

氏 名	とよ 豊 た 田 かず 和 お 男
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2170 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	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Electronic theory for spectroscopy and molecular force field (分光学と分子力場のための電子理論)

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 藤 本 博 教 授 北 川 進

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、工業的に重要な色素化合物フタロシアニン類の吸収スペクトルの SAC-CI 法による理論的研究、大きな分子の励起状態やその反応ダイナミクスに関する研究を容易にする SAC-CI 解析的エネルギー微分法への局在化軌道法の導入、SAC-CI general-R 法による分子の精密なスペクトロスコピーの研究、をまとめたものであり、序章、第1部、第2部、第3部からなっている。

序章では、本論文の研究の背景や関連する研究等について触れ、第1部から第3部を要約している。

第1部は2章で構成されており、SAC-CI 法によるフタロシアニンとその関連化合物の可視・紫外吸収スペクトルの理論的研究についてまとめている。

第1章では、SAC-CI 法を用いてテトラザポルフィンの励起状態を計算し、吸収スペクトルの帰属を行っている。Q 帯と呼ばれる可視吸収帯は、基本骨格のポルフィンでは非常に弱いですが、メソ位を窒素置換すると強度が増す。色素設計の観点から興味深いこの現象のメカニズムを、Gouterman の4軌道モデルに基づいて説明している。すなわち、メソ位の炭素を電気陰性度の大きい窒素で置換することにより、そこに大きな係数をもつ next HOMO は安定化するのに対し、メソ位に節をもつ HOMO はそれほど影響を受けないので、HOMO と next HOMO のエネルギー差は拡大する。その結果、Q 帯における遷移双極子能率の相殺が不完全になり、吸収強度が増大することが示された。

第2章では、第1章の発展的研究として、テトラザポルフィンの外側にベンゼン環を導入した構造をもつ重要な工業色素、フタロシアニンの励起状態を SAC-CI 法によって研究している。第1章に引き続き吸収強度への置換基効果を調べ、ベンゼン環上への共役系の拡張が HOMO と next HOMO のエネルギー差をテトラザポルフィンよりさらに大きくし、第1章で述べたメカニズムによって、可視吸収帯の強度を増大させることに効果的に寄与していることを示した。これらの知見はポルフィリンやフタロシアニンを基本骨格とする色素設計に有用である。また、実験的に主張されている近紫外吸収帯の構造を、非経験的計算として初めて再現することに成功した。

第2部は3章で構成されており、励起状態のポテンシャルエネルギー面の研究に有用な解析的 SAC-CI エネルギー微分法の研究を進展させ、大きな系を取り扱うのに適した局在化軌道表現の導出とプログラムの実装について述べている。さらに、これまでの局在化分子軌道には導関数が発散する場合があるという困難があることを示すとともに、それを解決する新しい方法の提案を行っている。

第3章では、基底状態の電子相関の記述に有利な局在化分子軌道法が、励起演算子の摂動選択を行うことで、SAC-CI 法による励起状態の計算においても有用であることが示されている。実際、幾つかの分子では、計算次元は10分の1以下と低減されたにもかかわらず、SAC-CI 法における電子相関エネルギーの98%以上が再現されている。この効率的な方法を使って、エネルギーの導関数で定義されるさまざまな分子のプロパティを計算するために、SAC/SAC-CI エネルギーの解析的微分法を局在化軌道表現で導出し、プログラムの実装を行っている。これを、基底および励起状態の構造最適化に応

用し、通常の方法より格段に少ない計算量で分子構造を計算することに成功した。これにより、比較的大きな分子の励起状態の多様なプロパティを予測する手段として、この方法が非常に有望であることが示された。

第4章では、標準的な局在化軌道法が必ずしも外部変数についての連続的関数ではないため、摂動選択を行った場合にポテンシャルエネルギー曲線が不連続になる場合があることを示すとともに、その簡潔で効果的な解決法であるMOD (Minimum orbital-deformation) 法を提案している。この方法により、分子構造最適化や調和振動数の計算などに大きな悪影響を及ぼすポテンシャルエネルギー面の不連続性を解消することに成功した。

第5章では、MOD法に基づく解析的微分法を導出し、プログラムの作製を行っている。この方法により、摂動選択を行う構造最適化において問題であった導関数の発散を回避する事に成功し、局在化軌道法を併用することによって効率的かつ精密な計算法を確立した。これを、SAC/SAC-CI法に基づく基底および励起状態の構造最適化に応用し、方法の有用性を示した。

第3部は2章で構成されており、SAC-CI general-R法による精密なスペクトロスコピーについての研究がまとめられている。

第6章では、2電子以上の電子励起が関与する過程の定量的理論であるSAC-CI general-R法の理論構成と応用研究について述べられている。COおよびN₂の励起、イオン化、電子付加状態、H₂O, H₂S, XONO₂ (X=F, Cl, Br, I) の価電子イオン化スペクトルの詳細な帰属がなされ、幾つかの分子の平衡核間距離と調和振動数が精密に再現された。

第7章では、SAC-CI general-R法による開殻系三原子分子N₃, NCO, CNC, C₂Nの垂直励起スペクトルおよび励起状態における構造緩和についての研究がまとめられている。また、励起スペクトルの研究に適するsimplified SAC-CI general-R法を提案し、より少ない計算量で通常のgeneral-R法の理論スペクトルをよく再現することが可能であり、開殻系の励起スペクトルを効率的に計算するのに有用であることが示されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、SAC-CI法によるフタロシアニンとその関連化合物の可視・紫外吸収スペクトルの理論的研究、励起分子ダイナミックスの研究に有用なSAC-CIエネルギーの解析的微分法の開発と応用、SAC-CI general-R法による分子の精密なスペクトロスコピーの研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 励起状態の有用な理論であるSAC-CI法を用いて、工業的に重要なフタロシアニン系色素分子の吸収スペクトルを計算し、吸収帯の帰属を行うとともに、色素設計に役立つメカニズムを考察した。
2. SAC/SAC-CI計算に局在化軌道(LMO)を用いることにより、精度を保ったまま計算量を大幅に減らすことができることを示した。この効率的な方法を用いて、エネルギーの導関数で定義される多様なプロパティを計算するために、エネルギーの解析的微分法をLMO表現で導出し、プログラムを作製した。これを、励起状態の構造最適化に応用し、通常より少ない計算量で構造パラメータを高精度で再現することに成功した。
3. LMOの核座標や外場の変化に対する不連続的な振舞いはポテンシャル曲面の正確な計算の妨げとなる。これを解消するため、分子構造の変化に伴う軌道の変形を最小限に抑えるMOD (minimum orbital-deformation) 法を提案した。
4. MOD法に基づく新しいSAC/SAC-CI解析的エネルギー微分法を定式化し、プログラムの実装を行った。これにより、大きな系の励起状態における化学反応やダイナミックスの研究において、平衡構造や反応の遷移状態を理論的に予測する道を開いた。
5. SAC-CI general-R法をイオン化および励起スペクトルが詳細に観測されている幾つかの分子に応用したところ、実験スペクトルを精密に再現し、それぞれのピークの定量的な帰属に成功した。また、不対電子をもつ分子の光学許容遷移の計算に適したSAC-CI simplified general-R法を提案し、幾つかの分子に応用してその有用性を示した。

以上、本論文は、励起状態の分子構造およびエネルギー曲面上の反応動力学的研究に有用な方法を開発するとともに、幾つかの興味深い分子の分光学的性質についての知見を深めたものであり、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年2月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。