

氏 名 湛 昌 国

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第23号

学位授与の日付 平成8年9月30日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位論文題目 Ab Initio Studies on the Structures and
Properties of Some Molecular Ions

論文審査委員 主査教授 平田 文男
教授 岩田 末廣
助教授 岡本 祐幸
助教授 田原 太平
教授 長村 吉洋（立教大学）

In this dissertation research, the *ab initio* calculation procedures at various levels have been employed to study the structures and properties of some molecular ions, including the copper-water negative ion clusters, the C_nN^- clusters and the hexa-coordinate phosphorus intermediate for the phosphoryl ester exchange and $N \rightarrow O$ migration reactions of dimethyloxyphosphoryl-threonine.

In the study expressed in Chapter 1, the equilibrium geometries of $Cu^-(H_2O)_n$ and $CuOH^-(H_2O)_{n-1}$ ($n = 1$ and 2) negative ion clusters have been optimized by performing the *ab initio* calculations at the second-order Møller-Plesset (MP2) approximation with extended basis sets. For comparison, the geometries of $X^-(H_2O)_n$ ($X = F, Cl, Br$ and I) are optimized at the same level of approximation. The calculated results show that all hydrogen atoms in the equilibrium geometries of $Cu^-(H_2O)_n$ ($n = 1$ and 2) are equivalent to each other, which is contrasted to the geometries of $X^-(H_2O)_n$, where one of hydrogens of H_2O is more strongly bonded to X^- . The detailed comparative study leads to elucidating the determining factor of the most stable geometries, and allows us to estimate the ionic radius of Cu^- ion as $1.86\overset{\circ}{\text{Å}}$. The MP4SDTQ procedure has been performed at the geometries optimized with the MP2 approximation to evaluate the vertical electron detachment energies as well as hydration energies, and the calculated vertical electron detachment energies as well as hydration energies are very close to the corresponding experimental data.

The results for the investigation of the C_nN^- clusters are reported in Chapter 2. In a recently published report on the time-of-flight mass spectrometry studies and *ab initio* RHF/3-21G calculations of the C_nN^- clusters ($n = 1$ to 13), Wang, Huang, Liu and Zhang claimed that all the C_nN^- clusters ($n = 1$ to 13) should be linear chains. In this chapter, they present the new results obtained from a series of *ab initio* calculations on the ground states of the C_nN^- clusters anions. The results calculated at different approximation levels reveal that the geometries of the C_nN^- determined at the levels without using the polarization functions is qualitatively incorrect, and that the diffuse functions of the two atoms at the two end-points of the C_nN^- chains and the higher-order electron correlation correction are important in evaluating the vertical electron detachment energies (VDEs) of the C_nN^- anions. It is concluded from the calculated results that for the singlet ground states, only the linear structures of CN^- , C_2N^- , C_3N^- , and C_5N^- are stable, and the linear structures of the other C_nN^- ($n = 4$ and 6 to 13) are not at the local minima on the potential energy surfaces. The VDEs and fragmentation energies of C_nN^- ($n = 1$ to 7) in their ground states are evaluated with the MP4SDTQ method at the MP2 geometry using 6-31G(d) except for two end atoms of each chain, to which a set

of diffuse sp functions are augmented. The calculated VDEs and fragmentation energies all show that the C_nN^- clusters with odd n are more stable than those with even n, which is consistent with the observed even-odd alternation of the TOF signal intensities.

Reported in Chapter 3 are the results for the study on the hexa-coordinate phosphorus. Recently observed unusual chemical reactivities of the N-phosphoryl amino acids reveal that a special hexa-coordinate phosphorus intermediate may exist in the reaction process. It looks unstable and has not been observed directly. In this study, they report results obtained from *ab initio* calculations on the structures of the dimethyloxyphosphoryl-threonine and the corresponding hexa-coordinate phosphorus intermediate. The calculated results indicate that the hexa-coordinate phosphorus intermediate is a stable structure because it is associated with a local minimum on the potential energy surface, which supports the hypothesis derived from the experimental studies. All the P-O and P-N bonds in the intermediate should be much more active because their bond lengths are much longer than the corresponding single bonds in the reactant and product. By use of the calculated results, it is very easy to understand the reactivities of the dimethyloxyphosphoryl-threonine and other similar dialkyloxyphosphoryl amino acids.

