

氏名	石丸信吾 いし まる しん ご
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第360号
学位授与の日付	昭和49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	<b>Studies on the Interatomic and Electron-Molecule Interactions</b> (原子間相互作用ならびに電子分子間相互作用に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 福井謙一 教授 米澤貞次郎 教授 鍵谷 勤

### 論文内容の要旨

この論文は、化学的相互作用の研究の基礎となる原子と原子、および電子と分子との相互作用を理論的に研究した結果をまとめたものであって、2編9章よりなっている。

第1編は、化学的相互作用の初期過程において重要な原子間遠隔相互作用について述べたもので、4章よりなっている。

第1章は、相互作用をしている2つの原子の系の二次摂動エネルギーの解析的な表示とその効用について述べたものである。2つの水素原子の相互作用につき、摂動ハミルトニアンが多極展開に頼らずに求められた Unsöld 型二次摂動エネルギーの正確な表式を用いて、いわゆる分散力の成因となる関数部分を、Hirschfelder らの変分法による数値解の結果と比較し、著者の用いた表式が原子間距離の広い範囲にわたり遠隔力をより正しく与え、その関数は 5 a. u. 付近で 0.4 K cal/mol なる最大値をとることを示し、従前の近似式の適用限界を初めて明らかにした。同様に、2つのヘリウム原子についての表式も、実験値に近い妥当な相互作用エネルギー値を与えることを認めている。著者はさらに、平均のエネルギー準位差が2つの原子の基底状態エネルギーの和に等しいとする Unsöld 型二次摂動エネルギーをとった場合のエネルギー値は、遠距離で正確なエネルギー値の上界にきわめて近くなることを、摂動ハミルトニアンの3次に当る積分項の評価を行なうことによって示し、このことは一般に s 電子原子の場合についていいうとされている。

第2章においては、遠隔力の理論に関連して、原子分子における Unsöld 近似による摂動論や Hassé の変分法においてしばしば遭遇する積分の発散の困難を、摂動波動関数の表式中に含まれる摂動ハミルトニアンを Hulthén 関数にとった変分関数を採用することによって容易にとり除くことができることをみいだしている。この方法を、摂動を受けた水素原子、および基底状態にあるヘリウム原子の場合に適用し、いずれもきわめてすぐれた結果がえられることを確かめている。

第3章は、Hulthén 型ポテンシャルの場におかれた s 電子の最低固有値に属する固有関数に当るいわ

ゆる  $0s$  関数の応用について述べている。前章で用いて成功を取めた Hulthén ポテンシャルの場の固有値問題に現われる  $0s$  関数を、水素分子の系に適用し、最適のべき指数が原子間距離とともにどのように変わるかを明らかにし、原子間距離が大きくなるほど  $0s$  関数は  $1s$  関数に近づくことを示した。また水素分子についても  $0s$  関数が  $1s$  関数より良好な結果を与えることを示している。

第4章においては、第2章で使われた修正 Hassé 型摂動波動関数を用いる変分法によって、水素原子と陽子、および2つの水素原子のあいだの遠距離相互作用のエネルギーを求めている。この方法に現われる改良された Unsöle 型二次摂動エネルギーを使ったエネルギー値は、正確な値の上界にきわめて近い値を与えることが示された。数値計算の結果はきわめて満足すべきもので、とくに2つの水素原子の相互作用の場合、原子間距離が  $10 \text{ a. u.}$  以上の遠距離においては、現在までにえられたいずれの方法よりも良好な結果を与えている。水素原子と陽子との相互作用においては、2つの陽子の存在にもとづく縮退効果を考慮せねばならないが、縮退効果を考慮した相互作用エネルギー値は、Dalgarno らによる摂動計算の結果よりも良好である。また著者の修正 Hassé 型摂動論の方法は、Goodisman の二次摂動エネルギーの上界値を改良するのに使われることを示した。以上の計算において著者は、Hulthén 関数を含む多くの新しい型の積分を求めているが、これらはすでに米国 QCPE プログラムに採用されており、今後原子分子の問題に広く応用されるものと思われる。

第1, 2, 4章でとられた方法は、原子軌道の重なるの小さくない中間的な原子間距離の範囲においても有効である。電子交換の効果を別に評価して加えることによって、平衡核間距離の計算にも使えることを示している。またこの摂動論を電子交換の考慮を入れた場合に拡張することについても論じている。

第2編は、極性および非極性溶媒分子と電子との相互作用、とくに溶媒和電子の挙動を論じ、その物理的性質についての実験結果を説明したもので、5章よりなっている。

第1章は、極性溶媒中における電子の挙動を分子軌道法によって研究したものである。水、アンモニア、およびフッ化水素の3種の極性溶媒につき、それぞれ4あるいは6この分子よりなる四面体および八面体類似構造の空洞模型を用い、INDO法にもとづく非制限ハートリー・フォック法により、電子とこれら分子との相互作用系の電子状態をしらべている。その結果、溶媒和エネルギー、励起エネルギー、光電閾値、核磁気共鳴吸収および電子スピン共鳴吸収の測定によるプロトンスピン密度などに関する観測結果がほぼ満足に説明された。これらの結果から著者は、空洞は各溶媒分子の水素が1つずつ中心に向って配置されることによって構成されるとしている。また溶媒分子の電子分布および双極モーメントの計算結果は、捕捉電子による溶媒分子の分極機構によって説明され、その結果はいわゆるポーラロン理論によるものと合致するとしている。さらに溶媒和電子の電子分布および溶媒分子集合体のポテンシャルを求め、いわゆる空洞モデルの正当性を支持する結果をえている。

