

## 学位論文題名

*R*-MATRIX STUDY OF ATOMIC RYDBERG SERIES  
 Applications to the  $nsn's\ ^1S$  and  $nsn'd\ ^1D$  Series of Alkaline-Earths  
 (*R*-行列法による原子のリュードベリ系列の研究  
 アルカリ土類金属原子の  $nsn's\ ^1S$  および  $nsn'd\ ^1D$  系列への適用)

## 学位論文内容の要旨

<序> 多電子系に於ても水素型原子と似た状態が存在する。それは1個の電子が主量子数の大きな軌道に励起した状態である。このとき、励起された電子は近似的に有効核電荷  $z$  を持つイオンが作るクーロン場を運動するとみなされ、イオン化状態に対するそのエネルギー準位は  $E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{z^2}{(n-\mu)^2}$  で与えられる。このような状態をリュードベリ状態、あるイオン化状態に収斂する一連のリュードベリ状態をリュードベリ系列という。ここで導入された主量子数  $n$  に対する補正  $\mu$  は量子欠損と呼ばれる。一般に多電子系では、電子間反発により異なる電子配置の状態が相互作用するため、 $\mu$  は  $n$  に依存する。

波長可変の色素レーザーが実験室で使われるようになった1970年代半ば以後、高リュードベリ状態が選択的に生成されるようになり、この領域に於ける興味が一新された。理論研究の分野に於ても高励起状態まで高い精度の結果が得られるような計算手法の確立と応用が望まれる。

リュードベリ系列に対してこれまでなされた理論研究は2種に分類される。一つは束縛状態に対する変分法の適用であり、他は散乱理論の応用である。前者に於ては、電子相関の効果は比較的取り込み易いが、得られる解は少数の低い状態に限られる。後者に於ては、任意のエネルギー領域の解を得ることができるが、電子相関の効果を取り込むのは容易でない。

<本研究の目的> 本研究では、*R*-行列法を原子のリュードベリ系列の研究に適用する。*R*-行列法は核反応の分野で提唱された散乱理論の一つであり、上記2種の方法の長所を兼ね備えた極めて有力な方法である。ここでは、アルカリ土類金属原子 ( $Be$ 、 $Mg$  及び  $Ca$ ) の  $nsn's\ ^1S$  及び  $nsn'd\ ^1D$  リュードベリ系列を取り上げる。これらの系列に於ては、リュードベリ型の電子配置  $nsn's$  及び  $nsn'd$  だけではなく、 $np^2$  や  $nd^2$  等からも $^1S$  及び $^1D$  状態が生じ、たがいに相互作用すると考えられる。これらの系列に関してはこれまで様々な研究がなされてきたが、 $np^2$  や  $nd^2$  等の系列に対する影響に関して未だ不明な点がある。本研究では、電子相関を十分考慮することにより大きな  $n$  の状態まで高精度な計算を行い、上記系列の解析を行う。

<*R*-行列法> *R*-行列法では、配置空間の物理的に異なる二つの領域、即ち、内部領域と外部領域、で別々にシュレディンガー方程式を解き、境界上でそれぞれの領域の波動関数を *R*-行列によって接続する。内部領域は全電子が半径  $a$  の球面内に存在する状況に、外部領域は1個の電子のみが球面外に存在する状況に対応する。電子相関が重要である内部領域は、電子配置の重ね合わせによって記述する。外部領域では、シュレディンガー方程式はポテンシャル  $-z/r$  のもとの1

