

学 位 論 文 題 名

Theoretical Studies on Electron-Pair Densities
in Position and Momentum Spaces

(位置空間と運動量空間における電子対密度の理論的研究)

学位論文内容の要旨

電子対密度は位置空間と運動量空間で定義される相対運動密度と質量中心運動密度の総称であり、4種類の電子対密度がある。位置空間の原子の相対運動密度 $h(u)$ と質量中心運動密度 $d(R)$ はそれぞれ電子間距離 u 及び原子核と電子対の質量中心の間の距離 R を変数とする確率密度である。これまでの研究では、He、Li、Be、Neの電子相関を視覚化するための量として $4\pi u^2 h(u)$ が計算されている。また、軽い原子について、X線の散乱強度、電子間反発エネルギー、電子間の平均距離のような物理量の計算にも $h(u)$ が使用された。一方、 $d(R)$ については、電子対の位置と $d(R)$ の関係を解明するために、He、Li、Be、Neの $4\pi R^2 d(R)$ が計算されている。運動量空間の原子の相対運動密度 $\bar{h}(v)$ と質量中心運動密度 $\bar{d}(P)$ はそれぞれ電子間の相対運動量 v 及び質量中心の運動量 P についての確率密度である。運動量空間におけるHe、Li、Beの電子相関の研究に $\bar{h}(v)$ が使用されているが、 $\bar{d}(P)$ の研究は進んでいない。

これまで、相対運動密度と質量中心運動密度は独立した関数であると考えられていた。しかし、位置空間のHartree-Fock (HF) 近似の電子対密度について、これに反するような結果が得られていた。すなわち、He、Li、Be、Neの $h(u)$ と $d(R)$ は両方とも原点で最大値を持つ単調減少な関数であり、関数の類似性が報告されていた。最近になって、HF近似内で原点における電子対密度の間に $d(0) \cong 8h(0)$ の成立が理論的に証明された。このことは、HF近似では相対運動密度と質量中心運動密度は独立していないことを支持する理論的な根拠であると同時に、 $u=R=0$ 以外でも2つの電子対密度の間に $d(0) \cong 8h(0)$ のような関係があることを示唆している。このような状況を踏まえて、本論文では、2つの電子対密度の間の一般的な関係を理論的に解明するために、2つの空間で電子対密度を計算するための理論を開発した。そして、理論的な考察から得られた結果の傾向や特徴を数値的に把握するために、その理論を使って $2 \leq Z \leq 54$ の原子やイオンの電子対密度を系統的に計算した。ここで、 Z は原子番号である。また、変数のある特定領域における電子対密度の詳細な特徴を調べるために、モーメントの計算方法の開発とその方法を使って上記の系のモーメント計算を行った。ここで、電子対密度を $y(x)$ とすると、

$$\langle x^k \rangle \equiv 4\pi \int_0^\infty x^{k+2} y(x) dx \text{ で定義される量がモーメントである。}$$

General Introduction では、2つの空間の相対運動密度と質量中心運動密度のこれまでの研究の概略と本研究の必要性について述べ、各章の概要を記述している。

1章では原点における電子対密度をHF近似で計算する方法とその計算結果をまとめている。1節は各節の抄録のまとめである。2節では位置空間の $h(0)$ と $d(0)$ を計算する方法を記述している。HeからNeの $h(0)$ と $d(0)$ が計算され、近似関係 $d(0) \cong 8h(0)$ が

よく成り立つことを確認した。3 節では運動量空間の $\bar{h}(0)$ と $\bar{d}(0)$ の計算方法を開発し、He から Xe の $\bar{h}(0)$ と $\bar{d}(0)$ を計算した。前節の方法を使って、Na から Xe の $h(0)$ と $d(0)$ も計算した。調べた全ての原子について、 $\bar{d}(0) \geq 8\bar{h}(0)$ が成立することを見出した。Na から Xe でも $d(0) \cong 8h(0)$ が非常によく成り立つことを確認した。4 節では 1 章の結論をまとめている。

