



Title	Theoretical Studies of Organic Polyradicals and Visualizations and Analysis of Two-Electron Wave functions and Densities
Author(s)	山木, 大輔
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41904">https://hdl.handle.net/11094/41904</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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	山 木 大 輔
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 1 7 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 1 2 年 3 月 2 4 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Theoretical Studies of Organic Polyradicals and Visualizations and Analysis of Two-Electron Wavefunctions and Densities (有機ポリラジカルの理論的研究、及び 2 電子波動関数・密度の可視 化と解析)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 口 兆  (副査) 教 授 大 野 健 教 授 中 村 巨 男

### 論 文 内 容 の 要 旨

#### ■「有機ポリラジカルの理論的研究」

一次元や二次元にのびた磁性分子ポリフェニレンメチレンについて理論計算をおこない、有効交換積分のクラスターサイズに対する依存性、および、ホールや電子の導入したときの変化を明らかにした。 $\pi$ 骨格でつながったカルベンを 2 個含む分子、*m*-phenylene bis (methylene) の有効交換積分は、約  $400\text{cm}^{-1}$  と、強磁性的な相互作用をしめし、この分子の一次元にのびたモデルでは約  $220\text{cm}^{-1}$  と見積もられた。また、二次元に広げたモデルはホールを導入しても、基底高スピン状態であることを示した。そして、ポリカルベン間にアクセプターを導入し、強い反強磁性的な相互作用をさせフェリ磁性体とすれば分子間でも強い相互作用がえられる、と考え、ポリカルベンとスペーサー間の一電子移動による高温有機フェリ磁性体の可能性を示唆した。

*m*-phenylene bis (methylene) 等について、 $\pi$  または  $\sigma$  系に電子を導入することによる基底スピン状態の変化を調べるため、中性およびアニオン系について CASSCF 計算をおこなった。CASSCF 計算の際、それぞれの状態について分子座標の最適化をおこなった。電子を導入後の基底スピン状態は、二つのカルベンに対応する 4 つの SOMO 内の電子の相互作用により説明可能であることをしめし、一重項カルベン型の電子配置も考慮の必要があることをしめした。

#### ■「2 電子波動関数・密度の可視化と解析」

分子軌道等の、多体波動関数を一粒子描像にもとづいて頭に浮かべる方法は、直観的な理解を可能にし、化学的な描像の構築に貢献してきた。しかし、この多体波動関数を真正面からとらえ、直接的に理解しようという試みはあまり、見られない。

本研究では、二つの電子のスピンを含んだ座標を縦軸・横軸にとり図示する 2 電子相関図法を導入した。これにより、2 電子波動関数を直接可視化でき、電子反発の効果とスピン・空間対称性の定性的理解がしやすくなる。この図法を水素分子の 2 電子波動関数に適用し、基底状態・励起状態の波動関数の数値計算によらない定性的推定をおこなった。また、従来からある近似法の比較をおこない、UHF・GHF の高スピン混入等が直感的に理解できることをしめした。

2 電子相関図法が多電子系への応用法として、波動関数のかわりに 2 電子密度・スピン相関・Natural Geminal を 2 電子相関図で表示すれば 2 電子系同様の解析が多電子分子でも可能なことを示した。分子系への応用としてブク

ジェンとトリメチレンメタン分子 ( $4\pi$  電子系) について RHF・UHF・CASCI 計算による 2 電子密度・スピン相関・Natural Geminal を表示し、手法・分子種間の比較をおこなった。Natural Geminal の化学的解釈も示した。

### 論文審査の結果の要旨

山木君の論文は、(1)有機ポリラジカルについての理論的研究と(2)2 電子波動関数の可視化による電子状態の解析の二つの部分からなる。

(1)では、ポリカルベンにおける磁氣的相互作用を明らかにした。さらに、カルベンクラスターについては、 $\pi$  または  $\sigma$  系に電子を導入することによる基底スピン状態の変化をラジカル軌道内の電子の相互作用により説明した。

(2)では、2 電子波動関数の直接可視化による新しい電子状態の解析法を提案し、さらに、その解析法により、閉殻的分子であるブタジエンと磁性分子であるトリメチレンメタンにおける 2 電子の空間的相関・スピンの相関の比較をしめた。

これらの研究は理論化学に貢献するものであり、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。