電子問題で近似され、その解はウィックカー関数で表わされる。2個以上の電子が球面外に存在する確率を無視できるように半径  $a$  をとると、リュードベリ状態を記述する全波動関数は  $\Psi(x_0, x_1, \dots, x_N) = \mathcal{A} \sum_i \bar{\Phi}_i(x_1, \dots, x_N, \hat{r}_0, \sigma_0) y_i(r_0)/r_0 + \psi(x_0, x_1, \dots, x_N)$  と展開される。ここで  $\bar{\Phi}_i$  はイオン化状態の固有関数とリュードベリ電子のスピン-角度関数の積、 $\mathcal{A}$  は反対称化演算子である。 $\psi$  は原子価型の電子配置を表わし、その振幅は外部領域で無視できる。また電子相関を表わす電子配置もこの項に含まれる。 $R$ -行列は  $y_i(a) = \sum_j R_{ij} [a \frac{dy_j}{dr} ]_{r=a} - b y_j(a)$  と定義される。係数  $b$  は任意の定数であり、ここでは 0 とする。 $R$ -行列の各要素は内部領域のシュレディンガー方程式  $(H_{N+1} - E)\Psi_\lambda = 0$  の固有関数  $\Psi_\lambda(x_0, x_1, \dots, x_N) = \mathcal{A} \sum_i \bar{\Phi}_i(x_1, \dots, x_N, \hat{r}_0, \sigma_0) y_{i\lambda}(r_0)/r_0 + \sum_j a_{j\lambda} \psi_j(x_0, x_1, \dots, x_N)$  によって、 $R_{ij} = \frac{1}{2a} \sum_\lambda \frac{\gamma_{i\lambda} \gamma_{j\lambda}}{E_\lambda - E}$  (ただし、 $\gamma_{i\lambda}(a) = y_{i\lambda}(a)/a$ ) と展開される。ここで、ハミルトニアン  $H_{N+1}$  は通常のハミルトニアンの非エルミート性を取り除くための表面演算子を含む。一方、外部領域の解であるウィックカー関数の対数微分は連分展開によって容易に求められるので、その逆数を  $X_i$  で表わすと、束縛状態のエネルギー準位は条件  $\det[aR_{ij} - \delta_{ij} X_i] = 0$  を満たすエネルギーとして求まる。また系列の性質は内部領域の固有値と固有関数、即ち  $R$ -行列の極の位置と表面振幅、によって解析できる。

<計算>  $R$ -行列法では、内部領域を通常の CI 法と同様に電子配置の重ね合わせで記述するので電子相関を取り入れ易い。しかし、これまでのところ電子相関を十分考慮した適用は見当たらない。これは内部領域 CI を解くためのプログラムの限界によるものと思われる。ここでは、当研究室の非常に高い能力を持つ原子用の配置間相互作用プログラム“ATOM-CI”に  $R$ -行列法を組み込むことにより、豊富な基底関数を用いて電子相関を十分考慮した計算を行う。

内殻電子の記述にはイオン化状態のハートリー・フォック (HF) 軌道のみを用いるが、原子価電子の記述にはイオン化状態の HF 軌道に加えて  $np^2$ 、 $nd^2$  等の HF 軌道も用いる。リュードベリ電子は 5-6 個の拡がったスレーター型関数で記述し、さらに、各対称性 ( $s-f$ ) に 3-5 個の電子相関用の軌道を用いる。このような大きな基底関数系を用いると、それに伴い内部領域 CI の規模も大きくなる。Be と Ca については希ガス型閉殻構造の外にある 2 電子間の相関のみを考慮するが、Mg については  $L-M$  殻間の電子相関も含めた。この場合、電子配置関数の個数は約千となり、内部領域で総ての解を求めて  $R$ -行列を計算するのは実際的ではない。そこで高いエネルギーの解は省略して  $R$ -行列を近似した。この近似による計算精度への影響は極めて小さいことが Be に対して確かめられた。

<結果と考察> 図 1-図 6 に示すようにイオン化閾値の近傍まで非常に精度の高い量子欠損が得られた。

Be  $2sns^1S$  系列  $2p^2^1S$  は  $2s^2S$  イオン化状態の上約 0.20eV に自動電離状態として求まった。この値は過去のいずれの計算値より観測値に近い。また、この状態は  $2sns^1S$  系列と殆ど相互作用しないと考えられる。

