

学位論文題名

Quantum Mechanical Study on the Chemical Reactions including Light-Particle Transfers

(軽い粒子の移動を伴う化学反応に関する量子力学的研究)

学位論文内容の要旨

現代量子化学の最大の目的は、化学反応を非経験的に予測することである。原理的には、目的とする反応系の電子に関するSchrodinger方程式を解き、反応のポテンシャルエネルギー面を求め、さらにその面上での原子核の運動方程式を解くことにより求められる。しかし、多体系のSchrodinger方程式を厳密に解けない事、および得られたポテンシャル面上での原子核の運動方程式を解くのが容易でないことから、非経験的取扱いは非常に困難である。そのため、理論的研究の多くは、反応の始原型と遷移状態の平衡を仮定し、粒子の運動を統計的に取り扱う方法が取られている。この代表的なのが、Eyringの遷移状態理論であり、多くの実験結果の説明および理論的予測に用いられている。

最近、実験技術の進歩に伴い、化学反応生成物の量子状態についての詳細な情報が得られるようになってきた。それらの実験により、従来の統計理論が成立しない反応系が見つまっている。また、低温固相中での化学反応では、アレニウスプロットが大きく曲がり、見かけの活性化エネルギーがゼロになる量子効果も観測されている。これらは、これまで広く用いられてきた統計理論および古典理論の破綻を示すものである。これらの効果は、反応生成物の振動回転量子数分布の特異性として表れ、電子、プロトンおよび水素原子移動反応などの軽い粒子の移動を伴う反応ほど顕著であることが知られている。

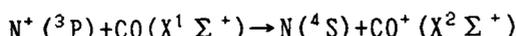
本研究では、電子相関を含む非経験的分子軌道法および擬古典トラジェクトリー法により、統計理論および古典理論の成立しない化学反応系のメカニズムを研究した。反応系として、非統計効果が顕著に表れる軽い粒子の移動反応、電子(電荷)、プロトンおよび水素原子移動反応を研究対象とした。本研究の結果、軽い粒子の移動反応の詳細なポテンシャル面を求め、そのポテンシャル面上での反応ダイナミクスを明らかにした。また、得られた結果をもとに、軽い粒子の移動反応に関するモデルを提出した。本研究の成果を通して、非統計的に進行する反応、特に軽い粒子の移動を伴う化学反応の機構を確立した。本研究は、化学反応理論の発展に大きく貢献するものである。本論文は、これらの反応系に関する理論的研究の結果をまとめたものであり、全体が以下に掲げる8章および結論から構成される。

第1章は序論であり、軽い粒子の移動反応に関するこれまでの実験的および理論的研究について概括し、問題点を指摘し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、本研究で使用した理論的方法についての解説を行った。特に、本研究を通して使用した計算方法、非経験的分子軌道(ab-initio MO)法、および擬古典的トラジェクトリー法について説明した。

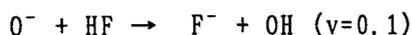
第3章では、電荷移動反応における反応の非統計性、すなわち振動・回転量子状態特異性について行った理論的研究の結果を記述した。電荷移動反応の生成物の振動・回転状態分布は、衝突領域すなわち遷移状態の構造および相互作用状態をダイレクトに反映する。そのため、電荷移動反応生成物の振動回転状態選択性のメカニズムを解明することは、反応の非統計性を明らかにする上で重要である。

本章では、窒素カチオンから一酸化炭素への電荷移動反応



について理論的研究を行った。その結果、この反応には、複数のポテンシャル面が関与することを明らかにし、衝突過程により、励起状態のポテンシャル面での衝突によるもの、および基底状態での衝突によるものの2つの異なる衝突チャンネルによるモデル (Dual collision channel model) を提出した。

第4章では、プロトン移動反応における非統計性、振動回転状態特異性についての結果を述べた。一般に、重い原子間での軽原子の移動反応系 (heavy-light-heavy system) でのプロトン移動反応では、生成物の振動量子数の衝突エネルギーは、きわめて小さいとされている。しかし、1992年、これに矛盾する実験結果が報告された。反応

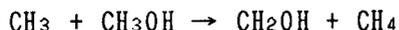


は、衝突エネルギー増加にともない $v=1$ のチャンネルが増加し、一般則と矛盾する。

本研究の結果、この反応系では $[OHF]^-$ 中間体が存在し、この中間体領域を通過する寿命の違いにより2つの異なる反応チャンネルになることを明らかにした。この2つの重ね合わせにより、振動回転状態特異性を示す。

