



# 論文内容要旨

## 第1章 序論

この章ではファン・デル・ワールス分子の動力学の一般論について述べる。本研究で扱うファン・デル・ワールス分子は希ガス分子からなる錯体で構成されているものとする。一般にファン・デル・ワールス分子は、ファン・デル・ワールスモードの振動数と比較して振動数の高い分子内振動モードがあり、局所的に励起された分子内振動モードは、ファン・デル・ワールスモードの連続状態の中にうずもれている。この時分子内振動モードのエネルギーがファン・デル・ワールスモードの連続状態に移動する事により解離が引き起こされる。これがファン・デル・ワールス分子の動力学の一つである振動前期解離である。

現在、超音速ジェットにより作られたファン・デル・ワールス分子の光解離反応から、振動前期解離過程の詳しい情報が得られている。振動前期解離の機構は分子の動力学の研究、例えば低温における振動緩和、分子内振動エネルギー再分配等を解明する上で重要である。

振動前期解離過程における中心的な問題は、振動励起された分子内振動モードから系の弱い結合のファン・デル・ワールスモード（解離エネルギーにして $10\sim 500\text{cm}^{-1}$ 程度）へのエネルギー移動（解離過程）を明らかにする事である。ファン・デル・ワールス分子に対する振動前期解離過程の理論的取扱いには、基本的に二つのカテゴリーがある。すなわち系の基底系を記述する際の摂動の選びかたによる違いであり、これらは透熱近似（緊密結合法とも呼ばれる）による方法および断熱近似による方法である。本研究は振動前期解離の問題を断熱近似に基づき理論的に定式化するのが目的である。

## 第2章 断熱近似に基づく振動前期解離理論

この章では断熱近似に基づき振動前期解離の定式化を行なっている。まずファン・デル・ワールス分子に対する全系のハミルトニアンを定式化する。これはファン・デル・ワールス分子の中には本質的にゆるく結合した振動モードが含まれており、これまでの剛体に対する手法は用いる事が出来ない。ファン・デル・ワールス分子のように本質的に分子内に、大振幅な振動モードになる様な非剛性な結合を持つ系においては、Eckart の条件である振動と回転を分離するための参照座標がとれず、ハミルトニアンをこの方法では、記述できなくなるからである。そこで、ファン・デル・ワールス2量体分子についての一般的なハミルトニアンを導出する。ここでは、A, B 2つの分子がファン・デル・ワールス力で結びついている場合の複合分子 AB に対するハミルトニアンの取扱いで、この複合分子についてのハミルトニアンの導出法を論じた。但し、単独な分子 A, B そのものは Eckart の取扱いで振動回転が分離されているものとする。

次にファン・デル・ワールス分子において、分子内の振動モードを分離するために振動断熱近似を導入した。ファン・デル・ワールス分子の中には、高振動であるフラグメント分子内振

動モードと低振動で解離を引き起こすファン・デル・ワールス振動モードの2つのモードがある。この2つの振動モードの運動を断熱的に分離して、まずファン・デル・ワールス振動モードを固定してフラグメント内分子振動モードについて解ければ全系に対する運動方程式が近似的に解けるのである。すなわち遅い振動モードであるファン・デル・ワールス振動モードは、フラグメント内振動モードから与えられるポテンシャル上の運動として求めることができる。

断熱近似に基づくと、ファン・デル・ワールス分子が解離する前の始状態と、解離して分解した終状態の二つの状態が決められ、振動前期解離過程は、この二つの状態間のエネルギー移動として定式化できる。この二つの状態間の相互作用は、断熱近似の破れすなわちファン・デル・ワールスモードの運動エネルギー項の非対角行列要素（非断熱行列要素）を通して引き起こされる。この時、ある決められた始状態は、ファン・デル・ワールスモードの連続状態である終状態の中にうずまっており、この状態間で遷移する事ができる。時間に依るシュレディンガー方程式の一次摂動論（Fermi golden rule）から、振動前期解離速度が評価できる事を示した。

### 第3章 振動前期解離理論による種々のファン・デル・ワールス分子への適応

ここでは、種々の分子にこの断熱近似の理論を適用し定量的な議論をする。まず直線型の3原子ファン・デル・ワールス分子の振動前期解離過程に関して論じる。用いたファン・デル・ワールス分子は、ヨウ素-アルゴン、ヨウ素-ネオンで、これらの分子に対するパラメータを分子内振動モードについて、調和型またはモース型のポテンシャルにより評価した。振動断熱近似によりこれらの二つの分子内モードのポテンシャルに対して、ファン・デル・ワールスモードの断熱ポテンシャルを解析的な形で表わし、次いで数値計算により断熱ポテンシャルを得た。この得られたポテンシャルより、ファン・デル・ワールスモードのシュレディンガー方程式を解くが、連続状態をうまく記述できる波動関数を用いるためにモース型のポテンシャルを使って断熱ポテンシャルを評価した。振動前期解離速度を、解析的な式で書ける Condon 近似、または数値的な方法で求める non-Condon スキームの二つの方法で評価した。この振動前期解離速度定数は、Beswick と Jortner により透熱近似モデルから得られた結果と定性的に一致しており、さらに Levy によるけい光励起スペクトルの実験から解析した結果と定量的に一致している。Condon 近似ではファン・デル・ワールスモードが荒い近似となっているために non-Condon スキームの結果と比べてオーダーで1~2 小さな結果が示された。

