

氏名(本籍)	すみ た まさと (神奈川県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第4578号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Theoretical Study on the Degeneracy Space between the Electronic States of Organic Molecules</b> (有機分子における電子状態間の縮退空間に関する理論的研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
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	守橋健二
副査	筑波大学教授	理学博士	長嶋雲兵

### 論文の内容の要旨

分子の骨格の変化によって発現する分子機能の機構を量子化学的に調べるには、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を考えるのが便利である。PESを調べることによって、可能な化学反応や物性を明らかにすることが出来る。PESの概念を導入するにはBorn-Oppenheimer断熱近似(単に断熱近似とも呼ぶ)を用いる。この近似では、核と電子の動きを分離すると共に、核の動きによる電子状態間の遷移が起らないと仮定することになる。二つの電子状態が縮退している点においては、断熱近似は適用不可能であり、非断熱的取り扱いが必要になる。非断熱過程を取り扱うには、大きく二つの手法がある。一つは断熱近似を完全に捨て去り、原子核も電子と同じように取り扱う手法。もう一つは多配置波動関数を用いて、見かけ上、あたかも断熱的に扱う手法である。本研究においては、後者の手法に基づいて研究を行っている。

縮退点近傍でのPESの形状を見るためには、スピンプリーの電子ハミルトニアンを原子核の変位に対して展開し、一次の項まで取り入れた摂動論的取り扱いを用いる。このとき、縮退を解く二つの自由度の変位に対して、縮退点近傍のPESは、円錐型になる(円錐型交差)。近年の量子化学計算の発展によって、反応に関与する円錐型交差が多数存在していることがわかってきた。3原子以上からなる多原子分子では縮退点は $(3N-8)$ 次元(非直線分子の場合、 $N$ は分子を構成する原子数)の空間を形成するが、これまでの研究は縮退点をあたかも孤立した点のように扱ってきたものがほとんどであった。本研究はこの点に注目し、縮退空間を計算化学的に特定する方法論を提示すると共に、光化学的に興味深いいくつかの系に方法を適用し、縮退空間が光化学過程に果たす役割を検討したものである。

著者は、縮退空間内の停留点を求める方法として確立している射影勾配法について詳細に検討を加え、射影勾配法によっては停留点さえも正しく求められない場合(いわゆるCancellation Error)がある原因を明らかにすると共に、射影勾配法を改良した二段階最適化法を考案した。手法の評価のためにフルベン分子の環外メチレン基の回転に注目した計算を実行し、提案した手法の妥当性と限界について検討して実用的に十分な精度で縮退空間を特定できることを示している。

こうして確立した二段階最適化法を用いて、マレイン酸/フマル酸アニオンラジカル、ペンタ-2,4-ジエ

ニミニウムについて、光化学現象の解明を目的に計算を行っている。

マレイン酸／フマル酸アニオンラジカルの系は、マレイン酸アニオンラジカルからフマル酸アニオンラジカルへの片道光異性化を示すことが知られている。この異性化は分子中心の炭素＝炭素二重結合の回転に相当している。著者は、この回転変位に沿って縮退空間を探索し、第一励起状態上では、二重結合している二つの炭素原子に直接結合した水素原子が面外に大きく変位する HOOP (hydrogen out-of-plane motion) の動きによって、炭素骨格のねじれが比較的小さい構造で縮退空間に到達できることをみいだした。この構造は、励起状態上のエネルギー極小の縮退点での構造よりも到達が容易であるため、炭素骨格の大きな変化は基底状態上で起こることになる。このことから、片道異性化の要因は励起状態にあるのではなく、基底状態上にあるということを示している。

レチナールプロトン化シッフ塩基 (RPSB) はロドプシン中の発色団であり、11-cis から all-trans への光異性化反応は視覚の初期段階で重要になることが知られている。RPSB のモデル分子であるペンタ-2,4-ジエニミニウムでは、やはり炭素＝炭素二重結合の回転に相当する Z から E への異性化反応について、縮退空間を含むポテンシャルエネルギー曲面の計算を行った。CASSCF 法と SAC-CI 法のどちらの結果においても、HOOP によって、第一励起状態上の極小と一致する縮退空間内の状態よりも、炭素骨格のねじれが少ない状態で縮退空間に到達することができることを見出した。炭素骨格の変化は励起状態上では大きな変化を起こさず、基底状態上で起こることになる。この結果は近年のフェムト秒時間分解共鳴ラマン法を用いた、RPSB についての実験結果から示唆される光異性化過程と一致している。さらに、SAC-CI の結果では、反応初期構造が平面では、第一励起状態上に大きなエネルギー障壁が存在することを示している。すなわち、Z から E への異性化が起こるには、反応初期構造が反応性の炭素＝炭素二重結合まわりに  $10^\circ$  程度ねじれていることが必要と考えられるわけである。ロドプシン中のレチナールプロトン化シッフ塩基は反応性の炭素＝炭素二重結合のまわりに  $8^\circ$  程ねじれていることが報告されているが、これまでその光化学的意義は未解明であった。本研究は、ロドプシン中でレチナールプロトン化シッフ塩基がねじれた構造を取ることは、光化学的に重要な“触媒効果”をもつことを示したことになる。

以上のように本論文は、縮退空間を計算化学的に特定する方法を提示すると共に、それを実際の系に応用し、マレイン酸／フマル酸アニオンラジカルと、ペンタ-2,4-ジエニミニウムの Z から E への光異性化について、縮退を空間と捉えることによって、反応過程の解釈が大きく変わるだけでなく、実験との整合性が高まることを示している。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は光化学過程の理論的 (量子化学的) 研究において従来、軽視されてきた「(多原子分子では) 二つの電子状態の縮退が連続空間で起きる」という事実に着目して、これの効果を明らかにしようとした研究である。縮退点を特定 (計算) する既存の方法では連続的な縮退空間が計算できないため、その方法を新たに提示すると共に、その妥当性評価を行い、実用的に十分なことを示している。さらに、このようにして確立した方法論をいくつかの光化学過程に適用し、既存の光化学過程の解釈を大きく変更する必要があること、ならびに縮退空間を考慮した解釈が現実 (実験結果) ともより良く整合することを示したものである。これらは量子化学に基づく光化学反応の研究成果として非常に高い水準にある。また、研究の背景についての調査、論文の構成ともに十分であると認められる。

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。