OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	分子の電子構造に関する理論的研究ーその概念について
Author(s)	岡田, 孝
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31530
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

【36】

氏名・(本籍)	岡田　孝（おかだ　たかし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第3621号
学位授与の日付	昭和51年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**分子の電子構造に関する理論的研究－その概念について**
論文審査委員	(主査) 教授 笛野　高之 (副査) 教授 坪村　宏　教授 又賀　昇

論文内容の要旨

本論文の第1章では，*Hartree-Fock* 型分子軌道計算の結果から，有機反応機構を体系的に分類することを試みた。すなわち，通常の RHF 型波動関数の3重項不安定性と反応系でのビラジカル性が相関を持つことに注目して，反応機構をノンラジカルかビラジカルかに分けて考えた。

Woodward-Hoffmann 則による対称許容か禁制かの分類とあわせて考察することにより，熱的(2+2)型の反応及び1,2－転位反応の機構を，統一的に説明することができた。第2章では，化学反応過程における電子配置の混り合いについて考察した。第1節では，*Trindle* の提案したマッピング・オペレーターを用いて電子配置解析の方法を拡張した。この方法を使って，分子の変形に際する電子構造の変化の特徴づけができた。第2節では，代表的な化学系を HMO 法を用いてモデル化し，反応の進行に伴なう波動関係の変化をその導関数によって特徴づけた。この取り扱いによって，反応過程における電子構造の変化は，非常に少ない数の電子配置の混り合いとして理解できる。また混り合う電子配置は，最高被占軌道から最低空軌道への励起に対応するものであることがわかった。第3章においては，*Lewis* 以来の電子対概念に対して，2次の密度行列を基礎として厳密かつ一般的な定義を与えた。ここで電子対の分布は Q° 行列により表わされるが，これを積分すると通常の電子密度分布を与えることも証明された。さらに，Q° 行列を原子軌道を基底として展開し縮度解析を行なうことにより，*pair-coupling population* を定義した。

この量は *Penney-Dirac* 結合次数や *bond index* を一般化したものと考えられ，分子の電子構造を理解するための有用な指標となる。実際，*Linnett* らにより計算された3中心系の種々の型の波動関数を，ここで提案した方法により解析した結果，それらの内容を良く把握することができた。

論文の審査結果の要旨

分子の電子構造を把握することは，その化学的性質を理解し予測する上に極めて重要である。本論文は，電子構造の要点を把握するために有用な二，三の新しい概念を提唱し，それらに基いて，分子の構造および化学反応過程の特性を定量的に考察したものである。まず，RHF 分子軌道関数の3重項不安定性に着目し，いわゆる軌道対称禁制反応がビラジカル中間体型の反応であるか，対イオン型中間体を含む反応であるかを明確に結論しうることを多数の反応例によって示している。また，分子の変形過程における電子配置変化の解析方法を確立し，特に反応過程上での電子構造の変化を特徴づけるために，波動関数の反応座標に関する導関数を検討する方法を提出している。さらに，古典的な電子対の概念に対して，密度行列による厳密かつ一般的な定義式を導き，電子対分布に対する稠度解析の方法を提出している。これらは分子の電子構造の概念的理解を深める上に極めて有意義な寄与をなすものであり，博士論文の内容として十分の価値があるものと思われる。