



Title	ハイトラー・ロンドン法による錯体FeF63-の電子構造の解析
Author(s)	妹尾, 康喜
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30163
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 8 】

氏名・(本籍)	せの 妹	お 尾	やす 康	のぶ 喜
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1836	号	
学位授与の日付	昭和44年11月10日			
学位授与の要件	基礎工学研究科物理系 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	ハイトラー・ロンドン法による錯体 FeF_6^{3-} の電子構造の解析			
論文審査委員	(主査) 教授 中村 伝 (副査) 教授 永宮 健夫 教授 坪村 宏			

論 文 内 容 の 要 旨

3価の鉄イオン Fe^{3+} は各種のヘム蛋白質の活性中心にヘム鉄として存在し、酸素化及び酸化還元作用等の生理的機能に対して重要な役割を果している。ヘム鉄の特徴的な電子構造を解明するための第一段階として、比較的簡単な構造を持つ錯体 FeF_6^{3-} を取り上げて、その基底状態 ${}^6\text{A}_1$ の波動関数を計算することによって、遷移金属錯体の電子構造を分子論的に考察する際の方法の吟味、並びに配位子場理論の量子論的な基礎づけを行なった。

方法としては、各イオンのイオン化ポテンシャル、電子親和力、原子エネルギー準位を実験的データから引用して計算の中に取り入れることの出来る利点を持つ Heitler-London 法を用い、電荷移動型電子配置を含めて配置間相互作用を計算することによって FeF_6^{3-} の分子結合を解析した。

計算の結果得られた ${}^6\text{A}_1$ 状態の波動関数から hyperfine spin density 及び結晶場の強さ (10Dq) 等の物理量を理論的に導出し、それを実験値 (E. S. R., 中性子線回折, 光吸収) と比較することによって全体の計算の妥当性を調べた。また、特に 10Dq の定義に関連して、配位子場理論を検討する意味で、4重項状態 (${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{T}_1$) の電子構造についても分子論的立場から定性的な解析を行なった。

計算に使用した各種の分子積分の値は、Barnett-Coulson の一中心展開法に基づいてプログラムを作成し、大型電子計算機で数値計算を行なって求めた。

論文の審査結果の要旨

配位子場理論にあらわれる経験的パラメーターの量子論的基礎づけは分子軌道法では成功していない、また、ハイトラー・ロンドン法による研究も MnF_6^{4-} 、 NiF_6^{4-} など2価の金属イオンに限られている。

本論文では FeF_6^{3-} のハイトラー・ロンドン法による研究が、 F^- から Fe^{3+} へ1つの電子電荷の移動を伴う配置までを考慮に入れてなされた。価電子系のハミルトニアンを配位子系の項、金属イオンの項およびそれらの間の相互作用の項に分け、相互作用の項を適切な波動関数に基づく非経験的方法で取扱い、それ以外には主に経験的データを使うという方途をとっている。

得られた基底 ${}^6\text{A}_1$ 状態での F^- の 2s, 2p 軌道のスピンドensity、および 10Dq に相当するものを評価して観測値と比較した。一致は必ずしも満足とはいえないが、本論文はこの方面の研究への一つの重要な足がかりを与えていると判断する。