

氏 名	ほん だ やすし 本 田 康
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2171 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	Theoretical studies on the electronic spectra of some molecules and the forces acting on nuclei of molecules (幾つかの分子の電子スペクトルと分子中の原子核に働く力に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 北 川 進 教 授 村 上 正 浩

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、磁気円二色性の相対論的効果に関する研究、SAC-CI 法による幾つかの分子の精密なスペクトロスコピーの理論的研究、分子構造や化学反応を直観的に説明するための力の概念について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、また、第 1 部、第 2 部、第 3 部の内容を要約している。

第 1 部は 2 章で構成されており、磁気円二色性 (MCD) の相対論的取り扱いの理論とその応用研究についてまとめている。

第 1 章では、GUHF/SECI 法による MCD の相対論的取り扱いの理論と、その CH_3I の MCD スペクトルへの応用について述べている。 CH_3I の一重項励起のファラデー項の値は相対論的取り扱いにより格段に改善され、実験値と良く一致する結果が得られている。また非相対論では計算不可能であった三重項励起のファラデー項の計算を可能にし、定性的に実験値を再現することを示した。これらの結果は、重原子を含む系の MCD では相対論的効果が重要であることを明確に示している。

第 2 章では、有限摂動法と GUHF/SECI 法を用いた種々の分子の MCD の理論的研究と、ハロゲン分子のファラデー項における相対論的効果について述べている。ファラデー項の計算には SOS 法がよく用いられているが、有限摂動法を用いるとより正確な値を与える。両方法による計算値の差は無視できず、時には符号すら異なることを示している。またハロゲン分子 (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) の MCD ファラデー項を非相対論的および相対論的に計算したところ、 F_2 , Cl_2 は両計算の差があまり見られないのに対し、 Br_2 , I_2 ではその差が大きくなり、原子が重くなるほど MCD の相対論的効果が重要になることを明らかにしている。

第 2 部は 3 章で構成されており、SAC-CI 法による幾つかの分子の励起・イオン化スペクトルに関する理論的研究をまとめている。

第 3 章では、SAC-CI 法によるパラベンゾキノン ($p\text{-BQ}$) およびそのアニオンラジカルの励起・イオン化スペクトルに関する研究をまとめている。 $p\text{-BQ}$ のイオン化状態の帰属はこれまで未確定であったが、本研究によりイオン化スペクトルが精密に再現され、信頼性の高い帰属を行っている。

また $p\text{-BQ}$ アニオンの最低許容励起状態の帰属は ${}^2\text{A}_u$ と ${}^2\text{B}_{3u}$ のどちらなのか不確定であったが、本研究では気相中の ${}^2\text{A}_u$ の方が低く、水溶液中では溶媒水分子との水素結合のため ${}^2\text{B}_{3u}$ の方が低く観測されるという仮説を立て、パラベンゾセミキノン ($p\text{-BQH}$) の SAC-CI 計算を行うことにより、この仮説の妥当性を示している。

第 4 章では、SAC-CI 法によるオルトベンゾキノン ($o\text{-BQ}$) のイオン化状態に関する研究がまとめられ、 $o\text{-BQ}$ のイオン化スペクトルの各バンドが高い精度で帰属されている。 $o\text{-BQ}$ のイオン化スペクトルの帰属は、分子軌道近似での帰属と大きく異なっており、この帰属には電子相関が重要であることが示されている。

第5章では、SAC-CI法によるアニリンの励起・イオン化スペクトルに関する研究がまとめられている。アニリンの各種スペクトルは高精度で帰属が行われている。特に最近新たな電子状態が4.62eVに実験的に発見されたが、本研究ですでにその状態を予言しており、 π -Rydberg 励起と帰属している。またアニリンのアミノ基の回転により分子内電荷移動特性が大きく変化することを明らかにし、顕著な電荷移動状態と電荷逆移動状態を新たに見出している。

第3部は2章で構成されており、分子構造や化学反応を、分子中の原子核に働く力の観点から直観的に説明するための研究がまとめられている。

第6章では、外部電場下での分子構造を直観的に説明する化学概念の構築と、その様々な分子への応用がまとめられている。電場中の分子の各原子核に働く力は基本的に atomic charge により予言されるが、弱電場下ではさらに bond effect と呼ばれる寄与を考えることではじめて正しく電場下での分子構造を予言できることを明らかにしている。

第7章では、静電力理論の定量化を目的として、自然原子軌道を用いた静電力理論を構築し、それを幾つかの分子の構造と化学反応に応用した研究がまとめられている。通常の原子軌道を用いた静電力理論は、拡張基底関数系で破綻してしまうが、自然原子軌道を導入することでその欠点をよく克服し、分子構造や化学反応の機構を力の概念により直観的に説明できることを明らかにしている。特に NH_3 と BH_3 の結合生成反応では静電力理論の導入により、エネルギー曲線だけでは得られない新たな情報を引き出せることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、磁気円二色性の相対論的效果に関する研究、SAC-CI法による幾つかの分子の精密なスペクトロスコピーの理論的研究、分子構造や化学反応を力の観点から直観的に説明するため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. 磁気円二色性(MCD)を相対論的に取り扱うための理論を構築し、MCDのファラデー項を計算するプログラムを開発した。この方法は重原子を含む系のMCDの理論的研究に極めて有力な方法である。この方法を幾つかの分子のMCDスペクトルに応用したところ、一重項励起のファラデー項の値は相対論的取り扱いにより格段に改善され、実験値と良く一致する結果が得られた。また非相対論では計算不可能であった三重項励起のファラデー項の計算を可能にした。これらの結果は重原子系のMCDにおいて相対論的效果が重要であることを明確に示すものである。

2. パラベンゾキノン、オルトベンゾキノン、アニリンの励起・イオン化状態をSAC-CI法を用いて精密に計算した。それらの結果は実験スペクトルを定量的に再現し、それぞれのピークの帰属に成功した。特にパラベンゾキノンアニオンの研究では最低許容励起状態の帰属は不確定であったが、溶媒効果により帰属が異なるという新しい解釈を提案し、またアニリンの研究では分子構造が電荷移動特性に大きな影響を与えることを明らかにした。

3. 外部電場下での分子構造を力の観点から直観的に説明する化学概念を構築し、それを様々な分子へ応用して、その化学概念が汎用的かつ有用であることを示した。また静電力理論を用いた定量的議論を可能にするため、自然原子軌道を用いた静電力理論を構築し、それを幾つかの分子構造と化学反応に応用してその有用性を示した。

以上、本論文は磁気円二色性の理論および静電力理論を進展させ、またキノン類・ベンゼン誘導体のスペクトロスコピーについての知見を深めたものであり、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。