

【157】

氏名	中 辻 博 なか つじ ひろし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 251 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 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	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the orbital theories for open-shell systems and the molecular electronic structure (開殻系の軌道理論と分子の電子状態に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 米 沢 貞 次 郎 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は主としてラジカル，励起分子などの開殻系の分子の電子状態に関する軌道理論をスピン相関，スピン密度などの関連において論じると共に，開殻，および閉殻分子の電子状態に関する分子軌道法による計算結果をまとめたものであって，全3編14章からなっている。

第1編においてはスピン相関に重点を置いて開殻系の軌道理論を検討した結果がまとめられている。

すなわち第1章緒論にひきつづき，第2章では開殻系の分子軌道理論である非制限ハートリーフオック法(UHF法)における分子軌道の検討をおこない，二重項，三重項状態の波動関数を自然軌道から組立てられた波動関数で展開することによって波動関数の物理的意味を明らかにすると同時に，スピン密度の出現の機構を明らかにし，スピン密度がスピン非局在化，およびスピン分極によってあらわれることを理論的に示すとともに，それらの量を理論的に計算しうる式を導いた。

さらに第3章では α スピンをもった電子が， β スピンの電子よりS個多い一般の開殻系の非制限法より導びかれるスピン密度についての拡張を行なっている。

第4章では開殻系の各種軌道理論，すなわち非制限法，射影された非制限法，拡張スピンハートリーフオック法，などの諸方法の波動関数と制限法の波動関数との関係を，摂動変分法の手続きにもとづいて考察し，各方法における一電子励起状態の寄与の程度を比較検討している。さらに各方法によって求められたスピン密度の考察などから，開殻系のスピン相関が諸方法でどのようにとり入れられているかを明らかにしている。

第2編ではすべての原子価電子を考慮した半経験的ASMO SCF法による計算結果がまとめられている。

まず開殻分子としては各種アルキルラジカル，ビニルラジカル，ホルミルラジカルなどの比較的小さい二重項状態ラジカル，およびピリジンに水素原子の付加して生成したラジカルなどの全エネルギー，イオン化ポテンシャル，双極子能率，スピン密度の計算が行なわれ，いずれも実験結果と良好な一致を示すこ

とが明らかにされている。

さらにアルキルラジカルにおけるメチル基のスピ密度にもとづく超微細構造定数の角度依存性についても第1編で考察したスピ非局在化、スピ分極の二つの機構にわけて検討がなされており、スピ分極の角度依存性が指摘されている。なお第二編ではカルボニウムイオン、エチレンなどの閉殻分子の電子分布、安定構造、力の定数などについて分子軌道計算の結果がまとめられており、実験結果との比較が行なわれている。

第3編では閉殻分子におけるスピ相関にもとづく現象と考えられる核磁気共鳴における等方的、および非等方的間接核スピ—核スピ結合定数が理論的に考察されている。とくに液晶中で測定されたハロゲン化メチルの ^{13}C —H スピ結合定数の異方性の実験値が理論値といちじるしく異なることを見出し、液晶中での分子構造が気体中のそれと異なる可能性のあることを指摘している。

論文審査の結果の要旨

遊離基、励起分子についての実験的研究が進歩するにつれて、開殻系の分子の電子状態の取り扱いについての基礎的な研究の必要性が高まりつつあるが、開殻系の分子軌道法的取り扱いには未解決の点が多く残されている。

本論文は開殻系の分子の電子状態を記述する軌道理論を、スピ相関に重点をおいて考察を行なった結果を中心にまとめたものであって、主なる成果は次の通りである。

(1) 開殻系の一つの分子軌道法である非制限ハートリーフック法において、 α スピ状態、 β スピ状態をあらわす分子軌道をそれぞれ自然軌道であらわすことにより、その全波動関数のもつ物理的意味を明らかにしうることを示すとともに、二重項、三重項および多重項状態の開殻分子のスピ密度の出現が、スピ非局在化およびスピ分極の機構にもとづくことを理論的に示すとともに、それぞれの寄与を定量的に求めうる式をはじめて導いた。

(2) 開殻系の種々の軌道理論、すなわち非制限法、射影された非制限法、拡張スピハートリーフック法などの方法と制限法との関連を摂動論的立場から考察することによって、その比較検討を可能にするとともに、これらの方法の問題点と改良の方向を明らかにした。

(3) スピ密度の考察をエチルラジカル、ビニルラジカルなどの二重項ラジカルに適用して、従来無視されていたスピ分極機構の重要性をはじめて明らかにすると共に、分子構造とスピ密度との関連性を理論的に示しえた。

(4) アルキルラジカルにおけるメチル基の、スピ密度にもとづく超微細構造定数について理論的検討を行ない、実験的に知られている角度依存性を理論的に説明するとともに、スピ分極によるスピ密度の角度依存性をはじめて指摘した。

(5) カルボニウムイオンその他の閉殻分子についても分子軌道法による計算を行ない、その物理化学的性質について多くの興味ある知見を得た。特にスピ相関に関連の深い間接核スピ—核スピ結合定数の異方性について検討をおこない、その異方性が分子構造の変化をきわめて鋭敏に反映することを見出し、この量にもとづいてある種の分子の分子構造が気体中と液体中とで異なる可能性があることを結論し

ている。

以上要するに本論文は、各種軌道理論をスピン相関との関連において考察することによって、これらの方法の問題点と今後の改良の方向を明らかにしたのみならず、スピン密度の出現機構、スピン密度および非等方的核スピン-核スピン結合定数と分子構造との関連などを明らかにすることによって、分子の物理化学的研究に多くの有用な知見を加えたものであって、学術上はもとより工業的にも貢献するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。