

氏 名(本 籍)	石 井 美佐子 (東 京 都)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 869 号
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学位論文題目	Finite Perturbation Theory for $g$ Values of Free Radicals (フリーラジカルの $g$ 値の Finite Perturbation Theory)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 河 鳶 拓 治
副 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己

## 論 文 の 要 旨

電子スピン共鳴スペクトルから得られるフリーラジカルの  $g$  値は分子構造と電子構造を反映しており、その理論的解析はフリーラジカルの研究に重要な役割を果たしている。これまで  $g$  値の理論的研究は摂動論として sum-over-state perturbation theory (SOS-PT) を用いて行われてきた。一方 finite perturbation theory (FPT) は磁化率や化学シフトなど多くの磁氣的性質に対しては SOS-PT と比べて極めて有効であると指摘されており、FPT は  $g$  値の解析にも有効に応用できると期待される。

本論文は分子軌道法として制限 Hartree-Fock (RHF) 法および非制限 Hartree-Fock (UHF) 法を用いた場合の双方に対し、二重項フリーラジカルの  $g$  テンソルの FPT に基づく定式化を初めて行い、具体例に応用することにより FPT の有効性を検討した。

第一章の序文に続いて第二章では FPT による  $g$  値計算の理論と計算手順が述べられている。 $g$  テンソルの場合摂動は外部磁場であり、この摂動をうけたフリーラジカルの分子軌道を求める SCF 方程式を導いた。また、摂動をうけた波動関数を用いて計算されるスピン軌道相互作用演算子の期待値を磁場で微分して  $g$  テンソルを計算し、これを対角化して 3 つの  $g$  テンソル主値を得る手法を、フリーラジカルに適用できる形で示した。さらに、大きな有機ラジカルにも応用できるように、半経験的分子軌道を用いた定式化も行った。

第三章では摂動を受けた波動関数を求める際の摂動の大きさや収束条件など、実際の計算方法を吟味し、第四章では FPT 理論を 18 種類のフリーラジカルに応用した。SOS-PT による  $g$  値の計算も併せて行い、実験値とも比較することにより、FPT による  $g$  値計算に関して次のことを明らかにした。

(1) 分子軌道計算には最小基底関数として STO-3G, 原子価分離基底関数として MIDI-4 を用いたが, SOS-PT による  $g$  値は RHF 法, UHF 法のいずれを用いても基底関数にあまり依存しないのに対して, FPT による  $g$  値には基底関数依存性が見られた。

(2) FPT-RHF 計算値は FPT-UHF 計算値より実験値に近い値を与えた。MIDI-4 を用いる FPT-RHF 計算では, 典型的な 5 個のフリーラジカルの 15 の  $g$  値に対する平均偏差は  $7 \times 10^{-4}$  であった。

(3) スピン軌道結合項とスピン他軌道結合項は反対符号で  $g$  テンソルに寄与し, FPT ではスピン他軌道結合項を含めることにより計算結果が大きく改良され, この項が極めて重要であることが示された。一方 SOS-PT ではスピン他軌道項の寄与は小さかった。

(4) FPT によって計算された  $g$  値は実験値との一致が必ずしも充分満足できるものではないが, 全体的に見て SOS-PT による  $g$  値より実験値を正しく再現し, フリーラジカルの構造解析に有用であることが明らかとなった。

## 審 査 の 要 旨

FPT 理論は分子の磁氣的性質を極めて有効に記述できることが認められているが, 磁氣的性質の一つである  $g$  値には適用されていなかった。本研究では FPT 理論と分子軌道法に基づき二重項分子の  $g$  値を計算する方法を初めて定式化した。ここでは分子軌道として RHF 法および UHF 法を用いる場合, さらに近似的分子軌道を用いる場合の FPT 理論を展開しており, この理論は最近発展の著しい分子軌道法に広く適用できよう。この理論を多くのフリーラジカルに適用し, 計算に用いる基底関数依存性, SOS-PT 法との差違, 実験値との一致, スピン他軌道相互作用項の重要性等を吟味し, FPT による  $g$  値計算の有効性と問題点を明らかにした。FPT と SOS-PT との違いは  $g$  値に関しては期待されたほど小さくなく, FPT の優位性をはっきりと確認するまでに至っておらず, さらに検討すべき点も残されているが, FPT 理論を  $g$  値に初めて適用し, FPT による  $g$  値計算を可能にしたことは理論化学へ対する大きな貢献であり, 高く評価できる。

よって, 著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。