

学 位 論 文 題 名

等核二原子分子の電子状態の分類に関する新しい展開

学位論文内容の要旨

近年の実験技術の進歩により、不安定な等核二原子分子であっても精度の高い観測が行えるようになってきた。その中には、電子状態が開殻で本来反応性の高い分子も多く含まれている。また、特定の分子に注目した場合でも、これら開殻電子系にはエネルギー的に低い励起状態が多数、存在する。本論文では、等核二原子分子に限定し、これら開殻系の電子状態を波動関数の対称性と安定性と言う観点から分類、整理することを目指す。等核二原子分子は対称性が高く分類という観点からは好都合な性質をもっている。電子状態に関しては、計算方法および計算機の発達にともない、短時間に多数の電子状態を計算することも可能になってきた。そのような場合にも、対象とする状態を定性的に分類、整理することは、計算の計画を立てる上で、また結果を解釈する上で役立つと考えられる。本論文の第一章では過去の定性的理論を見渡し問題点を明らかにした。第二章で、その問題点を踏まえ、新しい波動関数およびその結合次数を定義した。その際、波動関数を系統的にもとめ、それらの結合次数の相互の関係を明らかにした。そのことにより、波動関数の対称性と安定性の関係に関して、理解が深まるようないくつかの定理を示すことができた。第三章では、いくつかの等核二原子分子に対して、結合次数を表にし、観測されている状態との比較を行った。

第一章はじめに

そこでまず、過去の定性的理論を振り返りその問題点を考察した。過去の理論としては、Wigner-Witmerによる、二つのある状態の原子から生じる二原子分子の電子状態の分類、水素分子に関するHeitler-Londonの計算を拡張した、Generalized Heitler-London(GHL)理論、Lennard-Jonesが提唱した定性的な分子軌道理論の三理論を取り上げた。

それらの理論の問題点は以下ようになる。Wigner-Witmerの理論では、波動関数を対称性の観点から分類することはできたが、それがエネルギー的な概念とは結び付いていない。GHL理論では特定の解離極限から生じる個々の状態に対して、結合次数を定義でき半定量的な評価も可能である。しかし適用可能な対称がS状態の原子に限られる。Lennard-Jonesの理論は本質的には分子軌道法と積み上げ原理である。よって、与えられた解離極限から生じる状態間の安定性の差異に注目できない。Lennard-Jonesは軌道の相関図を想定することにより電子配置と解離極限を対応づけたが、あくまで多電子波動関数を正確に構成してはいないので妥当性に疑問が残る。そこで本論文の目標を、ある解離極限から予想される分子の電子状態の中で、どの対称種が安定なのかを、一般の角運動量の原子を含む場合にも体系的に予測することとした。

第二章波動関数の対称性と安定性

本論文で導入する結合次数は通常の結合次数の定義を拡張したものになっている。そこで、この章ではまず、通常の結合次数に関して成り立つ、一つの定理を新たに証明した。その後で本論文の主題である、状態の分類を行うために、二原子分子の解離極限における波動関数を定義し、理論を展開する。

通常の結合次数は、与えられた電子配置に対して結合性軌道に占有した電子数から反結合性

軌道に占有した電子数を引いた、差の半分として定義される。また、波動関数の対称性をパリティ p が角運動量 (Λ) を用いて、 $p=(-1)^\Lambda$ で与えられるものをグループ I、 $p=-(-1)^\Lambda$ で与えられるものをグループ II というように二つに分類する。このグループ分けに基づいて、通常の結合次数について、次の定理を示すことができた。対称性がグループ I に属する電子配置の通常の結合次数と、対称性がグループ II に属する電子配置の通常の結合次数との差は奇数である。この定理は、波動関数の全体の対称性と安定性のあいだに関係があることを端的に示している。

次にある解離極限から予想される分子の状態のみに注目できるように、解離極限における波動関数を定義し、その波動関数を効率的に求めるための方法も同時に提出した。解離極限において対称性の要求をすべて満たした波動関数 f から、やはり対称性の要求をすべて満たした関数 g がある演算子 X を用いて $g=Xf$ の形で得られるように、波動関数の定義を工夫し、 X として、角運動量についてのある種の下降演算子 L_{g-} および L_{u-} を導入した。

安定性の議論に入る前にまず、 $g=Xf$ のような関係式の有効性と、定義の無矛盾性を示すことが重要だと考えた。そこで、それらの関数と演算子を利用して、Wigner-Witmer 則の証明を行った。Wigner-Witmer 則とは、与えられた二つのある状態の原子から生じる二原子分子の状態を求める規則のことである。Wigner-Witmer 則の証明では、ある定義で得られた関数が恒等的に 0 になるかどうか重要な問題であるが、もし $f=0$ が示せたら、 $g=Xf$ から $g=0$ を直ちに導くことができる。このように証明は大変見通し良く行うことができ、定義には問題はないことが確認された。