Be  $2snd^1D$  系列 従来、 $2p^2$  と同定されてきた  $^1D$  の最低状態は  $2s3d$  と  $2p^2$  との約 2:3 の混合状態である。 $2p^2^1D$  は  $2snd^1D$  系列の 2、3 の低い準位に強く混じるが以後この影響は急激に減少する。

Mg  $3sns^1S$  系列  $3p^2^1S$  は Be の  $2p^2^1S$  と同様、自動電離状態として求まった。その位置は 0.83eV、線巾は Be の  $2p^2^1S$  よりかなり広いと推定され、観測されるスペクトルと良く一致する。

Mg  $3snd^1D$  系列  $3p^2^1D$  は束縛領域から連続領域にわたる広いエネルギー領域で  $3snd^1D$  系列と混じり合い、 $3p^2^1D$  は束縛状態としては存在しないと考えられる。

Ca  $4sns^1S$  系列 量子欠損理論による解析では  $4p^2$  と  $3d^2$  のどちらに帰属すべきか曖昧であった第 4 の準位は、 $4sns$ 、 $4pnp$  および  $3dnd$  のおよそ 1:2:2 の混合状態である。この準位の前で量子欠損が 1 だけ増加する。その後は  $4pnp$ 、 $3dnd$  のどちらも  $4sns^1S$  系列に殆ど影響を及ぼさない。

Ca  $4snd^1D$  系列 量子欠損理論では  $4p^2$  とされていた第 3 の準位には、 $4snd$ 、 $4pnp$  および  $3dnd$  がほぼ同じ割合で混じっている。この準位を境に量子欠損が 1 だけ増加する。量子欠損はその後にもさらに増加し続けるが、これは、初めは主に  $3dns$  の影響によるものであり、イオン化閾値付近ではさらに  $4pnp$  と  $3dnd$  の影響が加わるものと考えられる。