第2章においては、Löwdin の軌道直交化法を分子間に応用して溶媒分子のプロトンスピン密度ならびに電子分子間の相互作用エネルギーを求めた結果について述べている。分子間直交化軌道を用いて表わされた波動関数は一種の摂動波動関数とみられること、この方法の有効性は分子間にまたがる積分に Mulliken 型の近似を適用しうるかにかに係ることなどを明らかにしている。なおこの方法に関連して、溶媒和電子の波動関数として従来しばしば使われてきた軌道は、溶媒分子の被占軌道と直交するようにとら

れているが、これはすくなくとも溶媒分子の空軌道と直交するようにとられるべきであると指摘している。

第3章においては、空洞中心のまわりに展開した波動関数を使って電子と空洞を構成する分子との相互作用のポテンシャル解析を行なっている。空洞の直径は通常充分大きく、距離の逆べきで表わされる遠隔相互作用以外は重要でないとしている。空洞の中心では、過剰電子に対し、核の引力と、溶媒分子の角運動量をもたない電子の斥力とのみが寄与し、Copeland らおよび Fueki らにより与えられた短距離引力ポテンシャルは、著者のえた結果の一つの近似形であることを明らかにしている。

第4章においては、第1章で扱われた3種の溶媒のほかさらにメタノールおよびエタノールをも加え、これらの極性溶媒中の捕捉電子の挙動を二量体および単量体モデルを用い、INDO 法ならびに非経験的方法にもとづく非制限ハートリー・フォック法によってしらべている。計算の結果は液体窒素温度におけるパルス照射および液体ヘリウム温度における実験の結果と比較され、溶媒和電子の分子の形および配置、プロトンスピ密度、安定化エネルギー、励起エネルギーなどが論じられている。

第5章は、炭化水素のような非極性分子でできた空洞に捕えられた電子の挙動を最初に理論的にとりあつたものである。メタンを例にとり、四面体類似モデルを用い、INDO 法にもとづく非制限ハートリー・フォック法によって計算を行ない、捕捉電子の寿命をしらべ、過剰電子はほとんど自由で、その捕捉に関する分子空洞の役割は小さいと述べ、その吸収スペクトルに関する予測にも言及している。

#### 論文審査の結果の要旨

原子間の遠距離相互作用を原子間距離のあらわな関数として閉じた形で表わす問題は、1930年以來 London, Margenau ら多くの研究者によって研究されてきたが、これらはすべて摂動ハミルトニアンの多極展開のただか最初の数項をとって二次摂動エネルギーを求めるものであった。著者は、2つの水素原子の相互作用系につき、摂動ハミルトニアンの近似展開に頼らない Unsöld 型二次摂動エネルギーの正確な解析的な表式を用いて、原子間距離の逆べきであらわされるいわゆる分散力の成因となる関数部分が、原子間距離の広い範囲にわたり遠隔力を正しく表現しうることを明らかにした。この事実は、従来の多極展開に頼る表式が原子間距離のきわめて短い範囲においてのみ近似式となりうるのに比して、大きな進歩である。著者の用いる式が、正確なエネルギー値の上界となる保証をえるため、著者はハミルトニアンの3次に当る積分項の評価を行なうことにより、著者の方法による関数値が、上界値にきわめて近い値を与えるべきことを示し、その方法に明確な理論的根拠を付与した。著者の式は、Hirschfelder らの多くの変分パラメーターを使う数値計算の結果よりもむしろすぐれ、とくに原子間距離が 10 a. u. 以上の遠距離においては、現在までにえられたいづれの理論値よりも良好な結果を与える。著者の方法は、水素原子の場合のみに止まらず、ヘリウムおよび一般の s 電子原子の相互作用にも用いられ、相互作用エネルギーの計算もされている。

著者の遠隔力理論には、積分の発散の問題が現われるが、これは原子分子における Unsöld 摂動論や Hassé の変分法においてしばしば遭遇する一般的なトラブルである。著者は、変分関数に特殊な関数を使うことによって、みごとにこの困難をとり除いた。またこの特殊な関数は、原子分子の問題に 응용が広いことを明らかにし、この関数を含む多くの新しい型の積分を評価しているが、これらの成果は今後広く

利用されると考えられる。

溶媒和電子の問題は、放射化学における新しい問題であると同時に、化学的相互作用の基礎としての電子分子間の相互作用の1つとして実際の意義をもつが、その構造や成因はいまだ充分に分っていない。著者は、過剰電子を捕捉するに適するよう配置された数個の分子の集まりからなるモデルを採用し、非制限ハートリー・フォック分子軌道法により、溶媒和電子の電子密度分布、双極モーメント、軌道エネルギー、励起エネルギー、安定化エネルギーなどを求め、NMR や ESR 法によるプロトン上のスピン密度、吸収スペクトル、光電閾値、溶媒和エネルギーなどの測定結果と比較し、理論的結果がこれらの経験事実をほぼ満足に説明することを示した。なおスピン密度の説明は、著者によって初めてなされたものであり、また炭化水素のような非極性分子のなかの過剰電子の挙動は、著者により最初に論じられたものである。

著者はまた、溶媒分子の場のつくるポテンシャルの形、および溶媒分子の配置の問題を論じ、いわゆる空洞モデルの構造と機能を説明している。このような考察方法は、単に溶媒和電子の場合に止まらず、広くイオン性溶液の理論や液相化学反応の場合にも適用されうるものである。

以上を要するに、この論文は、信頼しうる独創的な理論的手段を用いて原子間遠隔力および溶媒和電子の電子分子相互作用を解明したもので、広く化学的相互作用の理解に役立つものであり、学術上、實際上寄与するところが多い。

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。