

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	おぎはら ゆうすけ 小城原 佑亮
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 年 月 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
(学位論文題目) A Theoretical Study on the Triplet Ketene Photodissociation (三重項ケテン分子の光解離反応に関する理論的研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 林 重彦 准教授 谷村吉隆 教 授 鈴木俊法 教 授

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	小城原 佑亮
論文題目	A Theoretical Study on the Triplet Ketene Photodissociation (三重項ケテン分子の光解離反応に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
ケテン分子に 350 nm のエネルギーを与えると、最終的に T_1 状態に達した後、解離反応 ($\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$) を起こす。この反応では、反応障壁辺りのエネルギー領域で反応速度定数がエネルギーに対して階段状依存性を示すことが実験的に観測されている。この階段状エネルギー依存性は、RRKM 理論に基づく考察から、遷移状態における分子の量子固有状態を直接観測したものが累積反応確率に現れていると考えられている。このような反応遷移状態の直接的観測の例は少ないために、その代表的反応として詳細な解析・理解が望まれてきた。しかし過去に電子状態の研究や動力学的研究が行われてきたにも関わらず、階段状依存性が理論化学的に再現されておらず現在もその解明に至っていない。本論文では、高精度な量子化学計算手法に基づく詳細な反応ポテンシャルエネルギー曲面の解明及び古典的動力学計算による反応動力学の解析により、この反応の分子メカニズムを明らかにすることを目的とした。 階段状依存性が再現されない理由として、次の二つが考えられる。すなわち、反応障壁付近での解離反応方向へのトンネル効果の遮蔽不足、及び RRKM 理論等の反応速度論で無視されている動力学的な影響である。まず、前者が原因である場合、過去の研究で用いられたポテンシャルエネルギー面の計算精度不足が考えられる。計算精度の向上によりポテンシャルエネルギー面の形状が変化し、反応障壁を与える T_1 ポテンシャルエネルギー面の厚みが増す場合には、トンネル効果を遮蔽しやすくなることが期待される。特に、これまでの計算では解離における静的電子相関の効果が十分考慮されていない。そこで、まず、動的及び静的電子相関の両者を精度良く考慮することができる MRMP2 法を用いて、遷移状態周辺の T_1 ポテンシャルエネルギー面を作成し、その面上で累積反応確率を計算することにより、トンネル効果の遮蔽の影響を検証した。しかしながら、計算した累積反応確率に階段状エネルギー依存性は見受けられなかった。これは非常に高精度な MRMP2 法であっても、トンネル効果を遮蔽しきれていないことを示している。更に、高精度の電子状態計算法である MRCC 法を用いて反応座標方向の 1 次元ポテンシャルエネルギー面の計算を行ったものの、ポテンシャル面の厚みは MRMP2 法と同程度であった。これらの結果から、電子状態の精度は階段状エネルギー依存性の直接的要因ではないと結論付けた。 次に、もう一方の要因である動力学的影響の考察を行った。まず、反応が起こる T_1 ポテンシャルエネルギー面と S_0 ポテンシャルエネルギー面の状態間交差が T_1 ポテンシャルエネルギー面の遷移状態近傍に存在し、状態間交差での量子干渉効果が反応速度の振る舞いを決めている可能性が考えられる。また、T_1 面での解離に際して、内部自由度におけるエネルギー乱雑化が十分起こっておらず、RRKM 法などの速度論で考慮することが出来ない非平衡解離が起きており、それにより階段状エネルギー依存性が現れている可能性も考えられる。まず、前者の可能性を考察するために、古典動力学計算に基づいた状態間交差サンプリングのための新たな方法を開発し、エネルギー交差			

シーム内の全内部自由度にわたる状態間交差超曲面の形状を明らかにすることを試みた。その結果、エネルギー交差の存在領域は全内部自由度を探索しても $CC < 2.0 \text{ \AA}$ （ここで CC は解離する結合の距離）であり、一方、 T_1 面における遷移状態は $CC = 2.31 \text{ \AA}$ に存在するので、遷移状態近傍に状態間交差が存在しないことが明らかになった。更に、 T_1 面上でのミクロカノニカル分布の統計性を検証するために、得られた交差上での構造サンプルを初期構造とし、速度を乱数で与えた T_1 面での古典動力学計算を行った。この古典動力学計算の結果から得られた T_1 面上での解離の描像は、特定の初期条件のトラジェクトリーがある時間帯に集中して解離するような非平衡的なものではなく、反応系の生存確率及び反応速度は十分に確率的な振る舞いを示した。以上の結果から、階段状エネルギー依存性は他の要因から生じていると結論付けた。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

三重項ケテン分子の光解離反応に現れる反応速度の階段状エネルギー依存性は、化学反応の基礎をなす反応遷移状態の分光学的な直接観測の例として、非常に興味深い現象である。しかし、その現象の物理化学的解釈を巡っては、多くの論争を引き起こしてきた。この現象を理論的に理解するためには、非常に高精度な量子化学計算に基づくポテンシャルエネルギー面の作成と、その面上での詳細な反応動力学の解析が必要となるが、この両者の観点を同時に満たす研究はこれまでには行われてこなかった。本論文では、この両者の観点から反応機構を解析することにより、顕著な反応速度の階段状エネルギー依存性の分子的起源を探っている。まず、現時点で到達しうる最も高精度な量子化学計算に基づき、従来の実験結果の解釈で用いられていた幅広い反応障壁に関する仮定が妥当でないことを明らかにした。更に、本研究で得られた高精度なエネルギー関数に基づいた分子動力学計算による状態間交差のシーム探索や反応動力学計算により、これまでに提案されている階段状エネルギー依存性に関するメカニズムは、ポテンシャルエネルギー面の形状及び反応動力学の観点から妥当性を欠くことが示された。本論文は、現在適用可能な最も精度の良い計算手法に基づき、現時点で提案されているすべてのメカニズムの妥当性に疑問を付すものであり、全く新たな反応動力学機構の探求への道を拓くものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成23年7月28日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降