

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲／乙第 号	氏 名	高橋 博一
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	工学博士 藪下 聡
	副査	慶應義塾大学教授	理学博士 佐々田 博之
		慶應義塾大学教授	工学博士 畑山 明聖
		慶應義塾大学教授	理学博士 中嶋 敦
		慶應義塾大学教授	博士（理学） 近藤 寛
(論文審査の要旨) 学士（理学）、修士（理学）高橋博一君提出の学位請求論文は、「XH 伸縮振動の基音及び倍音吸収強度の置換基依存性に関する理論的研究」と題し、全5章からなっている。 XH (X=C, O) 伸縮振動の赤外吸収強度は、振動量子数の変化が $0 \rightarrow 1$ の基音では置換基の電子求引性の違いに強く依存するのに対し、$0 \rightarrow n$ ($n \geq 2$) の倍音では置換基依存性が弱くなることが古くから知られ、“Universal Intensity Concept (UIC)” と呼ばれている。UIC の成立は実験及び理論計算で確認されているが、その物理的解釈は曖昧なままであった。吸収強度は、遷移振動数および遷移モーメントの二乗の積に比例する。同種化学結合の場合、ポテンシャル関数の分子依存性は小さいため、遷移モーメントの被積分関数である Dipole Moment Function (DMF) の違いが吸収強度の置換基依存性を支配する。倍音吸収に関する従来の研究の多くは、XH 結合で一般的にみられる性質を研究したものであり、DMF の性質について議論したものは少ない。本論文の著者は、UIC の解析のなかで、DMF の置換基依存性に注目して分子振動に関する新しい知見を得ることを目的とした。 第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。 第2章では、基音と倍音を含む赤外吸収強度の一般論と本研究の計算手法について述べている。 第3章では、酸とアルコールの OH 結合と、混成の異なる炭素を含む CH 結合の伸縮振動について、ローカルモード描像を用いた量子化学計算によってポテンシャル関数と DMF を求め、それぞれを Morse 関数及び6次の多項式で表現した上で吸収強度を計算し解析している。倍音吸収強度の解析でよく用いられる DMF の多項式展開表式と簡単な点電荷モデルにより、XH 結合の振動に伴って分子内電荷分布が変化する様子、特にその置換基依存性を解析している。さらに Morse 関数の解析的固有関数の表式と、それらの商関数を基底関数として DMF を展開する波動関数展開法を用いて UIC の成立条件を定式化、図式化している。この表現を用いることで、高次倍音吸収強度に関するいくつかの経験則が一般的かつ容易に理解できることを示している。 第4章では Marcus、Medvedev、Miller と Good らによって発展・改良されてきた3種類の半古典近似、つまり、Correspondence-Principle (CP) 近似、Landau-Lifshitz (LL) 法、Uniform WKB 近似を用いて、酸とアルコールの OH 伸縮振動の遷移モーメントを評価し、量子論に対するこれらの計算精度を比較検討している。XH 結合の古典的振動運動における DMF の Fourier 係数が遷移モーメントに比例すると考える CP 近似では、量子論との概念的違いが大きく、その比較は自明ではなかった。本論文の著者は CP 近似における Fourier 展開は商関数展開の1種であるという新たな視点を示し、この観点から量子論と CP 近似の遷移モーメントの違いを議論している。 第5章は結論であり、本論文の総括と今後の展望について述べている。 以上要するに、本論文の著者は、XH (X=C, O) 伸縮振動の赤外吸収強度に見られる UIC の原因を理論化学の観点から明らかにしている。吸収強度を決定する遷移モーメントの大きさに関して図的理解決法を示したこと、半古典論における Fourier 展開と量子論における商関数展開の間の関係を明らかにしたことなど、本論文の成果は一般の分子系にも広く適用可能な概念を含み、今後この分野の研究に重要な指針を与えるものとして、分子科学の発展に寄与するところが少なくない。よって本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。			
学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査会委員で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。 また、語学（英語）についても十分な学力を有することを確認した。		