

博士論文
二原子分子の超励起状態の特質と動力学

樋山みやび
総合研究大学院大学
数物科学研究科 機能分子科学専攻

Contents

1	序論	4
2	超励起状態とは	9
2.1	超励起状態について	9
2.2	実験の研究例	13
2.3	理論の研究例	14
3	基礎理論	17
3.1	電子状態の理論	17
3.1.1	空軌道の決めかたについて	17
3.1.2	Hartree-Fock 法について	18
3.1.3	Modified Hartree-Fock 法について	21
3.2	イオン化状態の記述 — 2 中心クーロン関数	22
3.3	多チャンネル量子欠損理論	34
3.3.1	基本的な考え方	34
3.3.2	リドベルグ型超励起状態の記述	36
3.3.3	解離性二電子励起状態の記述	39
4	超励起 2 原子分子に対する一般的手法の開発	42
4.1	第一種超励起状態の電子状態	42
4.2	第二種超励起状態の電子状態	43
4.3	2 中心クーロン関数とガウス関数展開	48
4.4	電子的結合の評価	54
4.4.1	超励起状態（束縛状態）の記述	54
4.4.2	イオン化状態（連続状態）の記述	55

4.4.3	電子の結合の計算	58
4.5	K 一行列散乱方程式の解	59
4.6	MQDT (多チャンネル量子欠損理論) による解析	62
5	応用例 – CO 分子への応用	63
5.1	CO についての序論	63
5.1.1	実験	63
5.1.2	電子状態に関する今までの理論的評価	67
5.2	CO の電子状態	68
5.2.1	電子の対称性	68
5.2.2	量子欠損関数	77
5.2.3	ポテンシャルエネルギー曲線	80
5.3	CO の電子的結合	83
5.3.1	$s\sigma$ 対称性について	85
5.3.2	$d\sigma$ 対称性について	89
5.4	MQDT による解析	94
5.4.1	リドベルグ状態の項値の決定	94
5.4.2	自動イオン化の解析	95
6	議論	107
6.1	量子欠損について	107
6.2	電子的結合について	107
6.3	MQDT 解析について	110
7	まとめ	111
A	Hartree-Fock 法の式の導出	113
A.1	(10) 式の導出	113

A.2 (13) 式の導出	115
A.3 Hole Potential 法の場合	116
A.4 Electron Potential 法の場合	117
B λ の具体的な求め方	118
B.1 連分数展開	118
B.2 (B.1) 式の証明	120
C 関数 f, g の漸近形	122
D 自動イオン化のプロファイル	123
E 自然 (スピン) 軌道	125
F シュミットの直交化	127

1 序論

最近、レーザー光や放射光実験施設の充実にもともなって、原子や分子の高い励起状態の研究が盛んに進められるようになった。エネルギー的に高く励起された状態では、低い状態には見られない新しい現象が起こる。高い励起状態の特徴としては、(1) 様々なチャンネルが開いている、(2) 核と電子の非断熱結合が強い、(3) 状態密度が大きく振動子強度分布への寄与が顕著である、(4) 外部揺動に対して敏感、(5) 反応確率が大きい、などが挙げられる。

その中で、超励起状態は様々な動力学過程の中間状態として大変重要であり、物理的にも化学的にも興味深い研究対象である。Platzman は、実験データの解析から、第一イオン化エネルギーよりも大きいエネルギー領域で、分子の光学的な振動子強度分布が、一般に極大になること、イオン化効率が1よりずっと小さくなること、イオン化効率に同位体効果が現われること、を見いだした [1]。図 1-1 は CH_4 の振動子強度のエネルギーに対する図である [2] [3] [4] [5]。縦軸は $(R/E) \cdot df/dE$ である。R はリドベルグエネルギー (13.605eV) である。横軸の IP と書いてあるところが、第一イオン化エネルギーである。ちょうどこのイオン化を越える辺りにピークを持ち、このエネルギー領域が大変重要であることがわかる。

超励起状態は、このような気相の放射光化学におけるイオン化現象を理解するために導入された概念で、イオン化よりも高く励起された中性の励起状態として定義されている [1]。この超励起状態が関与する動力学過程には、解離性再結合反応や、ペニングイオン化反応などがある。解離性再結合反応は星間雲や惑星の上層大気において、イオンから中性分子を作る一つの重要な過程として知られており、 N_2 や O_2 の場合は、オーロラ現象にも関係している。ペニングイオン化は有効にイオンを作る過程として放射線化学などの分野で重要視されている。超励起状態での反応のメカニズムを解明することは、大変重要である。

最近では、 H_2 , NO , CO などの二原子分子の超励起状態からの自動イオン化の測定だけでなく、 CH_4 , $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ のような有機分子の光イオン化の量子収率の測定、フラーレンの自動イオン化の測定など、大きな分子の超励起状態を対象とした実験がされるようになってきた [6] [7] [8] [9] [10]。いくつかの研究例を §2.2 に挙げる。

それに対して、理論的には二原子分子のうち、一部の分子に限られた動力学過程しか研究されていないので、まだまだわからないことが多い。超励起状態のうちの一つである、リドベルグ状態をうまく取り込んで、動力学過程を取り扱う方法に、量子欠損理論 (Multi-channel Quantum Defect Theory : MQDT) がある [11]。これは、大変有効な手段であるが、実際の分子に用いるために必要な電子状態の情報が、余りにも乏しい。ここで言う電子状態の情報とは、以下に述べるパラメータである。

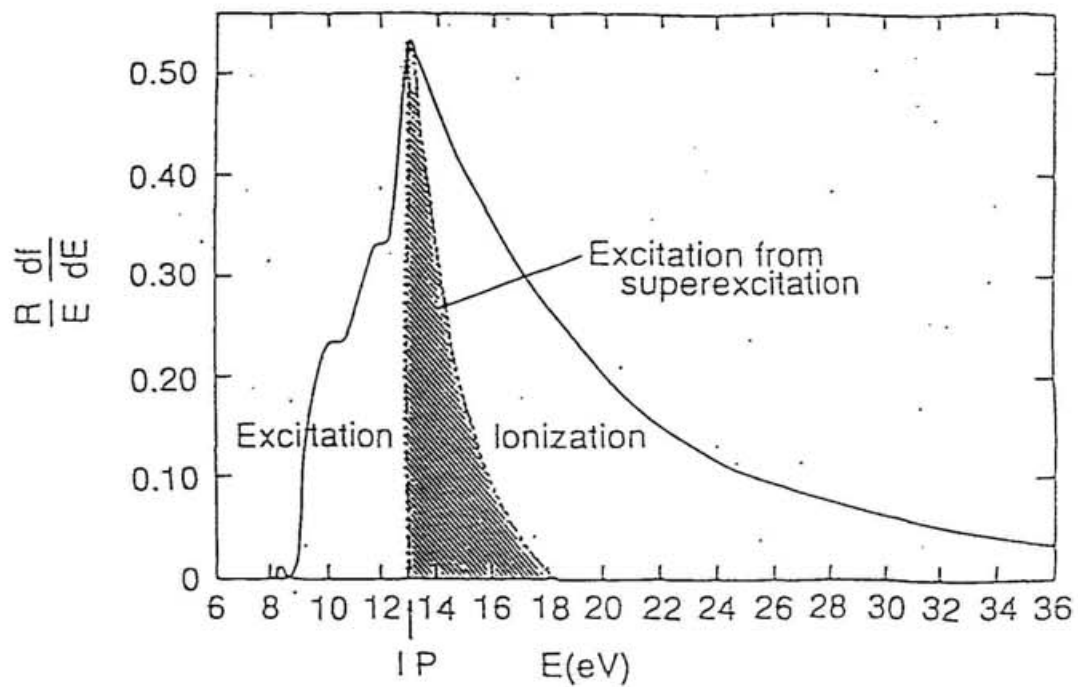


図 1 - 1

CH₄ の振動子強度分布 [1][2][3]

量子欠損理論を使って二原子分子の動力学過程を解析するためには、二つのパラメータ関数が必要である。一つは量子欠損関数 $\mu(R)$ でもう一つは電子的結合 $V(R, E)$ である。量子欠損は、一中心クーロン場からのずれを表す物理量で、電子的結合は超励起状態とイオン化状態の間の相互作用を表す物理量である。これらのパラメータは核間距離 R と出ていく電子の運動エネルギー E に依存する量で、実験から見積ることは大変難しい。量子欠損関数は、分子によっては電子状態の計算から近似的に求めることができる。しかし、電子的結合は連続状態と束縛状態の間の電子的な相互作用であるため、理論的にも見積ることが難しい。

実際に電子的結合をエネルギーと核間距離の関数として計算されている分子は、 H_2 だけである [12] [13]。 H_2^+ の波動関数が解析解として得られているため、計算が可能になっている。他の二原子分子に対しては、電子的結合を定数としたときの絶対値を実験から見積っていて、 R と E に依存する量としては得られていないのが現状である。一般の二原子分子に対して電子的結合を見積る方法が確立していないことが、二原子分子の動力学過程を解析するときの最大の問題点である。

本研究の目的は、二原子分子の超励起状態の特質と動力学過程を統一的に理解することを目指して、一般的理論的手法を開発することにある。上記の電子的結合を見積る方法の開発も含めて、一般的な手法の開発を、以下のような手続きで行なった。

(1) 制限 CI 法による第一種超励起状態の計算

ポテンシャル曲線 $E(R)$ 及び、波動関数が求まる。

(2) SCF 法による第二種超励起状態の電子状態の計算

量子欠損関数 $\mu_\Lambda(R)$ が求まる。

(3) 2 中心クーロン関数のガウス関数展開

イオン化連続状態を記述する。

(4) 電子的結合の評価

$$V(R, E) \equiv \langle \Psi_{cont} | H_{el} | \Psi_d \rangle$$

(5) 分光実験データの解析と上記情報の改良

(6) K- 行列散乱方程式 (特異型積分方程式) の直接解法

電子的結合の効果を非摂動的に取り入れるために必要

(7) MQDT による各種過程の解析

図 1-2 に方法論の流れ図を示した。

第1種

第2種

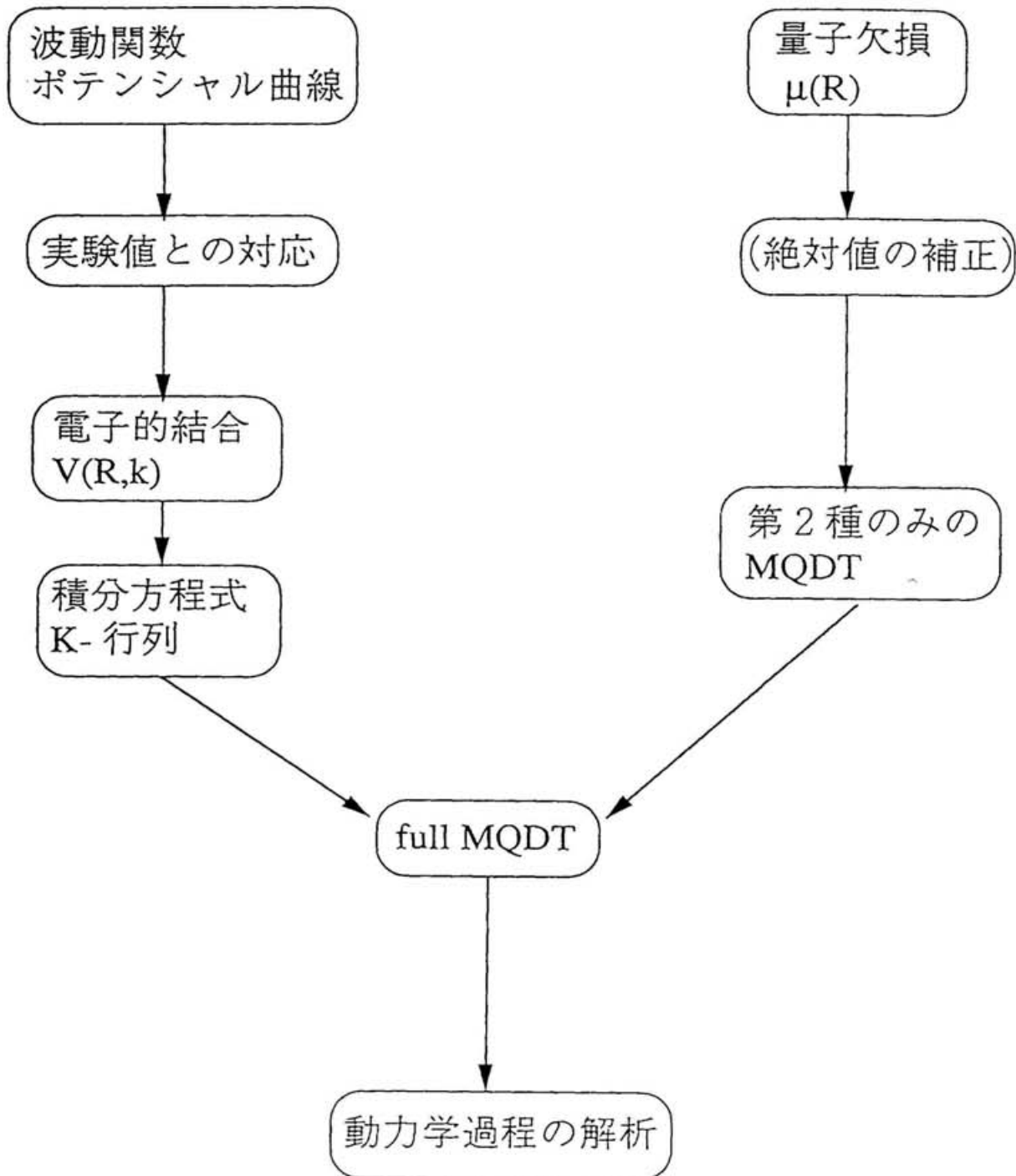


図1-2 超励起状態の理論研究の流れ図

MQDT で動力学過程を解析するためには、上で述べたように量子欠損 μ_{Λ} と、電子的結合 $V(R, E)$ の2つのパラメータが必要である。量子欠損は、核間距離 R の関数、電子的結合は、核間距離 R と出ていく電子の運動エネルギー E の関数になっている。分光実験から、これらの関数を直接求めることはできない。そこで、(2)により量子欠損 $\mu_{\Lambda}(R)$ を求め、(1)(3)(4)により電子的結合 $V(R, E)$ を理論的に求める。図 1-2 にあるように、第二種超励起状態のみを考えた解析もある。第一種超励起状態が存在しない場合は、図 1-2 の右のラインにしたがって第二種超励起状態だけによる解析を行えばよい。(5)の実験データの解析は、各段階でできるだけ行なうようにする。例えば、図 1-2 にあるように、量子欠損関数 $\mu(R)$ が得られたら、実験の解析による補正ができる。あるいは、分光実験を多チャンネル量子欠損理論で解析するなどである。

電子的結合に係わる散乱問題は、リアクタンス行列 \mathbf{K} に対する次のような積分方程式で表される。

$$K_{mn} = \langle E, m | V | E, n \rangle + \sum_p P_v \int_{E_a}^{E_b} dE' \frac{\langle E, m | V | E', p \rangle \langle E', p | K(E) | E, n \rangle}{E - E'} \quad (1)$$

ここで、 m, n, p は状態の量子数を表し、 E, E' はエネルギーを表す。 P_v はコーシーの主値である。(1)式の第一項は、エネルギーを保存した過程(エネルギーシェル上)の行列要素であり、第二項はエネルギー保存を破った過程(エネルギーオフシェル上)の要素になっている。この方程式は、 $V(R, E)$ が小さいときには1次の摂動論で取り扱うこともできるが、エネルギーオフシェルの効果を取り入れるためには、直接解かなくてはならない。(6)では、行列計算により積分方程式を直接解く方法を使った。

(1)～(6)の解析によって、基本的な情報がすべて精度良く準備されることになり、(7)に述べるように動力学過程の解析が可能になる。

第2章では、超励起状態について詳しく述べる。上記の開発には、電子状態論、動力学論が必要である。それぞれに必要な基礎理論は、第3章で述べる。第4章では、開発の方法について、詳しく述べる。第5章では、その応用例として、ヘテロ二原子分子のCO分子について、第4章の方法を用いた結果を示す。第6章では、すでに計算されている水素分子などと比較した議論を行なう。第7章は、本研究のまとめである。

2 超励起状態とは

2.1 超励起状態について

1章で述べたように、超励起状態はイオン化よりも高く励起された中性の励起状態として定義されている。

超励起状態が関与する動力学過程には次のようなものがある。すべて、超励起状態の M^* を経由する反応である。

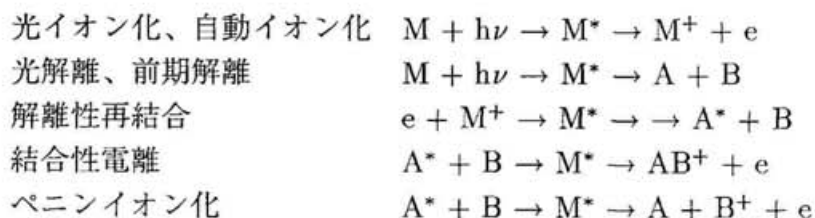


図 2-1-1 は、これを図にしたものである。動力学過程を制御しているのは、まさにこの M^* の部分であり、化学反応を理解するためには、 M^* で何が起きているかを理解する必要がある。したがって、 M^* すなわち超励起状態は諸過程における中間状態として重要な役割を演じており、この超励起状態を理解することは、化学反応の制御の可能性につながる。

超励起状態は、自動イオン化の過程の違いから2種類に分けることができる。一つは、内殻あるいは2個以上の価電子が励起した状態で、それ自身のポテンシャルエネルギーがイオン化エネルギーよりも大きい。これを第一種超励起状態と呼ぶ。もう一つは、振動回転運動が励起したリドベルグ状態で、第二種超励起状態と呼ぶ [2]。

第一種超励起状態の性質を示す物理量が電子的結合 $V(R, E)$ で、第二種超励起状態の性質を示す物理量が量子欠損 $\mu(R)$ である。これらのパラメータを通じて、それぞれの超励起状態はイオン化状態と結合する。この様子を示したのが、図 2-1-2 である。

さて、超励起状態が引き起こす様々な動力学過程の基本的な相互作用は何であろうか。励起状態での価電子の遷移は、一般に非断熱遷移によりおこる。この非断熱遷移には、非断熱動径結合と非断熱回転結合（コリオリ結合）があり、前者は同じ対称性の断熱遷移として知られ、後者は異なる対称性の間の遷移として知られている。原子や分子の動力学過程だけでなく、表面物理、生物系などのいろいろな種類の状態遷移現象のカギを握るメカニズムである [17] [18]。