2 章では、2 つの空間の電子対密度とモーメントを HF 近似で計算する方法を述べ、He から Xe までの 53 個の原子について、それらの量を計算している。1 節は各節の抄録のまとめである。2 節から 5 節では、波動関数がひとつのスレーター行列式で記述されるという条件で理論が開発されている。2 節では、相対運動密度 $h(u)$ と $\bar{h}(v)$ の計算方法を記述し、上記の系の $h(u)$ と $\bar{h}(v)$ を計算した。計算結果から、調べた全ての原子の $h(u)$ は単調減少関数であり、その理由は変数 u の小さい領域で内側の電子対の寄与が大きいためである。一方、極大値の数とその位置により、 $\bar{h}(v)$ は 3 つのタイプに分類され、 $\bar{h}(v)$ では変数 v の小さい領域で外側の電子対の寄与が大きいことが明らかになった。3 節では、モーメント $\langle u^k \rangle$ と $\langle v^k \rangle$ を計算する方法が開発され、53 個の原子の $\langle u^k \rangle$ と $\langle v^k \rangle$ が計算された。 k が負の $\langle u^k \rangle$ は原子番号と共に増加し、 k が正の $\langle u^k \rangle$ は周期的に変化した。 $\langle v^k \rangle$ では $\langle u^k \rangle$ と逆の傾向が見られた。4 節では質量中心運動密度 $d(R)$ と $\bar{d}(P)$ の計算方法が述べられており、53 個の原子の $d(R)$ と $\bar{d}(P)$ が計算された。2 節とこの節の結果から、両方の空間で近似関係 $d(R) \cong 8h(2R)$ と $\bar{d}(P) \cong 8\bar{h}(2P)$ が成立することを見出した。5 節ではモーメント $\langle R^k \rangle$ と $\langle P^k \rangle$ を求める方法が開発され、53 個の原子の $\langle R^k \rangle$ と $\langle P^k \rangle$ が計算された。3 節とこの節の結果を比べると、モーメントについても近似関係 $\langle u^k \rangle \cong 2^k \langle R^k \rangle$ と $\langle v^k \rangle \cong 2^k \langle P^k \rangle$ が 2 つの空間でよく成り立つことを発見した。6 節では、波動関数がスレーター行列式の線形結合で記述される原子やイオンについて、2 つの空間の電子対密度とモーメントを計算するための理論を開発した。応用例として、He の励起状態の電子対密度とモーメントを計算した。7 節では 2 章の結論をまとめている。

3 章では、前章で開発した方法を使って、 Li^+ から Cs^+ までの 53 個のカチオンと H^- から I^- までの 43 個のアニオンの電子対密度とモーメントを計算すると共に、2 電子系について電子相関を考慮した $d(R)$ と $\langle R^k \rangle$ の計算方法を述べている。1 節は各節の抄録のまとめである。2 節では、位置空間の上記のイオンの電子対密度 $h(u)$ 、 $d(R)$ とモーメント $\langle u^k \rangle$ 、 $\langle R^k \rangle$ を計算した。イオンでも、相対運動密度と質量中心運動密度及びそれらのモーメントの間の近似関係がよく成り立つことを確認した。また、前章の結果と比較すると、等電子系で、 $k < 0$ の時、 $\langle u^k \rangle^- < \langle u^k \rangle^0 < \langle u^k \rangle^+$ の関係が例外なく成立することを見出した。ここで、 $-$ 、 0 、 $+$ はそれぞれアニオン、中性原子、カチオンを表す。 $k > 0$ の時には、この関係が逆になる。これらの関係と同様な序列は $\langle R^k \rangle$ でも見られた。3 節では、運動量空間において 96 個のイオンの電子対密度 $\bar{h}(v)$ 、 $\bar{d}(P)$ とモーメント $\langle v^k \rangle$ 、 $\langle P^k \rangle$ を計算した。運動量空間でも、前節と同様な結果が得られた。4 節では、電子間距離 r_{12} を含む 2 電子系の波動関数から $d(R)$ と $\langle R^k \rangle$ を計算する方法を開発した。計算では、Kinoshita 型波動関数を使用し、He と等電子のイオンの $d(R)$ と $\langle R^k \rangle$ を求めた。HF 近似の $d(R)$ と比較すると、電子相関の効果により Kinoshita 型の $d(R)$ は変数の大きい領域に移動することがわかった。電子相関を考慮したモーメントの場合、 $\langle u^k \rangle / \langle R^k \rangle$ の比は 2^k からかなりずれることが明らかになった。5 節では 3 章の結論をまとめている。

