

氏名・(本籍)	こ せき し ろう 小 関 史 朗
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 923 号
学位授与年月日	昭 和 60 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻
学位論文題目	共役炭化水素の基底及び電子励起状態に対する電子相関効果
論文審査委員	(主査) 教 授 中 島 威 教 授 阿 部 武 弘 教 授 池 上 雄 作 教 授 尼 子 義 人

論 文 目 次

序 章

第 I 章 オクタレンに関する理論的研究：平面及び非平面構造と環反転反応

第 II 章 共役炭化水素の電子的励起状態におけるフント則の破れ

第 III 章 ρ -キシレンの共鳴多光子イオン化解離反応に関する理論的研究

終 章

論文内容要旨

序章

Hartree-Fock 近似を用いた分子軌道(MO)法は、分子科学の種々の問題の研究における有用な量子力学的方法である。*an initio* MO 法は、1965~1970年に確立され、それ以後、大型計算機の高速化と大容量化に伴い、急速に発展し、普及した。現在では、小さな分子系だけでなく、中程度のサイズの分子系、さらに、金属錯体や生体分子のような大分子系の基底状態に関して、実験結果と比較しうる程の精度を有する物理量を *ab initio* MO 法により計算できるようになった。

しかしながら、取り扱う物理量が相対的に小さい場合や、化学反応を取り扱う場合に、このような計算は、定性的にさえ不十分な結果を与えることがある。このような不十分さは、Hartree-Fock 近似では考慮できない電子相関効果に起因している。電子相関効果を見積る方法としては、Configuration Interaction(CI)法が最も簡単であり、どの状態にも適用できる一般的な方法である。ところが、励起配置の数は、MO 数の 4 乗から 6 乗に任例し、小さな分子系の計算においてさえも、すべての電子配置を考慮することは難しい。

本論文では、このような電子相関効果の効き方の一般的な傾向を調査し、分子の安定性への影響について考察した。さらに、*ab initio* MO+CI 法を用いて化学反応の研究を試みた。

第 I 章 オクタレンに関する理論的研究：平面及び非平面構造と環反応転反応

2 次のヤーン・テラー効果により、ある種の非交互炭化水素の最安定構造では、 π 結合が局在化していることは、理論的にも、実験的にも良く知られている。ペンタレンとヘプタレンに関しては、*ab initio* MO+ π CI 計算により確認されている。本章では、これらの分子の higher homolog であるが、交互炭化水素であるオクタレンが 2 次のヤーン・テラー効果を受けるかどうかについて、*ab initio* MO+ π CI 法を用いて研究した。

中島らのエネルギー・ギャップ則及び実験的な見積りによれば、オクタレンの基底状態は 2 次のヤーン・テラー効果を受けない。一方、半経験的な MO 法や *ab initio* MO 法による計算では、オクタレンの基底状態は 2 次のヤーン・テラー効果を受けるという結果が得られた。このような不一致の原因は、後者では考慮されていない電子相関効果であると考えられる。

ab initio MO+ π CI 法により電子相関効果を考慮すると、オクタレンの基底状態では、2 次のヤーン・テラー効果により分子対称性の低下が起こらないという結論が得られた。このような計算から、 π 電子相関効果の効き方には、次のような傾向が存在することが明らかになった。ペンタレン及びヘプタレンの π 結合非局在化構造では、HOMO 又は LUMO が非結合性 MO (NBMO) であるため、 π 電子相関効果が相対的に小さく、結合交替構造では、これらの MO が非結合性を失い、 π 電子相関効果が大きい。オクタレン([10]アヌレンや[18]アヌレンも同様)の π 結合非局在化構造では、NBMO が存在せず、 π 電子相関効果が相対的に大きく、結合交替

構造では、分子対称性の低下に伴い、CI 行列要素が小さくなり、 π 電子相関効果が小さい。このような観点から、共役炭化水素を 2 分することができると考えられる。

ab initio MO+ π CI 計算によれば、オクタレンの対称性の低下しない結合交替構造は、エネルギー的に最も高いけれども、homolog であるナフタレンとの比較の意味で非常に興味深い。

