

氏名	なかむらこういち 中村康一
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1988号
学位授与の日付	平成12年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Theoretical Study of Some Electronic Processes in Chemical Reactions (化学反応におけるいくつかの電子過程に関する理論的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 藤本 博 教授 立花 明知 教授 田中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、量子化学的手法を用いて化学反応における電子過程を理論的に解析し、分子の反応性、反応機構および反応経路について研究した結果をまとめたものであり、序章と本論7章および結語からなっている。

序章では、化学反応における反応物系、生成物系、遷移状態などの各段階での電子状態を実験的に解明するには困難を伴うことが多いので、量子力学的アプローチが不可欠であるが、反応経路に沿う電子過程を理論的にとり扱い、解釈する新たな方法の導出が必要であることを述べている。

第1章では、イオン—分子反応であるアニオン重合開始反応について、領域密度汎関数理論を用いて理論的に解析している。アニオン重合開始反応におけるモノマーの反応性は実験結果に基づいてまとめられているが、本研究では開始剤からモノマーへの電子の移動量を求めて反応性との関連について検討し、いずれの開始剤においても、溶媒効果の大きなものを除くと、電子移動量がモノマーの反応性と一致することを示している。さらに、経験的パラメータを用いる方法では説明することができなかったモノマーについても、反応性が予測できることを示している。

第2章では、非経験的量子化学計算を用いてアンモニアカチオン—アンモニア分子系、アンモニアカチオン—水分子系およびアンモニアカチオン—フッ化水素分子系についてプロトン移動、水素引き抜き、電子移動の反応性について研究し、水分子系およびフッ化水素分子系においては水素引き抜き反応がエネルギー的に有利であることを示している。さらに、領域密度汎関数理論により計算した分子からイオンへの電子移動量が各系の反応性とよく相関し、分子の絶対ソフトネス値の傾向とも一致することを明らかにしている。

第3章では、領域密度汎関数理論における種々の領域特性量を導出するアルゴリズムを議論し、プロトン—ヘリウム原子系についてそれらの数値を計算することにより、電気化学ポテンシャル非相等性原理を実証している。

第4章では、チタンカチオン—イソブチレン分子系における低圧下での気相カチオン重合開始反応の機構について考察している。チタンカチオン—イソブチレン分子系には2種類の安定な錯体が存在することを示し、水素原子転位、水素分子脱離の2段階で起こる開始反応機構を提唱している。また、錯体、中間体や各段階における遷移状態構造を密度汎関数法により求め、それらのエネルギーをカップルドクラスター法を用いる量子化学計算により精度よく求めている。

第5章では、フッ素終端窒化チタン表面のアルミニウム CVD 反応機構と界面構造について考察している。良質のアルミニウム薄膜を得る手法として、前処理によりフッ素終端した窒化チタン表面での CVD 反応が有効であると報告されているが、本研究では窒化チタン表面についてさまざまな表面終端モデルを導入し、水素化ジメチルアルミニウム前駆体との反応を検討している。その結果、前駆体の連続攻撃により終端フッ素がいったん水素に置換し、その水素がアルミニウムに置換する2段階反応機構を提唱している。この反応機構により、大きな解離エネルギーが必要である表面チタン—フッ素結合が発熱的にチタン—アルミニウム結合に変化することを明らかにしている。

第6章では、アリルシランの立休配座には σ — π 超共役が大きく影響していることを明らかにしている。また、[1, 3]

シリル転位における立体保持と立体反転の反応経路と電子過程について考察し、立体保持転位の活性化エネルギーが立体反転の場合よりも低く、この反応が Woodward-Hoffmann 則を満たさないことを明らかにしている。さらに、シリル転位の極限的反應座標に沿った各点における分子構造や電子過程を解析することにより、立体保持経路と立体反転経路との分岐点などを特定している。

第7章では、窒素分子イオン—酸素分子系の反応について解析している。反応物と生成物がどのような反応経路により結ばれるかを検討し、電荷移動反応、振動失活反応の振動量子数依存性を考察している。また、引き抜き反応においては、ポテンシャル面が交差することにより多様な電子状態の生成物が得られることを明らかにしている。

結語においては、本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、量子化学的手法を用いて化学反応における電子過程を理論的に解析し、分子の反応性、反応機構および反応経路について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) アニオン重合開始反応について開始剤からモノマーへの電子の移動量を領域密度汎関数理論に基づき計算する手法を導出し、電子移動量とモノマーの反応性の順序が一致することを明らかにした。

2) アンモニアカチオン—アンモニア分子系およびそれに等電子の反応系について、極限的反應座標に沿う分子からイオンへの電子移動量が反応性とよく相関し、絶対ソフトネス値の傾向とも一致することを示した。

3) 領域密度汎関数理論をプロトン—ヘリウム原子系に適用して、化学ポテンシャル非相等性原理を数値的に証明した。

4) チタンカチオン—イソブチレン系の低圧気相カチオン重合において、水素分子脱離をとまなう開始反応が水素原子転位、水素分子脱離の2段階で進むことを明らかにした。

5) フッ素終端した窒化チタン表面におけるアルミニウム CVD 反応において、終端フッ素が水素置換を経てアルミニウムに置き換わる反応機構を明らかにした。

6) アリルシランの [1, 3] シリル転位の極限的反應座標に沿う分子構造や電子過程の解析から、複数の反転経路の分岐点が存在することを明らかにした。

7) 窒素分子イオン—酸素分子系について基底状態および励起状態における電荷移動の過程を解析し、振動失活、引き抜きなどの反応経路を明らかにした。

以上、要するに本論文は、分子軌道理論および密度汎関数理論に基づき、化学反応性と電子移動量がよく相関することを明らかにするとともに、気相および表面素反応の機構を詳細に解析したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年8月3日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。