

氏 名 (本 籍)	わた なべ まさ ゆき 渡 辺 正 行 (栃 木 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2,073 号
学位授与年月日	平成11年 3 月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学 位 論 文 題 目	Structure of Wavefunction for the Lowest Triplet State Polyene (T <sub>1</sub> 状態ポリエンの波動関数の構造)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 地 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 新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

単純な分子軌道理論によれば、オレフィンの最低励起3重項 (T<sub>1</sub>) 状態ではパイ結合が切れるためCC結合がねじれ易くなり、平面構造で不安定となると考えられている。一方、最近の時間分解分光法による実験からT<sub>1</sub>状態ポリエンが平面構造付近でエネルギー極小となることが示唆されている。また、 $\beta$ -カロテン、レチナールなどの生体関連ポリエンの光挙動がT<sub>1</sub>状態からのシストランス異性化反応に起因することから、ポリエンT<sub>1</sub>状態の電子構造を理論的に明らかにすることが要請されている。本論文はポリエンのT<sub>1</sub>状態の電子構造を記述する波動関数の構造を解析し、平面構造が安定となる理論的根拠を明らかにすることを目的として研究を行った。化学的直感に訴える「共鳴ビラジカル状態」でポリエンT<sub>1</sub>は波動関数を正しく表すことができることを見いだし、この方法を共役系の長いポリエンに適用できるよう、従来の原子価結合 (VB) 法を発展させた。

第1章では、UHF法を用いてT<sub>1</sub>状態ポリエンの各2重結合に相当するCC結合のねじれに対するポテンシャルエネルギー曲線を系統的に調べた。UHF法は簡便であることから開殻系電子状態の計算に頻繁に使用されている方法で、ヘキサトリエン、デカペンタエン、テトラデカヘプタエン、オクタデカノナエン、ドコサウンデカエンに対して、中央のCC結合が切れてできる2個のラジカル (ビラジカル) 構造に相当する解を与えた。また、中央のCC結合ねじれに対して平面構造でエネルギー極大となり、T<sub>1</sub>状態ポリエンが平面構造で安定となる実験結果と矛盾する結果となった。平面構造におけるUHF解を詳細に調べたところ、中央のCC結合が切れてできるビラジカル構造に相当する解以外に、中央以外のCC結合が切れてできるビラジカル構造に相当するUHF解が同一変分空間に存在し、それらのエネルギーがお互いに接近していることを見いだした。このことから、平面構造ポリエンのT<sub>1</sub>状態は、これらビラジカル構造の重ね合わせで記述される状態であると提案し、これを「共鳴ビラジカル状態」と命名した。

第2章では、共鳴ビラジカル状態における各ビラジカル構造の寄与の大きさを見積もった。T<sub>1</sub>状態ポリエンの平面構造に対して局在化分子軌道を用いて行ったCI計算より、中央のCC結合以外のCC結合で切れたビラジカル構造の寄与が40%以上にもなることがわかった。これらのビラジカル構造は中央のCC結合に2重結合性があり、その寄与が大きいことが中央のCC結合をねじれにくくしており、T<sub>1</sub>状態ポリエンが平面構造を持つ原因であることが明らかとなった。また、ポリエン鎖が長くなるにつれて中央のCC結合の2重結合性が増加していくことから、 $\beta$ -カロチン等の長い共役ポリエンのT<sub>1</sub>状態が平面構造で安定となることが理解できた。

共鳴ビラジカル状態における寄与構造は2重結合とラジカルから構成されている。第3章と第4章では共鳴ビ

ラジカル状態を忠実に表示する実用的な方法として、ビラジカル構造の波動関数を各2重結合とラジカルを表す部分関数毎に分割して表示し、それに基づいて波動関数をVB表示する方法を提案した。通常行列式の和で表される構造関数が2重結合とラジカルから構成される部分関数の外積で表されることを見だし、構造関数の表示を複雑にしている反対称化演算子を取り除くことができた。この短縮された構造関数を用いてT<sub>1</sub>状態に対するVB表示を行い、長鎖ポリエンのT<sub>1</sub>状態を記述するのに適した波動関数表示を可能とした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

この論文は、ポリエンの励起3重項(T<sub>1</sub>)状態を正しくかつ化学的直感に訴える形で記述する波動関数について研究した論文である。開殻系電子状態の計算に頻繁に用いられているUHF法で平面構造のT<sub>1</sub>状態を系統的に計算し、異なるビラジカル状態に対応する解がエネルギーの接近した多重解として存在することを見だし、ポリエンT<sub>1</sub>電子状態がこれらの重ね合わせとして表される「共鳴ビラジカル状態」という新しい概念を提唱したことは興味深い。局在化軌道を用いたCI計算に着目し、各ビラジカル状態の寄与を見積り、この概念が正しいことを示した。また、ポリエン鎖が長くなるに連れて中央のCC結合に2重結合性が増大し、T<sub>1</sub>状態で平面構造が安定となる根拠を明らかにした。これはβ-カロチン、レチナールなど光異性化反応機構を明らかにする上で重要で、価値ある研究成果である。また、これまで小さな分子の基底状態にだけ実用的であった構造関数のVB表示をポリエン励起状態に適用できるよう理論を構築したが、具体的計算による裏付けを加えて評価すれば、さらに発展が期待できる理論といえよう。以上のように、本論文は理論化学および光化学の研究分野で有用な研究成果を挙げており、その内容は高く評価できる。

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。