

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名

小林由佳

本論文は「A Theoretical Study on Radical Dissociation Reactions (ラジカル解離反応に関する理論的研究)」と題し、開殻分子系の理論的取り扱い、特にラジカル反応の反応機構の理論的解明および開殻系分子の電子理論の開発に関する研究をまとめたものである。

分子の電子状態を記述する理論は大きく発展し、閉殻系については大きな分子系に対しても効率よく高精度に取り扱うことが可能である。しかしラジカルなどの開殻分子系は依然として精度良く記述することが難しいものの一つである。本論文は開殻分子系、特にラジカル反応の反応機構を理論解明および開殻分子系の電子状態理論の開発に関する研究をまとめたものであり、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および研究目的が述べられている。第2章は金属触媒表面上で生じるラジカル解離反応に関する研究、第3章の水素引き抜きラジカル反応に関する研究、第4章の開殻分子系をより定量的に記述するための理論の開発についてまとめられている。

第2章では五酸化バナジウム触媒を用いたアンモニアによる脱硝反応機構に関する研究である。一酸化窒素は大気汚染や酸性雨の原因物質であり、工業的には金属触媒上でアンモニアを還元剤として一酸化窒素を窒素と水に還元する高選択的触媒反応によって除去している。本論文では五酸化バナジウム触媒を用いてこの反応の機構を理論的に解明している。活性種であると示唆されている  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NH}_3^+$  ラジカルの一酸化窒素との反応について詳細なエネルギー・ポテンシャル曲面を計算し、 $\text{NH}_3^+$  ラジカルが  $\text{NH}_4^+$  に比べて熱力学的に有利であることを示唆した。さらに五酸化バナジウム結晶 (010) 表面の二座の活性サイトを含むクラスターモデル計算から、表面の水素親和力は  $43.1\text{kcal/mol}$  と大きく反応性に富むこと、触媒表面においては  $\text{NH}_4^+$  から水素が容易に引き抜かれ、解離生成物である  $\text{NH}_3^+$  ラジカルはわずか  $26.7\text{kcal/mol}$  の活性化エネルギーで発生することを明らかにした。 $\text{NH}_3^+$  ラジカルは極めて強い水素結合 ( $30\text{kcal/mol}$  近く) によって表面に吸着されている。この強い水素結合は近年、生体反応を促進する重要な因子として注目されているが、固体触媒反応においてその役割が指摘されたのはこれが初めての例である。強い水素結合を利用した反応制御への道を拓いたものであり注目に値する。

第3章はラジカル解離反応における遷移状態の理論的記述に関する考察である。ラジカ

ル反応では遷移状態近傍における電子状態が複雑になり、理論計算で活性化エネルギーを定量的に見積もることは難しい。 $\text{H}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}_2+\text{OH}$ をはじめとする4種類の水素引き抜き反応をモデル系として取り上げ、多配置摂動論である Multireference Møller-Plesset (MRMP)法を用いて反応エネルギー、活性化エネルギーを算出し、実験値との比較検討を行っている。4種全ての場合において実験値からのずれは誤差範囲内である。ラジカル反応における活性化エネルギー、反応エネルギーを定量的に見積もるためには擬縮退効果である静的電子相関と電子衝突から生じる動的電子相関をバランス良く取り入れることが極めて重要であることを指摘している。

第4章ではスピンの依存した軌道エネルギーを用いた多配置摂動論の理論開発を行っている。MRMP法の課題の1つに高スピン状態の電子相関を過大評価することがある。このためスピン多重度の異なる状態間エネルギーの見積もりに誤差が生じる。本研究では軌道エネルギーをスピンに依存した理論を考案し、それに基づいた摂動展開を行なっている。メチレン分子の一重項-三重項間のエネルギー分裂幅は従来のMRMP法では4kcal/molもの誤差が生じる。新しく提案された理論ではエネルギー分裂幅を誤差1kcal/mol以下で正しく算出し、大幅に改善されることを示している。さらにいくつかの分子系でスピンの異なる状態間エネルギーを評価し、数値計算から本理論の近似の妥当性を示している。

第5章は結論であり、同時に将来の展望がまとめられている。

以上のように本論文は、理論研究によりラジカル反応の反応機構を解明し、同時に開殻系電子状態理論の開発を行うことにより、開殻系分子の電子構造に関する知見を深めたものであり、理論化学、分子工学に貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。