熱電子・原子核同時動力学法によって、光励起後のフェノールからアンモニア側に移動するのは、水素原子ではなく、プロトンであること、そして、 π^* 状態の電子がアンモニア分子のリドベルグ状態に電子飛躍によって移行することを明らかにした。つまり、長島氏は、この反応が、水素原子移行反応ではなく、電子励起に伴って進行するプロトン・電子同時移動反応であることを明らかにした。この過程は、生体関連化合物の電子励起に伴う基本的な動力学過程として位置づけられる。

また、審査委員会において、関連する研究内容や学識に関する質疑に対しても的確な応答がなされた。

以上のように、長島謙吾氏の学位論文の内容は、博士としての水準に達しており、独創性も十分に有する。さらに、長島氏の行った理論的考察は普遍性を持ち、得られた成果の一般性が高い。本論文は、高塚和夫教授との共同研究の成果であるが、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十分であると判断する。よって本論文は博士(理学)の学位を授与できるものと認める。