リドベルグ状態間の遷移は、非断熱遷移という立場から考えるのは余りよくない。なぜなら、リドベルグ電子の運動は、核の振動と同じくらいか、それよりも遅いためである。

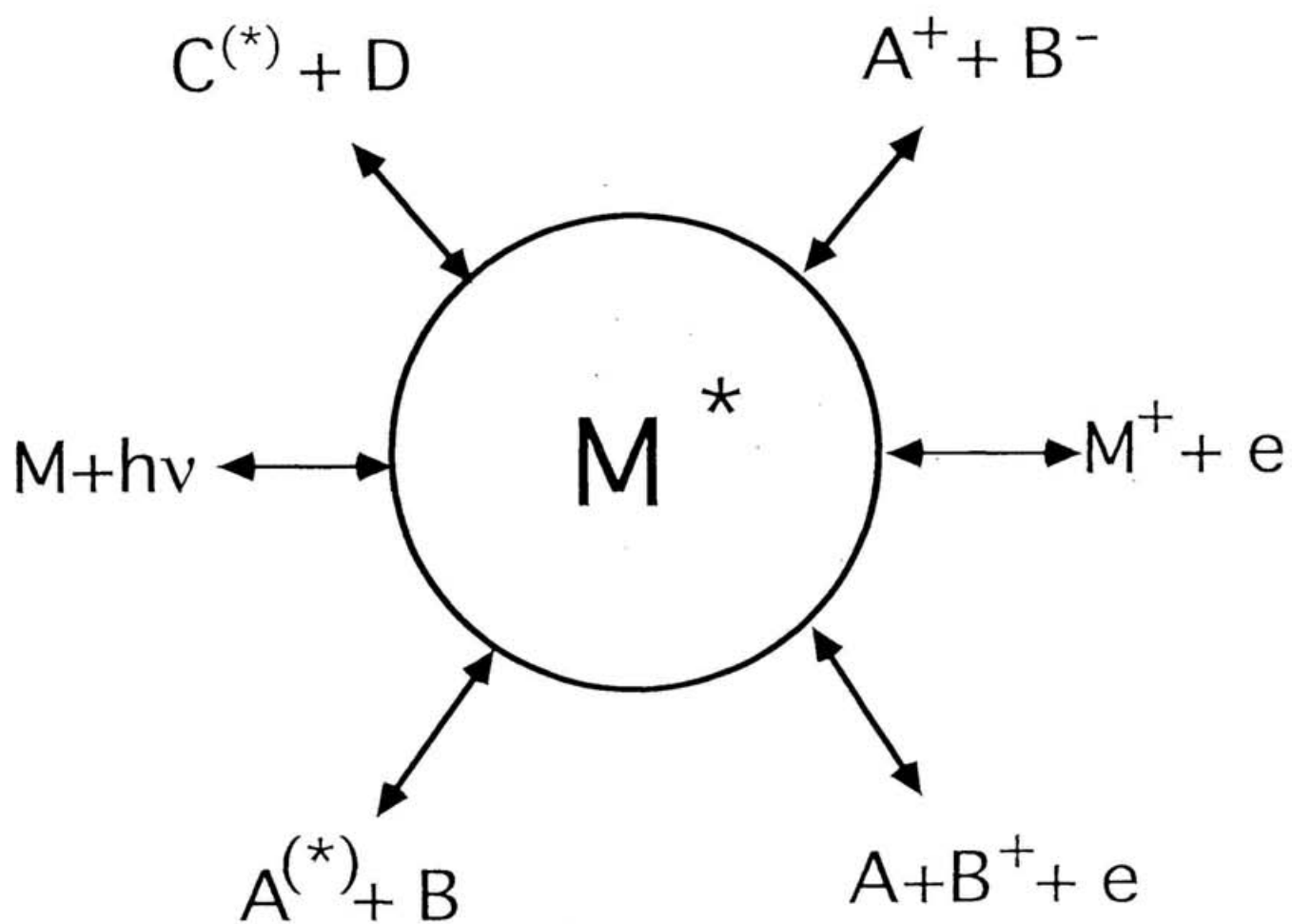


図 2-1-1

超励起状態を経由する様々な動力学過程の概念図

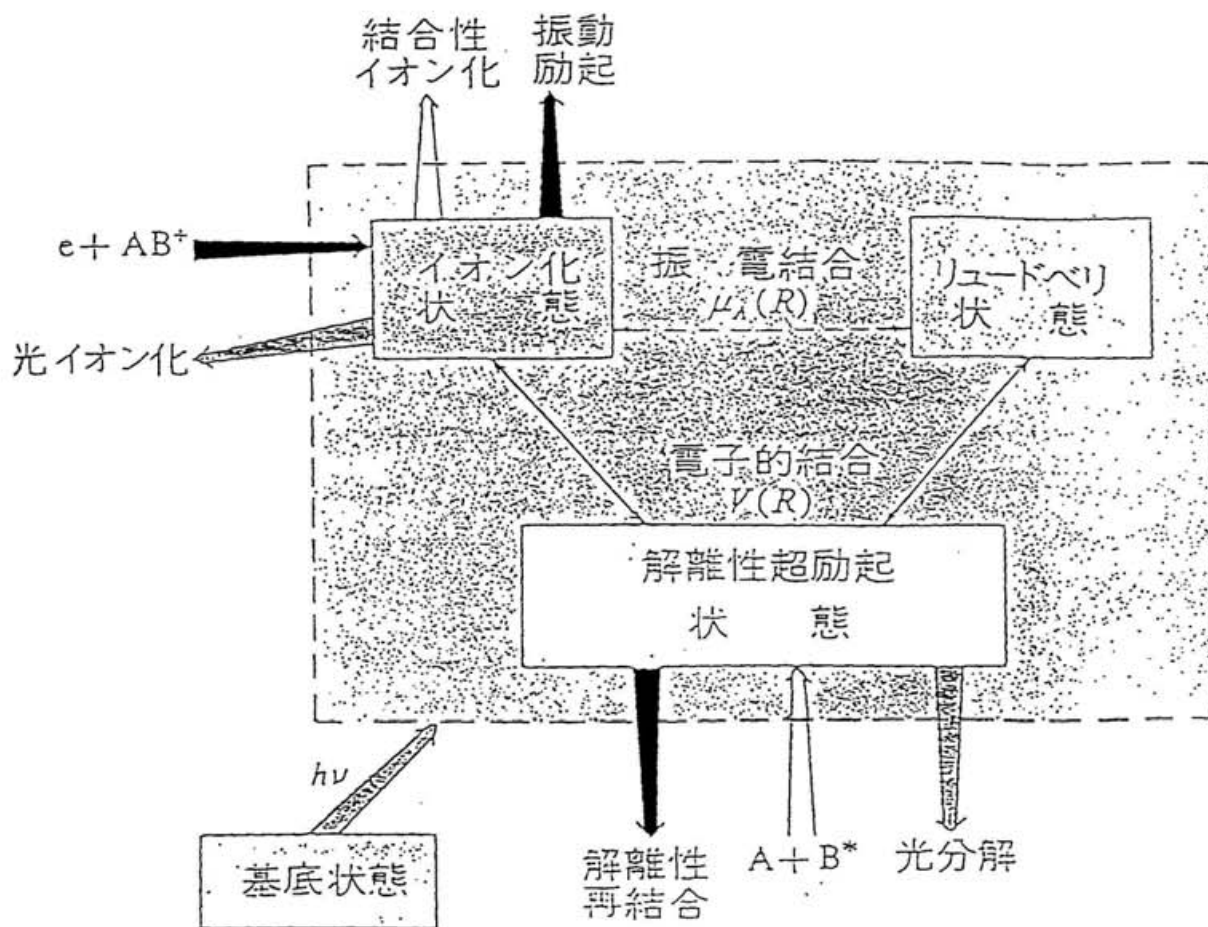


図 2-1-2
 解離性超励起状態の関与する動力学過程
 の統一的概念図 [16]

第二種超励起状態でのリドベルグ電子とイオンコアとの間の相互作用は量子欠損の核間距離 R の関数 $\mu(R)$ で記述される。つまり、「分子の振動のエネルギーがリドベルグ電子へ移ってイオン化が起こる」描像になる。これは、振動自動イオン化と呼ばれる。可算無限個あるリドベルグ状態をまとめて取り扱う理論に、量子欠損理論 (MQDT) がある。この方法は、リドベルグ状態を含む動力学過程の解析に大変有効である [11]。

自動イオン化という現象を見たとき、第一種超励起状態は、上記と異なるメカニズムで起こる。中性の離散的な電子状態（超励起状態）が、イオン化の連続状態の中に埋もれているからである。この状態はボルン・オッペンハイマー近似の断熱状態としては定義できない。言い換えれば、この状態は電子のハミルトニアン H_{el} の固有状態になっていない。超励起状態と連続状態の結合 $V(R, E)$ により自動イオン化が起こる。 R は核間距離、 E は出ていく電子の運動エネルギーである。即ち、電子相関が本質的になる。ここでは、「一つの電子が他の電子のエネルギーをもらってイオン化が起こる」という描像になり、電子的自動イオン化と呼ばれる。Giusti は、この2番目の状態を MQDT の形式に取り入れて、2段階の MQDT 解析法を作った [19]。これについては、§ 3.3 で詳しく述べる。

2.2 実験の研究例

もっとも研究されている分子は、一番電子数の少ない水素分子である。高分解能スペクトルは、Chupka らや Herzberg らにより観測されている [20] [21] [22]。また、更に高い光励起の実験は Dehmer らや Jungen らによりなされた [23] [24]。1984 年ごろからは、REMPI の実験結果が報告されている [25] [26] [27] [28]。更に、シンクロトロン放射光の実験施設で、Lyman - α 光の検出により、 H_2 の二重励起状態を捕えている [29] [30] [31] [32]。

H_2 ほどではないが、研究例の多いのが NO 分子である。高分解能スペクトルは Miescher らにより測定されている [33] [34]。更に、光イオン化スペクトルと光吸収スペクトルが得られている [35] [36]。また、共鳴多光子イオン化の方法を用いて、Fujii らによりリドベルグ状態の主量子数、軌道角運動量、振動量子数、回転量子数に関する脱励起過程が調べられた [6]。

CO については Ogawa らによる吸収スペクトルの測定、東北大 Ebata らによるイオンディップスペクトルの測定などがある [37] [38] [39]。

多原子分子の例としては、 C_{60} の吸収スペクトルの測定がある [10]。Yasumatsu らはシンクロトロン放射光を利用して、 C_{60} の第二、三、四イオン化状態に収束するリドベルグシリーズのスペクトルを捕えた。光イオン化スペクトルは、すでに Hertel らにより測定されている [40] [41]。

また、有機分子の超励起状態は東工大 Hatano グループにより、様々な分子について実験されている。例えば、Ukai らにより CH_4 , cyclo- C_4H_{12} などの量子収率の測定が報告されている [42]。Cooper らや Kameta らにより SiH_4 の光吸収断面積の測定がされている [43] [44]。Ukai らは、 C_2H_2 の光吸収スペクトル、光イオン化スペクトル、光解離スペクトルなどを測定している [45]。

2.3 理論の研究例

H_2 分子については、 H_2^+ の波動関数の解析解が得られているので、比較的良く研究されている。

Jungen のグループにより、量子欠損理論を使った光イオン化、自動イオン化、光電子角度分布の解析がされた [46] [47] [48] [24] [49]。この解析は、一光子過程を考えて、第一種超励起状態は現われないとして解析している。従って、ここでは自動イオン化過程は第二種超励起状態を経由する振動自動イオン化のみである。

1983 年ごろになって、第一種超励起状態について詳しく調べられた [50] [51] [52] [63]。Sato らは、 H_2 の $1\Sigma^+$ 状態と 1Π 状態に注目して出ていく電子の対称性が $s\sigma$ と $d\sigma$ の場合について電子的結合を見積った [12] [13]。この方法は、連続状態の波動関数をクーロン波の反対称化でつくるので、核が二つと電子が一つの場合に使えて、他には He_2^{2+} などが計算されている。Takagi は Sato らの得た電子的結合を解析関数で展開して、 H_2 の解離性再結合反応の回転も考慮した解析を行なっている [53]。

得られた H_2 の電子的結合を図 2-3-1 に示す。電子的結合は比較的エネルギーの低い領域に最大値を持つ。他の二原子分子の場合でも、エネルギーが高くなると、波動関数に節が増えて電子的結合の値は減少すると考えられる。したがって、電子的結合はエネルギーに対してプロットした場合、ある程度小さいエネルギー領域に最大値を持ち、徐々に減少する形になるのではないかと予測される。

さらに Dastidar らや Rudolph、Jungen、Lee らにより H_2 の励起状態に対する研究が進められている [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64]。

H_2 以外の分子については、超励起状態を記述するパラメータ関数を求める方法が確立していないために、そのほとんどが実験から見積って定数と見なして解析を行なっている。

そのなかで比較的良く研究されているのは、NO 分子である。イオン化すると閉殻系になるので、量子欠損が見積りやすい。また、解離過程が多いので、面白い計算結果が得られる。更に、実験の結果が多いので、実験との対応がつく。量子欠損理論で解析するには都合の良い分子である。

Giusti らにより、NO の光イオン化と光解離のスペクトルの解析がされた [65]。これは、Miescher らの実験結果 [35][36] を使っている。

Raul らにより、 2Π のリドベルグ状態と価電子状態の間の相互作用が得られた [68]。Nakashima らは、量子欠損の核間距離依存性を SCF 計算と CI 計算から見積、比較している。更に、Kimura らの実験を解析し、解離状態のポテンシャル曲線を決めている [67]。

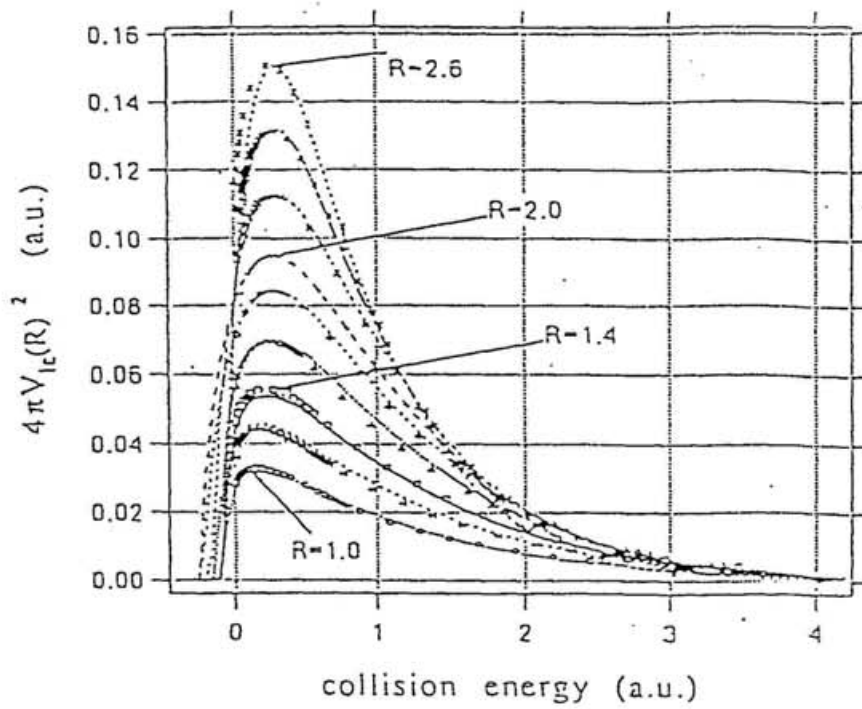


図 2-3-1 H₂ 分子の電子的結合

印：計算値 [12][13]

点線：関数展開 [53]

Sun らは、NO の解離性再結合反応を研究し、Giusti らは、光イオン化と光解離のスペクトルを見積っている [66]。

他の分子では、Guberman による O_2 の解離性再結合反応 [69][70]、Takagi らによる CH の解離性再結合反応 [71] の解析などがある。

CO 分子については、Golubkov らにより、第二種超励起状態だけを考慮した MQDT 解析が行なわれた [72]。また、Hiyama らにより、量子欠損関数の見積が行なわれた [73][74]。CO 分子については、§ 5.1.2 で詳しく述べる。

3 基礎理論

3.1 電子状態の理論

3.1.1 空軌道の決めかたについて

Hartree-Fock(HF) 法は、原子や分子の基底状態 (closed-shell) の波動関数やエネルギーを決める基本になる方法である [75]。これは、占有軌道 (occupied MO's) を決めるための方法である。それに対して、空軌道 (vacant MO's) を決めるために、励起状態 (open-shell) に対する Hartree-Fock 法が Rootaan らにより 1960 年ごろから開発されてきた [76] [77] [78]。彼らの方法は、励起状態の波動関数を基底状態の波動関数を参照せずに決めている。このため、分子軌道 (MO) と全波動関数は非直交系となっている。

他の方法に、Kelly の方法がある [79]。励起状態のエネルギーを基底状態の HF 理論から決める方法である。2N 電子系の中で、N 個の占有軌道の MO といくつかの空軌道の MO があるとき、励起した電子が 2N 電子の相互作用を受けることになるので、実際の 2N-1 電子の相互作用に対応していない。

この二つの方法の欠点を改良したのが、Hunt と Goddard により本質的な理論が与えられ、Huzinaga らにより提唱された modified Hartree-Fock 演算子の考え方である [80] [81] [82] [83] [84] [85]。この方法は、基底状態 (占有分子軌道、occupied MO's) に対しては通常の HF 法を用い、収束後、空軌道 (vacant MO's) に対して、modified HF 方程式を解くものである。これにより、Hole を生成して 2N-1 電子の相互作用を考慮し、vacant MO と励起状態の波動関数は基底状態のそれに対して直交したものが得られることになる。

Huzinaga らの方法では、占有軌道は励起状態の影響を受けない結果となるが、この影響を取り込んだのが、Morokuma と Iwata の方法である [86] [87]。この方法を、electron-hole potential (EHP) 法という。Davidson もまた、同じような方法を提唱している [88]。

更に、価電子からなる空軌道を決める方法は、Iwata により報告されている [89]。

§3.1.2 では通常の HF 法について、§3.1.3 では modified HF 法について、簡単に述べる [90]。

3.1.2 Hartree-Fock 法について

1 電子関数 (α スピン、 β スピン) ベクトル $\psi, \bar{\psi}$ を用いて、2N 電子系波動関数を次のように表現する。

$$\psi(1, 2, \dots, N) \equiv (\psi_1(1), \psi_2(2), \dots, \psi_n(N)) \quad (2)$$

$$\bar{\psi}(N+1, N+2, \dots, 2N) \equiv (\bar{\psi}_1(N+1), \bar{\psi}_2(N+2), \dots, \bar{\psi}_n(2N)) \quad (3)$$

$$\Phi(1, 2, \dots, 2N) \equiv NA(\psi \bullet \bar{\psi}) \quad (4)$$

ただし、N は規格化因子、A は反対称化演算子である。ハミルトニアンは、

$$H(1, 2, \dots, 2N) \equiv \sum_j^{2N} h(\gamma) + \sum_{\gamma > \delta} g(\gamma, \delta) \quad (5)$$

と表される。ただし、 $h(\gamma)$ は 1 電子演算子、 $g(\gamma, \delta)$ は 2 電子演算子である。エネルギー期待値は次のようになる。

$$E \equiv \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2 \sum_i^n \langle i | h | i \rangle + \sum_i^n \sum_j^n (2 \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle) \quad (6)$$

ただし、

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \equiv \int \Phi^* H \Phi d\tau \quad (7)$$

$$\langle i | h | j \rangle \equiv \int \psi_i^*(\gamma) h(\gamma) \psi_j(\gamma) d\tau = \langle j | h | i \rangle \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \langle ij | kl \rangle &\equiv \int \psi_i^*(\gamma) \psi_k^*(\delta) G(\gamma, \delta) \psi_j(\gamma) \psi_l(\delta) d\tau \\ &= \int \psi_k^*(\gamma) \psi_i^*(\delta) G(\gamma, \delta) \psi_l(\gamma) \psi_j(\delta) d\tau \\ &= \langle kl | ij \rangle \\ &= \langle ij | lk \rangle^* = \langle lk | ji \rangle^* \end{aligned} \quad (9)$$

$E = E(\psi, \psi^*)$ が必ず極値を持つという条件から、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} 2F|i\rangle &= \sum_i |j\rangle \Theta_{ji} \\ \langle i|2F &= \sum_i \langle j| \Theta_{ij} \end{aligned} \quad (10)$$

ただし、

$$\begin{aligned} F &= h + 2J - K \\ \langle i | J | j \rangle &\equiv \sum_k^n \langle ij | kk \rangle = \langle i | J | i \rangle^* \\ \langle i | K | j \rangle &\equiv \sum_k^n \langle ik | kj \rangle = \langle j | K | i \rangle^* \end{aligned} \quad (11)$$

この条件は、1電子関数同士の規格直交性の付加条件と、Lagrange の未定係数法により得られる。(10) 式の導出を Appendix A に掲げる。この条件から閉殻軌道空間 Ω_{close} ($\sim \sum_i^n |i\rangle\langle i|$) とそれ以外の補空間 Ω_{vacant} ($\sim \mathbf{1} - \sum_i^n |i\rangle\langle i|$) が決まる。 Ω_{vacant} の1電子関数を $|x\rangle, |y\rangle$ とすると、エネルギー期待値が1電子関数の変数に対し、極値を持つ条件は、

$$\begin{aligned}\Theta_{xi} &= \langle x|2F|i\rangle = 0 \\ \Theta_{ix} &= 0\end{aligned}\tag{12}$$

となる。即ち、図3-1の c-v v-c の部分が0になる。

さらに、Hartree-Fock 法では、以下の2つの条件が加わる：(A) Ω_{close} の固有値はイオン化ポテンシャルを与える (B) Ω_{vacant} の固有値は電気陰性度を示す。

(A)(B) を満たす条件式は、

$$\langle m|F|n\rangle = \delta_{mn}F_{mn}\tag{13}$$

と表される。ただし、

$$F_{ij} = \langle \Phi_i|H|\Phi_j\rangle\tag{14}$$

である。(13) 式の導出を Appendix A に掲げる。

Ω_{close}	C—V	i,i,k,l
V—C	Ω_{vacant}	X,y,z,w

図 3—1—1 軌道空間（閉殻系） [90]

