

論文の内容の要旨

A Theoretical Study on Radical Dissociation Reactions (和訳 ラジカル解離反応に関する理論的研究)

氏名 小林 由佳

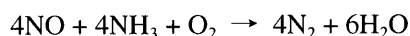
近年、分子の電子状態を記述する理論は大きく発展し、Hartree-Fock 法とそれに基づく電子相関法や、密度汎関数法(DFT)の開発により、閉殻系については、大きな分子系に対しても効率よくかつ精度よく取り扱うことが可能となった。しかしながら開殻系は、依然として電子状態を精度良く記述することが難しいものの一つである。開殻系の中でも、開殻一重項状態(Open-shell singlet)は、2つの配置の線形結合によって記述されるため、特に取り扱いが困難な系として知られる。開殻系の化学反応の例として、本研究のテーマであるラジカル反応が挙げられるが、ラジカル分子は活性に富み、制御が難しいことから、理論的な反応予測が極めて有効な手段である。

本研究では、以下の研究を通して、開殻系及び、ラジカル反応の理論的記述に関する理解を深めた。

- 1, 金属触媒表面上で生じるラジカル解離反応 (閉殻系から開殻一重項となる解離反応)
→NO 分解反応の反応機構の解明
- 2, ラジカル解離反応の定量性についての系統的な検討
- 3, 開殻系の多配置 Møller-Plesset 摂動論 (MRMP 法) の開発

1, V₂O₅触媒上におけるNH₃による一酸化窒素(NO)分解反応

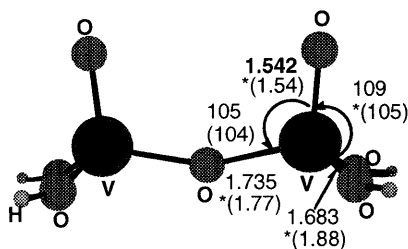
NOは、大気汚染や酸性雨の原因物質であり、大気に排出される前に無害な気体に変換する必要がある。現在では主に、金属触媒上でNH₃によりNOをN₂とH₂Oに還元する Selective Catalytic Reduction(SCR)によって除去されている。



本博士論文では金属触媒としてV₂O₅触媒を用いて、理論的にこの反応のメカニズムについて検討した。

実験的手段により反応の活性種であると示唆されているNH₄⁺とNH₃⁺のNOとの反応について触媒のない条件で検討した。NO分解の第一段階であるN-N結合形成の過程では、NH₄⁺はN-N結合を形成する際に47kcal/molの活性化障壁を有するのに対し、NH₃⁺は障壁を有さず発熱的にNOとの中間体を形成するため、熱力学的に有利であることが分かった。この差は、それぞれの生成したN-N結合が、NH₄⁺とNOから成る場合、反結合性のσ軌道に一つの電子が占有された0.5重結合となり不安定であるのに対し、NH₃⁺とNOから成る中間体では、N-N結合はNH₃⁺の lone pair からNO⁺への配位結合となり、比較的安定であることに起因している。NH₃⁺は、単独では比較的不安定な分子種であるが、これが表面上で生成した場合、速やかにNOと反応することが予想される。

触媒表面上において、このNH₃⁺種が生成する可能性についてV₂O₅クラスターモデルを用いて検討した。用いたクラスターは、次図に示すようにV₂O₅結晶、(010)表面の二座の活性サイトを含むものである。CASSCF計算の結果、V=O結合は基底状態においてもdπ→dπ*励起配置が多く混入した多配置的な電子状態を有する、反応に富む結合であり、単配置に基づく理論では記述が困難であることが分かった。また、CASSCF法によると、一重項状態は三重項状態より38kcal/mol安定であることから、反応は一重項のポテンシャル表面上で生じることが示唆される。



V₂O₇H₄クラスターの一重項状態の最適化構造 (ROHF/3-21G), 単位はそれぞれ, Å, °; (*)内はV₂O₅結晶の値

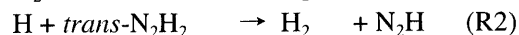
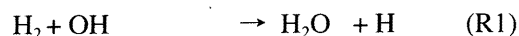
上述のクラスターを用いて、活性種 NH_3^+ の表面上での生成可能性について検討した。CASSCF 法による NH_4^+ の表面への吸着エネルギーは 27kcal/mol と見積もられ、実験値と良く一致する。この吸着構造から、 NH_4^+ の一方のサイトにおいて水素原子が引き抜かれるラジカル解離反応について検討したところ、反応の遷移状態構造では、 $\text{V}=\text{O}$ 結合と、 N-H 結合の両方が開裂し、4 つのスピンが生じた開殻一重項として記述されていた。また、水素原子が引き抜かれて行くサイトのもう一方で特異的に強い水素結合が形成されているという化学的に興味深い現象が生じていることが明らかとなった。生成物 NH_3^+ もまた、強い水素結合によって表面に吸着されており、 NH_3^+ 単独では不安定であるが、この強い水素結合によって、表面上では比較的安定に存在することが可能であるということを見出した。このことから、触媒表面上の $\text{V}=\text{O}$ 結合は容易に開裂し、吸着した NH_4^+ 分子から水素原子を引き抜いて、 NO と反応する際に有効な活性種 NH_3^+ を発生させる役割を担っていることが明らかとなった。

