

氏 名	とく なが けん 徳 永 健
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2816 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Vibronic Coupling in Hydrocarbons (炭化水素化合物の振電相互作用に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 一 義 教 授 榊 茂 好 教 授 横 尾 俊 信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、振電相互作用の本質の理解と、機能性分子の設計に向けた振電相互作用の制御方法の確立を目的として、炭化水素化合物の振電相互作用について主に量子化学的方法により研究した成果についてまとめたものであり、序論、本論（2編8章）、結論から成っている。

序論では、振電相互作用理論とその特徴について整理し、振電相互作用定数の計算方法、及び解析方法に関するこれまでの研究と課題、そして最近の展開を述べるとともに、本研究の意義について述べている。

第1編第1章では、 C_5H_5 分子を取りあげ、縮退系の1次の振電相互作用定数の計算方法、及び解析方法の確立を行っている。電子波動関数の空間対称性の破れ・Hellmann-Feynman の定理に関わる計算方法についての従前の研究の問題を解決するため、電子波動関数を GRHF (Generalized Restricted Hartree-Fock) 法もしくは state-averaged CASSCF 法で計算し、得られた電子波動関数を用いて振電相互作用の電子演算子の行列要素として振電相互作用定数を計算している。また、新たな解析方法として振電相互作用密度の概念を提唱し、これが振電相互作用の大きさの理解に有用であることを示している。

第1編第2章では、 $C_6H_6^+$ 分子と $C_6H_6^-$ 分子を例として、1次の振電相互作用と HOMO の結合性の関係に注目している。HOMO が結合性である $C_6H_6^+$ 分子においては2つの C-C 伸縮 e_{2g} 振動の振電相互作用が大きい、HOMO が反結合性である $C_6H_6^-$ 分子においてはこれらの C-C 伸縮 e_{2g} 振動の振電相互作用は小さい。つまり、C-C 伸縮振動の振電相互作用は HOMO の結合性に大きく影響される。これは、C-C 伸縮振動が C-C 結合上の電子と強く相互作用するためであることを明らかにしている。

第1編第3章では、 C_5X_5 ($X=H, D$) 分子と $C_6X_6^+$ ($X=H, D$) 分子について、重水素置換が1次の振電相互作用に及ぼす影響を解析している。 $C_6H_6^+$ においては、重水素置換は振動数のみに影響を与えるが、 C_5H_5 においては、振動数だけでなく振動ベクトルにも影響を与える。これらの結果から、振電相互作用の議論においては重水素置換による振動数の低下だけでなく、振動ベクトルの大きさと変位の変化も考慮する必要があることを明らかにしている。

第1編第4章では、 $C_{20}H_{10}^-$ 分子（ボウル型）と $C_{24}H_{12}^-$ 分子（平面型）を取りあげ、分子の幾何学的構造と1次の振電相互作用の関係について解析している。 $C_{20}H_{10}^-$ 分子と $C_{24}H_{12}^-$ 分子では振電相互作用定数の平均値はほぼ等しいが、 $C_{20}H_{10}^-$ 分子のほうが $C_{24}H_{12}^-$ 分子よりも振電相互作用定数の標準偏差が大きい。これは、ボウル型の $C_{20}H_{10}^-$ 分子におけるボウルの面外振動と擬 π 軌道が原因であることを明らかにしている。

第1編第5章では、 $C_{24}H_{12}^-$ 分子を例として、高次の振電相互作用について、理論と実験（ESR 測定）の両面から研究を行っている。断熱ポテンシャルの形状の説明には6次までの非調和項の考慮が必要なことを明らかにし、また ESR スペクトルの温度依存性から、擬回転の断熱ポテンシャル障壁が非常に小さいことも実験的に見出している。

第2編第1章では、非縮退系の1次の振電相互作用定数の計算方法、及び解析方法の確立を目的として、 $C_{10}H_8$ 分子への

電子付加において核にかかる力を議論している。縮退系とは異なり、非縮退系の振電相互作用では電子付加に伴う軌道緩和が重要な役割を果たすことを明らかにしている。また、振電相互作用密度と nuclear Fukui 関数との関係についても言及している。

第2編第2章では、分子ワイヤーのモデル分子である1,4-ベンゼンジチオールへの電子・ホール注入における1次の振電相互作用定数を計算している。振電相互作用定数の大きさと変位の様式から、振動モードを3つのタイプに分類できることを示している。また3つのタイプの中では、特に分子面内振動の振電相互作用定数が大きくなることを振電相互作用密度を用いた解析から明らかにしている。

第2編第3章では、フラーレン C_{74} に内包されたアルカリ土類金属原子 (Be, Mg, Ca, Sr, 及び Ba) の運動を2次の振電相互作用により議論している。内包金属原子が C_{74} ケージの中心からずれるという点で実験と一致した結果を得ることができ、このずれには基底状態と (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO) 及び (HOMO $\rightarrow$ LUMO+1) 励起配置間の振電相互作用が大きく寄与していることを明らかにしている。

結論においては、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノ分子系における振電相互作用の本質の理解と機能性分子の設計に向けた振電相互作用の制御方法の確立を目的として、炭化水素化合物の振電相互作用を主に量子化学的方法により研究した結果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. 縮退系である C_5H_5 分子について、縮退系の1次の振電相互作用定数の計算方法に関する従前の研究の問題点を指摘し、その解決法を示した。さらに、振電相互作用の新たな解析方法として振電相互作用密度の概念を提唱し、これが振電相互作用の大きさの理解に有用であることを示した。

2. 上記1で開発した方法を様々な縮退系に適用して、i) HOMO の結合性の違い、ii) 重水素置換、iii) 分子の幾何学的構造の違い、が1次の振電相互作用に及ぼす影響を明らかにし、振電相互作用の制御への有用な指針を見出した。

3. $C_{10}H_8$ 分子への電子付加を例として、1で確立した方法を非縮退系へと拡張し、非縮退系の1次の振電相互作用では電子付加に伴う軌道緩和を考慮に入れることが重要であることを明らかにした。

4. 3の方法を、分子ワイヤーのモデル分子であるベンゼンジチオールへの電子・ホール注入に適用し、C-C 伸縮振動が非弾性トンネル電流に最も寄与することを明らかにした。

5. 2次の振電相互作用を用いた議論により、金属内包フラーレン $M@C_{74}$ (M はアルカリ土類金属) 中の金属原子の運動には基底状態と (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO) 及び (HOMO $\rightarrow$ LUMO+1) 励起状態間の相互作用が重要であることを明らかにした。

6. $C_{24}H_{12}^-$ 分子を例として、高次の振電相互作用について研究を行い、断熱ポテンシャルの形状の説明には6次の非調和項の考慮が必要なことを理論的に明らかにし、また擬回転の断熱ポテンシャル障壁が非常に小さいことを実験的に見出した。

以上要するに、本論文は、ナノ分子系における振電相互作用の本質の理解と、機能性分子の設計に向けての同相互作用の制御方法についての基礎的知見を与えるもので、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19年2月19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。