

氏 名 森 田 明 弘
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
 学位記番号 論 理 博 第 1270 号
 学位授与の日付 平 成 7 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 Theoretical Study on Reaction Dynamics in Gas and Solution

(気相および溶液内における化学反応動力学の理論的研究)

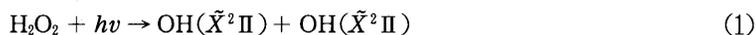
(主 査)
 論文調査委員 教 授 加 藤 重 樹 教 授 廣 田 襄 教 授 梶 本 興 亜

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では分子軌道法と分子動力学シミュレーションを用いて、気相および溶液内のいくつかの典型的な反応のメカニズムおよび溶媒和動力学の特徴を解明した。以下では主論文の基礎となる論文に沿って内容の要旨を述べる。

1. H_2O_2 光解離のポテンシャルエネルギー面とスピン-軌道相互作用：生成物 OH の Λ -型二重項の分極に対する系間交差の重要性

気相中の過酸化水素の光分解反応



では、生成物 OH には Λ -型二重項の分布に明らかに A'' 状態に偏った分極がみられることが知られているが、その原因は明らかではなかった。そこで本研究では、解離極限で $\text{OH}(\tilde{X}^2\Pi) + \text{OH}(\tilde{X}^2\Pi)$ に収束する全ての状態（一重項4つと三重項4つ）を考へて非断熱遷移を含めて光励起後の解離動力学を考察し、その原因を明らかにした。これら8つの状態のポテンシャル面を、6-in-4のState-average CASSCF及びMRDCI法によって求め、さらに一重項と三重項間のスピン-軌道相互作用(SOC)をBreit-Pauliハミルトニアンに基づいて計算した。その結果 \tilde{A}^1A 状態のポテンシャル面は最低 3B 状態と交差し、 \tilde{A}^1A 状態から 3B 状態への系間交差は解離出口付近でかなり効率よく起こることが分かった。 3B 状態は解離出口付近では $\sigma\sigma^*$ 性が強く、そのため解離にともなって優先的に A'' 成分を生成する。 Λ 二重項の分極の原因は、解離出口付近で \tilde{A}^1A から $^3B(\sigma\sigma^*)$ への系間交差によることが示された。

2. 溶液内 Norrish II 型反応中のジラジカルの系間交差に対する理論的研究

溶液内でケトンの nn^* 光励起によって分子内水素引き抜きを誘起される反応 (Norrish II 型) は、生成物にいたる過程で中間体ジラジカルの三重項から一重項への系間交差が律速段階である。その過程を微視的にみると、三重項と一重項のポテンシャル面は広い領域にわたって縮退に近く、さらに溶媒からの摂動

を受けた中での非断熱遷移の振る舞いを記述することが理論的に重要である。本研究は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}$ のメタノール溶液中での系間交差の過程を研究した。まず溶質分子の一重項と三重項のポテンシャル面およびその間の SOC を分子軌道法で求め、その結果を分子内配置の関数として解析関数で表した。その結果、三重項と一重項のエネルギー差や SOC の大きさにはラジカル原子間の距離とは相関がなく、through-space よりも through-bond の相互作用が支配的であることが分かった。さらにメタノール溶液内で分子動力学シミュレーションを行い、以下の式に基づいて系間交差の速度を求めた。

$$k = \frac{2}{3\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty dt \langle \vec{J}(0) \vec{J}(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \Delta U(\tau) d\tau\right) \rangle \quad (2)$$

ここで、 \vec{J} は SOC の行列要素ベクトル、 ΔU は三重項と一重項のエネルギー差 $U_i - U_s$ を表す。得られた反応速度は分子内回転異性体ごとで 1桁程度のばらつきがあり、ラジカル間距離とは相関がない。遷移状態に滞在する時間は平均して 20 ~ 50 fs と比較的短く、そのため遷移状態理論が反応速度のよい近似となる。しかしその有限の時間中に SOC が変化する効果が反応速度にみられ、それがいくつかの異性体で特に顕著に遷移状態理論からの破れを生んでいることが分かった。反応速度に及ぼす溶媒効果は動力的なものではなく、自由エネルギーや結合行列要素の大きさなどに対する静的な摂動としての寄与が大きいことが示された。