General Conclusion では、以上をまとめて本研究の結論を記述している。

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	加 藤	幾 芳
副 査	助教授	野 呂	武 司

学 位 論 文 題 名

Theoretical Studies on Electron-Pair Densities in Position and Momentum Spaces

(位置空間と運動量空間における電子対密度の理論的研究)

2 電子密度関数は、2 電子縮約密度行列の対角項として定義され、位置空間における 2 電子密度関数は 2 電子の対を位置空間において同時に見出す平均的な確率密度を与える。運動量空間における 2 電子密度関数も同様に定義される。2 電子密度関数は系の電子間相互作用を反映する関数で、高速電子線や X 線の散乱強度式に含まれる。またこの関数に関する知見は密度汎関数法の改良に対しても寄与すると期待される。

原子の 1 電子密度関数はよく理解されているが、2 電子密度関数は 6 変数の関数であり、視覚的に表現することは困難で、よく理解されているとは言えない。そこで 2 電子対の相対ベクトルに対する、相対密度関数、および 2 電子対の質量中心に対する、重心密度関数を 2 電子密度関数から縮約することにより、3 変数の関数にして情報を得ることが提案されている。勿論、縮約によって情報の一部は失われるが、平均の意味で電子対の密度の情報を得ることが出来る。相対密度関数に対しては軽い原子に対して、電子相関も含んだ詳しい波動関数から求めた計算があるが、第三周期以上の原子に関する情報は無い。重心密度関数の情報はほとんど報告されていない。

重心密度関数は 1 電子密度関数と似た振る舞いをするが、相対密度関数は電子間の相対的な分布を表すので、1 電子密度関数とはかなり異なる振る舞いをすると考えても不思議ではないが、相対密度関数と重心密度関数が互いに似た振る舞いをするということが軽い原子で見出された。申請者は、もっと電子の多い系でこのことが成立するのかどうか疑問を持ち、ハートリー・フォック近似による波動関数を用いて計算を行った。ハートリー・フォックの波動関数に

は異種スピンを持つ電子間の相関は入らないので、当然ハートリー・フォック法より精度の高い方法で得た波動関数を用いれば精度の高い相対密度関数、重心密度関数が得られるが、そのずれは10%程度である。

申請者はHeからXeまでの原子および Li^+ から Cs^+ までのカチオン、 H^- から I^- までのアニオンについて、相対密度関数、および重心密度関数、さらにこれらの動径関数について計算を行った。その結果、相対密度関数と重心密度関数の間の相似性が、ハートリー・フォック理論の範囲内ではあるが、対象とした原子、イオンに関して、成立することを計算によって示し、更に両密度関数の定式を詳しく検討して、その関係が成立する条件を見出した。

また電子間相対距離、原子核の位置から対の重心への距離の期待値をそれぞれ、相対密度関数、重心密度関数を用いて求め、これらを原子番号を横軸に取ってプロットすると、殻構造を反映して、周期的な変化を示すことを報告した。密度関数は単調に減少するが、そのひろがりは殻構造を反映していることを示している。

申請者は更に、運動量空間での表示による相対密度関数、重心密度関数を求めている。これらについても相対密度関数と重心密度関数の間の相似性を論じている。

本研究は原子分子電子構造を研究するための基礎的データを沢山の原子、イオンに関して提出したものと位置付けることが出来る。今後重要な寄与をすると考えられ、高く評価される。

学位申請にかかわる関連論文10編はいずれも国外の権威有る学術雑誌に発表されたものであり、さらに、申請論文に直接関係しない論文も7編ありこれらも国外の権威有る学術雑誌に発表されたものである。

以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が北海道大学博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。