3.1.3 Modified Hartree-Fock 法について

上記の Hartree-Fock 法の条件を変える方法が3つある。

一つは、Hole-Potential 法で、Improved Virtual Orbital 法とも呼ばれている。これは、上記の Hartree-Fock 法の条件 (B) を変えたものである。(B) の代わりに、固有値が内殻からの励起エネルギーを与えるようにした。実際解を求めるには、通常の HF 法を解いた後、 Ω_{vacant} に関して励起したときのエネルギーを得るための演算子 μ_H^i を作用させて、一度対角化すればよい。(Appendix A 参照)

二番目の方法は、Electron Potential 法と呼ばれ、Hartree-Fock 法の条件 (A) の代わりに、 Ω_{closed} から空軌道 x に励起したときの励起エネルギーを固有値に持つようにしたものである。これは、Hole-Potential 法と対になっていて、同じように Ω_{closed} に、空軌道 x からの励起を表す演算子 μ_E^x を作用させて対角化すると解が得られる。(Appendix A 参照)

三番目の方法は Electron-Hole Potential 法で、Hole-Potential 法と Electron Potential 法の両方を併用したものである [86][87]。

Hole-Potential 法では閉殻軌道 i のポテンシャルのもとに空軌道を決め、Electron-Potential 法では開殻軌道 x のポテンシャルのもとで閉軌道を決める。Electron-Hole Potential 法では、閉殻軌道 i から、開殻軌道 x への励起に対して、 i と x を決める。

すなわち Electron-Hole Potential 法では、閉殻軌道 i の Hole-Potential 下に空軌道 x を決め、空軌道 x の Electron-Potential 下に i を決め、新しく求めた i の Hole-Potential の下に x を再度決め、といのように、繰り返し法により、解く。これにより、以下の8種類の配置間相互作用が入ることになる。

$$\langle \Phi_i^\alpha | H | \Phi_i^\beta \rangle = 0 \quad (15)$$

$$\langle \Phi_i^\beta | H | \Phi_i^\gamma \rangle = 0 \quad (16)$$

$$\langle \Phi_i^\alpha | H | \Phi_j^\alpha \rangle = 0 \quad (17)$$

$$\langle \Phi_j^\alpha | H | \Phi_k^\alpha \rangle = 0 \quad (18)$$

$$\langle \Phi_i^\alpha | H | \Phi \rangle = 0 \quad (19)$$

$$\langle \Phi_i^\beta | H | \Phi \rangle = 0 \quad (20)$$

$$\langle \Phi_j^\alpha | H | \Phi \rangle = 0 \quad (21)$$

$$\langle \Phi_j^\beta | H | \Phi \rangle = 0 \quad (22)$$

後の4つは、基底状態と励起状態の直交性を示す。

3.2 イオン化状態の記述 — 2 中心クーロン関数

出ていく電子の波動関数をどうやって記述するかは、大きな問題である。Takagi らの H_2 の結果や Hara and Sato の static-exchange の結果によれば、イオン化状態の電子の波動関数を、核電荷の singularity を正しく考慮に入れた 2 中心クーロン波で記述すると、かなり良い近似になることがわかっている [91] [12]。1 中心クーロン波では核電荷の singularity を記述することはできない。

そこで、本研究では、 Z_1, Z_2 の 2 つの電荷があるときの、クーロン波すなわち 2 中心クーロンの関数を、出ていく電子の波動関数の記述に用いた。

この節では、2 中心クーロン関数がどのようなものか、について述べる [92]。

図 3-2-1 のように、 $(0,0,-R/2)$ と $(0,0,R/2)$ にそれぞれ Z_1, Z_2 の核電荷がある場合の 1 電子問題を考える。

同核 2 原子分子 ($Z_1 = Z_2$) については、Takagi and Nakamura により波動関数が得られている [93]。

このときの Schrödinger 方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_r - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}\right)\phi_k(r; R) = E_k\phi_k(r; R) \quad (23)$$

である。 $\phi_k(r; R)$ がこの電子の波動関数である。 $E_k = k^2/2$ は、運動量 k の電子のエネルギーである (原子単位)。ここで、楕円座標 (ξ, η, ϕ) を導入する。 r_1, r_2, R と次のような関係にある。

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq 1) \\ \phi & \end{aligned} \quad (24)$$

この楕円座標を使うと、(23) 式の波動関数 $\phi_k(r; R)$ は ξ 部分、 η 部分、 ϕ 部分に変数分離できる。

$$\begin{aligned} \phi_k(r; R) &= \phi_{mq}(\xi, \eta, \phi; k, R) \\ &= N_{mq}(k, R)\Pi_{mq}(\xi; k, R)\Xi_{mq}(\eta; k, R) \times \frac{\exp(\pm im\phi)}{(2\pi)^{1/2}} \end{aligned} \quad (25)$$

ここで、 m は整数で、 q は波動関数 $\Xi_{mq}(\eta; k, R)$ の $-1 < \eta < 1$ における節の数である。これを、水素原子の束縛状態の波動関数の量子数 n, m, l と比較する。連続状態のときの m は (25) 式にあるように分子軸まわりの量子数であるから、これは磁気量子数 m に対応する。また、方位量子数 l は球関数の節の数なので、(25) 式の場合の q に対応する。

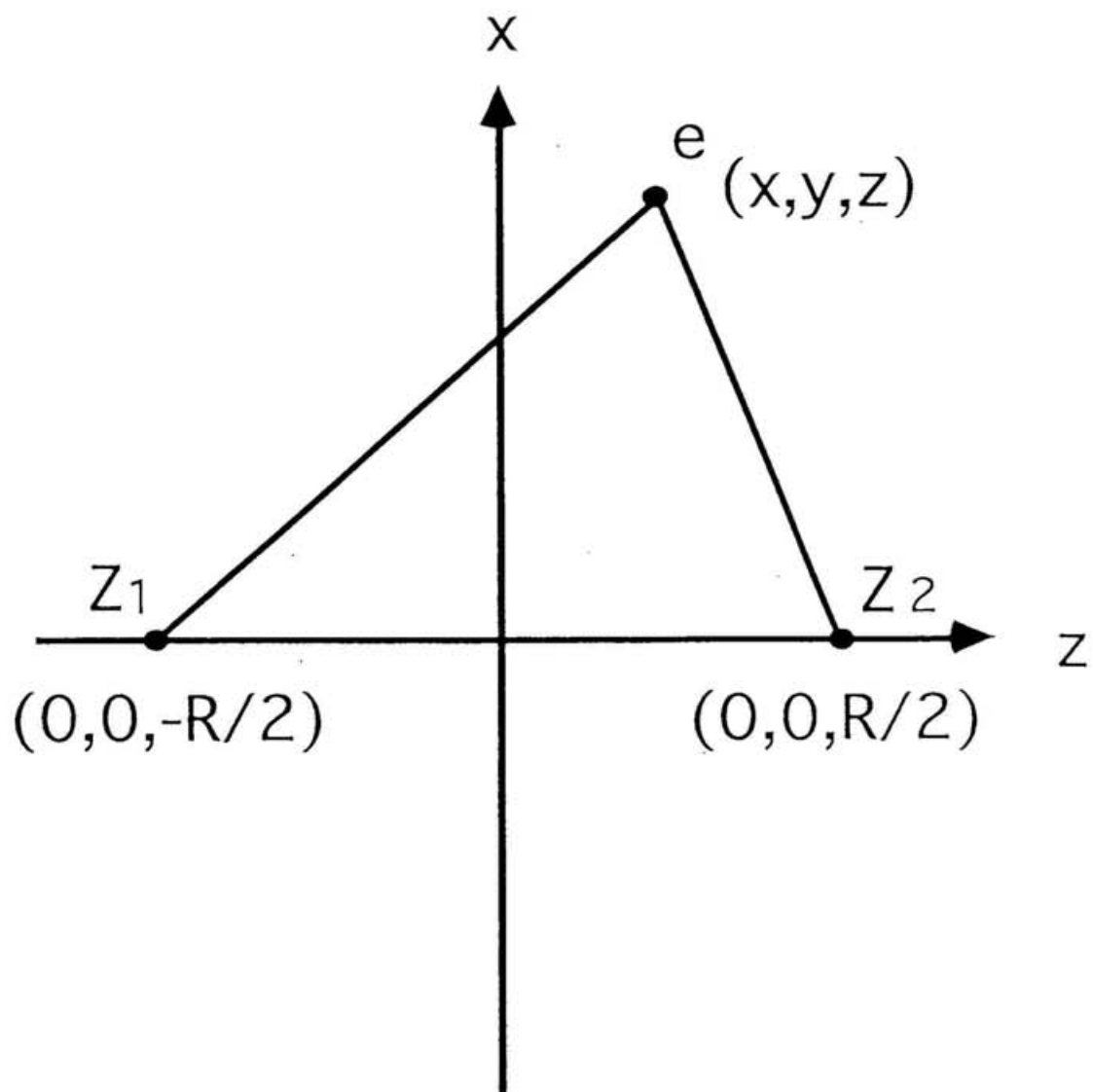


図 3-2-1

電荷 Z_1, Z_2 、電子 e の座標空間

主量子数 n は、とびとびのエネルギー値に対して出てくる量子数であり、今の場合は連続状態を考えているので、 n に対応する量子数は (25) 式でのエネルギー k であるが、整数とは限らない。

例えば、 $p\sigma$ の対称性の場合、方位量子数 $l=1$ 、磁気量子数 $m=0$ であり、楕円座標の量子数で言えば、 $q=1, m=0$ となる。

ξ と η の定義域から、 $\Pi_{mq}(\xi; k, R)$ を動径方向の波動関数と言い、 $\Xi_{mq}(\eta; k, R)$ を角度方向の波動関数という。(25) を (23) に代入して、分離定数 λ_{mq} を用いると、次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi}[(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi}\Pi_{mq}(\xi; k, R)] + [-\lambda_{mq} + c^2(\xi^2 - 1) + a\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1}]\Pi_{mq}(\xi; k, R) = 0 \\ |\Pi_{mq}(1; k, R)| < \infty, \Pi_{mq}(\xi; k, R) \rightarrow 0 \\ 1 < \xi < \infty \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta}[(1 - \eta^2)\frac{d}{d\eta}\Xi_{mq}(\eta; k, R)] + [\lambda_{mq} - c^2(\eta^2 - 1) + b\eta - \frac{m^2}{1 - \eta^2}]\Xi_{mq}(\eta; k, R) = 0 \\ |\Xi_{mq}(\pm 1; k, R)| < \infty, -1 < \eta < 1 \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、3つのパラメータを導入した。

$$\begin{aligned} a &= R(Z_2 + Z_1) \\ b &= R(Z_2 - Z_1) \\ c &= \frac{kR}{2} = (2E_k)^{1/2}(R/2) \end{aligned} \quad (28)$$

(27) 式の解はルジャンドル倍多項式 P_{s+m}^m で表すことができる。

$$\begin{aligned} \Xi_{mq}(\eta; k, R) &= \exp(-ic(1 - \eta)) \sum_{s=0} d_s(k, R) P_{s+m}^m(\eta) \\ d_{-1} &= 0, d_0 = 1 \end{aligned} \quad (29)$$

係数 d_s は (27) 式より、漸化式

$$\rho_s d_{s+1} - \kappa_s d_s + \delta_s d_{s-1} = 0 \quad (30)$$

を満たす。ただし、

$$\begin{aligned} \rho_s &= (s + 2m + 1)[b + 2ic(s + m + 1)]/[2(s + m) + 3] \\ \kappa_s &= -\lambda + (s + m)(s + m + 1) \\ \delta_s &= s[b - 2ic(s + m)]/[2(s + m) - 1] \end{aligned} \quad (31)$$

したがって、 λ は $y(\lambda) = 0$ の解として与えられる。

$$y(\lambda) = \kappa_0 - \frac{\rho_0 \delta_1}{\kappa_1 - \frac{\rho_1 \delta_2}{\kappa_2 - \dots}} \quad (32)$$

$\lambda_{mq}(k, R)$ を漸化式法で解くときの初期値は (32) 式で $R \rightarrow \infty$ としたときの解から与えられる。

$$\lambda_{mq}(k, R) = l(l+1) - \frac{(l^2 - m^2)(b^2 + 4c^2 l^2)}{2l(2l+1)(2l-1)} + \frac{[(l+1)^2 - m^2][b^2 + 4c^2(l+1)^2]}{2(l+1)(2l+1)(2l+3)} \quad (33)$$

すなわち、(32) 式と (33) 式から λ_{mq} を求め、(26)(27) 式を数値的に解くと、波動関数が得られる。(Appenxid.B 参照)

2 中心クーロン関数は、余りなじみがないので、ここで若干説明しておく。例として、 $Z_1 = 1, Z_2 = 2$ のときの図を示す。

図 3-2-2 から 3-2-10 までは、角度方向の波動関数 $\Xi_{mq}(\eta; k, R)$ 、図 3-2-11 から 3-2-19 までは、動径方向の波動関数 $\Pi_{mq}(\xi; k, R)$ である。図 3-2-2, 3, 4 はそれぞれ、 $\Xi_{00}(\eta; k, 0.1)$, $\Xi_{00}(\eta; k, 1.0)$, $\Xi_{00}(\eta; k, 5.0)$ の $k=0.2$ (実線)、 $k=1.0$ (粗い点線)、 $k=5$ (細かい点線) である。図 3-2-5, 6, 7 は、同様に $q=1$ の場合、図 3-2-8, 9, 10 は $q=2$ の場合である。

図 3-2-2, 3, 4 では、 $R=5.0$ a.u., かつ $k=5.0$ a.u., のときは、ピークが中心 ($\eta = 0$) に存在する。これは、以下のように説明される。(29) 式より、波動関数とその一次微分は次式で与えられる。

$$\Xi_{00}(\eta) = \exp(-ic(1-\eta)) \sum_s d_s P_s^0(\eta) \quad (34)$$

$$\frac{d\Xi_{00}}{d\eta} = ic \sum_s d_s P_s^0(\eta) \exp(-ic(1-\eta)) + \exp(-ic(1-\eta)) \sum_s d_s \frac{dP_s^0}{d\eta} \quad (35)$$

波動関数の最大値は

$$\sum_s d_s (ic + 1) P_s(\eta) = 0 \quad (36)$$

をみたく η のところになる。 $kR \gg 1$ のとき $c^{-1} \ll 1$ だから、 $P_s(\eta) = 0$ となるときは、 $\eta = 0$ 、したがって、 kR が十分大きいとピークが中心に来る。 $\Pi_{mq}(\xi; k, R)$ を見てみると、どれも、 kR が大きくなると、節の数が増えて、1 中心クーロン関数に近くなる。

$\Xi_{mq}(\xi; k, R)$ の場合と合わせて考えると、 kR が大きくなると、波動関数の振幅が激しくなることがわかる。これは、物理的な描像で考えると、高いエネルギーを持った電子にとっては、イオンコアの電荷分布の影響は余りなく、イオンコアを 1 つの点電荷のように感じるであろうということになる。

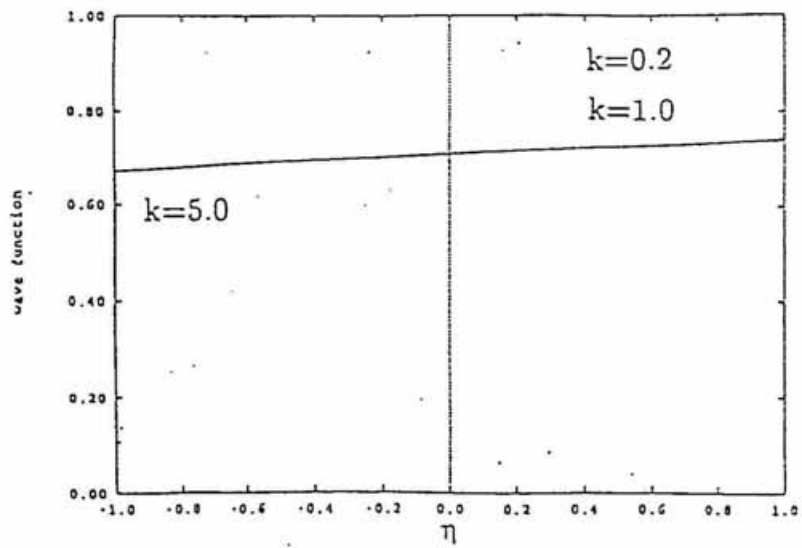


図 3-2-2 $R=0.1$ a.u.

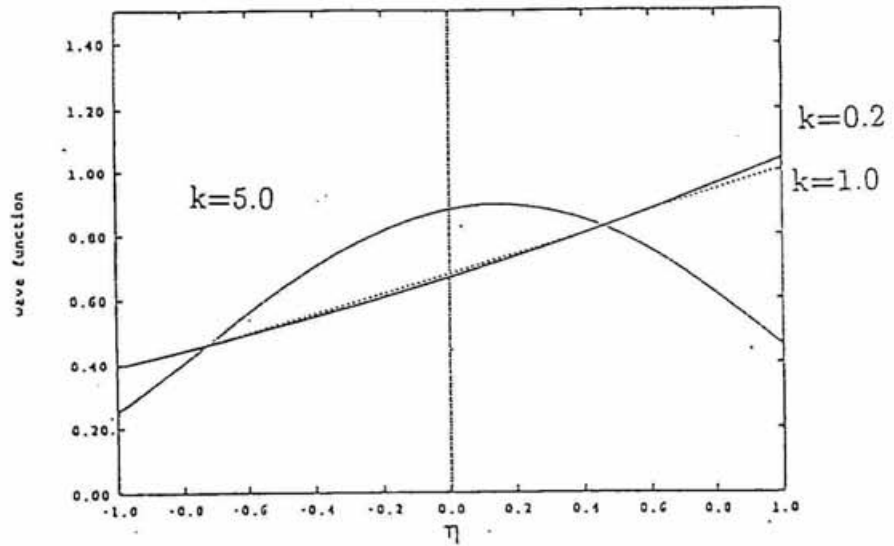


図 3-2-3 $R=1.0$ a.u.

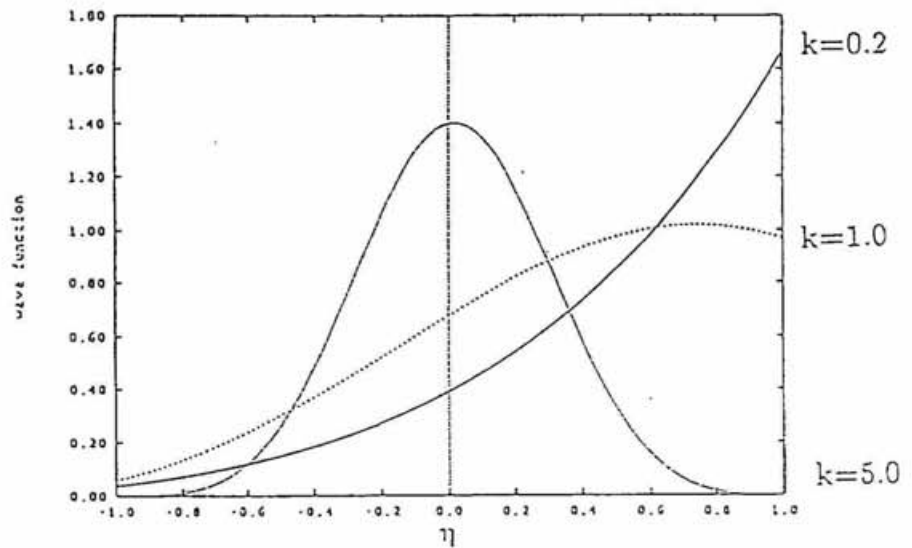


図 3-2-4 $R=5.0$ a.u.