The Chapter 4 gives some further discussion and general conclusion for the quantum chemical studies on the various molecular ions.

審査結果の要旨

Chang-Guo Zhanは華中師範大学(Central China Normal University)の大学院課程中に同大学の教員として採用され、1991年には博士号を持たぬまま正教授に昇格されているが、1994年に日本学術振興会の論文博士取得支援事業に採用され、博士論文のための研究を精力的に進め、「Ab initio studies on the structures and properties of some molecular ions」という博士(理学)論文を提出に到った。

提出された博士論文は4章から構成されており、各章にはそれぞれ分子負イオンの量子化学的研究が報告されている。第1章では $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, Cu_2^- , $\text{Cu}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ の幾何構造が電子相関を二次まで含む方法で決定され、ついで中性化に必要なエネルギー(垂直電子脱離エネルギー)を四次の摂動計算により見積もり、実験と比較し良い一致を見ている。この研究の際に、とくにCu原子上の基底関数の改良が不可欠であることを明らかにした。また、類似のハロゲンイオンの水和物 $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})$, ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)との構造の比較より、構造を決める因子や Cu^- のイオン半径を見積もることにも成功している。第2章と第3章は、 C_nN^- と C_nB^- ($n=1-7$)の構造と安定性、垂直電子脱離エネルギーを研究している。この研究においても基底関数の選択に注意を払い、多くの試験計算の結果、構造決定には分極関数が、垂直電子脱離エネルギーには分子の両端に吸着電子用の広がった軌道が不可欠であることを確かめて研究を進めた。実験的には、 C_nN^- では奇数の n が、 C_nB^- では偶数の n が選択的に強く観測されているが、本研究の定量的な計算からもまた簡単な分子軌道図を使った定性的な議論からもこの偶奇性の違いの原因を明らかにする事に成功した。この偶奇性は垂直電子脱離エネルギーにも観測されると言う予言も行い、今後の実験的研究への示唆を与えることが出来た。また C_nB^- と C_{n+1} 及び C_nN^- と C_{n+1}^{2-} が等電子であることからくる類似性と相違点も検討し、特に3重項が基底状態となる場合や分子が非直線となる場合、CC結合距離にみられる結合交替の規則性を明らかにする事に成功した。第4章はリン原子を含む生物化学的に興味ある化学反応中間体として存在が仮定されていた負イオンの安定性を大規模な量子化学計算によって確認している。N-phosphoryl amino acidの4配位PのP-N結合がP-O結合に分子内エステル化する中間体に6配位の中間体負イオンが存在でき、特に溶媒和はこの安定に寄与することも明らかにした。また、PのNMR化学シフトを計算で見積もりこの6配位中間体のPは著しく高磁場側にスペクトルが観測されると予言し、今後の実験的探索の指針を与えることが出来た。

このように提出された論文では、各種分子負イオンをそれぞれ適切な高精度の量子化学的手法によって研究し、分子クラスターの実験などとの対応が行っており、分子負イオンの研究分野に新しい知見を加えたものと判断できる。よって、Chang-Guo Zhanの提出した論文は博士(理学)論文に値する。

審査委員会における口述試験において、申請者は博士論文の内容とその研究の背景について報告した。報告中および報告後に加えられた審査委員の質疑応答を含めると2時間を越える審査会となった。この審査会の結果、

- 1) 提出論文は博士(理学)に値する。
- 2) 分子負イオンの幾何構造と電子構造およびその物理量を理論的に研究する能力を持っている。

- 3) 量子化学の様々な近似方法の特性を熟知し、それらを目的に応じ駆使する研究能力を持っている。
- 4) 化学の広い分野について興味と知識を持ち、新しい研究分野に取り組む意欲と能力をもっており、独立した研究者として活躍が期待できる。
- 5) 論文は明解な英文によって書かれており、公開発表講演も英語で行われ、国際的な活躍をする発表能力を持っている。

また、公開発表会においても、非専門家にもこの分野の研究課題を明確に提示することに成功し、質疑にも的確に対応することができた。

以上により、審査委員全員一致で最終試験に合格と判断した。