

|           |                                                                                          |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | マン ケン<br>万 堅                                                                             |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                                                                                |
| 学 位 記 番 号 | 論 工 博 第 3555 号                                                                           |
| 学位授与の日付   | 平 成 12 年 11 月 24 日                                                                       |
| 学位授与の要件   | 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当                                                                  |
| 学位論文題目    | Theoretical Studies on the Spectroscopic Properties of Molecules<br>(分子の分光学的性質に関する理論的研究) |

|        |                                        |
|--------|----------------------------------------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>教 授 中 辻 博 教 授 森 島 績 教 授 北 川 進 |
|--------|----------------------------------------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、分子の電子スペクトルと核磁気共鳴スペクトル及び赤外線吸収スペクトルに関する理論的研究をまとめたものであり、これらのスペクトルの諸性質と分子構造や電子状態との関連について論じている。本論文は三部十章から成る。以下に各章の概略を説明する。

第一部は4章で構成されており、五員環及び六員環化合物の励起スペクトルやイオン化スペクトルに関する理論的研究についてまとめている。シクロペンタジエン、フラン、ピロール、チオフェン、ピリジンらの五員環及び六員環化合物は、多くの生体内物質や機能性材料に含まれており、生化学的、工業的に重要な化合物である。また、これらの分子は近年の理論化学において励起状態理論の精度を確認するためのベンチマーク的な系でもある。第一部では電子励起状態理論である SAC-CI 法を用いて、これらの五員環及び六員環化合物の励起状態およびイオン化状態を求め、電子スペクトルの帰属を非常に高い精度で行うことに成功し、幾つかの新しい結果を示した。

第1章では、シクロペンタジエンの研究結果を報告している。イオン化閾値である9.5eV 以下の一重項・三重項励起状態を計算し、精密な帰属を与えた。さらに23eV 以下のイオン化状態を計算し、主ピークおよび関連ピークの詳細な理論スペクトルを提案した。

第2章では、フラン・ピロールの研究結果を報告している。特にフランの VUV スペクトルにおいて8.7eV 付近に新たに観測された吸収ピークが  $\pi$ - $\pi^*$  励起状態であること、および微細構造が種々のリドベルグ励起状態によることを始めて明らかにした。

第3章では、チオフェンの研究結果を報告している。VUV および EELS の実験により多角的に研究されたスペクトルについて検討し、70状態の一重項励起状態や低エネルギー領域の三重項励起状態を求め、定量的な帰属を行った。二つの強度の強い吸収は価電子励起状態に、微細構造はリドベルグ励起状態にそれぞれ帰属した。

第4章は、ピリジンの研究結果であり、全ての  $n$ - $\pi^*$  および  $\pi$ - $\pi^*$  励起状態を求め、微細構造の詳細な帰属を提案した。

第二部は4章で構成されており、核磁気共鳴スペクトルに関する理論的研究についてまとめている。第5章および第6章では、重原子を共鳴核とする NMR 化学シフトに対する相対論的效果について理論的研究を展開した。高次の相対論項を厳密に考慮することにより、共鳴核が極めて重い場合にも信頼性の高い量子化学理論を用いて研究を行った。

第5章では、ジメチル、ジシリル、ジゲルミル水銀の水銀核化学シフトを定量的に再現する事に成功した。これらの化学シフトの傾向が相対論的效果であるフェルミ接触項と常磁性項のバランスによって形成されることを明らかにした。特に、相対論的な磁氣的相互作用を厳密に取り扱い、核近傍を精密に記述する基底関数を用いることが重要であることを示した。また、これらの水銀化合物の化学シフトの発現機構は、ハロゲン化水銀と異なることを示した。

第6章では、一連のテルル化合物における Te 核化学シフトについて検討し、理論が実験の傾向を良好に再現するとともに、相対論的效果が1300ppm と極めて大きいことを示した。

第7章および第8章では、核スピン結合定数と分子の電子構造の間に存在する一般的な相関関係について議論した。実際

に、様々な有機化合物を対象に系統的な研究を展開し、第7章ではC-F結合について、第8章ではC-P結合の核スピン結合定数で、この一般則が良く成立していることを示した。非経験的分子軌道法により核スピン結合定数を定量的に再現するためには、精度の高い電子相関理論と大きな基底関数系を用いることが必要であることが知られており、ここで展開した方法は大規模な分子系の研究に有用である。

第三部は2章で構成されており、赤外線吸収スペクトルに関する理論的研究についてまとめている。

第9章、第10章では赤外線吸収スペクトルの研究を行い、50個の有機リン化合物  $R_1R_2R_3P=X$  ( $X=O, S$ ) の  $P=O$  及び  $P=S$  結合の伸縮振動数と混成軌道の構成成分及び原子上の電荷の関連性を示した。また、核スピン結合定数と伸縮振動数との間に相関関係が存在することを示した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、種々の五員環及び六員環化合物の励起スペクトル、水銀やテルルなど重い原子核を共鳴核とする核磁気共鳴スペクトル、および有機リン化合物の赤外線吸収スペクトルに関する理論的研究をまとめたものであり、これらのスペクトルの諸性質と分子構造や電子状態との関連を議論し以下の結果を得た。

第一部では電子励起状態理論である SAC-CI 法を用いて、種々の五員環及び六員環化合物の励起スペクトルやイオン化スペクトルを高い精度で帰属した。特にフランの真空紫外スペクトルにおいて8.7eV 付近に新たに観測された吸収ピークが  $\pi-\pi^*$  励起状態であること、およびスペクトルの微細構造が種々のリドベルグ励起状態によることを始めて明らかにした。等電子構造をもつフランとチオフェンにおいて主ピークの帰属の違いを指摘し、その電子論的要因を明らかにした。また、イオン化スペクトルでは主ピークおよび相関ピークについて詳細な理論スペクトルを提案した。

第二部では、高次の相対論項を厳密に考慮した量子化学理論によって、核磁気共鳴スペクトルを研究した。その結果、ジメチル、ジシリル、ジゲルミル水銀の水銀核化学シフトを定量的に再現することに成功し、これらの化学シフトの傾向が高磁場シフトする相対論的效果と低磁場シフトする常磁性項のバランスによって形成されることを明らかにした。特に、相対論的な磁氣的相互作用を厳密に取り扱い、核近傍を精密に記述する基底関数を用いることが重要であることを示した。また、一連のテルル化合物における Te 核化学シフトについても相対論的效果が極めて大きいことを示し、同時に実験の傾向を良好に再現した。さらに、核スピン結合定数と分子の電子構造の間に存在する一般的な相関関係についても議論した。

第三部の赤外線吸収スペクトルに関する研究では、有機リン化合物の  $P=O$  及び  $P=S$  結合の伸縮振動数と電子構造の関連性を示した。

以上要するに本論文は、電子スペクトル、NMR スペクトル、赤外線吸収スペクトルと電子状態・分子構造との関連を明らかにしたものであり、学術上、實際上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12年10月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問をおこなった結果、合格と認めた。