$Z_1=1, Z_2=2$ のときの 2 中心クーロン関数の角度部分, $\Xi_{m=0, q=0}(\eta; k, R)$

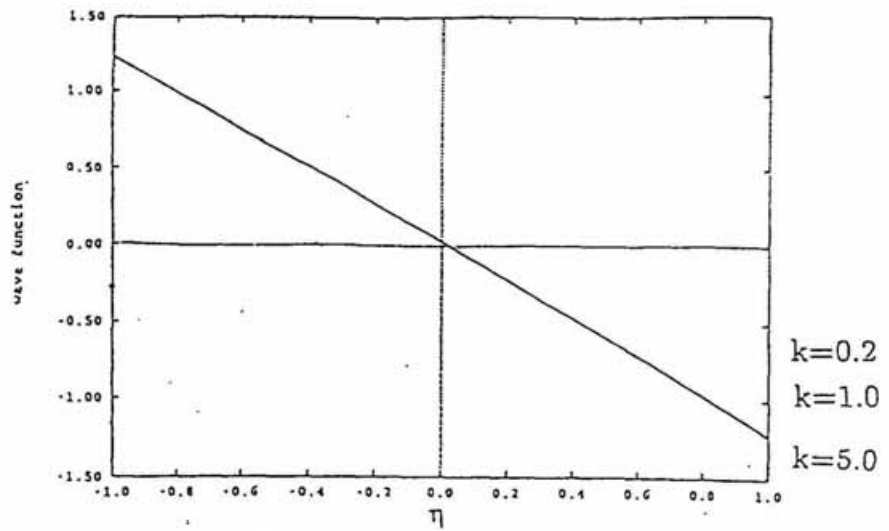


図 3-2-5 $R=0.1$ a.u.

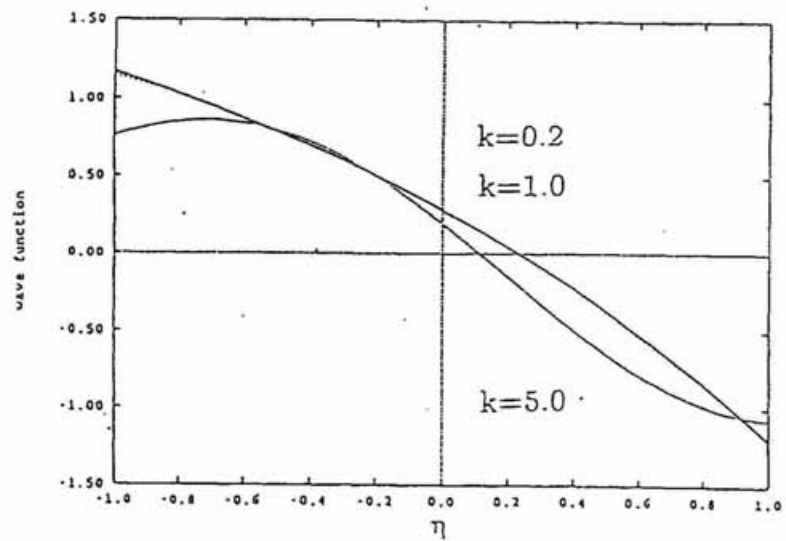


図 3-2-6 $R=1.0$ a.u.

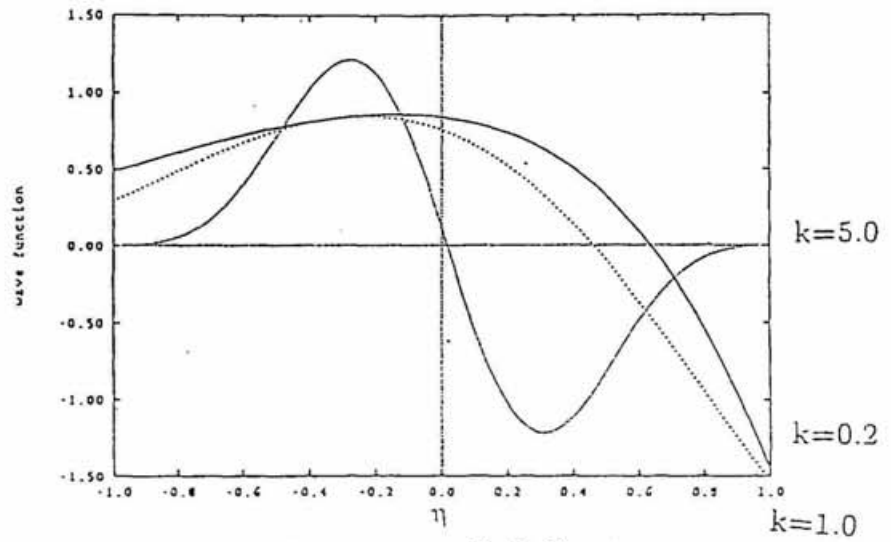


図 3-2-7 $R=5.0$ a.u.

$Z_1=1, Z_2=2$ のときの 2 中心クーロン関数の角度部分, $\Xi_{m=0, q=1}(\eta; k, R)$

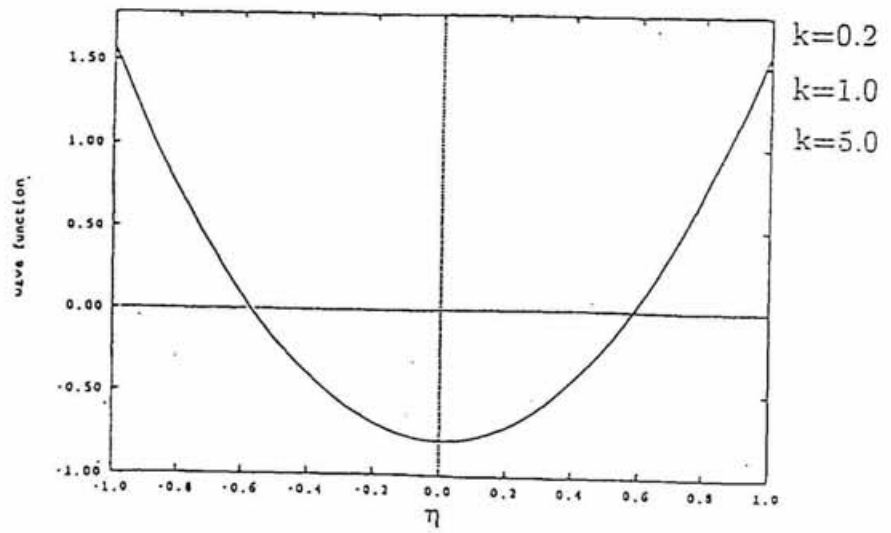


図 3-2-8 $R=0.1$ a.u.

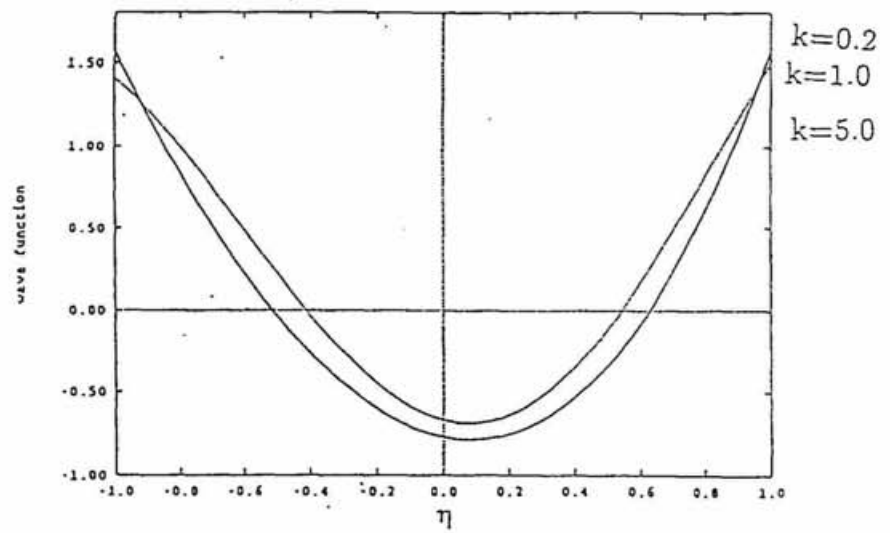


図 3-2-9 $R=1.0$ a.u.

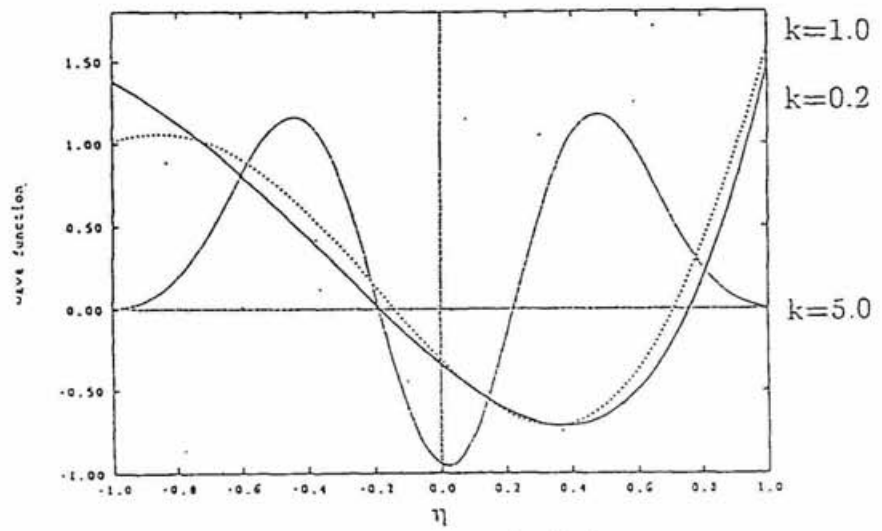


図 3-2-10 $R=5.0$ a.u.

$Z_1=1, Z_2=2$ のときの 2 中心クーロン関数の角度部分, $\Xi_{m=0, q=2}(\eta; k, R)$

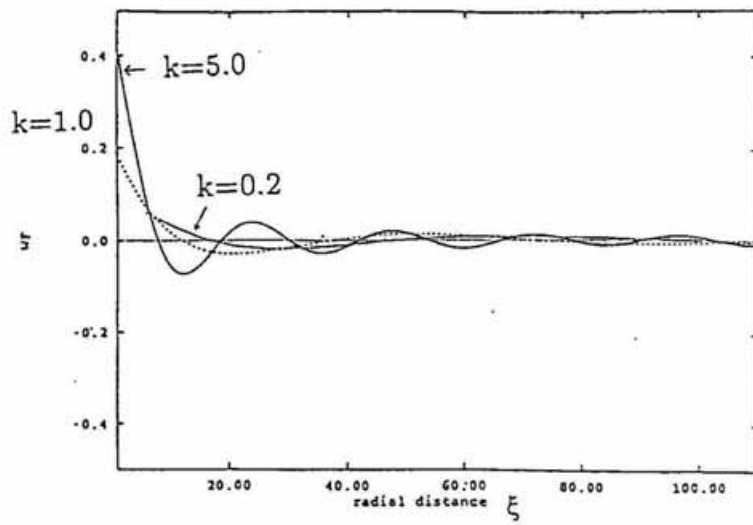


図 3-2-11 R=0.1 a.u.

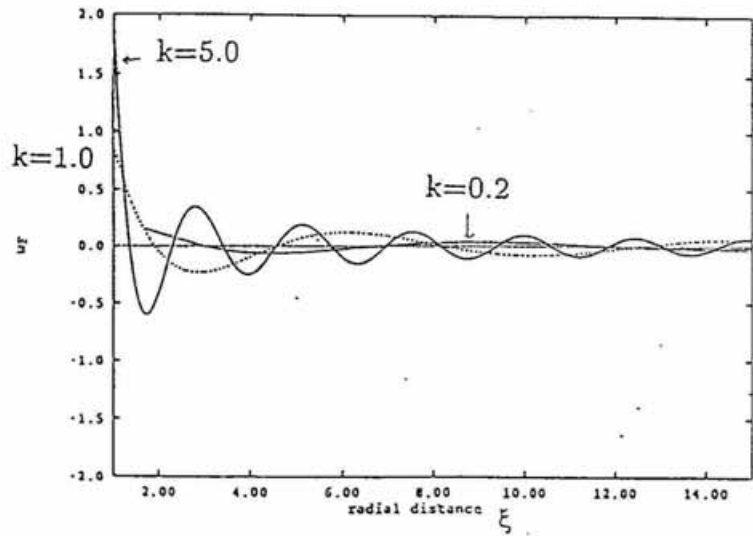


図 3-2-12 R=1.0 a.u.

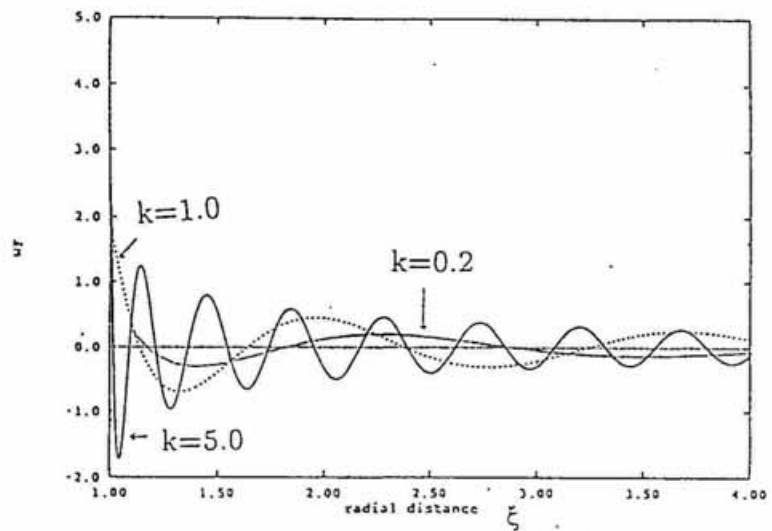


図 3-2-13 R=5.0 a.u.

$Z_1=1, Z_2=2$ のときの 2 中心クーロン関数の動径部分, $\Pi_{m=0, q=0}(\xi; k, R)$

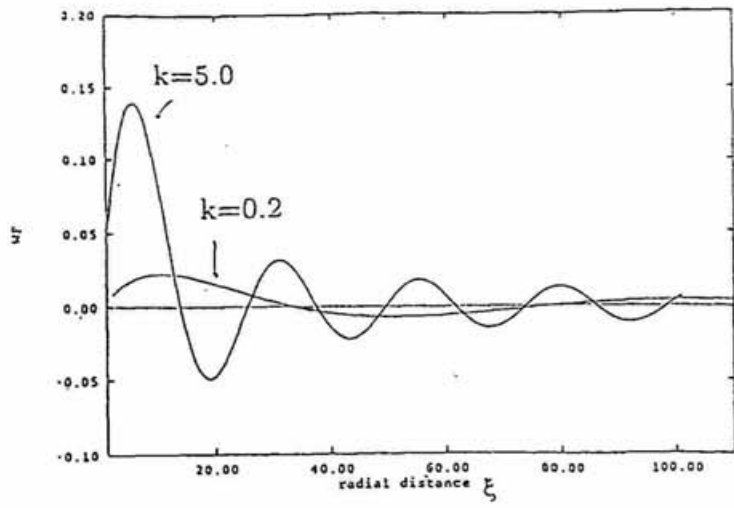


図 3-2-14 R=0.1 a.u.

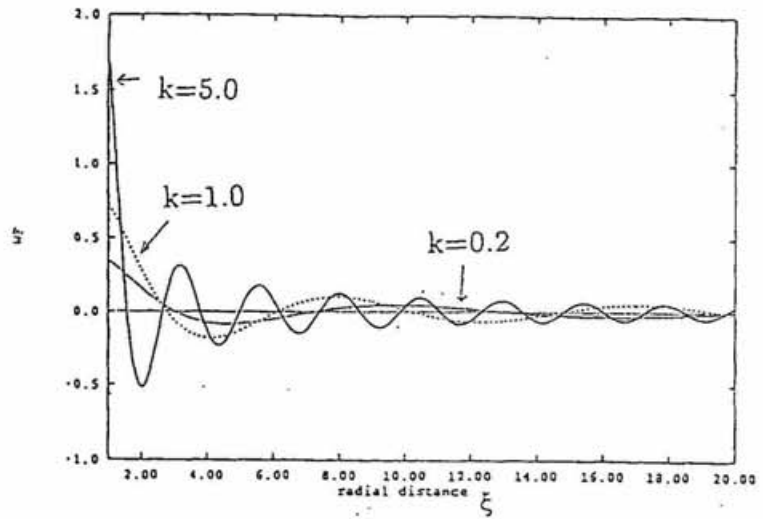


図 3-2-15 R=1.0 a.u.

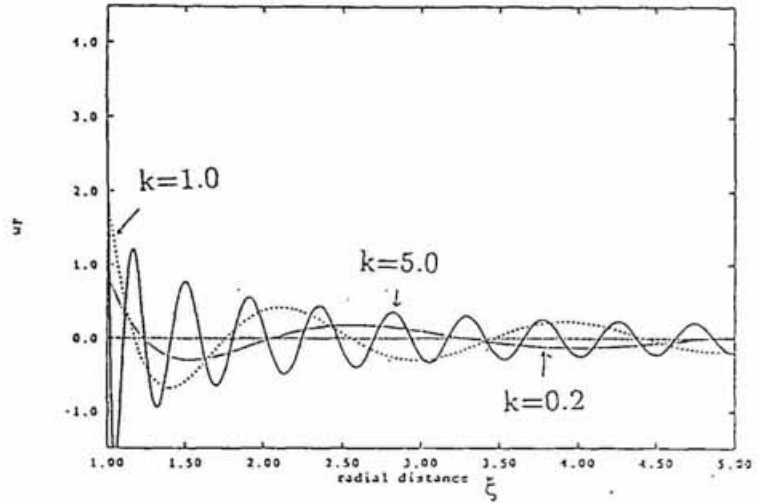


図 3-2-16 R=5.0 a.u.

$Z_1=1, Z_2=2$ のときの 2 中心クーロン関数の
動径部分, $\Pi_{m=0, q=1}(\xi; k, R)$

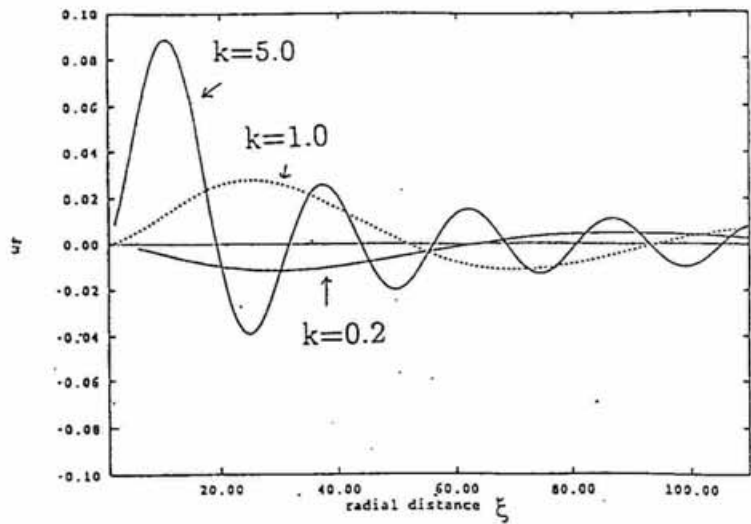


図 3-2-17 $R=0.1$ a.u.

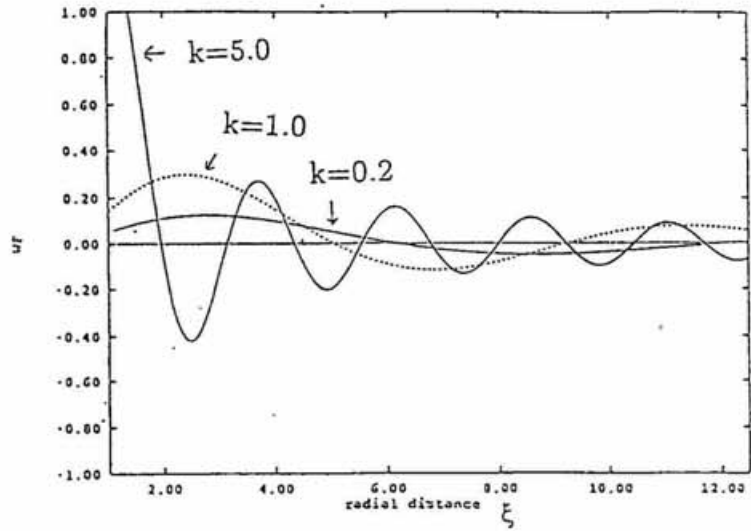


図 3-2-18 $R=1.0$ a.u.

