

Development of MC/MO combined method and its application to the solvent effects on the electronic structure of $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ radical in solutions

著者	Yagi Toru
内容記述	On t.p. "[3]" is subscript; on t.p. "[2]" is subscript Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2580, 2001.3.23 Includes bibliographical references
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/2241/5357

氏名(本籍)	やぎとおる 八木 徹 (東京都)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第2580号
学位授与年月日	平成13年3月23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	化学研究科
学位論文題目	Development of MC/MO Combined Method and Its Application to the Solvent Effects on the Electronic Structure of the $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ Radical in Solutions (MC/MO複合法の開発と溶液中における $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ ラジカルの電子構造に対する溶媒効果への応用)
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 新井 達郎
副査	筑波大学教授 Ph. D. 山本 泰彦

論文の内容の要旨

溶質分子に対して溶媒分子からの影響(溶媒効果)を取り込んだ理論計算として、分子シミュレーションと分子軌道法を組み合わせた種々のQM/MM法やRISM-SCF法がある。これらの方法では、溶質-溶媒間の電子移動を考慮しないため、溶媒効果としては静電相互作用のみを考慮する結果となる。本論文では、溶媒からの静電的高価に加えて、分子間の電子移動の効果を取り入れるほうほうとして、MC/MO複合法の開発を行った。この方法では、モンテカルロ(MC)法により溶液構造を発生させ、溶質分子と溶媒分子の一部をまとめて超分子として考え、点電荷で近似された溶媒分子に囲まれた超分子に対して分子軌道(MO)法を適用する。また、開発したMC/MO複合法により、ジメチルニトロキシド(DMNO)ラジカルの超微細結合定数と励起エネルギーに及ぼす溶媒効果を明らかにした。

第1章で溶媒効果を含めた分子軌道理論について解説し、第2章で、本論文で提案したMC/MO複合法について説明している。まず、MCシミュレーションにより溶液構造を発生させ、統計力学的アンサンブルを得る。次に、溶質分子とその周りにある一部の溶媒分子を超分子として考え、その他の溶媒分子を点電荷で表した溶液構造に対して分子軌道計算を行う。多数の溶液構造に対する計算結果を平均して溶液内の物理量を求める。この方法で、静電相互作用に加えて溶質-溶媒間の電子移動の効果を含んだ溶媒効果の計算を可能とした。

第3章においては、MC/MO複合法により、水、メタノール、アセトン、アセトニトリルの各溶液中における、DMNOの窒素原子の超微細結合定数(a_N)を計算した。超分子に取り込む溶媒分子の数は、水溶液中で0~5個、その他の溶液中で0~2個とし、ROHF-SCI/MIDI-4計算を行った。各溶液中での a_N 値の大きさは実験結果の傾向と一致し、溶媒との静電相互作用がN-O結合の分極を促進し、窒素原子上のスピン密度を増加させる機構が明らかになった。非水素結合性の溶媒中に比べ、メタノール溶液の水溶液中では a_N が増大したが、これはN-Oと水素結合する溶媒分子がN-O結合の分極を強く促進することが原因であった。水溶液中では、N-O基の酸素原子の近傍でDMNOから水分子へ、メチル基の周囲では水分子からDMNOへと、2つの方向に電子の移動が起こっていることを見いだした。

第4章では、水、メタノール、アセトン、アセトニトリルの4溶液中におけるDMNOの励起エネルギーをMC/

MO複合法によって求めた。DMNOの $n-\pi^*$ 励起エネルギーは水溶液中で最大、アセトン溶液中で最小となった。メタノール溶液中でアセトニトリル溶液中よりも大きくなり、いずれも実験結果と良い一致をした。また、 a_n と $n-\pi^*$ 励起エネルギーとの相関も実験結果を再現し、MC/MO複合法による計算がニトロキシドラジカルに対する溶媒効果を正しく見積ることが示された。

審査の結果の要旨

本論文は、溶液中における分子の電子状態を計算する方法として、MCシミュレーションと分子軌道計算を組み合わせた新しい手法、MC/MO複合法を提唱している。この方法を用い、水、メタノール、アセトン、アセトニトリルの4種の溶媒中におけるニトロキシドラジカルの超微細結合定数と励起エネルギーに対する溶媒効果を明らかにした。ニトロキシドラジカルの電子状態に対する溶媒効果を、水素結合性、非水素結合性という溶媒の性質に基づいて解析でき、静電相互作用と電子移動の効果のそれぞれの寄与の大きさと電荷分布の変化を見積もることを可能とした。これらは溶液内での電子移動の効果を考慮したMC/MO複合法の有用性を示すもので、高く評価できる。また、超分子として取り込む水分子を動径分布巻数に従って40個まで選択した計算から、DMNOの電子構造に及ぼす溶媒和構造の寄与を解析できたことは大変興味深い。計算化学の発展に大きく貢献する論文である。

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。