第5章では、水素原子移動反応における振動状態選択性の効果について述べた。気相中でアンモニアカチオンを中性アンモニア分子と衝突させると、水素原子移動反応 $ND_3^+ + NH_3 \rightarrow ND_3H^+ + NH_2$ が起こる。この反応は、振動モード選択性があり、アンモニアカチオンの ν_2 傘型反転モードを励起することにより、反応断面積が増加する。本研究では、このモード選択性の原因を明らかにした。

第6章では、低温凝縮層中での水素原子移動反応への量子効果について述べた。低温、凝縮相中での水素原子引き抜き反応では、トンネル効果が影響してくると考えられる。そのため、この章では化学反応におけるトンネル効果を理論的に取り扱う。反応として、メチルラジカルによる水素原子引き抜き反応



を取り上げる。この反応系のポテンシャル面を求め、トンネル効果をその面上の short-cut-path として計算する方法を開発し、この反応系へ応用した。得られた速度定数のアレニウスプロットは、低温で大きく曲がり、量子効果が大きいことを示した。

第7章では、低温凝縮層中での水素原子移動反応を取扱う新しい理論 (Vibrational Coupling Model) を開発し、反応系へ応用した結果について述べた。このモデルでは、媒質効果を反応の極限的反應座標 (IRC) への摂動とみなし、反応の始原型および遷移状態の分子の基準振動がシフトすると考える。この摂動を受けた振動数を用いてIRCに沿ってのトンネル効果を考慮した。このモデルをメトキシラジカルの分子内水素原子移動反応に応用した。媒質およびトンネル効果の寄与により反応速度の著しい増大が見られ、これまでの実験結果を説明した。

第8章では、低温凝縮層中での分子内・分子間水素原子移動反応の反応選択性について述べた。反応のキャビティーモデルをもとに、媒質効果として、ダイポール-誘電媒体相互作用を考慮し、トンネル効果の寄与を見積った。このモデルを、メ

トキシラジカルの分子内水素原子移動および周りの媒質であるメタノールからの水素原子移動に応用した。低いエネルギー領域では、分子間水素原子移動反応が有利であるが、光照射またはイオン再結合によるエネルギーを受け取る可能性がある場合は、分子内水素原子移動が優先することを見いだした。

総括では、本研究で得られた成果を要約した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	吉田	宏
副査	教授	山崎	巖
副査	教授	徳田	昌生
副査	助教授	市川	恒樹
副査	教授	川崎	昌博

(大学院地球環境科学研究科)

学位論文題名

Quantum Mechanical Study on the Chemical Reactions including Light-Particle Transfers

(軽い粒子の移動を伴う化学反応に関する量子力学的研究)

量子化学の目標の一つは、化学反応を非経験的に予測することである。原理的には、目的とする反応系の電子に関するSchrodinger方程式を解いて反応のポテンシャルエネルギー面を求め、さらに、その面上での原子核の運動方程式を解くことにより求められる。しかし、多体系のSchrodinger方程式は厳密には解けないこと、得られたポテンシャル面上での原子核の運動方程式を解くのは容易でないことから、非経験的取扱いは極めて困難である。そのため、理論的研究の多くは、反応の始原型と遷移状態の平衡を仮定し、粒子の運動を統計的に取り扱う方法が取られ、実験結果の説明や予測に用いられている。

最近、実験技術の進歩に伴い、化学反応生成物の量子状態についての詳細な情報が得られるようになり、従来の統計理論が成立しない反応系が見つけられている。また、低温固相中での化学反応では、アレニウスプロットが大きく曲がり、見かけの活性化エネルギーがゼロになる量子効果も観測されている。これらは、これまで広く用いられてきた統計理論および古典理論の破綻を示すものである。従来の理論の破綻は、反応生成物の振動回転量子数分布の特異性として表れ、電子、プロトンおよび水素原子など軽い粒子の移動を伴う反応ほど顕著であることが知られている。