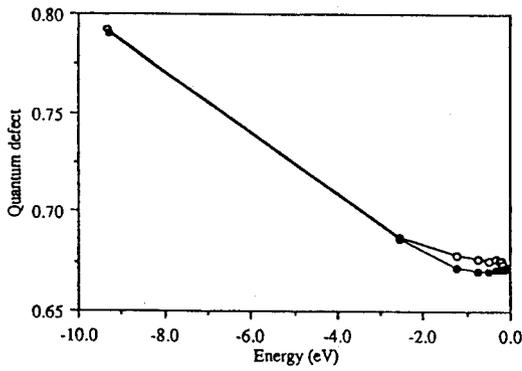


図 1. Be  $1S$  系列の量子欠損: ○, 実験値; ●, 計算値

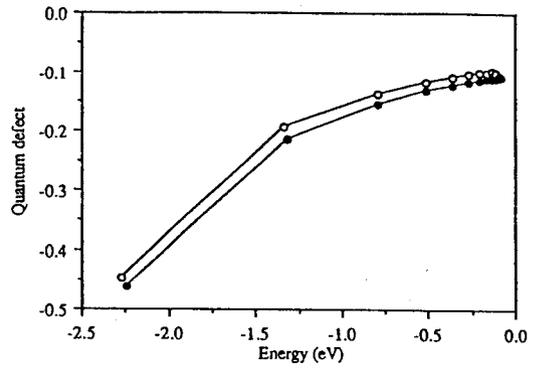


図 2. Be  $1D$  系列の量子欠損: ○, 実験値; ●, 計算値

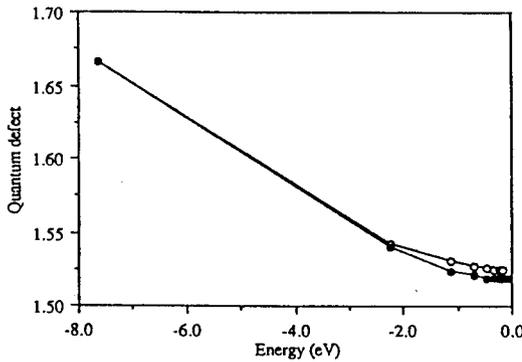


図 3. Mg  $1S$  系列の量子欠損: ○, 実験値; ●, 計算値

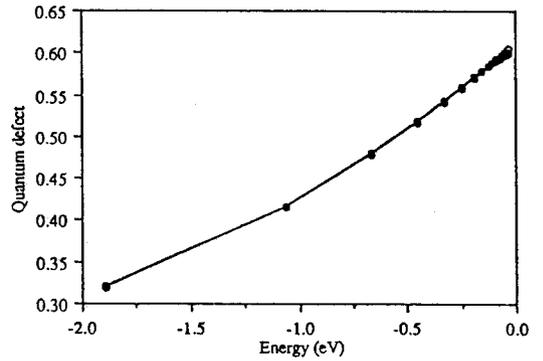


図 4. Mg  $1D$  系列の量子欠損: ○, 実験値; ●, 計算値

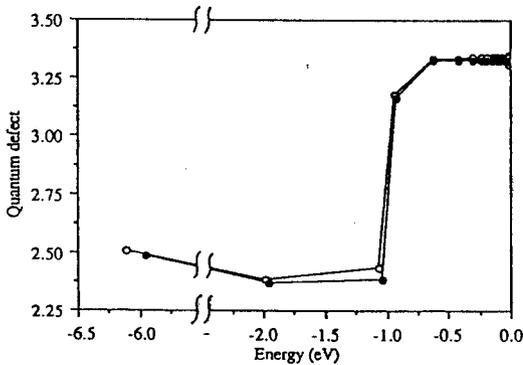


図 5. Ca  $1S$  系列の量子欠損: ○, 実験値; ●, 計算値

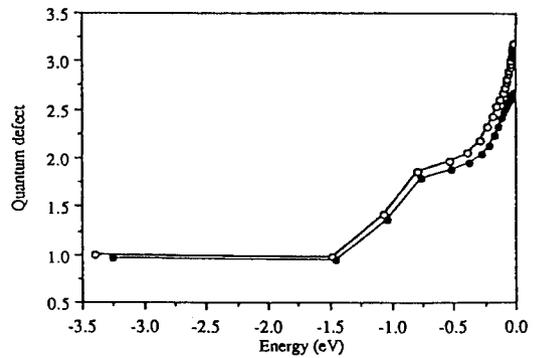


図 6. Ca  $1D$  系列の量子欠損: ○, 実験値; ●, 計算値

<まとめ>  $R$ -行列法を“ATOM-CI”に組み込むことにより、大きな  $n$  の状態まで高精度な計算が可能になった。電子相関を十分考慮した  $R$ -行列法による計算は原子のリュードベリ系列の解析に極めて有効な手段である。

## 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

主 査 教 授 佐々木 不可止  
副 査 教 授 山 口 兆  
副 査 教 授 川 崎 昌 博  
副 査 助 教 授 赤 石 義 紀

リュードベリ系列の電子状態を非経験的計算によって求める方法は、おおよそ以下の2種に分類することができる。その一は、基底状態および離散励起状態の計算手法として原子・分子の電子状態の研究に広く用いられている変分法によるものであり、その二は、連続スペクトル領域を取り扱う散乱理論の応用である。前者においては、電子相関を比較的容易に取り入れることができるが、高励起状態を求めることは難しく、後者の方法によれば、高励起状態を解く上の困難は特に存在しないが、電子相関を非経験的に取り扱うことは容易ではない。

申請者が研究の対象としたアルカリ土類金属のリュードベリ系列は、希ガス型閉殻構造の外側に2個の電子が存在するために、 $p^2$ や $d^2$ などの電子配置が摂動項として $^1S$ および $^1D$ リュードベリ系列に作用すると考えられ、これまで様々な研究がなされてきたが、電子相関が微妙な影響を及ぼすため、高励起状態に対してはまだ不明な点が多い。