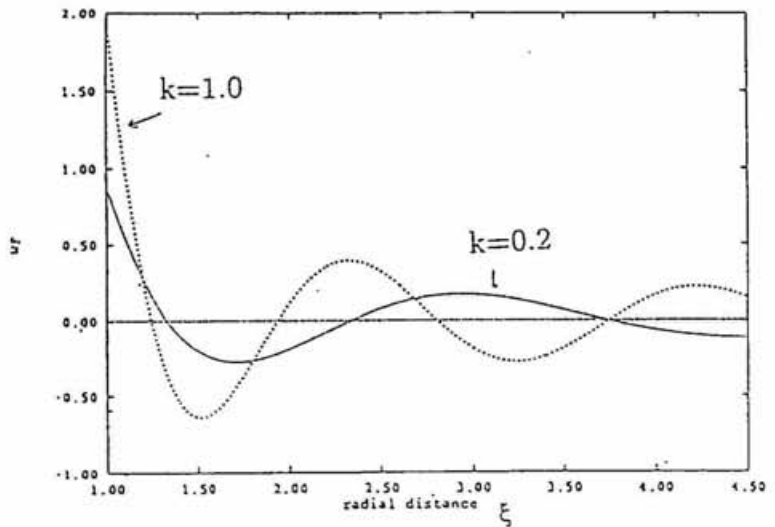


図 3-2-19 $R=5.0$ a.u.

$Z_1=1, Z_2=2$ のときの 2 中心クーロン関数の動径部分, $\Pi_{m=0, q=2}(\xi; k, R)$

図 3-2-20,21 は、空間的描像をつかむために、2 中心クーロン関数を z 軸に対して描いたものである。ただし、ここでは

$$\begin{aligned}z &= -a\xi\eta \\x &= a(\xi^2 - 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \cos \phi \\(0 < \phi < \pi)\end{aligned}\tag{37}$$

である。したがって、この図は $x=0$ の平面に対して対称である。

図 3-2-20 は $Z_1 = Z_2$, $m=0$, $q=0$ のときの、2 中心クーロン関数である。ちょうど点電荷上に鋭いピークを持ち、1 中心クーロン関数とは、大きく異なることがわかる。図 3-2-21 は CO 分子 ($Z_1 \neq Z_2$) の $m=0$, $q=0$, $E=0.010$ a.u., のときの、2 中心クーロン関数である。一見、1 中心クーロン関数に近いように見えるが、点電荷から離れた場所でも、 $z=0$ の平面に対しては対称になっていないことがわかる。すなわち、2つの点電荷の値の違いは、距離の離れたところまで影響を及ぼしている。

このように、低いエネルギーの領域では2原子分子では、CO分子のように電荷が片寄ったケースでも、1中心クーロン関数では正確には記述できない。

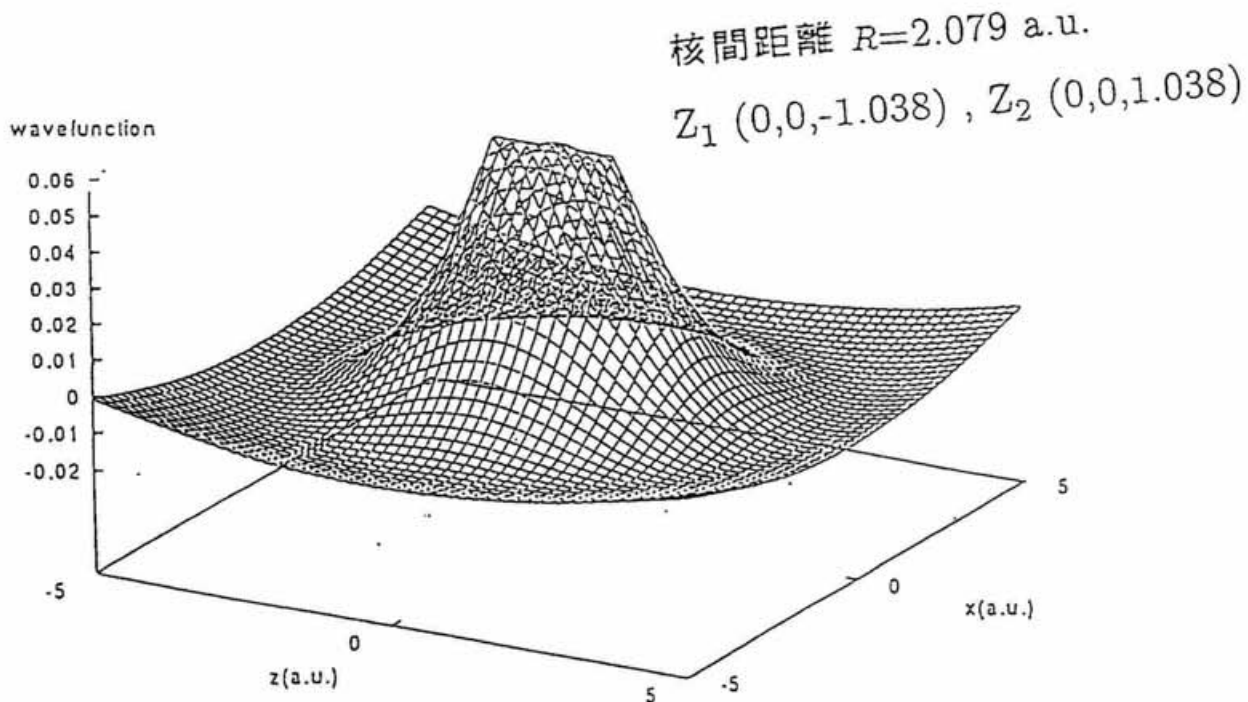


図 3-2-20 $Z_1=Z_2$ のときの 2 中心クーロン関数をデカルト座標で見た図

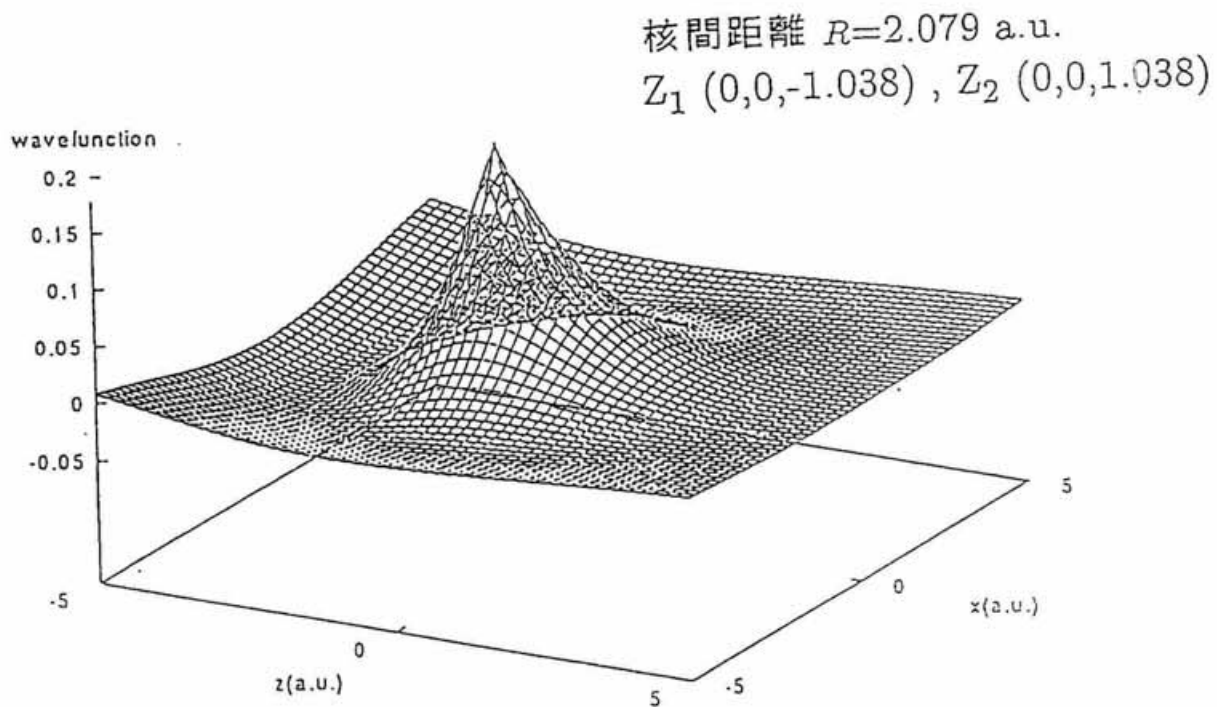


図 3-2-21 2 中心クーロン関数をデカルト座標で見た図
 $Z_1=0.94983$, $Z_2=0.05017$ ($Z_1 \neq Z_2$), $E=0.010$ a.u.

3.3 多チャンネル量子欠損理論

3.3.1 基本的な考え方

リドベルグ状態では、一つの電子が高く励起していて、イオンコアはこの電子に対して、点電荷のように振る舞うと考えてよい。

水素原子の場合、結合エネルギー $E_n = E_{Ryd} - E_i$ は、

$$E_n = \frac{1}{2n^2} \quad (38)$$

となる。

これが、一般の原子になると、イオンコアの部分が多電子系になり、内部構造を持つので、結合エネルギーは、水素原子からずれて、

$$E_{nl} \simeq \frac{1}{2(n - \mu_l)^2} \quad (39)$$

となる。

更に、2原子分子の場合は、エネルギーが核間距離 R に依存するため、

$$E_{nl} \simeq \frac{1}{2(n - \mu_\Lambda(R))^2} \quad (40)$$

となる。このとき、核のポテンシャルエネルギーは、

$$U_{n\Lambda}(R) \simeq U_{ion}(R) - E_{n\Lambda}(R) \quad (41)$$

となる。

このときの $\mu_\Lambda(R)$ を、量子欠損と呼び、リドベルグ電子が感じる一中心クーロン場からずれた相互作用をまとめて表した物理量である。

量子欠損理論では、電子の運動の物理が、リドベルグ電子の座標 (r) の領域によって異なることを取り入れている。

外部領域 ($r > r_0$) では、リドベルグ電子にとって、イオンコアは点電荷と見なせるので、電子はイオンコアとは独立に運動する。したがって、電子の角運動量 l とイオンコアの量子数が、良い量子数となる。ここでの重要な物理量は、波動関数の一中心クーロン波からの位相のずれ η である。全波動関数は、電子の波動関数とイオンコアの波動関数の積で近似される。(Close-Coupling(CC) 近似)

これに対して、内部領域 ($r < r_0$) では、交換力などの複雑な相互作用が働く。電子はイオンコアと強く相互作用しており、イオンコアの内部の電子と一体の運動をする。こ

ここでは、断熱近似が成り立ち、全角運動量の分子軸方向成分 Λ などの、分子の量子数が良い量子数となる。リドベルグ電子の波動関数は、核間距離 R の関数としての量子欠損 $\mu_{\Lambda}(R)$ を用いて表される。この量子欠損は、内部領域での重要なパラメータである。全波動関数は、ボルン・オッペンハイマー (BO) 近似の基底で展開される。

中間領域 $r \sim r_0$ を、BO 展開と CC 展開の両方がともに成立する領域として、仮定する。両方の基底の間で、係数を比較することで、外部領域で定義される散乱行列などの物理量が内部領域のパラメータで表現される。

多チャンネル量子欠損理論の定式化について、以下の § 3.3.2 と § 3.3.3 で述べる。§ 3.3.2 は、リドベルグ型超励起状態（第二種超励起状態）のみを考えたときである。様々な動力学過程を考えるためには、解離過程まで取り込む必要がある。§ 3.3.3 では、解離性二電子励起状態（第一種超励起状態）を取り入れた量子欠損理論について述べる。

3.3.2 リドベルグ型超励起状態の記述

内部領域 ($r < r_0$) の波動関数は、BO 展開の波動関数を使って、次のように表せる。

$$\Psi^{IN} = \sum_{i,v,\Lambda} A_{i,v,\Lambda} |n^+ \Lambda^+ v \Lambda l J M\rangle \{C_1 f_l(\nu_{v+N^+}, r) + C_2 g_l(\nu_{v+N^+}, r)\} \quad (42)$$

と書ける。ここで、 v は分子の振動の量子数、 Λ は全角運動量の分子軸射影成分、 J は全角運動量、 l はリドベルグ電子の角運動量、 v^+ , N^+ , Λ^+ はイオンコアの振動、回転、角運動量の分子軸成分の量子数である。 $\{ \}$ は、リドベルグ電子の波動関数の動径部分で、 $| \rangle$ は、それ以外の波動関数である。 $f_l(\nu_{v+N^+}, r)$, $g_l(\nu_{v+N^+}, r)$ はそれぞれ原点で正則あるいは特異なクーロン関数である。

外部領域 ($r > r_0$) では、波動関数は、

$$\Psi^{OUT} = \sum_{i,v^+,N^+} B |n^+ \Lambda^+ v^+ N^+ l J M\rangle \{C_3 f_l(\nu_{n^+\Lambda^+v^+N^+}, r) + C_4 g_l(\nu_{n^+\Lambda^+v^+N^+}, r)\} \quad (43)$$

と書ける。ここで、 $f_l(\nu_{n^+\Lambda^+v^+N^+}, r)$, $g_l(\nu_{n^+\Lambda^+v^+N^+}, r)$ は、それぞれ漸近領域で正弦あるいは余弦型漸近形を持つクーロン関数である。 $\{ \}$ がリドベルグ電子の動径波動関数を表している。

中間領域 ($r \sim r_0$) では、 $\Psi \simeq \Psi^{IN} \simeq \Psi^{OUT}$, $\nu_{n^+\Lambda^+v^+N^+} \simeq \nu_{v+N^+}$ だから、(42) 式と (43) 式の係数を比較して、

$$\begin{aligned} BC_3 &= \sum_{v\Lambda} A_{v\Lambda} C \\ BC_4 &= \sum_{v\Lambda} A_{v\Lambda} S \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} C_{v\Lambda}^{v^+N^+} &\equiv \langle N^+ | \Lambda \rangle \langle v^+ | C_1 | v \rangle \\ S_{v\Lambda}^{v^+N^+} &\equiv \langle N^+ | \Lambda \rangle \langle v^+ | C_2 | v \rangle \end{aligned} \quad (45)$$

のようになる。ここでの積分は、核間距離 R に対して行なう。

したがって、 $r \rightarrow \infty$ での全系の波動関数は、

$$\Psi \sim \Psi^{cc} \rightarrow \sum_{v^+N^+} |n^+ \Lambda^+ v^+ N^+\rangle \{ [\sum_{v\Lambda} A_{v\Lambda} C_{v\Lambda}^{v^+N^+}] f_l + [\sum_{v\Lambda} A_{v\Lambda} S_{v\Lambda}^{v^+N^+}] g_l \} \quad (46)$$

となる。

(46) 式で、 $r \rightarrow \infty$ での境界条件を課すと、最終的に散乱のリアクタンス行列 \mathbf{K} が得られる。

$$\mathbf{K} = R_{oo} - R_{oc} [R_{cc} + \tan \pi \nu]^{-1} R_{co} \quad (47)$$

$$R = SC^{-1} \quad (48)$$

ただし、 \mathbf{K} は、 S -行列と

$$\mathbf{S} = (1 + i\mathbf{K})(1 - i\mathbf{K})^{-1} \quad (49)$$

の関係にある。添字 o と c は、それぞれエネルギー的に開いたチャンネルと閉じたチャンネルの意味である。(47) 式の第二項は、閉チャンネルを経由する共鳴散乱部分を表している。

リドベルグ状態の境界条件は、当然 $r \rightarrow \infty$ で $\Psi \rightarrow 0$ である。 $\varepsilon < 0$ で f_l, g_l の $r \rightarrow \infty$ での漸近形は、

$$\begin{aligned} f_l &\rightarrow \sin(\pi\nu)u(\nu, r) - \cos(\pi\nu)v(\nu, r) \\ g_l &\rightarrow -\{\cos(\pi\nu)u(\nu, r) + \sin(\pi\nu)v(\nu, r)\} \end{aligned} \quad (50)$$

であたえられる。(Appendix C 参照)

このとき、全系の波動関数は (46) 式より、

$$\begin{aligned} \Psi &\rightarrow |n^+\Lambda^+v^+N^+\rangle \times \{A_{v\Lambda}(C_{v\Lambda}^{v^+N^+} \sin(\pi\nu) - S_{v\Lambda}^{v^+N^+} \cos(\pi\nu))u(\nu, r) \\ &\quad + A_{v\Lambda}(-C_{v\Lambda}^{v^+N^+} \cos(\pi\nu) - S_{v\Lambda}^{v^+N^+} \sin(\pi\nu))v(\nu, r)\} \\ &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (51)$$

になる。 $r \rightarrow \infty$ で $u \rightarrow \infty, v \rightarrow 0$ だから、 u の係数は 0 でないといけない。したがって、

$$C_{v\Lambda}^{v^+N^+} \sin(\pi\nu) - S_{v\Lambda}^{v^+N^+} \cos(\pi\nu) = 0 \quad (52)$$

(45) 式から、(52) 式は、

$$\langle v^+|C_1|v\rangle \tan(\pi\nu) - \langle v^+|C_2|v\rangle = 0 \quad (53)$$

となる。

リドベルグ状態の主量子数 n 、量子欠損 μ_n と ν の関係は、次の式で与えられる。

$$\nu = n - \mu_n \quad (54)$$

したがって、量子欠損を使うと (53) 式は、

$$\frac{\langle v^+|C_1|v\rangle}{\langle v^+|C_2|v\rangle} = \tan(\pi\nu) = -\frac{\sin(\pi\mu_n)}{\cos(\pi\mu_n)} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} C &= \langle N^+|\Lambda\rangle \langle v^+|\cos(\pi\mu_n(R))|v\rangle \\ S &= -\langle N^+|\Lambda\rangle \langle v^+|\sin(\pi\mu_n(R))|v\rangle \end{aligned} \quad (56)$$

となる。(56) は、核間距離 R での積分が入っている。

全エネルギーがイオン化のしきい値よりも低いときには閉チャンネルだけだから、リドベルグ状態の離散スペクトルが得られる。量子欠損の核間距離依存性 $\mu_{n\Lambda}(R)$ が電子状態の計算で見積れれば、(56) 式と (52) 式から、解くべき式は、

$$\sum_{v\Lambda} (C_{v\Lambda}^{v+\Lambda+} \sin(\pi\nu) + S_{v\Lambda}^{v+\Lambda+} \cos(\pi\nu)) A_{v\Lambda} = 0 \quad (57)$$

となる。

あるいは、固有値方程式

$$\det|R_{cc} + \tan \pi\nu| = 0 \quad (58)$$

が得られる。

これを解くことで、他の振動状態の影響を取り入れた多チャンネルの場合の可付番無限個のリドベルグ状態のエネルギー準位を得ることが出来る。

また、全エネルギーがイオン化のしきい値よりも上であれば、自動イオン化がおこる。上記の式から、振動と電子の自由度の間の非断熱結合でおこることがわかる。散乱の S-行列を得ることが出来るので、共鳴構造を調べればよい。

3.3.3 解離性二電子励起状態の記述

第一種超励起状態が存在するときには、二電子励起状態あるいは内殻励起状態の効果も取り入れなくてはならない。

第一種超励起状態では、リドベルグ状態とはちがって電子の運動が核に比べて十分速いので、ボルン・オッペンハイマー近似がよく成り立つ。ただし、電子状態そのものが、イオン化エネルギーよりも上にあって、自動イオン化を起こしやすい状態にある。

超励起状態とイオン化状態の間の相互作用は、電子的結合

$$V(R, E) = \langle \phi_d | H_{el} | \phi_{cont} \rangle \quad (59)$$

で表される。 ϕ_d が超励起状態、 ϕ_{cont} がイオン化状態の波動関数である。 H_{el} は、核配置を固定したときの電子系のハミルトニアンで、電子的結合は、核間距離 R と出ていく電子のエネルギー E の関数になっている。この電子的結合については、§ 4.4 で詳しく述べる。

電子的結合を取り入れるために、まず、イオン化チャンネルと解離チャンネルの結合による効果を、位相のずれ η として、求める。このためには、電子的結合による、散乱問題を解かなくてはならない。

定在波で波動関数を書き表したときの振幅は、 $V(R, E)$ による散乱の K - 行列を使って、記述できる。

$$K_{mn} = \langle E, m | V | E, n \rangle + \sum_p p_v \int_{E_a}^{E_b} dE' \frac{\langle E, m | V | E', p \rangle \langle E', p | K(E) | E, n \rangle}{E - E'} \quad (60)$$

