

氏 名	さくら い ひで お 櫻 井 英 夫
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2478 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical study on the interaction between first row transition metal atom and oxygen molecule (第1列遷移金属原子と酸素分子の相互作用についての理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 梶 本 興 亜 教 授 加 藤 重 樹 教 授 鷲 田 伸 明

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属と酸素の相互作用は、触媒反応や腐食の機構を知る上で重要であるが、遷移金属原子の電子状態が複雑なため詳細な理論的研究は限られている。申請者は、遷移金属と酸素の相互作用について、系統的な知見を得るために金属二酸化物についての理論的研究を行った。まず、第1列遷移金属原子(Sc～Cu)の二酸化物の基底状態および低い励起状態のエネルギーと安定構造を理論計算により求め、その知見に基づいて基底状態の電子構造と構造を予測するための一般的な規則を導出することを試みている。更に、遷移金属原子の酸化反応の代表的な例としてチタン(Ti)原子と酸素分子の反応に対するポテンシャルエネルギー面を電子状態計算により求め、古典トラジェクトリー法により反応の機構とダイナミクスについての考察を行った。

遷移金属二酸化物については、これまで多くの実験的、理論的研究が行われてきたが、電子基底状態の性質についても不確定な点が多く残されている。理論的研究では、従来の多くが密度汎関数(DFT)法に基づくものであり、遷移金属化合物において重要な役割を果たす凝縮重効果が考慮に入れられていないことが問題点の1つとして指摘することができる。申請者は、凝縮重効果を記述することができる CASSCF 法に基づき基底、励起状態の構造を求め、その CASSCF 波動関数を参照配置とする multireference configuration interaction 法により動的電子相関効果を見積もっている。第1列遷移金属(Sc～Cu)の二酸化物に対して side-on および inserted 型の化合物について周期律表の一行にわたって系統的な理論計算を行い、異なる金属原子の二酸化物を比較することにより一般的な法則性を導いている。この理論計算により、(1)Ti～Crの前期遷移金属は基底状態において inserted 型が安定であり、後期遷移金属では Ni を除いて side-on 型が安定である。また、Ni の場合、原子の励起電子配置のエネルギーが低く、そのことにより inseted 型が安定になる。(2)従来の DFT 法に基づく結果と今回の結果が異なる場合は、凝縮重効果が重要な役割を果たしている等の結果を得ている。更に、申請者は、軌道相互作用や非結合性電子の電子間反発等に基づいて、理論計算により得られた基底状態の電子配置や構造を統一的に説明する一般規則を提案している。

次に、申請者は、典型的な遷移金属原子の酸化反応である $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ について multireference configuration interaction 法を用いて、反応のポテンシャルエネルギーを求め、それを解析関数により表現することにより、古典トラジェクトリー法による反応のダイナミクスについての理論計算を行っている。結果として、(1)Ti と O_2 の衝突により TiO_2 中間体が生成されるが、それに至る遷移状態は共線型の配置をとること、(2)反応は, inseed/fast dissociation 機構により起こること等が得られている。また、反応生成物である TiO の並進、回転および振動エネルギーの分布や反応中間体の寿命を求めえいるが、これらの情報は今後の実験研究に重要な指針を与えるものと考えられる。

申請者は、以上の研究に加えて、カルボニル化合物の代表的な反応であるアセトンの Norrish I 反応のポテンシャル面と反応速度についての研究も行っているが、結果はこの反応の実験結果をよく説明するものである。

論文審査の結果の要旨

遷移金属と酸素の相互作用は、触媒反応や腐食の機構を知る上で重要であるが、遷移金属原子の電子状態が複雑なため詳細な理論的研究は限られている。申請者は、遷移金属と酸素の相互作用について、系統的な知見を得るために金属二酸化物についての理論的研究を行っている。まず、第1列遷移金属原子(Sc ~ Cu)の二酸化物の基底状態および低い励起状態のエネルギーと安定構造を理論計算により求め、その知見に基づいて基底状態の電子構造と結合距離や結合角を予測するための一般的な規則を導出することを試みている。更に、遷移金属原子の酸化反応の代表的な例としてチタン(Ti)原子と酸素分子の反応に対するポテンシャルエネルギー面を電子状態計算により求め、古典トラジェクトリー法により反応の機構とダイナミクスについての考察を行っている。

遷移金属二酸化物については、これまで多くの実験的、理論的研究が行われてきたが、電子基底状態の性質についても不確定な点が多く残されている。理論的研究では、従来の多くが密度汎関数(DFT)法に基づくものであり、遷移金属化合物において重要な役割を果たす疑縮重効果が考慮に入れられていないことが問題点の1つとして指摘することができる。申請者は、疑縮重効果を記述することができるCASSCF法に基づき基底、励起状態の構造を求め、そのCASSCF波動関数を参照配置とするmultireference configuration interaction(MRCI)法により動的電子相関効果を見積もっている。特に、第1列遷移金属(Sc ~ Cu)の二酸化物に対してside-onおよびinserted型の化合物について系統的な理論計算を行い、異なる金属原子の二酸化物を比較することにより一般的な法則性を導こうとしている点に特色がある。この理論計算により、(1)Ti ~ Crの前期遷移金属は基底状態においてinseied型が安定であり、後期遷移金属ではNiを除いてside-on型が安定である。また、Niの場合、原子の励起電子配置のエネルギーが低く、そのことによりinseted型が安定になる。(2)従来のDFT法に基づく結果と今回の結果が異なる場合は、疑縮重効果が重要な役割を果たしている等の結果を得ている。更に、申請者は、軌道相互作用や非結合性電子の電子間反発等に基づいて、理論計算により得られた基底状態の電子配置や構造を統一的に説明する一般的規則を提案している。

次に、申請者は、典型的な遷移金属原子の酸化反応である $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ についてMRCI法を用いて、反応のポテンシャルエネルギーを求め、それを解析関数により表現することにより、古典トラジェクトリー法による反応のダイナミクスについての理論計算を行っている。結果として、(1)Tiと O_2 の衝突により TiO_2 中間体が生成されるが、それに至る遷移状態は共線型の配置をどること、(2)反応は、inserted/fast dissociation機構により起こること等が得られている。また、反応生成物であるTiOの並進、回転および振動エネルギーの分布や反応中間体の寿命を求めえいるが、これらの情報は今後の実験研究に重要な指針を与えるものと考えられる。

申請者は、更に、カルボニル化合物の代表的な反応であるアセトンのNorrish I反応のポテンシャル面と反応速度についての研究も行っているが、これはカルボニル化合物の光化学の研究に重要な知見を与えるものである。

以上の研究は、遷移金属二酸化物の電子構造、化学反应について重要な知見を与えるものであり、特に、酸化反応のポテンシャル面とダイナミクスの研究はこれまでに例のないものである。従って、本論文は、博士(理学)の学位論文として十分な内容を持ったものであると見なすことができる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。