

## 第4分科会

テーマ：原子・分子過程論の基礎

講師：島村 勲（理化学研究所 中央研究所 原子物理研究室）

担当校：東北大学大学院 理学研究科 化学専攻 藤村研究室（代表）菅野 学

気相化学反応  $AB+CD \rightarrow AC+BD$  を考えてみよう。ミクロに見れば、個々の分子  $AB$  は個々の分子  $CD$  と衝突し原子を交換する過程（素過程 elementary process）を起こす。衝突したとき反応を起こす確率は衝突の激しさ、即ち衝突速度に依るし、また気体中の分子速度は温度により決まる速度分布に従い、低速分子から高速分子まであり得る。従って、ミクロな反応素過程の集合につき速度分布に亘るある種の平均を取ればマクロな気相反応レートが決まるはずである。個々の分子衝突素過程の研究は化学反応の現代的理解に不可欠な基礎であることがわかる。

実験では、速度がそろった分子  $AB$  のビームと分子  $CD$  のビームを交差させ（ビーム交差法）、分子  $AC$  や  $BD$  がどんな状態にどのくらい生ずるかを観測すればよい。この技術の先駆的な発展に対し、1986年に D. R. Herschbach と Yuan T. Lee がノーベル化学賞を受賞している。

原子や分子は量子力学に従って動くわけで、衝突（反応）素過程は量子論的に扱う必要がある。これは極度に複雑、困難な問題で、なかなか手におえる代物ではない。分子  $AB$ ,  $CD$ ,  $AC$ ,  $BD$  は量子論的内部状態（電子・振動・回転状態）をもち、衝突素過程の真っ只中でも時時刻刻その状態を変えつつ動いており、それを詳細に量子論的に追う難しさは並大抵ではない。ただ、何らかの近似である程度の精度で計算したり、何が起きているのか理解することはできる。

このように、束縛状態の量子化学と違い、衝突素過程、反応素過程の量子論は時間変化を追う動力学（dynamics）理論である。だが実はレーザー場のように時間に依る場がない限り、時間依存シュレーディンガー方程式と時間非依存方程式とは等価なので、後者を解けば動力学がわかる。ただ、反応領域の大きさに比べれば殆ど無限に離れたと言ってよい遠方から分子同士が近づき、反応後にまた無限遠に飛び去る過程を記述する波動関数は無限に延びており、規格化できず、扱いにくい。しかも無限遠での波動関数は観測量、例えば反応確率に直結する重要な関数である。それは反応領域サイズをはるかに超えた遠方でしか生成系を観測できないからである。

この講義では衝突素過程の量子論の基礎を理解することを第一目的としたい。衝突粒子に内部構造が無いときには理論は比較的わかりやすく、まずその場合に衝突断面積、部分波断面積などの基本概念を、古典理論と対比させながら会得し、量子効果や波動関数との関連を理解しよう。反応中間体としてしばしば束縛状態まがいの有限寿命状態（共鳴状態）が形成され、反応に大きく影響する。その量子論も、複素エネルギーの導入などを通じ平易に説明したい。さらに衝突理論での内部状態の扱い方、電子・分子衝突と原子・原子衝突、原子・分子衝突の理論の違い、反応が起こる衝突と起こらない衝突の事情の違い、古典論と量子論の混ぜ合わせ、ポテンシャル曲面と衝突反応の関連性についても、あまり話が複雑になりすぎない範囲内で解説したい。

<担当校から一言>

第4分科会は化学反応の根本を成す「衝突素過程」をテーマとし、長年原子・分子過程やエキゾテリック原子の研究をされている島村先生をお招きします。基礎理論・基本概念の理解を重視し、講義では双方向の活発な議論を歓迎します。昨今軽視されがちな少数系の動力学を見直してみませんか？