2, ラジカル解離反応の遷移状態記述の定量性に関する考察

閉殻系から閉殻系への結合解離は、Hartree-Fock(HF)配置によって記述可能なため、HF 配置に基づいて電子相関（動的相関）を取りこむことで、精度良く記述出来る。しかしながら、ラジカル解離では特にその遷移状態近傍における電子状態が複雑になり、活性化エネルギーを定量的に見積もるためには、擬縮退効果を考慮した電子相関（静的相関）を取り込む必要がある。

多配置 Møller-Plesset 摂動論(MRMP 法)は、CASSCF 波動関数を参照関数として、摂動展開を行なうため、静的相関と動的相関の両方をバランス良く取り込むという特徴がある。本博士論文では、MRMP 法を用いて水素引き抜き反応の反応エネルギー、活性化エネルギーを見積もり、その値がどの程度実験値を再現するかその定量性について検討した。比較の対象としては、単配置に基づく理論である MP2、CCSD(T)、そして近年、多くの化学系について精度の良い値を与えることが明らかになりつつある密度汎関数法(DFT)を用い、MRMP 法との比較を行なった。

四種の水素引き抜き反応をモデル系として用い、検討を行なったが、本要旨ではそのうちの二種について取り上げる。



下表に MRMP 法及び、MP2,CCSD(T)、B3LYP よって計算された、(R1),(R2) 反応の反応エネルギー及び、活性化エネルギーを示す。MRMP 法による生成エネルギー、生成エネルギーは(R1)、(R2)反応共に実験値からのずれは誤差範囲内であり、良く一致している。一方、単配置に基づく方法では、特に活性化エネルギーを定量的に記述することが困難であることが分かる。CASSCF の配置係数 (CI 係数) に着目すると、反応物、遷移

状態、生成物のそれぞれの構造間で、主配置の重みが異なり、活性化エネルギー、反応エネルギーを定量的に見積もるためには、それぞれの構造固有の多配置性を考慮した上で、バランス良く電子相関を取り入れる必要があることが明らかとなった。

種々の方法論によって見積もられた R1,R2 反応の反応熱及び活性化エネルギー

Theory	(R1)		(R2)	
	Er	Ea	Er	Ea
MP2	-18.2	12.8	-29.1	12.8
CCSD(T)	-10.7	8.1	-37.8	3.4
B3LYP	-11.3	1.0	-42.2	-
MRMP	-13.8	5.9	-41.8	3.4
Best estimate*	-14.6	3.95	-37~-38	3~5

Er: 生成エネルギー、Ea: 活性化エネルギー、単位は kcal/mol 基底関数は cc-pVTZ を使用。しかし(R1)の MP2 では 6-31G*,CCSD(T)では cc-pVD が使用されている。

*: R1 については実験値、R2 については MRCI による計算値を比較の対象とする。

3, 開殻系多配置 Møller-Plesset 摂動論 (MRMP 法) の開発

MRMP 法は、単配置を基にする理論では記述の困難なラジカル反応についても定量的な値を算出するが、未だ残された問題も存在する。その例として、いくつかの分子においては、高スピン状態の電子相関を過大評価してしまう問題が知られている。例えば、CH₂ 分子の一重項-三重項間のエネルギー分裂は、基底関数に dzp を用いた場合、full CI 法によると 11.97kcal/mol と見積もられるが、MRMP 法によると 15.79kcal/mol であり、そのずれはかなり大きいものである。これは、CH₂ の ³B₁ 状態を過剰に低く見積もっていることに起因する。MRMP 法においては軌道エネルギーα、β軌道をとともに等しいものとして取り扱う。しかしながら、S=0 ではないスピン状態では、α電子とβ電子とでは、環境が異なるはずである。そこで、この軌道エネルギーをスピンの依存した形に変更し、その軌道に基づいた摂動展開を行なうことを試みた。

本博士論文で取り扱う、スピンの依存した CASSCF 軌道エネルギーは、

$$\begin{aligned}\epsilon_i^\alpha &= h_{ii} + \sum_{kl} D_{kl}^\alpha [(ii|kl) - (il|ki)] + \sum_{kl} D_{kl}^\beta (ii|kl) \\ \epsilon_i^\beta &= h_{ii} + \sum_{kl} D_{kl}^\beta [(ii|kl) - (il|ki)] + \sum_{kl} D_{kl}^\alpha (ii|kl)\end{aligned}$$

である。S=0 以外の場合には、α電子密度 D_{kl}^α と β電子密度 D_{kl}^β は異なるので、 ϵ_i^α と ϵ_i^β も異なる。

この理論に基づき、プログラムを作成し、CH₂ 分子に対するテスト計算を行なったところ、CH₂ の ³B₁ 状態の、一重項-三重項間のエネルギー分裂幅は Full CI 法の結果と 1kcal/mol 以下の誤差で一致し、大きく改善された。