本論文に於て、申請者は、核反応の分野で提唱された散乱理論の一つであるR-行列法が、変分法と散乱理論の双方の長所を兼ね備えた方法であることに着目し、これをリュードベリ状態の研究に適用して、電子相関を考慮した精細な解析を上記系列について試みた。以下その概要を述べる。

はじめに、R-行列法に固有な、波動関数空間を分ける2つの領域、則ち内部領域（総ての電子が半径 $a$ の球の内部に存在する状態に対応する関数空間）と外部領域（ただ1個の電子がその球の外部に存在する状態に対応する関数空間）を規定する半径 $a$ について検討を行い、電子欠損に与える誤差が半径 $a$ が35a.u.の場合に0.01(s型)~0.001(d-f型)程度の一電子基底関数系を求めた。

つぎに、ベリリウムのリュードベリ状態について、半径 $a$ として30~40a.u.を取ることが最適であることを見出した。半径 $a$ をそれより小さく取ればR-行列法の基本的な仮定、則ち2電子以上が半径 $a$ の球外に存在する確率を無視すること、及び分極などの影響による誤差が現れ、 $a$ をあまり大きく取ると、多くの基底関数が必要となって計算が困難となる。さらに、ベリリウムについては、内部領域について変分法によって得られた固有解を縮約して、主要な極の寄与のみをR-行列に残すことの誤差についても併せて検討した。

以上の慎重な予備計算の結果に基づき、アルカリ土類金属のリュードベリ状態をR-行列法によって求め、観測値と

理論値との間にきわめて良い一致を見た。この研究によって得られた主要な知見を以下に記す。

1) Be の  $2p^2\ ^1S$  は  $2s\ ^2S$  イオン化状態の上 約 0.20eV に自動電離状態として存在し、 $2sns\ ^1S$  系列に殆ど影響を与えない。

2) 従来、 $2p^2$ とされてきた Be  $2snd\ ^1D$  系列の最低状態は  $2s3d$  と  $2p^2$  との約 2 : 3 の混合状態である。 $2p^2\ ^1D$  は同系列の 2、3 の低い準位に強く混じるが以後この影響は急激に減少する。

3) Mg の  $3p^2\ ^1S$  は Be の  $2p^2\ ^1S$  と同様、イオン化状態の上 約 0.83eV に自動電離状態として存在し、線巾は Be の  $2p^2\ ^1S$  よりかなり広いと推定される。

4) Mg の  $3p^2\ ^1D$  は束縛領域から連続領域にわたる広いエネルギー領域で  $3snd\ ^1D$  系列と混じり合い、 $3p^2\ ^1D$  は束縛状態としては存在しない。

5) 量子欠損理論による解析では  $4p^2$  と  $3d^2$  のどちらに帰属すべきか決定できない Ca  $4sns\ ^1S$  系列の第 4 の準位は、 $4sns$ 、 $4pnp$  および  $3dnd$  のおよそ 1 : 2 : 2 の混合状態であることを見出した。その上の準位に対しては、 $4pnp$ 、 $3dnd$  のどちらも殆ど影響を及ぼさない。

6) Ca  $4snd\ ^1D$  系列について量子欠損理論では  $4p^2$  であるとされていた第 3 の準位は、 $4snd$ 、 $4pnp$  および  $3dnd$  がほぼ同じ割合で混合した状態である。同系列の第 5 準位以降に特徴的に現れる量子欠損の連続的な増加は、はじめは主として  $3dns$  の影響によるものであり、イオン化閾値付近ではさらに  $4pnp$  と  $3dnd$  の影響が加わるものと考えられる。

R-行列法をリュードベリ系列の研究に用いることは過去においてもなされているが、申請者は R-行列法を強力な変分計算手法と結合することにより、これまでの理論研究とは一線を画す精細な解析をアルカリ土類金属のリュードベリ状態について行った。この結果の一部は既に権威のある国外の学術雑誌に発表され、高い評価を得ている。

審査員一同は、主論文と参考論文（4 編）の内容、および外国語、学力認定各試験の結果を検討し、申請者が理学博士の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。