ただし、(60) 式の中の演算子 $K(E)$ は次式で与えられる。

$$K(E) = V + V P_v (E - H_0)^{-1} K(E) \quad (61)$$

このとき、内部領域の波動関数を展開するための基底関数は、

$$\psi_q = \phi_q + \sum_{q'} \pi K_{q',q}(E) \bar{\phi}_{q'} \quad (62)$$

と書ける。ここで、 q', q は状態の量子数である。

イオン化チャンネル $q = (v, \Lambda)$ に対しては、§ 3.3.2 で使った、クーロン波の $f(v, r)$ と $g(v, r)$ を用いると、

$$\begin{aligned} \phi_q &= \Phi_{core} \chi_v(R) \{ f(v, r) \cos(\pi \mu_\Lambda(R)) - g(v, r) \sin(\pi \mu_\Lambda(R)) \} \\ \bar{\phi}_q &= \Phi_{core} \chi_v(R) \{ g(v, r) \cos(\pi \mu_\Lambda(R)) + f(v, r) \sin(\pi \mu_\Lambda(R)) \} \end{aligned} \quad (63)$$

となり、解離チャンネル $q = d$ に対しては

$$\begin{aligned}\phi_q &= \Phi_d(r; R)F_d(K, R) \\ \bar{\phi}_q &= \Phi_d(r; R)G_d(K, R)\end{aligned}\quad (64)$$

となる。(62) 式では、この両方の和を取る。(63) 式では、 Φ_{core} 式はイオンコアの電子状態、 $\{ \}$ はリドベルグ電子の波動関数、 $\chi_v(R)$ は、振動の波動関数を表す。

(64) 式では、 Φ_d は解離チャンネルの電子状態、 F_d, G_d は、原子が解離していくときの、定在波である。その、 $R \rightarrow \infty$ での振る舞いは、

$$\begin{aligned}F_d(R) &\rightarrow (2/\pi K)^{1/2} \sin(KR + \delta_i(E)) \\ G_d(R) &\rightarrow (2/\pi K)^{1/2} \cos(KR + \delta_i(E))\end{aligned}\quad (65)$$

である。

K - 行列を対角化すると、位相のずれ η が得られる。

$$\sum_j \pi K_{ij} U_{j\alpha} = -\tan \eta_{\alpha} U_{i\alpha}\quad (66)$$

このユニタリ行列 U を使って基底関数を書き直すと、

$$\psi_{\alpha} = C \sum_q U_{q\alpha} \psi_q\quad (67)$$

となる。従って、内部領域の全波動関数は、

$$\Psi^{IN} = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} A_{\alpha}\quad (68)$$

で、与えられる。

外部領域では、この相互作用は 0 になるから、イオン化チャンネルと解離チャンネルそれぞれの波動関数の和で全波動関数をつくる。

$$\Psi^{OUT} = \sum_i \psi_i\quad (69)$$

イオン化チャンネル ($i = v^+$) に対しては、

$$\psi_i = \Phi_{core} \chi_{v^+}(R) \{ f(\nu_i, r) c_{v^+} - g(\nu_i, r) d_{v^+} \}\quad (70)$$

解離チャンネル ($i = d$) に対しては、

$$\psi_i = \Phi_d(r, R) \{ F_d(K, R) c_d - G(K, R) d_d \}\quad (71)$$

である。

中間領域での条件は、

$$\Phi \simeq \Phi^{IN} \simeq \Phi^{OUT} \quad (72)$$

$$\langle \Phi_d(r, R) | \Phi_{core} \rangle_{\tau^+} = 0 \quad (73)$$

$$\nu_i \sim \nu \quad (74)$$

であるから、(2) の時と同じように考えて、

$$\begin{aligned} c_{v+} &= \sum_{\alpha} A_{\alpha} C_{v+\alpha} \\ d_{v+} &= \sum_{\alpha} A_{\alpha} S_{v+\alpha} \\ c_d &= \sum_{\alpha} A_{\alpha} C_{d\alpha} \\ d_d &= \sum_{\alpha} A_{\alpha} S_{d\alpha} \end{aligned} \quad (75)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} C_{v+\alpha} &\equiv \sum_v U_{v\alpha} \langle v^+ | \cos(\pi\mu_{\Lambda} + \eta_{\alpha}) | v \rangle \\ S_{v+\alpha} &\equiv \sum_v U_{v\alpha} \langle v^+ | \sin(\pi\mu_{\Lambda} + \eta_{\alpha}) | v \rangle \\ C_{d\alpha} &\equiv U_{d\alpha} \cos \eta_{\alpha} \\ S_{d\alpha} &\equiv U_{d\alpha} \sin \eta_{\alpha} \end{aligned} \quad (76)$$

である。

この解離性超励起状態が重要な役割をはたす動的過程として挙げられるのは、解離性再結合反応である。これは、低エネルギー電子が分子イオンに捕獲されて新しい中性原子分子を生成する過程である。量子欠損理論により、可付番無限個のリドベルグ状態を取り入れた研究がされている。

4 超励起 2 原子分子に対する一般的手法の開発

4.1 第一種超励起状態の電子状態

連続状態に埋もれた超励起状態は、電子的ハミルトニアン固有状態になっていない。この超励起状態の波動関数を求める方法として、射影演算子法、Stabilization 法、共鳴電子散乱法などがある。ここでは、射影演算子法を用いて話を進める [94]。P を連続状態を射影する演算子、Q を超励起状態を射影する演算子とすると、

$$P + Q = 1 \quad (77)$$

の関係にある。P, Q を用いると、Schrödinger 方程式 $(H - E)\Psi = 0$ は、

$$(E - H_{PP})P\Psi = H_{PQ}Q\Psi \quad (78)$$

$$(E - H_{QQ})Q\Psi = H_{QP}P\Psi \quad (79)$$

$$H_{PQ} = PHQ \quad (80)$$

$$H_{PP} = PHP \quad (81)$$

のように、書きなおされる。ここで、 $Q\Psi$ は超励起状態を表す。

第一種超励起状態の波動関数は、(79) 式で $H_{QP}P\Psi = 0$ と近似して求める。この近似は、 $\langle \Psi | QHP | \Psi \rangle = \langle Q\Psi | H | P\Psi \rangle = 0$ ということであるから、本来存在するはずの連続状態と超励起状態の間の相互作用による準位のずれを無視する近似である。すなわち、 H_{QQ} の固有状態を束縛状態と見なすことになる。

第一種超励起状態には多くの電子配置が関与するため、その波動関数を求めるには電子相関が本質的に重要となり、CI 計算が必要である。通常の電子状態の計算では Schrödinger 方程式をそのまま解くため、この相互作用が入って連続状態と同じような電子状態をもつリドベルグ状態との擬似交差が起こって、断熱ポテンシャル曲線が得られてしまう。すなわち、イオン化を越えるような中性の励起状態を求めたくても、連続状態との相互作用が入ってきて、連続状態と交差するポテンシャル曲線を得ることはできない。したがって、擬似交差を精度良く求めるためには、十分広がった基底関数を用いた、大きな CI 計算をすればよい。

しかし、本研究ではリドベルグ状態と交差した透熱的状态を求めたいので、わざわざリドベルグ状態を除いた、ポテンシャル曲線の計算を行なった [95]。具体的には、基底関数に広がった軌道が入らないようにして、超励起状態の固有関数を求めた。ここでは、P 空間は、リドベルグ状態を含めた連続状態に取った。

4.2 第二種超励起状態の電子状態

第二種超励起状態の電子状態は、基本的に一電子問題なので、SCF 計算で表すことができると考えられる。実際、Nakashima らは、NO の量子欠損 $\mu(R)$ の核間距離依存性を SCF 計算と CI 計算の両方から求めて、量子欠損の核間距離に対する振る舞いを比較している [67]。彼らの報告によれば、量子欠損の核間距離に対する振る舞いは、SCF 計算でも十分求めることができる。

量子欠損の絶対値には電子相関の効果が入ってくるので SCF 計算では十分ではない。そこで絶対値については、実験結果を利用して補正する。

NO の場合は、NO⁺ が閉殻系であるため、その SCF 計算を行なって得られる空軌道の軌道エネルギーが、Koopmans の定理の範囲内で、イオン状態に一電子加えたときのエネルギーに対する良い近似になっている。それに対して、CO などのように中性分子で閉殻系になっている場合には、リドベルグシリーズの軌道エネルギーをどう決めるかが問題になる。

同じ精度でリドベルグ状態の軌道エネルギーを決めるため、5 σ 軌道から一電子除いたイオンの開殻系の RHF 計算を行ない、開殻系の Hole-Potential 法により空軌道のエネルギーを決めた [96]。

CO の 5 σ^{-1} イオン状態に収斂するリドベルグシリーズを例に取り、開殻系の場合の modified Fock 演算子を示す。

リドベルグ状態の電子状態波動関数は、次のような関数で表現できる。

h: hole 軌道

R: σ リドベルグ軌道

X, Y: π リドベルグ軌道を記述する p_x, p_y ガウス型関数

CO の基底状態

$^1\Sigma^+$

$$^1\Phi_0 = h h[\alpha\beta - \beta\alpha]/2^{\frac{1}{2}} \quad (82)$$

CO のイオン状態

$^2\Sigma^+$

$$^2\Phi_{ion} = h[\alpha] \quad (83)$$

CO のリドベルグ状態 (σ 軌道)

${}^1\Sigma^+$

$${}^1\Phi(R) = Rh[\alpha\beta - \beta\alpha]/2^{\frac{1}{2}} \quad (84)$$

CO のリドベルグ状態 (π 軌道) ${}^1\Pi^+$

$${}^1\Phi(R) = (Xh + Yh)[\alpha\beta - \beta\alpha]/2^{\frac{1}{2}} \quad (85)$$

開殻系の場合は §3.1.1 で定義した Ω_{closed} , Ω_{vacant} のほかに、電子が一つだけ入っている一電子軌道からなる Ω_{open} が存在する。すなわち、軌道空間は図 3-1-1 の代わりに図 4-2-1 のようになる。

今、 σ リドベルグ軌道を考える。ここでは、イオン状態に対する SCF 解の空軌道空間で $np\sigma$ リドベルグ軌道を近似することになる。ある変換で微小の係数をもって軌道 $v(\in \Omega_{vacant})$ が軌道 R に混ざってくることを考える。この変換後の軌道 R' は

$$R' \rightarrow R + \delta v \quad (86)$$

となる。高次の微小量を見捨てて規格化すると、

$$R' \sim (1 - \frac{1}{2}\delta^2)R + \delta v \quad (87)$$

となる。

(84) 式で表される波動関数のエネルギー期待値は、 δ 関数を含んだ形で書くことができる。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E({}^1\Phi(R)) - E({}^1\Phi(R')) \\ &= \delta^2 h_{RR} - 2\delta h_{Rv} - \delta^2 h_{vv} \\ &+ 2 \sum_c [\delta^2 \langle cR|cR \rangle - 2\delta \langle cR|cv \rangle - \delta^2 \langle cv|cv \rangle] \\ &- \sum_c [\delta^2 \langle cR|Rc \rangle - 2\delta \langle cR|vc \rangle - \delta^2 \langle cv|vc \rangle] \\ &+ [\delta^2 \langle Rh|Rh \rangle - 2\delta \langle Rh|vh \rangle - \delta^2 \langle vh|vh \rangle] \end{aligned} \quad (88)$$

ただし、 c は閉殻軌道 ($\in \Omega_{close}$) を表す。 h_{ij} は一電子積分を表し、 $\langle Rh|Rh \rangle$ は二電子積分を表す。

Ω_{close}	C—O	C—V	i,i,k,l
O—C	Ω_{open}	O—V	
V—C	V—O	Ω_{vacant}	X,y,z,w

図 4—2—1 軌道空間（開殻系）[90]

$$h_{ij} = \int dx_1 \chi_i^*(x_1) \hat{h}(r_1) \chi_j(x_1) \quad (89)$$

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{J}_k | j \rangle &= \langle ik | jk \rangle \\ &= \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(1) \chi_j(1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(2) \chi_k(2) \end{aligned} \quad (90)$$

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{K}_k | j \rangle &= \langle ik | kj \rangle \\ &= \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(1) \chi_k(1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(2) \chi_j(2) \end{aligned} \quad (91)$$

$\hat{h}(r_1)$: 1 電子演算子

\hat{r}_{12}^{-1} : 2 電子演算子

x_1, x_2 : 電子 1、2 の位置

$\chi_i(1)$: 電子 1 のスピン軌道

\hat{J}_k : クーロン演算子

\hat{K}_k : 交換演算子

極値を持つためには

$$\frac{d}{d\delta} \Delta E = 0 \quad (92)$$

より、(88) 式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\delta} \Delta E &= 2\delta h_{RR} - 2h_{Rv} - 2\delta h_{vv} \\ &+ 2 \sum_c [2\delta \langle cR | cR \rangle - 2\langle cR | cv \rangle - 2\delta \langle cv | cv \rangle] \\ &- \sum_c [2\delta \langle cR | Rc \rangle - 2\langle cR | vc \rangle - 2\delta \langle cv | vc \rangle] \\ &+ [2\delta \langle Rh | Rh \rangle - 2\langle Rh | vh \rangle - 2\delta \langle vh | vh \rangle] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (93)$$

すなわち、

$$2h_{Rv} + 4 \sum_c \langle cR | cv \rangle - 2\langle cR | vc \rangle + 2\langle Rh | vh \rangle = 0 \quad (94)$$

演算子を使って書くと、

$$\langle R | h + \sum_c [2\hat{J}_c - \hat{K}_c] + \hat{J}_h | v \rangle = 0 \quad (95)$$

を満たせばよいことがわかる。

このような modified Fock 演算子を作用させ Fock 行列を対角化することにより極値条件を満たし Ω_{vacant} を変換して空軌道を求めることができる。

このとき、対角要素の固有値 F_{vv} は、

$$F_{vv} = E(^1\Phi(R) : \sigma Rydberg states) - E(5\sigma^{-1} : ion state) \quad (96)$$

となり、項値に対応する値が得られる。

4.3 2中心クーロン関数とガウス関数展開

電子的結合の評価に必要な連続状態の波動関数を記述するためには、出ていく電子の波動関数を当然ながら求めなければならない。本研究では、出ていく電子の波動関数に2中心クーロン関数を用いた。電子が十分遠いところになれば、イオンコアは電子に対して点電荷のように振る舞う。したがって、クーロン波でよいことがわかる。電子がイオンコアと相互作用する領域では、クーロン波でよいかどうか問題になるが、 H_2 の研究から超励起状態のほうの波動関数、つまり、 $Q(H-E)Q\Psi = 0$ の解が正確であれば、クーロン波でよいことがわかっている [12]。

また、2中心クーロン関数を使うと、イオンコアによるポテンシャルの特異性を正しく表現することができ、しかも波動関数には、各対称性ごとに核間距離 R と電子のエネルギー E に対する依存性を取り入れることができる。1中心クーロン関数では、これらを正しく表すことができない。

2中心クーロン関数の対称性を表す量子数には、 m と q の2つがある。 m は分子軸まわりの回転軸に対する量子数で、 q は角度部分の波動関数の節の数である。これを、良く知られている球面調和関数を使ったときの対称性と比べると、 m は磁気量子数、 q は方位量子数に対応する。したがって、 $s\sigma$ -対称性の波動関数は $m=0, q=0$ であり、 $p\sigma$ -対称性の場合には、 $m=0, q=1$ となる。

2中心クーロン関数は、楕円座標を使って表される。楕円座標 (ξ, η, ϕ) は通常座標 r_1, r_2, R と次のような関係にある (図 3-2-1 参照)。

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq 1) \\ \phi &\end{aligned} \tag{97}$$

ここで、 r_1 は電荷 Z_1 からの電子の距離、 r_2 は電荷 Z_2 からの距離、 R は電荷 Z_1 と Z_2 の間の距離である。(§ 3.2 参照) このとき、Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_r - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}\right)\phi_k(r; R) = E_k\phi_k(r; R) \tag{98}$$

である。楕円座標を使うと、2中心クーロン関数は、

$$\begin{aligned}\phi_k(r; R) &= \phi_{mq}(\xi, \eta, \phi; k, R) \\ &= N_{mq}(k, R)\Pi_{mq}(\xi; k, R)\Xi_{mq}(\eta; k, R) \times \frac{\exp(\pm im\phi)}{(2\pi)^{1/2}}\end{aligned} \tag{99}$$

となり、 ξ, η, ϕ で変数分離できる。この関数を決めているパラメータは、電荷 Z_1, Z_2 とその間の距離 R 、電子のエネルギー E 、それに2つの量子数 m と q であるが、 m

と q 以外は次の3つのパラメータにまとめられる：

$$\begin{aligned} a &= R(Z_1 + Z_2) \\ b &= R(Z_1 - Z_2) \\ c &= (2E)^{1/2}R/2 \end{aligned} \quad (100)$$

電子結合を求めるためには

$$V(R, E) = \langle \Psi_{cont} | H_{el} | \Psi_d \rangle \quad (101)$$

という積分を行なわなければならない。これを計算するために2つの方法が考えられる。

1つは、すべて楕円座標で表して積分計算を行なうことである。 Ψ_d は CI 計算によって求められた波動関数であるので、ガウス関数で展開されている。このガウス関数の部分は、楕円座標へ変換することができる。なぜなら楕円座標 (ξ, η, ϕ) とデカルト座標 (x, y, z) との関係は、

$$\begin{aligned} x &= \frac{R}{2} \times [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \phi \\ y &= \frac{R}{2} \times [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \phi \\ z &= -\frac{R}{2} \xi \eta \end{aligned} \quad (102)$$

で与えられるからである。しかし、 H_{el} には r_{12}^{-1} の部分があつて、これを楕円座標で表すためには多項式で展開しなければならない、という困難がある (Neuman 展開) [97]。

もう一つの方法は、2中心クーロン関数をガウス関数で展開し後はすべてデカルト座標で計算する方法である。これは、ガウス関数の展開に多少の困難さは残るが、使いやすい関数系への展開になっていて、さらに目的の積分計算を *ab initio* プログラムを直接利用して実行することができる。

本研究では、2番目の方法を用いた。

χ_{α, r_c} を一つのガウス関数

$$\chi_{\alpha, r_c} = x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2) \quad (103)$$

として2中心クーロン関数の近似展開を

$$\Psi_G(r) = \sum_i c_i \chi_{\alpha, r_c}^i \quad (104)$$

とする。正確な2中心クーロン関数を $\psi_E(r; R)$ としたとき、この展開係数 c_i は最小2乗法により決められる。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \mathbf{Xc} \\ A_i &= \langle \chi_i | \psi_E \rangle \\ X_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle \end{aligned} \quad (105)$$

Kamimura らの 1 中心クーロン関数のガウス関数展開の報告から、(103) 式の α は等比数列の二乗の逆数として (106) のようにとるとよいことが知られている [98] [99] [100] [101]。彼らは、この基底関数を使って deuteron や photon と原子の 3 体の散乱問題などを取り扱っている。

電子状態の計算では、 α を等比級数そのもの取る even tempered の基底関数が知られている [102] [103] [104] [105]。この基底関数は、負イオン分子の記述に使われる [106] [107] [108]。

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \frac{1}{r_i^2} \\ r_i &= r_1 \times a^{i-1}\end{aligned}\tag{106}$$

等比数列の項数、初項、及び、最後の項は、要求精度と展開近似を行なう座標範囲に応じて変える。ガウス関数を分子の中心におくと、 ξ, η に分離できて一次元の展開となるが、原子上におくと変数分離ができないので二次元展開となる。しかし、中心に置く場合に比べて (103) 式のベキ乗 n が小さくてすむ。

例えば、 $m=0, q=0, E=0.001$ a.u., $R=1.1 \text{ \AA}$ のとき、中心にガウス関数を置く場合には、(103) 式の $n=0\sim 6$ 、 α を 14 個、合計 98 個のガウス関数を使うと、分子軸まわりを除いて 2 中心クーロン関数を 1.0×10^{-3} 以下の誤差で展開できる。原子上に置いた場合は、それぞれの原子上に $n=0\sim 2$ 、 α を 15 個、合計 90 個のガウス関数を使うとほぼ同じ精度の展開が得られる。

更に、各電荷の近傍及び中心近傍をそれぞれ精度良く表現するためには、一度遠距離まで考慮したガウス関数展開を行なった後、分子軸のまわりの誤差だけを見て、数個のガウス関数を使って、誤差を記述するように展開を行なう。こうすることによって、必要な精度までの展開を比較的容易に求めることができる。