主題である波動関数の対称性と安定性の関係を調べるために、上で述べた f や g といった関数に対して結合次数を定義した。そこで、演算子 X が関数 f に作用することにより関数 $g=Xf$ の結合次数がどのように変化するか調べた。その結果、角運動量の減少とともに結合次数が単調に増大することを示すことができた。ただし下降演算子 L_{u-} が作用したときに波動関数の結合次数は変化しないという条件が必要であった。また、特に一方の原子が S 状態である場合には、結合次数はグループ (I, II) とスピンを指定すれば、角運動量によらないことを示すことができた。これらの定理と、この章の前半で得られた定理を合わせて、いくつかの特種な場合に等核二原子分子のポテンシャル曲線がどの様になるかを議論した。

第三章各論

本論文の定義に従って、多数の解離極限について結合次数をもとめ、表にしたものを付録に載せた。 L_{u-} の作用による結合次数の変化が前の章では課題として残っていたが、ここで実際に計算された系では、一つも L_{u-} の作用で結合次数が変化する系は存在しなかった。特に N_2^+ と C_2 , V_2 に関して結合次数の表と観測されている状態の対応関係を調べ、良く対応していることを示した。

第四章まとめ

本論文では、等核二原子分子の解離極限における波動関数の分類を、結合次数というエネルギー的な概念と密接に結び付く形で行った。これまで、GHL 理論のようにスピンと分子の安定性の関係を述べた理論はあったが、空間の角運動量と安定性の関係を系統的かつ一般的な形で述べたのは第二章の定理が初めてである。GHL 理論がスピンの減少とともに分子が安定になることを示唆しているのに対して、ここで得られた定理は分子の全スピンを固定すれば、傾向として角運動量の絶対値の減少とともに分子が安定であることを示している。これらは、ちょうど相補的な関係にあり、とても満足の行く結果だと思われる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 皓

副 査 教 授 小 中 重 弘

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 助 教 授 野 呂 武 司

学 位 論 文 題 名

等核二原子分子の電子状態の分類に関する新しい展開

等核 2 原子分子の分光学的な性質に関する実験ならびに理論的計算による研究はともに発展が目覚しく、多くの重要な情報をもたらすようになってきている。しかし、構成する原子が開殻系である場合、例えば遷移金属原子からなる系であると、多種のスピン及び空間対称性の状態が生じ、実験的に見つかった状態の帰属は必ずしも容易なことではない。一方理論的計算では、核間距離の広い範囲に対して最低限必要な電子配置を用いた多配置自己無撞着場 (MCSCF) 法を用いるにしても、遷移金属原子よりなる系では、100 万次元の計算にもなる事があり、もし計算が可能でも、MCSCF レベルでは安定化するはずの状態が不安定との結果をもたらす事がある。このような場合はもっと規模の大きな計算をする必要があり、計算機の現能力からは遂行が不可能な事もある。この場合生じる状態が分かり、その内どの状態が安定になるか、安定の度合いの比較などの情報が得られれば、2 原子分子の分光学的な研究に貴重な寄与をする事になる。また信頼度の高い理論計算がどうにか遂行可能であっても、開殻系では、沢山の状態が生じるので、どれが安定化する状態なのか、或いはそうでないのか計算前に知ってターゲットを絞る事が出来れば、計算の設計も容易となり大変有用である。申請者は参考論文にある、 Sc_2 や Ti_2 に関する研究を通して上述のような理論の必要性を痛感し、新たな理論を構築するに到った。

解離極限にある二つの原子の電子状態を指定して生じる 2 原子分子の状態を分類する理論としては既に Wigner-Witmer の理論がある。しかしこの理論では状態の安定性を論じることが出来ない。申請者は解離極限を等価な解離と非等価な解離に分け、分子軸に関する最大角運動量の状態の波動関数を作りあげた。更に反転対称性の演算子、スピン、空間角運動量の下降演算子を駆使して可能な対称性の状態の波動関数を作りあげた。そして対称性に関する分類の考察を行ない、いくつかの定理を導いた。この多電子関数から分子軌道による波動関数を作り、従来の結合次数を拡張して再定義し、その状態の安定性を論じる手法を得た。これによって対称性に安定性を加えた分類法が提案された事になる。

申請者は実際にこの方法を N_2^+ 、 C_2 、 V_2 に用いて、生成する低いエネルギー状態を分類し、安定性或いは結合の強さを予測し実験で得られている結果を説明する事に成功した。ここで提案された方法は、例えば遷移金属二原子分子などの状態が、今後新たに観測される場合には、その解析に使えるであろうし、詳しい理論計算を行なう場合、どのような状態を対象とすべきかといった計算の設計にも役に立ち、重要である。また異核2原子分子にも等核2原子分子の場合ほど明確とはならないが、この理論の拡張による考察を行なう事は可能である。

審査員一同は、権威ある外国雑誌に発表された関連論文と本論文および参考論文（2編）の内容を検討し、以上の理由により申請者が博士（理学）の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。