

氏 名 (本 籍)	もり はし けん じ (秋田県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 192 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 58 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	The Effective Reaction Path Involving Radiationless Processes. (無輻射遷移を含めた有効な化学反応路)
主 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学助教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学助教授 理学博士 手 塚 敬 裕

論 文 の 要 旨

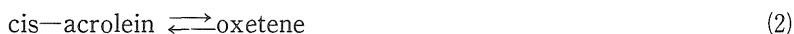
光化学反応経路の理論的研究においては二つの重要な要素を考慮する必要がある。第一は基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を解析することであり、第二は反応途中で起る励起状態から基底状態への遷移の確率を見積ることである。これまで行なわれている光反応経路の理論的研究は主として第一の要素だけを考慮して行われており、励起状態分子が生成物に至る反応経路を定量的に判断することは困難であった。この論文は、ポテンシャルエネルギー曲面の解析に加え、ポテンシャルエネルギー曲面間の遷移確率を求めることによって、有効な反応経路を見出す方法を提案している。著者によって導かれた理論式は、二つの化学反応系に適用され、その方法の有効性が具体的に示された。

この論文では同じスピン多重度と同じ空間対称性をもつ電子状態間の無輻射遷移を取扱っている。この遷移は非断熱遷移とよばれ、非断熱結合項 g による摂動によって誘起される。非断熱遷移を取扱う実用的方法は古典経路法と呼ばれ、古くから原子衝突の研究分野で使用されてきた。最近光化学反応系への適用も試みられているが、既存の古典経路法は反応座標が単一の内部座標で表わされる反応にだけ適用可能であるため、化学の分野で重要な多原子分子の光化学反応への応用が困難である。

著者は、分子の内部座標に代って、 N 原子分子の $3N-6$ 次元デカルト座標系の質量加重距離として定義される一般化された反応座標を用いることによって、新しい古典経路方程式を導いた。更

に、相互作用を二つの電子状態間に限ること、反応座標と直交する $3N-7$ 個の基準振動モードの非断熱結合項を無視することによって、反応経路に沿った非断熱相互作用を見積ることを可能にした。この方程式は複雑な反応系であっても、常に一樣な単位をもつ唯一の非断熱結合項 g が反応路に沿って得られるため、異なる反応路について非断熱相互作用を比較することが可能となる。

著者によって導かれた古典経路方程式は、次の二つの光化学反応解析に適用された。



(1)の反応には立体化学的に異なる二つの反応モード、共旋モードと反旋モード、が考えられるが、実験的には反旋モード経路だけが確認されている。STO-3G基底に、拡がったp軌道を炭素原子に加えてSCF-CI計算を行い、ポテンシャルエネルギー曲線を得、非断熱結合項 g を計算した。反応路に沿って計算された g 曲線には、反旋モードでは鋭いピークが存在するのに対して、共旋モードでは幅の広い低いピークが存在する。この両モードにおける g の形の差異は反応途中における励起状態と基底状態の非断熱相互作用の大きさの差を明瞭に表わしている。実際にLandau-Zenerモデルによる遷移確率の計算は、反旋モードにおける遷移確率が共旋モードに比べて 10^{12} 倍であることを示し、無輻射遷移の重要性を基にして実験結果を説明することができた。

(2)の反応中の分子は(1)の分子に比べて分子の対称性が低下しているため、ポテンシャルエネルギー曲面の解析だけで反応経路を予測することが(1)の反応以上に困難である。そのため、この光化学反応系について提案されている二つの反応経路に沿って非断熱結合項の計算は有意義であり、 g 、および遷移確率の計算から有効な反応経路を決定した。

審 査 の 要 旨

光化学反応では生成物が得られる過程に励起状態から基底状態への遷移が含まれる。そのためポテンシャルエネルギー曲面の解析だけから有効な反応路を見つけ出すことは困難である。ポテンシャルエネルギー曲面間の遷移を含めた考察が必要である。本研究はこの立場に立ってポテンシャルエネルギー曲面間の無輻射遷移を考慮して光化学反応経路の解析を試みている。

非断熱結合項 g の計算では、一般化された反応座標の概念を導入して古典経路方程式を導いているが、この方法によると異なる反応経路における非断熱相互作用の大きさを計算された g の大きさによって容易に比較することができる。分子の内部座標で表わされている従来の式に比べて極めて広い適用範囲をもつ方法といえる。

具体的に取上げた反応例は有機光化学反応では重要なもので、このような系を無輻射遷移過程を含めて考察した例はこれまでに無い。有効反応経路が無輻射遷移確率の立場から予測できることを具体的に示した貴重な結果である。

励起状態分子の挙動を正しく理解するためには、この論文で取上げた非断熱遷移過程以外にも考慮すべき要素があるが、本論文はこれまでの光化学反応の理論的研究を一步前進させる価値の高いものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。