次に、オクタレンの 4 つの非平面構造 (R, S, cis 及び trans) の最適化構造を求め、それらの間の異性化 (環反転) 反応のエネルギー障壁を見積った。R, S 型のオクタレンと cis, trans 型のオクタレンの間の熱的な異性化反応は起こらないことが予想される。しかしながら、この計算において無視した電子相関効果により、これらの結果が定性的に一変するとは考えられないため、既に合成されている R, S 型と同程度の安定性を有する cis, trans 型は、他の反応経路を利用して合成することができると考えられる。

第 II 章 共役炭化水素の電子的励起状態におけるフント則の破れ

D_{4h} 対称構造のシクロブタジエンの基底状態ではフント則が破れる。これは、NBMO の存在のために電子相関効果を考慮する一重項状態と三重項状態との間のエネルギー差が小さいこと及び、一重項状態における電子相関効果 (スピン分極効果) が、三重項状態のそれよりも著しく大きいことに起因している。本章では、共役炭化水素の電子的励起状態において、同様な原因により起こるフント則の破れの可能性を追求した。

Pariser-Parr-Pople type (PPP) MO+CI 計算によれば、非交互炭化水素であるプロパレン、ペンタレン、ヘプタレン及びノナレンの π 結合非局在化構造における最低 B_{3g} 状態では、電子相関効果により一重項状態が三重項状態よりもエネルギー的に低くなり、フント則が破れる。このようなフント則の破れは、シクロブタジエンと同様、主にスピン分極効果と NBMO の存在に起因している。*ab initio* MO+CI 計算も又、ペンタレンとヘプタレンの最低 B_{3g} 状態においてフント則が破れるという結果を与える。従って、このようなペンタレン同族列の最低 B_{3g} 状態では、かなりの確率でフント則が破れていると結論づけることができる。一方、これらの分子の最安定構造である結合交替構造における最低励起状態では、フント則は成立する。

ペンタレンとヘプタレンでは、 π 結合非局在化構造の基底状態がスピン分極効果によって異常に安定化した ${}^1B_{3g}$ 状態であることが明らかになった。それゆえ、この基底状態に 1A_g 状態 (closed-shell) を仮定して算出した π 結合シフト反応のエネルギー障壁が、著しく改善され、実験的な見積りにかなり近い値が得られた。

交互炭化水素である線形ポリエンの最低励起 A_g^- 状態と線形ポリアセンの最低励起 B_{2u}^- 状態では、Zero-Differential Overlap 近似に基づく “pairing theorem” により、一重項三重項対間のエネルギー差が零になる。電子相関効果を考慮すると ${}^1A_g^-$ 状態は ${}^3A_g^-$ 状態よりも、 ${}^1B_{2u}^-$ 状態は ${}^3B_{2u}^-$ 状態よりもエネルギー的に低くなり、フント則が破れる。 A_g^- 状態におけるフント則の破れは、 $mm \rightarrow nn$ 型の 2 電子励起配置が ${}^1A_g^-$ 状態を著しく安定させることに起因している。 B_{2u}^- 状態におけるフント則の破れの約半分は、スピン分極効果に起因している。

一方、これらの“minus”状態に対応する線形ポリエンの最低励起 A_g^+ 状態と線形ポリアセンの最低励起 B_{2u}^+ 状態では、電子相関効果は、一重項三重項対間のエネルギー差を増加させる傾向があり、フント則は成立する。

第III章 p-キシレンの共鳴多光子イオン化解離反応に関する理論的研究

最近、可視紫外領域のレーザーを用いて、大きな分子(共役炭化水素など)を多光子イオン化解離させ、その解離機構を研究した報告が多数みられる。本章では、p-キシレンの多光子イオン化解離反応の機構を *ab initio* MO+CI 法及び統計論を用いて研究した。

p-キシレンの最適化構造は、*ab initio* MO 法により求めた。p-キシレンの励起状態は、*ab initio* MO+CI 法により計算した。計算結果は、実験結果と定性的に一致している。

p-キシレンの多光子イオン化解離によって生成すると考えられるイオン分子及び中性分子の基底状態の最適化構造と各解離過程の解離エネルギーは、*ab initio* MO 法により見積り、統計論(Absorption Multi-Step Fragmentation Approach 及び Kinetic Equation Model)を用いて、マス・スペクトルを求め、実験結果と比較した。かなり良い結果が得られたが、 $m/e=79$ ($C_6H_7^+$)と $m/e=77$ ($C_6H_5^+$)及び $m/e=65$ ($C_5H_5^+$)と $m/e=39$ ($C_3H_3^+$)のピークについては、不十分な結果であった。この原因は、解離反応の遷移状態を解離極限と仮定したこと、及び解離エネルギーの計算において電子相関効果を考慮していないことにある。

