

Title	化学相互作用系の局所スピン対称性に関する理論的研究
Author(s)	吉岡, 泰規
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32058">https://hdl.handle.net/11094/32058</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	吉 岡 泰 規
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 3 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 53 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	化学相互作用系の局所スピン対称性に関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 笛野 高之 (副査) 教 授 又賀 昇 教 授 吉森 昭夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

ビラジカル種の反応における局所スピン対称性の役割および Hartree-Fock (HF) 解の特性に関する理論的研究を行なった。

第 1 部では、Heisenberg Hamiltonian を使用してビラジカル種の反応の解析を行なった。古典的取扱いは、反応系のスピン対称性が磁気点群によって、また量子論的取扱いは置換群によって表わされる。4 電子系をモデルとして各種の反応中間体を考え、反応過程において、局所スピン対称性の保存則が成立することを示した。スピン対称性の保存・非保存は、反応過程における Penney の結合次数の変化からも知ることが可能である。

第 2 部では、3 重項 RHF 解の安定性および電子相関の研究を行なった。SU<sup>+</sup> 不安定性条件より得られた解の空間対称性は基の群の部分群に属している。SF 不安定性からの解 (UHF) はスピンの X 方向を向き、適度に電子相関を取込んでいる。この解を S<sup>2</sup> と S<sub>z</sub> を満たすように射影すると、正確な CI の解になる。すなわち UHF 解は CI 状態へ射影する際の良好な出発点であり、さらに、正確な解の良好な近似解でもある。またスピン相関関数を用いて、HF 解と Heisenberg Hamiltonian との関係を明らかにした。

第 3 部では最低 3 重項状態の反応機構の識別を行なった。識別の基準はラジカルに相当する軌道の安定性と空間対称性の保存則である。この 2 個の基準によって、反応機構は 4 個の型に分けられた。ラジカル軌道の安定性は局所スピン対称性の保存則を表現している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、ビラジカル種の関与する4中心化学相互作用系での局所スピン対称性の役割、ならびにそれらの系の記述に有効な近似波動関数の特性を考察したものである。まず、相互作用系に対して考える各種の典型的立体構造について、Heisenberg ハミルトニアンを用いて、反応に伴うエネルギー変化の解析を行ない、実際に知られている型式の反応過程においては、ほとんど常に、反応点における局所スピン対称性が保存されていることを指摘している。また、3重項 RHF 解の不安定性条件から安定な UHF 解を導き、電子相関の効果の解析ならびに上記のハミルトニアンとの関係を明らかにしている。さらに、UHF 解を基にして、ラジカルの半被占軌道の安定性および空間対称性の保存・非保存の二つの判断基準から、3重項状態での反応の機構論的分類法を提案し、その有用性を確かめている。これらは、ラジカル反応の性質を深く理解し予測するに際してきわめて有意義なものであり、博士論文の内容として十分の価値が認められる。