

氏 名	みね 嶺 ざわ 澤 のり 範 ゆき 行
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3286 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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	Integral Equation Studies on Solute Electronic Structures in Solution (溶液内分子の電子状態に関する積分方程式を用いた研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 加 藤 重 樹 教 授 寺 嶋 正 秀 教 授 谷 村 吉 隆

論 文 内 容 の 要 旨

溶液内での化学反応や吸収・蛍光スペクトルなどを理論的に扱うためには、量子力学に基づいた記述が必要不可欠である。電子状態計算を積分方程式理論と組み合わせた方法はその代表例である。溶質-溶媒間のポテンシャルや相関関数は、2分子間の距離とそれらの分子の配向の6次元で表現される。3D-RISM方程式では、溶媒分子の配向だけ平均をとるため、詳細な3次元の溶媒和構造を得ることができる。この点において、従来の相互作用点表示による1D-RISM方程式よりも優れている。しかし、電子状態と組み合わせた3D-RISM-SCF法では、溶質が空間につくる静電ポテンシャル ($U \rightarrow V$) および溶媒が溶質分子にかかる静電ポテンシャルによる行列要素 ($V \rightarrow U$) を計算するコストが非常に大きい。

本研究では、3D-RISM-SCF法における静電相互作用および解析的な自由エネルギー微分を計算するための効率的なアルゴリズムの実現を目的とする。静電相互作用の計算として ($U \rightarrow V$) では、電荷密度のフーリエ変換と多極子展開を採用した。 ($V \rightarrow U$) では、溶媒の電荷分布からフーリエ変換で静電ポテンシャルを求め、ガウス-エルミート求積法で直接的に数値積分を実行した。また、 ($U \rightarrow V$) での多極子展開に対応する部分は同様に、多極子展開で扱った。解析的な自由エネルギー微分は ($V \rightarrow U$) と同様に計算することが可能である。計算速度の面では、厳密に計算したものと比較して ($U \rightarrow V$) で30-80倍、 ($V \rightarrow U$) で3-30倍、解析的な自由エネルギー微分では実に20-160倍もの高速化が達成できた。その精度は、いずれも厳密な計算を再現した。本研究で提案した3D-RISM-SCF法を様々な分子に適用した。従来の1D-RISM-SCF法との比較では、溶媒和自由エネルギーで改善が見られた。吸収スペクトルの計算では両者に大きな差は見られなかったが、3D-RISM-SCF法では詳細な溶媒和構造が反映されていた。

応用例として、ピロールとインドール水溶液の吸収スペクトルを計算した。特に $\pi\sigma^*$ 状態はリュドベルグ軌道の寄与もあり、電子は非常に広がりをもつ。このような系は、従来の1D-RISM-SCF法の相互作用点表示では取り扱いが困難であった。交換反発効果を電子状態に反映させるために有効ポテンシャルを導入し、3D-RISM-SCF法により吸収スペクトルを計算した。その結果、交換反発による寄与は、 $\pi\pi^*$ 状態への遷移では非常に小さいが、 $\pi\sigma^*$ 状態への遷移では本質的に重要であることが示された。

結論として、3D-RISM-SCF法は、本研究で提案した効率的なアルゴリズムの実現により、溶液内分子の電子状態計算手法として有用であることが示された。また、従来の1D-RISM-SCF法では記述が困難であった系に対しても適用可能であることが示された。今後、この方法が溶液中での物理や化学現象の解明に寄与することが期待できる。

なお、計算コストの面だけから考えると、前述の1D-RISM-SCF法のほうがやはり優れている。本研究では、アセトニトリル溶液中における4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ベンゾニトリルの分子内電荷移動状態の生成過程を、1D-RISM-SCF法により議論した。この状態の構造として平面型とねじれ型を考えた。蛍光スペクトルの計算から、ねじれ型が妥当であると結論づけた。前述した1D-RISM-SCF法と3D-RISM-SCF法の吸収スペクトルの比較から類推すると、この結論は変わらないと考えられる。

論文審査の結果の要旨

化学反応の多くは溶液中で起こるため、その分子機構を理論的に解明するためには、量子論に基づく化学反応の記述の際に、溶媒効果を適切に考慮することが必要となる。電子状態計算と液体の積分方程式理論を組み合わせたいわゆる RISM-SCF 法はその代表例である。しかしながら、これまでの RISM 法は溶媒分布に対して動径分布関数のみを考慮した一次元 (1D) 的な取り扱いであり、溶媒和構造の詳細を得ることが出来なかった。

申請者は、溶媒和構造の三次元 (3D) 分布を記述することができる 3D-RISM 法に基づいて RISM-SCF 法を拡張し、溶液中の吸収スペクトルの計算などに適用した。その際、困難としてあった計算コストの増大を効率的なアルゴリズムを開発することにより克服し、比較的大きな分子系への適用を可能にした。また、開発した 3D-RISM-SCF 法を用いることにより、分子の電子波動関数の広がりを露わに考慮することが可能となり、Rydberg 励起状態の顕著な溶媒和効果を明らかにすることに成功した。

電子状態と組み合わせた 3D-RISM-SCF 法では、溶質が空間につくる静電ポテンシャル ($U \rightarrow V$) および溶媒が溶質分子にかかる静電ポテンシャルによる行列要素 ($V \rightarrow U$) を計算するコストが非常に大きい。本研究では、3D-RISM-SCF 法における静電相互作用および解析的な自由エネルギー微分を計算するための効率的なアルゴリズムを実現した。静電相互作用の計算として ($U \rightarrow V$) では、電荷密度のフーリエ変換と多極子展開を採用した。($V \rightarrow U$) では、溶媒の電荷分布からフーリエ変換で静電ポテンシャルを求め、ガウス-エルミート求積法で直接的に数値積分を実行した。また、($U \rightarrow V$) での多極子展開に対応する部分は同様に、多極子展開で扱った。解析的な自由エネルギー微分は ($V \rightarrow U$) と同様に計算することが可能である。計算速度の面では、厳密に計算したものと比較して ($U \rightarrow V$) で 30-80 倍、($V \rightarrow U$) で 3-30 倍、解析的な自由エネルギー微分では実に 20-160 倍もの高速化が達成できた。その精度は、いずれも厳密な計算を再現した。

応用例として、ピロールとインドール水溶液の吸収スペクトルを計算した。特に $\pi\sigma^*$ 状態は Rydberg 軌道の寄与もあり、電子は非常に広がりをもつ。このような系は、従来の 1D-RISM-SCF 法の相互作用点表示では取り扱いは困難であった。交換反発効果を電子状態に反映させるために有効ポテンシャルを導入し、3D-RISM-SCF 法により吸収スペクトルを計算した。その結果、交換反発による寄与は、 $\pi\pi^*$ 状態への遷移では非常に小さいが、 $\pi\sigma^*$ 状態への遷移では本質的に重要であることが示された。

結論として、3D-RISM-SCF 法は、本研究で提案した効率的なアルゴリズムの実現により、溶液内分子の電子状態計算手法として有用であることが示された。また、従来の 1D-RISM-SCF 法では記述が困難であった系に対しても適用可能であることが示された。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、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。