

氏名(本籍)	なかのたつや (長崎県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第987号
学位授与年月日	平成4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	Theoretical Study of Hyperfine Coupling Constants by Ab Initio Configuration Interaction Method (Ab Initio 配置間相互作用法による超微細結合定数の理論的研究)
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 安藤 亘
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 徳丸 克己

論文の要旨

分子構造やエネルギー、およびそれらを基にした化学反応解析に ab initio 分子軌道法が極めて有効であることはすでに認められている。一方 ESR 実験から得られるフリーラジカルの hfc 定数を ab initio 法を用いて計算した例はあまり多くなく、実験値と定量的な一致を得るためには SAC-CI 法や MR-SDCI 法などの膨大な計算が必要であると考えられている。本論文は、基底関数として $[5s2p/3^1s]$ を用い、スピン分極に重要な 1 電子配置をすべて考慮した SCI 計算が、大きな有機ラジカルの hfc 定数の計算に手軽に応用でき、かつ半定量的結果を与えることを示した。

ラジカルの hfc 定数の計算ではとくにスピン密度を正確に計算する必要がある。ラジカルの構造計算によく用いられる UHF 法はスピン密度を大きく見積もりすぎ、ROHF 法はスピン分極を記述できないため、両者とも hfc 定数の計算には適切でない。本論文では ROHF 波動関数をもとに、そこからのすべての 1 電子励起を考慮した SCI 計算によりスピン分極を正しく記述し、基底関数として Chipman の $[5s2p/3^1s]$ 基底を用いることにより、ガウス関数が原子核上の電子密度を正しく表わせない欠点を補う方法を提案した。

OH, CH, FH⁺, F₂⁻, 4 種の 2 原子ラジカル SCI 計算による hfc 定数は等方性項・異方性項とも実験値と極めてよく一致した。アリルラジカルなど 9 種の π ラジカルと、HCO ラジカルなど 7 種の σ ラジカルについて行なった SCI 計算では、 β -プロトンを除き、 π ラジカルの等方性 hfc 定数は実験値と極めてよく一致し、 σ ラジカルでは 20% 以内の差で一致した。SCI 法で β -プロトンの等方性項が実験値に比べて小さく計算される傾向はこれまでも指摘されていた。著者は ROHF 波動関数がスピ

ン非局在化を妨げる傾向にある点に着目し、超共役効果を取り入れる2配置参照SCI計算によって β -プロトンの実験値を90%以上再現できることを示した。これによりSCI法は β -プロトンも含めてhfc定数の計算に有効であると結論された。

オキシランカチオンラジカルはESR実験により、いくつかの異なる電子状態が提案されている。SCI計算に基づいて等方性および異方性hfc定数を計算し解析した結果、開環型構造をとることが確認され、これにより、SCI法によるhfc定数の計算がラジカルの電子構造の同定に利用できることが示された。

大きな有機ラジカルとしてベンゼンカチオンラジカルを例として、SCI法によるhfc定数を実験値と比較した。30000次元のSDCI計算とほぼ等しい精度の結果を100分の1の計算時間で再現でき、SCI法が大きな有機ラジカルのhfc定数の計算に極めて有効であることが示された。

審 査 の 要 旨

フリーラジカルのhfc定数の計算では特にスピン分布を正しく表わす波動関数が必要とされ、実験値と半定量的一致を得るためには電子相関を十分取り入れた膨大なCI計算が必要とされている。本論文は1電子励起配置だけを考慮するSCI計算でも、基底関数を適切に選ぶことによりhfc定数を精度よく計算できることを示した。SCI法では十分記述できないとされてきた β -プロトンのhfc定数についても、超共役効果に着目して第2の参照配置を選ぶ2配置SCI法を用いることにより、著しく改善された結果を得ることに成功した。本論文で示されたSCI計算結果は、これまで行われてきたSAC-CI法、MR-SDCI法と比較して実験値との一致では同程度またはそれ以上、計算時間では100分の1-1000分の1程度であり、SCI法が大きな有機ラジカルのhfc定数解析に極めて有効であることを示した。これらの研究成果はラジカルの電子状態と理論化学の研究分野に貢献するところが大きく、高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。