本論文は、電子相関を含む非経験的分子軌道法および擬古典トラジェクトリー法により、従来の理論が成立しない化学反応系の反応機構を研究した成果をまとめている。非統計効果が顕著に表れる軽い粒子の移動反応、すなわち電子（電荷）、プロトンおよび水素原子移動反応を取り上げ、軽い粒子の移動反応の詳細なポテンシャル面を求め、そのポテンシャル面上での反応ダイナミクスを明らかにした。また、得られた結果をもとに、軽い粒子の移動反応に関する反応モデルを提出した。本研究により、非統計的に進行する化学反応の反応機構が確立された。したがって、本研究は化学反応理論の発展に大きく貢献するものと認められる。

本論文は以下に掲げる8章および結論から構成されている。

第1章は序論であり、軽い粒子の移動反応に関するこれまでの実験的および理論的研究について概括し、問題点を指摘し、本研究の目的を明らかにしている。

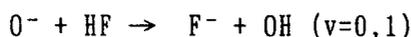
第2章は、本研究で使用した理論的方法、特に、非経験的分子軌道(ab-initio MO)法、および擬古典的トラジェクトリー法についてまとめている。

第3章は、電荷移動反応における反応の非統計性、すなわち振動・回転量子状態特異性について行った理論的研究の結果を述べている。電荷移動反応の生成物の振動・回転状態分布は、衝突領域すなわち遷移状態の構造および相互作用状態を直接に反映するので、電荷移動反応生成物の振動回転状態選択性の理由を解明することは、反応の非統計性を明らかにする上で重要である。ここでは、電荷移動反応



を取り上げ、この反応には、複数のポテンシャル面が関与することを明らかにした。反応は2つの衝突チャンネル、すなわち、励起状態のポテンシャル面での衝突と基底状態での衝突により進むという新しいモデル(Dual collision channel model)を提案している。

第4章は、プロトン移動反応における非統計性、振動回転状態特異性についての結果を述べている。一般に、重い原子間での軽原子の移動反応では、生成物の振動量子数の衝突エネルギーが小さいとされている。しかし、1992年に



のプロトン移動反応がこれに矛盾するという実験結果が報告された。本研究の結果、この反応系では[OHF]⁻中間体が存在し、この中間体領域を通過する時間の違いによる2つの異なる反応チャンネルが存在することを明らかにした。これにより、観測された振動回転状態特異性をうまく説明している。

第5章は、水素原子移動反応における振動状態選択性の効果について述べている。気相中でアンモニアカチオンを中性アンモニア分子と衝突させると、水素原子移動反応がおこる。この反応には振動モード選択性があり、アンモニアカチオンのν₂傘型反転モードを励起することにより、反応断面積が増加する。ここでは、このモード選択性の原因を理論的に明らかにしている。

第6章は、低温凝縮層中での水素原子移動反応への量子効果について述べている。低温凝縮相中での水素原子引き抜き反応では、トンネル効果が影響してくると思われる。ここでは、化学反応におけるトンネル効果を理論的に取り扱うための実例として、メチルラジカルによる水素原子引き抜き反応



を取り上げた。この反応系のポテンシャル面を求め、トンネル効果をその面上のshort-cut-pathとして計算する方法を開発した。得られた速度定数のアレニウスプロットは、低温で大きく曲がり、量子効果が大きいことを示した。

第7章は、低温凝縮層中での水素原子移動反応を取扱う新しい理論(Vibrational Coupling Model)を開発し、反応系へ応用した結果について述べている。媒質効果を反応の極限的反應座標(IRC)への摂動とみなし、反応の始原系および遷移状態の分子の基準振動がシフトすると考え、この摂動を受けた振動数を用いてIRCに沿ってのトンネル効果を考慮した。このような新しい反応モデルをメトキシラジカルの分子内水素原子移動反応に応用して、媒質およびトンネル効果の寄与により反応速度の著しい増大が見られとという実験事実を説明した。

第8章は、低温凝縮層中での分子内・分子間水素原子移動反応の反応選択性について述べている。反応のキャビティーモデルをもとに、媒質効果として、ダイポール-誘電媒体相互作用を考慮し、トンネル効果の寄与を見積った。このモデルを、メトキシラジカルの分子内水素原子移動および周りの媒質であるメタノールからの水素原子移動に応用した。低いエネルギー領域では、分子間水素原子移動反応が有

利であるが、光照射またはイオン再結合によるエネルギーを受け取る可能性がある場合は、分子内水素原子移動が優先することを見いだした。

これを要するに、著者は、軽い粒子の移動反応に関して、新しい化学反応理論を展開し、多くの反応について反応機構を解明した。その成果は、反応化学および分子化学に寄与するところ大である。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。