3. 水溶液中誘電緩和の長時間動力学の分子動力学研究：溶質サイズ依存性と snowball model の検証
 誘電緩和における長時間・低振動数ダイナミックスの情報は近年提唱されてきた理論を検討する上で重要な意味をもっているが、MD シミュレーションによる研究は短時間ダイナミックスに比べて遅れている。それは有限の単位セルを用いることの制約によるところが大きい。本研究では低振動数の溶媒和動力学を正しく求めることに特に注意を払い、水溶液中誘電緩和で低振動数成分の及ぼす効果を検証した。溶質分子が水分子よりも十分小さいときには誘電緩和の低振動数成分が異常に強調され、通常とは定性的に異なった緩和の振る舞いを示すことが示された。それは溶媒の誘電的性質に現れる分子性を強く反映している。溶媒和自由エネルギーを

$$E = -\frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dk \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L(k)}\right) \left(\frac{\sin kr_c}{kr_c}\right)^2 \quad (3)$$

($\epsilon_L(k)$ は波数依存の縦誘電定数、 r_c は cavity 半径)

と表すとき、溶媒分子サイズに対応する波数成分の特異性が強く現れることとして説明される。その異常性が現れるときには snowball model 及び dynamical MSA の仮定は完全に破れることが分かった。その効果は溶質分子から非常に遠くにまで及び、また 10 cm^{-1} 以下の振動数領域の並進連動に限られることが分かった。溶質分子が水分子と同程度のときにはそのような異常性は現れず、snowball model は最近接圏でのみ満たされている。snowball model の完全な破綻は、線形応答の範囲を越えてはじめて説明されるべきであることが示された。

論文審査の結果の要旨

化学反応の機構を明かにするためには、反応のポテンシャル面とその上でのダイナミックスについての

知見が不可欠である。申請者は、分子軌道法、分子動力学法を用いて気相および溶液内での典型的な化学反応のポテンシャル面とダイナミクスについての理論的な研究を行った。

まず、気相における過酸化水素 H_2O_2 の光解離反応を取り上げ反応機構の考察を行った。この反応では、解離生成物である OH ラジカルの A 二重項の分布が A'' 状態に偏っていることが実験的に知られているが、申請者は解離性の 8 つの電子状態に対応するポテンシャル面の理論的計算を行い、更に、これらの状態間のスピン軌道相互作用行列要素を自ら開発した Breit-Paun ハミルトニアンに基づく方法により求め、反応におけるスピン軌道相互作用の役割について検討を行った。結果、光励起により生成される $\bar{A}'A$ 状態が解離状態近くで 3B 状態と強く相互作用し、このことにより OH ラジカルの A 二重項の分極が引き起こされることを明かにした。この研究は開殻系の電子状態を持つ生成物を与える光解離反応の量子化学的取り扱いの代表的なものと評価される。

次に、申請者はケトンの光化学反応の典型的な反応である Norrish type II 反応の中間体である三重項ジラジカルの一重項状態への系間交差の溶液内でのダイナミクスについての考察を行った。ここでは、三重項、一重項ジラジカルのポテンシャル面およびそれらの間のスピン軌道相互作用行列要素を分子軌道法によって計算し、分子動力学法により系間交差の速度を求め、理論計算の結果が実験結果をよく再現することを示した。この研究は、複雑な有機光化学反応中間体の寿命について電子状態理論に基づく実体的なモデルを用いた取り扱いの初めてのものであり、従来の単純化されたモデルに基づく議論の限界を明らかにする上で重要なものと評価できる。

申請者は、更に、溶液内での電子移動反応を理解する上で重要である溶媒の誘電緩和について、特に、理論的取り扱いが遅れている長時間、低振動数ダイナミクスについての研究を行った。水溶液について分子動力学法によるシミュレーションを行い誘電緩和ダイナミクスの溶質分子のサイズ依存性などの考察を行い、Onsager の snowball picture の妥当性など幾つかの興味深い結果が得られた。この研究は、誘電緩和ダイナミクスの今後の研究に重要な示唆を与えるものと評価される。

以上のように、申請論文は、気相および溶液内での化学反応のポテンシャル面とダイナミクスについての新しい方法の開発とそれによる興味ある成果を含み博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。

なお、平成 7 年 1 月 23 日に、主論文および参考論文に報告されている研究実績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。