例えば、 $E=0.001$ a.u., $R=1.1 \text{ \AA}$ のときの CO 分子の 2 中心クーロン関数 $\psi(r; R, E)$ は、図 4-3-1 のようになる。ただし、

$$\begin{aligned}z &= -a\xi\eta \\ x &= a(\xi^2 - 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \cos \phi \\ (0 < \phi < \pi)\end{aligned}\tag{107}$$

である。電子の座標 $r_{max} = 7.0$ a.u. としたとき、分子軸の近傍を除く外側での相対誤差を 10^{-3} 程度になるようにするためには、90 個のガウス関数が必要である。この結果得られる波動関数 Ψ_G は、図 4-3-2 のようになる。次に、内側に数個のガウス関数を置くと、図 4-3-3 の $+$ — $+$ のように誤差が、更に減少する。図 4-3-3 の \diamond — \diamond は、 $x=0$ での $\psi(r; R, E) - \Psi_G$ を z 軸に対してプロットしたものである。

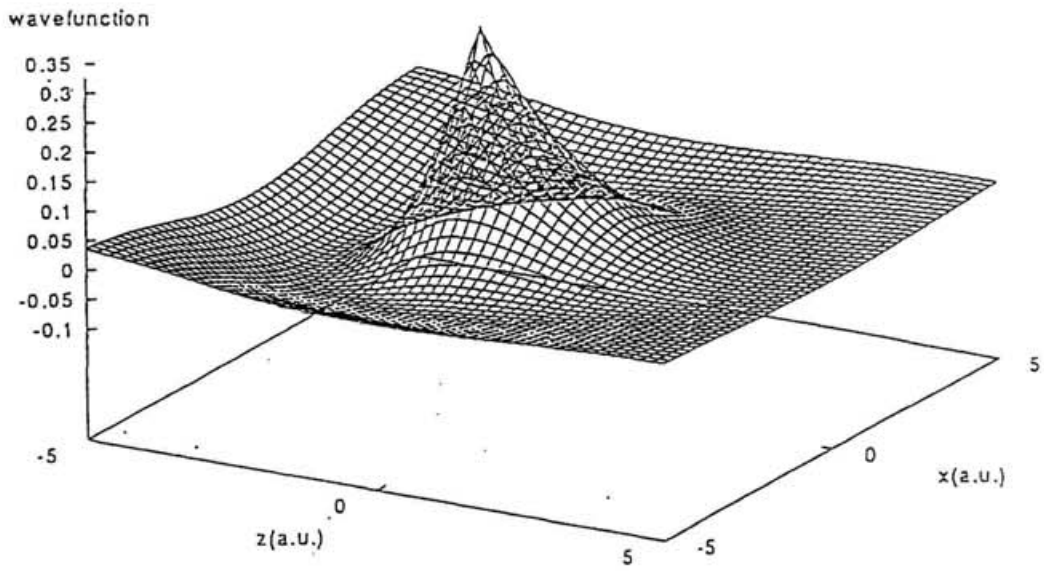


図 4-3-1 CO 分子の 2 中心クーロン関数
 $E \approx 0.001$ a.u., $m=0, q=0$

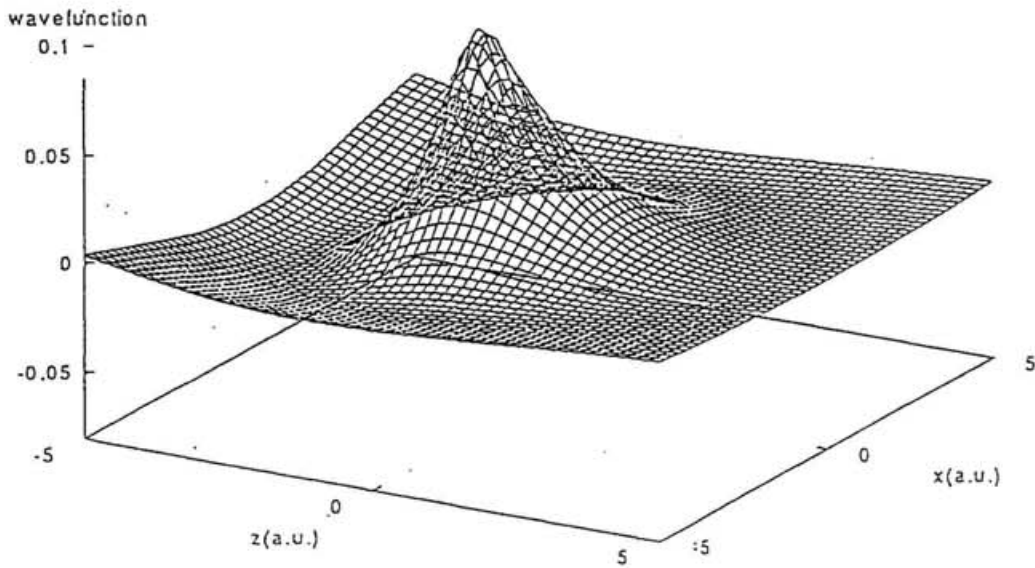


図 4-3-2
 2 中心クーロン関数のガウス関数展開

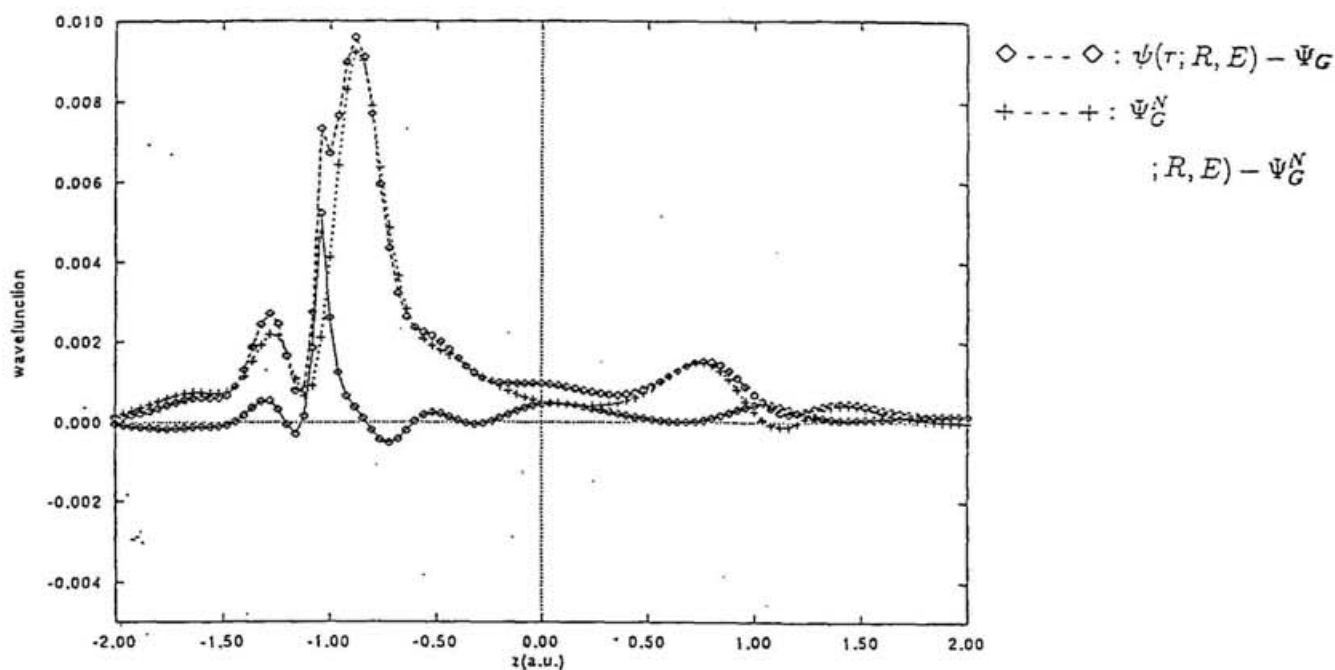


図 4-3-3 $x=0$ への射影

2 中心クーロン関数: $\psi(r; R, E)$

ガウス関数展開: Ψ_G

誤差を展開した後のガウス関数展開: Ψ_G^N

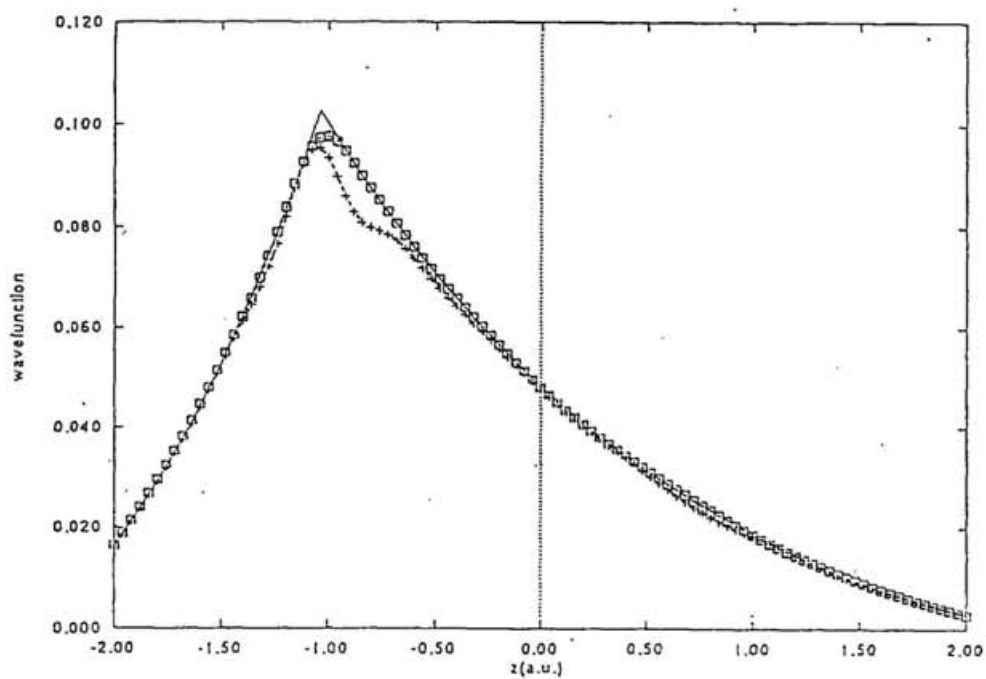


図 4-3-4

波動関数の $x=0$ への射影

実線: 2 中心クーロン関数, $\psi(r; R, E)$

+ --- +: ガウス関数展開, Ψ_G

□ — □: 新しいガウス関数展開, Ψ_G^N

改善されたガウス関数展開を Ψ_G^N と表す。最終的な誤差は、 10^{-3} である。どれだけ改善されたかを、図 4-3-4 に示す。これは、実線が $\psi(r; R, E)$ 、+—+ が Ψ_G 、◇—◇ は Ψ_G^N である。 Ψ_G^N では、分子軸上が改善されていることがわかる。よって、ガウス関数展開は、始めに r の大きいところを合わせるようにガウス関数を決めて、次に、内側にいくつかのガウス関数を置くと、要求精度を満たす展開が得られる。

4.4 電子的結合の評価

4.4.1 超励起状態（束縛状態）の記述

MR-SCI 計算よりも小さい CI 計算で波動関数を求めるようにするため、超励起状態の電子的波動関数を記述するために用いる分子軌道には、CI 計算を行なって得られる自然軌道 (Appendix.E 参照) を使った。プログラムコード、GAMESS では、CI 計算を行ないそれぞれの状態に対する自然軌道を得ることができる。考慮する状態に対する自然軌道を平均して、新しい自然軌道とした。

例えば、CO 分子の $s\sigma$ 型の連続状態に対しては超励起状態のうち ${}^1\Sigma^+$ との電子的結合が最も大きくなる。従って、 ${}^1\Sigma^+$ 対称性の状態の波動関数が必要となるので、基底状態、第一励起状態、第二励起状態の自然軌道をそれぞれ求めて、3つの自然軌道を平均した新しい自然軌道を作った。一般には、考慮する励起状態と同じ対称性を持ち、その励起状態よりも低いエネルギーの状態について、自然軌道を平均化すればよい。これは、MQDT を使って解析する際に複数個の第一種超励起状態が必要な場合などに対応する。

このとき、超励起状態の記述に用いた原子軌道の数を NB1 個とする。

この自然軌道を基にした Full-Valence CI 計算から、超励起状態の波動関数を求めた。この結果得られた波動関数を Ψ_d と表す。

$$\Psi_d = \sum_i C_{id} \chi_i^{CSF} \quad (108)$$

χ^{CSF} は、電子配置状態関数 (Configuration state functions) である。Full-Valence CI 計算の結果であるから、この電子配置は C と O の 2s, 2p 軌道からできる分子軌道に 14 個の電子が入る配置からできている。

また、このときの自然軌道の数を N 個とする。

4.4.2 イオン化状態（連続状態）の記述

次に連続状態を作ることを考える。§4.3 より、出ていく電子の波動関数を表す 2 中心クーロン波をガウス関数で展開した結果、 Φ_G が得られている。これを §4.4.1 で得られた自然軌道に加える。ここでは、連続状態を記述する拡がった基底関数を、一つの分子軌道のように考える。

まず、§4.4.1 で決めた自然軌道とは直交していなければならないので、シュミットの直交化 (Appendix.F 参照) を使って、 Φ_G を自然軌道に直交化させて Φ'_G とした。これは、§4.1 で述べた射影演算子法で、 $PQ=0$ 、すなわち連続状態と超励起状態は直交化している、という性質から要請される。

ψ_i を i 番目の原子軌道 (AO) とすると、

$$\Phi'_G = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_N\psi_N + c_{N+1}\psi_{N+1} \quad (109)$$

となる。

したがって、全体で分子軌道の数 N (超励起状態の自然軌道) + 1 (出ていく電子の軌道) 個になる。このとき、計算上 Φ'_G は適当に分割して、原子軌道とした。このとき、数を $NB2$ 個とする。したがって、原子軌道数は全部で $NB1 + NB2$ 個となる。

これを図で表すと、図 4-4-1,2 のようになる。まず、図 4-4-1 は直交化する前の分子軌道を表す。横は分子軌道の番号を示していて、1 から $N+1$ までである。1 から N までは、CI 計算の結果から作った自然軌道である。縦は、分子軌道を記述するための原子軌道の番号を表している。 A_{NO} というのは、自然軌道 (1 ~ N) を作っている原子軌道 $NB1$ 個である。 A_{GS} というのは、連続状態 ($N+1$ 番目) を作っている原子軌道 $NB2$ 個である。箱の中は、係数を表している。陰の部分には、ガウス関数展開の係数が入る。

直交化する前は、超励起状態の自然軌道に連続状態のガウス関数を加えただけなので、図 4-4-1 のようになっている。連続状態と超励起状態を直交化させるということは、 $N+1$ 番目の軌道の A_{NO} に係数が入るので、図 4-4-2 のようになり、影の部分に新しい係数が入る。

イオン化状態の波動関数は、この Φ'_G に電子が一つ入る電子配置の中で CI 計算をして求めた。

例えば、CO 分子の場合は、中性の場合 14 電子系であるが、電子配置を制限しているため、実質的にはイオンコア (13 電子系) に対する CI 計算にすることができる。

この結果得られる波動関数を Ψ_{cont} と表す。

$$\Psi_{cont} = \sum_j C_{jc} \kappa_j^{CSF} \quad (110)$$

ここでは、 κ_j^{CSF} はイオン化状態を表す電子配置状態関数 (Configuration state functions) である。出ていく電子の波動関数からできる分子軌道に必ず 1 個電子が入り、合計 14 個の電子に対する電子配置から κ_j^{CSF} を作った。

出ていく電子の波動関数を分子軌道として取り込むときに、Over Complete にならないように、ガウス関数はいくつかの組みに分けた。一つの組みは、ガウス関数が 6 個から 8 個くらいになるように取った。

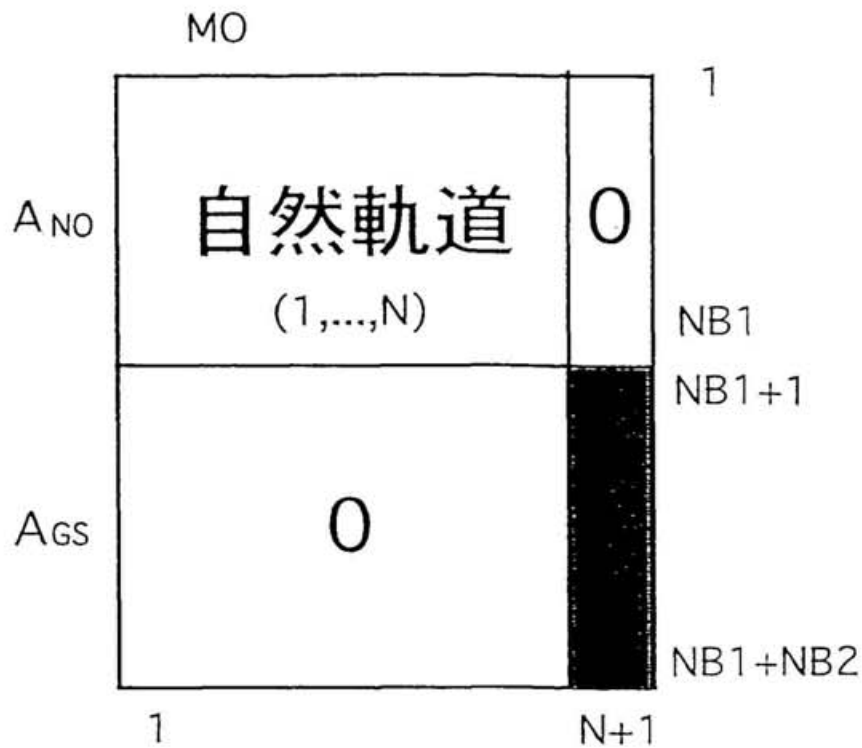


図 4-4-1 分子軌道の係数 (直交化前)

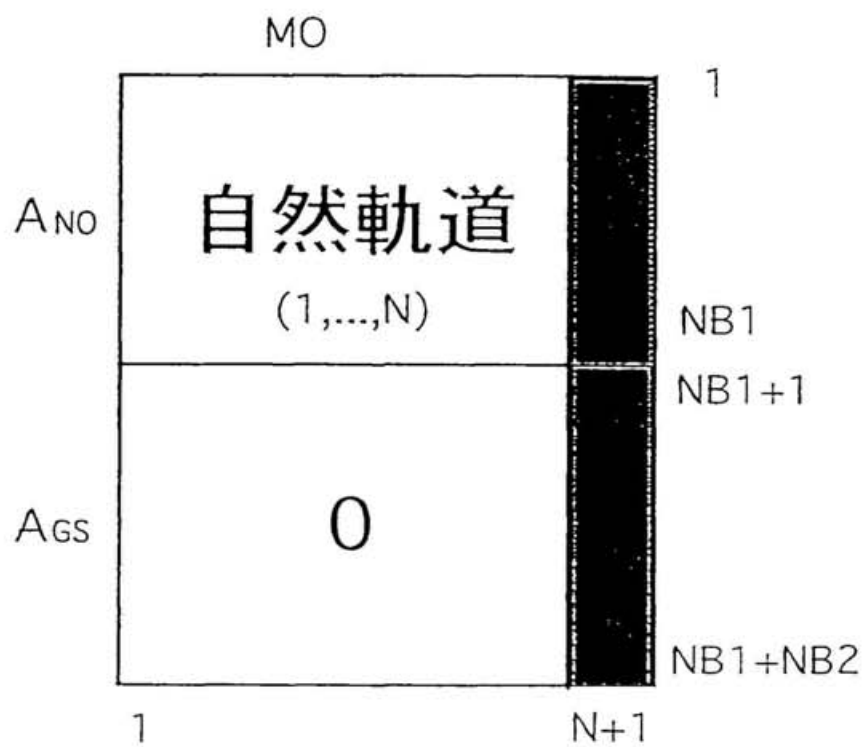


図 4-4-2 分子軌道の係数 (直交化後)

4.4.3 電子の結合の計算

電子の結合は、§4.3 の (101) 式で表される。

$$V(R, E) = \langle \Psi_{cont} | H_{el} | \Psi_d \rangle$$

Ψ_d は、超励起状態の電子波動関数で、 Ψ_{cont} は連続状態の波動関数である。

§4.4.1 で得られた Ψ_d と §4.4.2 で得られた Ψ_{cont} を使って、電子の結合を見積もった。用いた *ab initio* 法のプログラムコードは、GSCF3 である。