これらの不十分さを解消する第一段階として、 $C_5H_5^+ \rightarrow C_3H_3^+ + C_2H_2$ の反応について *ab initio* MO+CI 法を用いて研究を行なった。その結果、協奏的な解離過程では、エネルギー的にかかなり高い遷移状態が存在し、低エネルギー領域における統計論的な取り扱い、不十分であると考えられる。他の反応経路においても、同様な遷移状態が存在すると考えられる過程(特に、再配列を含む過程)がいくつかあるため、統計論を越えた理論を考え出す必要性がある。

終章

以上の研究結果から、構造の安定性について考察する場合、電子的励起状態を計算する場合、そして、化学反応について研究する場合には、電子相関効果について考慮する必要性があることが明らかになった。従って、例えば、一電子励起配置間相互作用法を用いて、電子的励起状態を記述する場合(Tamm-Dankoff 近似を用いた PPP 法, CNDO/S, INDO/S など)には、少なくとも、三重項状態用のパラメータと一重項状態用のパラメータが互いに異ならなければならない。

論文審査の結果の要旨

本論文は、共役炭化水素の基底及び励起状態のエネルギーを分子軌道法で計算する際に、電子相関効果が重要な役割を演じ、配置間相互作用(CI)を取り入れることによって、エネルギー準位が大きく変動し、エネルギー準位に関する結論が定性的にも変って来ることがあることを示したものである。

序章に続き、第1章では、オクタレンの平面及び非平面構造を取り扱ったもので、平面構造を仮定した場合、半経験的及び *ab initio* MO 法の Hartree-Fock 近似では、 D_{2h} 構造よりも C_{2h} 構造が安定で、分子対称性の低下が起きているという結果がえられるが、 π -CI を十分考慮すると分子対称性の低下が起きないという結果がえられた。このことは、ペンタレンやヘプタレンでは π -CI を考慮すると、 C_{2h} 構造がより安定化されるという事実と対照的である。この理由は、ペンタレン、ヘプタレンの D_{2h} 構造では、それぞれ HOMO, LUMO が非結合性であるのに対し、オクタレンの D_{2h} 構造には非結合性軌道が存在しないためであることを明らかにした。次にオクタレンの4つの非平面構造(R, S, cis および trans)の最適化構造のエネルギーおよびこれらの間の異性化(環交転)反応のエネルギー障壁を求め、R,S 型と cis, trans 型の間の熱的異性化反応は起らないと予想し、実験結果と一致する結果をえた。

第2章は、励起状態における Hund 則のやぶれを取扱ったものである。ペンタレン、ヘプタレンの D_{2h} 構造では、スピン分極効果に有効な CI を考慮することによって、 ${}^1B_{3g}$ が ${}^3B_{3g}$ よりも安定になり、しかも ${}^1B_{3g}$ は従来基底状態を考えられていた閉殻構造 1A_g よりも更に安定になるという興味深い結果がえられた。また、線形ポリエン及び線形ポリアセンにおいては、スピン分極に有効な CI を考慮することによって、それぞれ ${}^1A_g^-$ が ${}^3A_g^-$ よりも、 ${}^1B_{2u}$ が ${}^3B_{2u}$ よりもエネルギー的に低く、Hund 則が破れていることを明らかにした。

第3章では、*p*-キシレンの共鳴多光子イオン化解離反応によって生ずる種々のイオン、中性分子の最適化構造のエネルギーを *ab initio* MO+CI 法で求め、これを基にして Kinetic equation model を用いてマスペクトルを計算し、実験のスペクトルをよく再現する結果をえた。

以上本論文は、基底および励起状態のエネルギーの計算に電子相関効果が重要な役割を演じている例を取り上げたもので、著者が自立して研究を行なうのに十分な研究能力と学識を有することを示しており、小関史朗提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。