

氏 名	慈 道 裕 治
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 288 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 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	理 学 研 究 科 物 理 学 第 二 専 攻
学位論文題目	Bond Alternation in the π-conjugated Heterocyclic Polymers (ヘテロサイクリック ポリマーの π 共役系における結合交替)

(主 査)
論文調査委員 教授 町田 茂 教授 林忠四郎 教授 松原武生 教授 寺本 英

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は無限の長さをもつ一次元 π -共役系における結合交替が周期的に配列した異種原子の導入によって受ける影響を、 σ -電子の結合エネルギーを考慮し、Hückel MO 理論を用いて検討したものである。

π -共役系における結合交替の存在は π -電子系のエネルギー帯における空帯と充満帯との間の準縮退的構造による摂動に帰因することが知られており、従って $(AB)_n$ 型の分子のように異種原子からなる場合でも、A原子とB原子との電気陰性度の差がある臨界値を越えない場合には結合交替は存在する。異種原子の周期的配列からなる無限共役系における π -電子の空帯と充満帯との間のエネルギー差は異種分子間の電荷移動によるエネルギーの安定化によって生じるものであり、結合交替に対する異種原子の効果は分子内で生じている電荷移動に強く依存している筈である。著者はこのような観点から、実在する分子との対応を考慮して、 $(AABB)_n$ 、 $(AAAB)_n$ 、及び比較のために $(AB)_n$ 型の π -共役系を取りあげた。安定な核配置は結合次数と結合距離との間の経験的な関係を用いて、核配置と π -電子系の電子状態とが互いに無撞着的になるように次の二つの方法に依って決定された。1) σ -電子系の結合エネルギーを結合距離-結合次数の関係式を用いてとりいれ、各核配置に対する全結合エネルギーを求める。2) 与えられた核配置に対して得られる二種類の結合次数-結合距離から経験的に得られるものと、 π 電子系のエネルギーから得られるもの一が一致するまで iteration を行い核配置を決める。著者は 2) の方法で平衡な核配置に対する各ボンドの結合次数を求めその配置が安定平衡であるかどうかを 1) の方法で吟味している。さらに 1) の方法を用いるにあたって、結合エネルギーを電荷移動による項とそれ以外の項とに分離し、系の安定化への寄与のしかたを検討している。著者は以上の方法を用いて次のような結果を得ている。 $(AB)_n$ では結合交替の存在しない対称構造が両原子間の電荷移動を促し、系の安定化に寄与している。 $(AAAB)_n$ の場合も一原子Aよりも原子Bの方が電氣的に陰性としてある一両原子のクーロン積分の値の差(δ)が増大するにつれて電荷移動による安定化の寄与が大きくなり、強結合と弱結合とが交互する単純な型の結合交替から同種原子間の結合と異種原子間の結合の強さが交互する構造一原子3に関して対称的な変形を受

けた構造一が安定化する。上記の二種結合交替をもった構造間の移行は主な分子内電荷移動型の電子配置が原子団 A-A, A-B 間の電荷移動型から A-A-A と B との間のものへの移行に対応することが示唆される。(AAAB)_n の場合には、 δ の比較的小さな値に対しては、互に結合の強弱を交換した関係になっている二種類の単純な型の結合交替が存在する。 δ が増大するにつれて同種原子間の結合が強い型の構造が結合交替を弱めるのに比して他の型は結合交替を強める。さらに δ がある臨界値をこすと前者は不安定になる。この系では最高充満帯内における各軌道で同種原子間結合の結合性が原子団 A-A, B-B 間の電荷移動に伴って変化する。系の不安定化はこのような電荷移動に伴う結合性の変化に帰因する。

参考論文 1 は複雑な形をした大きな π -共役系に対する Hückel MO 理論による固有値方程式、電荷密度及び結合次数の解析的な解法を示したもので、主論文の研究の基礎になっている。

論文審査の結果の要旨

主論文は、有機半導体や生体物質の分子構造に対応するような、二種類の原子が周期的に配列している一次元共役系をとりあげて安定な核配置を求め、原子の配列の仕方及び各原子のクーロン積分の値の差と安定な核配置との関係を明らかにしたものである。

まず、核配置と π 電子系とを結合次数と結合距離との経験的な関係で結びつけ両者が互いに無撞着的になるように平衡な核配置における結合次数を求めている。さらに各核配置における結合エネルギーをもとめて各平衡配置の安定性を検討すると同時に異種原子間の電荷移動による安定化エネルギーの核配置への依存性及び全結合エネルギーへの依存性及び全結合エネルギーへの寄与の度合を検討している。その結果、全般的には結合交替を生じている単純なポリエンに異種原子を導入することによって生じる核配置の変化が異種原子間の電荷移動に強く依存していること、(AAAB)_n の場合には δ の増大に伴って反対称的結合交替から対称的交替に移行すること、(AABB)_n の場合には二種類の単純な型の結合交替が存在し得るが δ の増大に伴って一方は安定化し他方は不安定化することを示した。特に後者の場合には電荷移動に伴う軌道の不安定化が生じるというこの系の特徴を明らかにしている。以上の結果は、従来の研究が主に全結合エネルギーのみによって安定構造を求めるか又は結合交替の存在しない対称構造の安定性を吟味することによって結合交替の存在を議論していたのに対し、電荷移動によるエネルギーの安定化及び電荷移動に伴う系の不安定化という観点から解析を試み、結合交替の研究に新たな興味ある知見を加えた。さらに参考論文 1 で著者は複雑で大きな π -共役系の固有値方程式が異種原子を含む一次元共役系に還元し得ることを示しており、著者の研究は有機半導体の電子的性質を解明するための基礎に一定の知見を加えた。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。