次に T 型の3原子ファン・デル・ワールス分子の場合に応用した。用いたファン・デル・ワールス分子はヨウ素-ヘリウム分子で、分子内振動モードをモース型のポテンシャルで評価した。振動前期解離速度定数の数値計算を Condon 近似および non-Condon スキームで行なった。non-Condon スキームで得られた結果は、Johnson によって実験的に得られた結果と定量的によく一致し、断熱近似による振動前期解離速度定数の評価が有効である事が示された。

多原子系であるエチレン-希ガスファン・デル・ワールス分子についてこの断熱近似を適応し

て振動前期解離速度定数を評価した。エチレン分子内振動モードである  $\nu_7$  振動モードから直接ファン・デル・ワールス解離モードへの遷移では、エネルギーギャップが非常に大きいため、非断熱フランク-コンドン重なり積分が小さくなり実験から得られた振動前期解離速度を説明できない。 $\nu_7\nu_{10}$  カップル振動モードからファン・デル・ワールス解離モードへのエネルギー移動は、振動の対称性より回転励起をともなうことにより遷移することが可能になる。振動前期解離速度定数は、 $\nu_7$  振動モードのみの場合と比べれば、非断熱フランク-コンドン重なり積分が非常に大きくなり、非断熱行列要素も大きく、振動前期解離が  $\nu_7$  振動単独モードだけからではなく、回転励起をともなった  $\nu_7\nu_{10}$  カップルした振動モードから引き起こされる事が新たに示された。

#### 第4章 総括

この章では、断熱近似による振動前期解離過程について総括した。ゆるく結合しているファン・デル・ワールス振動モードと振動数の高い分子内振動モードを振動に対する断熱近似によって分離できることが示された。またこの近似により振動前期解離過程を、断熱ポテンシャル間のエネルギー移動という物理的に明確なモデルで説明できる点が非常に有効である。

## 論文審査の結果の要旨

ファン・デル・ワールス (vdW) 分子は、通常の分子と比べて非常に低い振動数でかつ非調和性が大きい振動モードを持ち、その特異な性質が vdW 分子の動力学にどの様に反映されているか興味深い。近年、低圧条件下に於ける分子分光法の発展によって、動力学の研究は、実験を中心として盛んに行なわれる様になって来たが実験結果を解析する明解な理論は未だ確立されていなかった。小久保達信提出の論文は、vdW 分子の動力学のうちで反応の素過程として最も重要な振動前期解離の機構を理論的に解明する手段を確立する事を目的としたものである。

第1章の序論に続いて、第2章では、分子と希ガスから成る vdW 分子の振動前期解離機構を研究するために、断熱基底に立脚した振動前期解離速度式の定式化を行っている。vdW 分子は、高振動で光学遷移許容の分子内振動モードと低振動で解離する vdW モードの二つから成ると考え、これら二つの振動モードの運動を断熱的に分離する。解離速度は、vdW モードの運動エネルギー演算子の非対角行列要素の絶対値の2乗に比例する。第3章では、前章で定式化した理論式をいくつかの vdW 分子に適用し、その理論の有用性を示した。まず、直線型の3原子からなる vdW 分子として、ヨウ素分子-アルゴン、ヨウ素分子-ネオン、及び T-型のヨウ素分子-ヘリウム vdW 型分子を扱った。これらの vdW 分子の振動前期解離速度を、解析的に求められる Condon 近似による方法、及び、数値的な方法である non-Condon スキームの二つの方法を用いて評価した。いずれの方法でも速度定数の始状態依存性は実験値のものと定性的に対応する事が示された。又、後者の方法で得られた値は、実験値と同じオーダーで一致している事がわかった。次に、多原子分子から成る vdW 分子の例として、エチレン-アルゴン vdW 分子をとり、その振動前期解離機構を解析した。その結果、これまで考えられていた光学活性な  $\nu_1$  モードから直接解離モードへエネルギー移動するのではなく、 $\nu_1$  モードと回転モードが更に加わって解離する機構が最も大きな寄与をする事を見出した。第4章では、本研究で用いた断熱基底の振動前期解離理論は、この解離過程を断熱ポテンシャル間のエネルギー移動という物理的に明確なモデルで説明出来る有利さがある事が述べられている。

以上、本論文では、断熱基底に立脚した vdW 分子の振動前期解離理論を確立した。これは著者が自立して研究活動を行うに必要な研究能力と学識を有することを示している。よって小久保達信提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。