(108)(110) 式を使って §4.3 の (101) 式を書き直すと、 $V(R, E)$ は

$$V(R, E) = \sum_{ij} C_{id}^* C_{jc} \langle \chi_i^{CSF} | H_{el} | \kappa_j^{CSF} \rangle \quad (111)$$

となる。したがって、行列要素 $\langle \chi_i^{CSF} | H_{el} | \kappa_j^{CSF} \rangle$ が得られれば、電子の結合 $V(R, E)$ を見積ることができる。

(111) 式より、実質的には超励起状態とイオン化状態の間でそれぞれの電子配置に対する $\langle \chi_i^{CSF} | H_{el} | \kappa_j^{CSF} \rangle$ の値、すなわち行列要素の非対角部分が必要であることがわかる。

また、(111) 式から、 C_{ic} と C_{jd} が最も大きくなる組 (i,j) のときの値が、 $V(R, E)$ に一番寄与することになる。この組は、超励起状態の主電子配置とイオン化状態の主電子配置の組合せに相当するので、それぞれの状態の主電子配置からできる行列要素が $V(R, E)$ の値に対して最も大きく寄与することがわかる。

2 中心クーロン関数を展開する際のガウス関数の数に対して、行列要素の収束を確認した。

4.5 K 一行列散乱方程式の解

第一種超励起状態の特質を決めるパラメータ、 $V(R, E)$ 、が得られると、この相互作用による散乱過程を考えることができる。一般に、散乱の S 一行列 \mathbf{S} は、K 一行列 \mathbf{K} と次のような関係にある：

$$\mathbf{S} = (\mathbf{1} + i\pi\mathbf{K})(\mathbf{1} - i\pi\mathbf{K})^{-1} \quad (112)$$

ポテンシャル V に係わる演算子 $K(E)$ は、次の積分方程式を満たす。

$$K(E) = V + VP_v(E - H_0)^{-1}K(E) \quad (113)$$

すると、K 一行列は

$$K_{mn} = \langle E, m | V | E, n \rangle + \sum_p P_v \int_{E_a}^{E_b} dE' \frac{\langle E, m | V | E', p \rangle \langle E', p | K(E) | E, n \rangle}{E - E'} \quad (114)$$

であたえられる。ここで、 m, n, p は状態の量子数を表し、 E, E' はエネルギーを表す。 P_v はコーシーの主値である。(114) 式の第一項は、エネルギーを保存した過程（エネルギーシエル上）の行列要素であり、第二項はエネルギー保存を破った過程（エネルギーオフシエル上）の要素になっている。K(E) は定在波の散乱振幅を表すから、定在波は

$$\varphi_E(r) \simeq f_E(r) + \pi K(E)g_E(r) \quad (115)$$

となる。

ここで、 $f_E(r)$ は微分方程式の原点で正則な解、 $g_E(r)$ は $f_E(r)$ と一次独立な解である。ここでは、K 一行列散乱方程式 (114) 式を線形代数方程式により求める。簡単のため、(114) 式を以下のように書く。

$$F(E) = G(E) + \int_{E_a}^{E_b} A(E, E'')F(E'')dE'' \quad (116)$$

この $A(E, E'')$ のなかには、 $(E - E'')^{-1}$ の項があり、積分核が $E = E''$ で発散する。(116) 式は、特異型第二種フレッドホルム型積分方程式と呼ばれている。E を小区間に分割し、(116) 式の積分部分を

$$\int_{E_a}^{E_b} A(E, E'')F(E'')dE'' = \sum_j w_j A(E, E''_j)F(E''_j) \quad (117)$$

と和で置き換えると、(116) 式は行列計算によって扱うことができる。

$$F = G + AF \quad (118)$$

(118) 式の解は、行列計算により求めることができる。

$$F = (1 - A)^{-1}G \quad (119)$$

モデル計算として、次の例を考える。

$$A(E, E^n) = \frac{E}{(E - E^n)} \quad (120)$$

$$G(E) = \frac{1}{E} - \ln \left| \frac{(E - E_a)Eb}{(E - E_b)Ea} \right| \quad (121)$$

実は、この式は解析的に解けて

$$F(E) = \frac{1}{E} \quad (122)$$

となる。すなわち、(120)式と(121)式を用いて(116)式を解くと、(122)式が解として得られる。そこで、正確な値を(122)式より計算し、(120)(121)式より(116)式を解いた数値解と比較して、どれくらいの次元数の計算で値が収束するかについてのテスト計算を行なった。テスト計算の条件は、以下のとおりである。

$$\begin{aligned} E_a &= 11.5 \\ E_b &= 12.5 \\ E_{max} &= E_b + \varepsilon \\ E_{min} &= E_a - \varepsilon \end{aligned} \quad (123)$$

ただし、 ε は積分を計算するときのメッシュ幅。E=12.0 のときの $F_{exact}(E=12.0)$ は、(122)式より、

$$F_{exact}(12.0) = 0.08333333 \quad (124)$$

である。 ε を変えたときの計算結果 $F_{calc}(E=12.0)$ と、 F_{exact} に対する誤差

$$\frac{F_{exact}(12.0) - F_{calc}(12.0)}{F_{exact}(12.0)} \quad (125)$$

を表4-1に載せた。

ε	$F_{calc}(12.0)$	誤差 (%)
0.025	0.06756697	18.92
2.5×10^{-3}	0.07921109	4.05
1.0×10^{-3}	0.08145058	2.26
5.0×10^{-4}	0.08200174	1.60
1.7×10^{-4}	0.08256733	0.92
1.0×10^{-4}	0.08274159	0.71

この場合、誤差が1パーセント以下になるためには、メッシュ幅を 1.7×10^{-4} 以下にとらなければならない。

超励起状態の計算では、数 a.u. まで計算できればよいので、エネルギー領域から考えて、このような行列計算は、十分可能である。電子的結合の値が大きい場合には、1 次の摂動計算では、不十分なので、このように、エネルギーオフシエルの効果まで取り込んだ計算方法が必要である。

4.6 MQDT (多チャンネル量子欠損理論) による解析

どのような動力学過程を解析するかによって、境界条件がきまり、量子欠損理論による解析ができる。実際には、境界条件は § 3-3 で述べた開チャンネルと閉チャンネルを指定することになる。

電子衝撃による分子イオンの振動・回転励起 $AB(v_0^+ N_0^+) \rightarrow AB(v^+ N^+)$ は、§ 3-3 から S 行列を求めて、反応の断面積を計算することができる。

解離性再結合反応 $e + AB^+(v_0^+ N_0^+) \rightarrow A^*(dj_r) + B$ 、結合性電離 $A^*(dj_r) + B \rightarrow e + AB^+(v_0^+ N_0^+)$ も S 行列により、断面積の計算をすることができる。

光イオン化 $AB(J_0 M_0) \rightarrow AB^+(v^+ N^+) + e$ については、振動子強度を求めることができる。振動子強度の一次微分は

$$\left[\frac{df}{dE}\right]_{v^+ N^+} = \frac{2h\nu}{2J_0 + 1} \sum_{M_0} |D_{v^+ N^+, J_0 M_0}|^2 \quad (126)$$

で与えられる。この中の D 行列を求めればよい。このとき、光イオン化断面積は、

$$\sigma_{v^+ N^+, j_0 M_0} = 2\pi\alpha \left[\frac{df}{dE}\right]_{v^+ N^+} \pi a_0^2 \quad (127)$$

となる。ただし、 $\alpha = e^2(\hbar c)^{-1}$ 、 a_0^2 は、ボーア半径 [11]。

光解離 $AB(J_0 M_0) + h\nu \rightarrow A^*(dj_r) + B$ も、光イオン化と同じようになる。

$$\left[\frac{df}{dE}\right]_{v^+ N^+} = \frac{2h\nu}{2J_0 + 1} \sum_{M_0} |D_{dj_r, J_0 M_0}|^2 \quad (128)$$

5 応用例 — CO 分子への応用

5.1 CO についての序論

5.1.1 実験

CO は、イオン化エネルギーは 14.01 eV で、 $n=8$ の $p\sigma$ リドベルグ状態の $v=1$ (14.032eV) のエネルギーは、イオン化状態の $v=0$ をこえて超励起状態になる [111] [38] [37]。

1972 年に Ogawa らは、CO の吸収スペクトルの $v=0, 1$ のリドベルグシリーズを測定した結果を報告している。[37]。

Eidelsberg らは、 86000cm^{-1} から 110000cm^{-1} の間の吸収スペクトルを測定し、リドベルグ状態の量子欠損などを報告している [112] [113] [114]。彼らの研究では、主に主量子数 $n=3\sim 5$ の $v=0$ のリドベルグ状態を中心に測定している。

Tchang-Brillet らは、Eidelsberg らの結果を解析して、B 状態 ($3s\sigma$ - リドベルグ状態) と $D^1\Sigma^+$ 状態の透熱ポテンシャル曲線を RKR ポテンシャルで近似して求めた [115]。しかし、彼らは $3s\sigma$ - リドベルグ状態と $D^1\Sigma^+$ 状態の交差近傍しか見ていないので、イオン化状態のポテンシャルエネルギー曲線と $D^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線の反発型の部分の相対値があっているかどうかはあやしい。

最近の CO の実験では、Komatsu らによるイオンディップスペクトルの測定がある [39]。図 5-1-1 は、Komatsu らにより得られている、CO のエネルギー準位図である。2 台のレーザーで、CO の基底状態から中間状態を経由してイオン化させて CO^+ を検出し、もう一台のレーザーで中間状態から励起させるエネルギーを掃引して、ちょうどリドベルグ状態の振動準位にあたると、解離が起こりディップとなる。(図 5-1-2 参照) 彼らは、 $4s\sigma, 5s\sigma, 6s\sigma$ のリドベルグ状態の $v=0$ と 1 からの共鳴解離の幅を測定している。ただし、解離していく先の状態の対称性はわかっていない。また、Thang-Brillet らにより得られた RKR ポテンシャル曲線の反発型部分を実験値に合わせて補正した結果を報告している。

更に、Ebata らは文献 [116] でイオンディップスペクトルの方法を用いて、 $4s \sim 6s(v=0)$, $5s(v=1)$, $4p(v=0)$, $3d\pi(v=0,1)$, $5d\sigma(v=0)$, $4f \sim 5f(v=0)$ のリドベルグ状態から解離した $\text{C}(^3\Pi)$ の測定を行なっている。

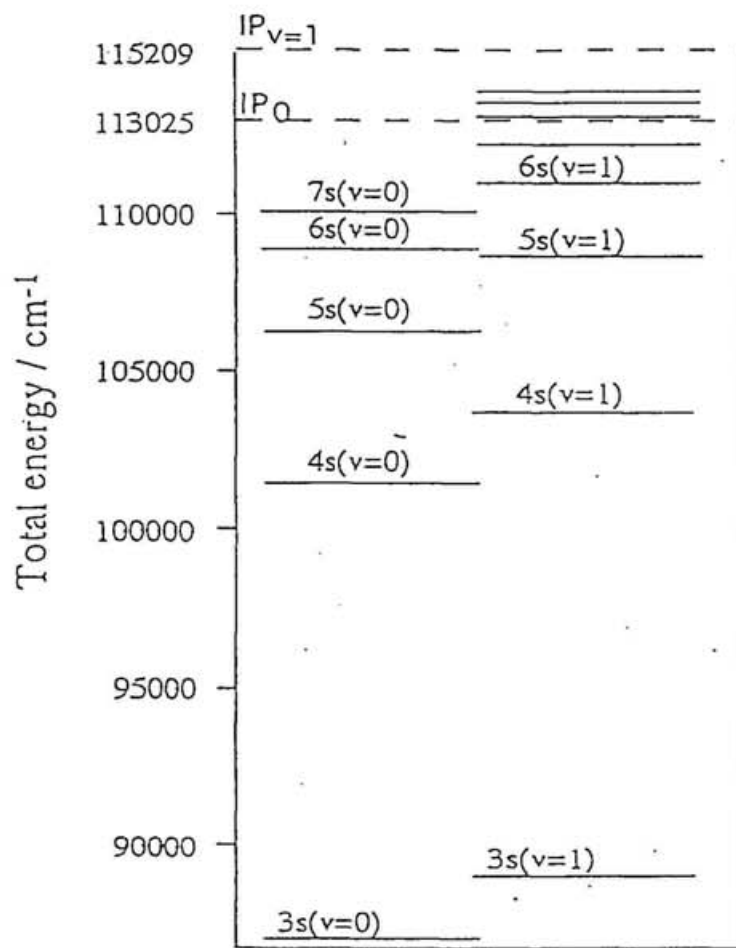


図 5 - 1 - 1

CO 分子のリドベルグ状態のエネルギー準位図
[39]

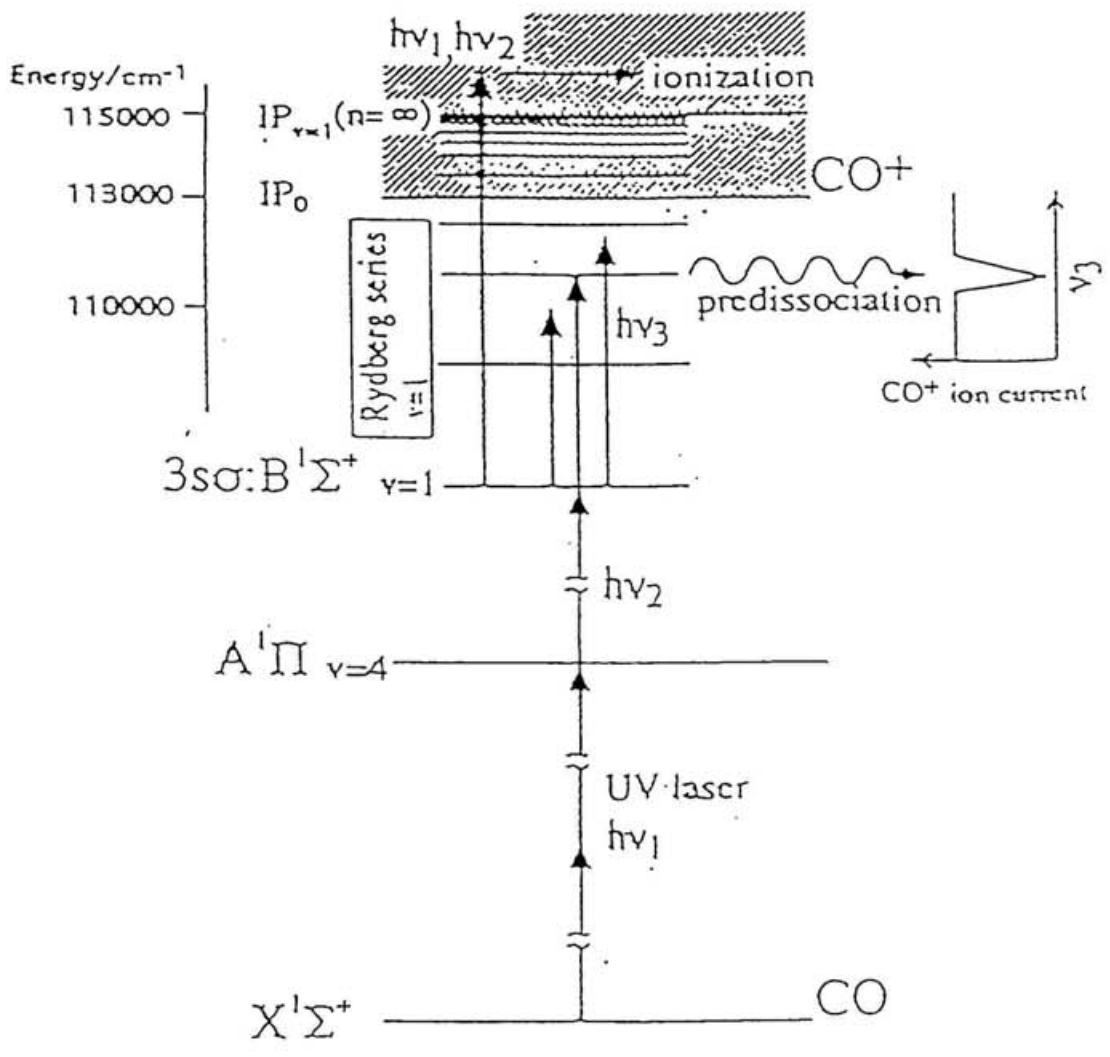


図 5-1-2
 イオンディップスペクトルの実験の概念図
 [39]

また、彼らは文献 [38] [117] で、CO の自動イオン化の測定も行なっている。 $n \geq 8$ $v=1$ のリドベルグ状態はイオン化ポテンシャルを越えるので、 $n=8$ 以上の $v=1$ のリドベルグ状態 $nd\sigma(n=8 \sim 13)$ の自動イオン化の幅を測定している。また、 $9p$ リドベルグ状態の自動イオン化の幅が、極端に大きい ($5cm^{-1}$) という報告をしている。

5.1.2 電子状態に関する今までの理論的評価

CO の電子状態のポテンシャルエネルギー曲線は、O'Neil らにより計算されている [118]。彼らは C の 2p 軌道と O の 2p 軌道の電子配置から考えられるすべての電子状態を対称性ごとに求めているが、最小基底関数を使った Full Valence CI 計算なので、基底関数が不十分で、基底状態の平衡核配置が実験値から大きくずれている。

Cooper らも CO の電子状態の計算を行なっている [119]。彼らは、MCSCF からの SCI 計算を行なって、リドベルグ状態を含む断熱ポテンシャルを得ており、 $3s\sigma$ B $^1\Sigma^+$ 、 $3p\sigma$ C $^1\Sigma^+$ 状態と、D $^1\Sigma^+$ との擬似交差 がかなり信頼できる精度で計算されている。彼らの計算によれば、交差点はだいたい核間距離が 1.3\AA くらいのところである。Tchang-Brillet らや Ebata らにより決められた D $^1\Sigma^+$ の透熱ポテンシャル曲線は、この結果を参考にしている [115] [39]。

MQDT を使った解析としては、Golubkov らによる計算結果がある [72]。Golubkov らは、CO⁺ に収束するリドベルグ状態の量子欠損の値を、グリーン関数法で求めている。彼らの計算では、解離状態の存在を無視してリドベルグ状態間の相互作用のみを考慮しているので、解離がある場合に結果がどう変わるのかはわからない。

5.2 CO の電子状態

5.2.1 電子の対称性

自動イオン化で出ていく電子の対称性は、MO 相関図から考えることができる。

図 5-2-1 は、異核二原子分子の場合の MO 相関図である [120]。右側は解離極限 (Separated Atom limit) で、分子軌道の対称性を示しており、左側は融合原子の極限 (United Atom limit) で、分子軌道を一つの原子のように考えたときの対称性が示してある。() 内の 0 ~ 3 の数字は、動径方向の節の数を示す。対称性が同じになるように対応させる場合 (断熱表示) を、矢印で示した。この動径方向の節の数と、対称性が同じになるように対応させた場合 (透熱表示) を、太い線で示した。太い線の矢印は、どちらで考えても同じ軌道が対応するものである。これをもとにして、イオン化状態の主電子配置 (図 5-2-2)、CO の D' 状態 (図 5-2-3)、CO の ${}^1\Pi$ 状態 (図 5-2-4) から出ていく電子の対称性を考える。

解離極限の分離原子 (Separated Atom) の軌道は、C 原子と O 原子の原子軌道と考えることができる。この場合、電子配置は

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^2(\pi^* 2p)^2(\sigma^* 2p)^0$$

となるはずである。いま、完全な解離極限ではなく、ある有限な核間距離を考えているため、電子配置は

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^0(\sigma^* 2p)^0$$

を考える。この電子配置を融合原子の軌道に透熱的に移すと、図 5-2-5 から、

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(3s\sigma)^0(3p\sigma)^2(3p\pi)^0(3d\sigma)^2$$

となる。原子軌道からイオン化状態を考えると、電子数が 13 個だから、

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(3s\sigma)^2(3p\sigma)^1(3p\pi)^0(3d\sigma)^0$$

となる。この電子配置になるためには、

$$\begin{aligned} (3p\sigma) &\rightarrow (3s\sigma) \\ (3d\sigma) &\rightarrow (3s\sigma) \\ (3d\sigma) &\rightarrow e \end{aligned}$$

のように、電子が動かなければならない。このとき、出ていく電子の対称性は $d\sigma$ である。

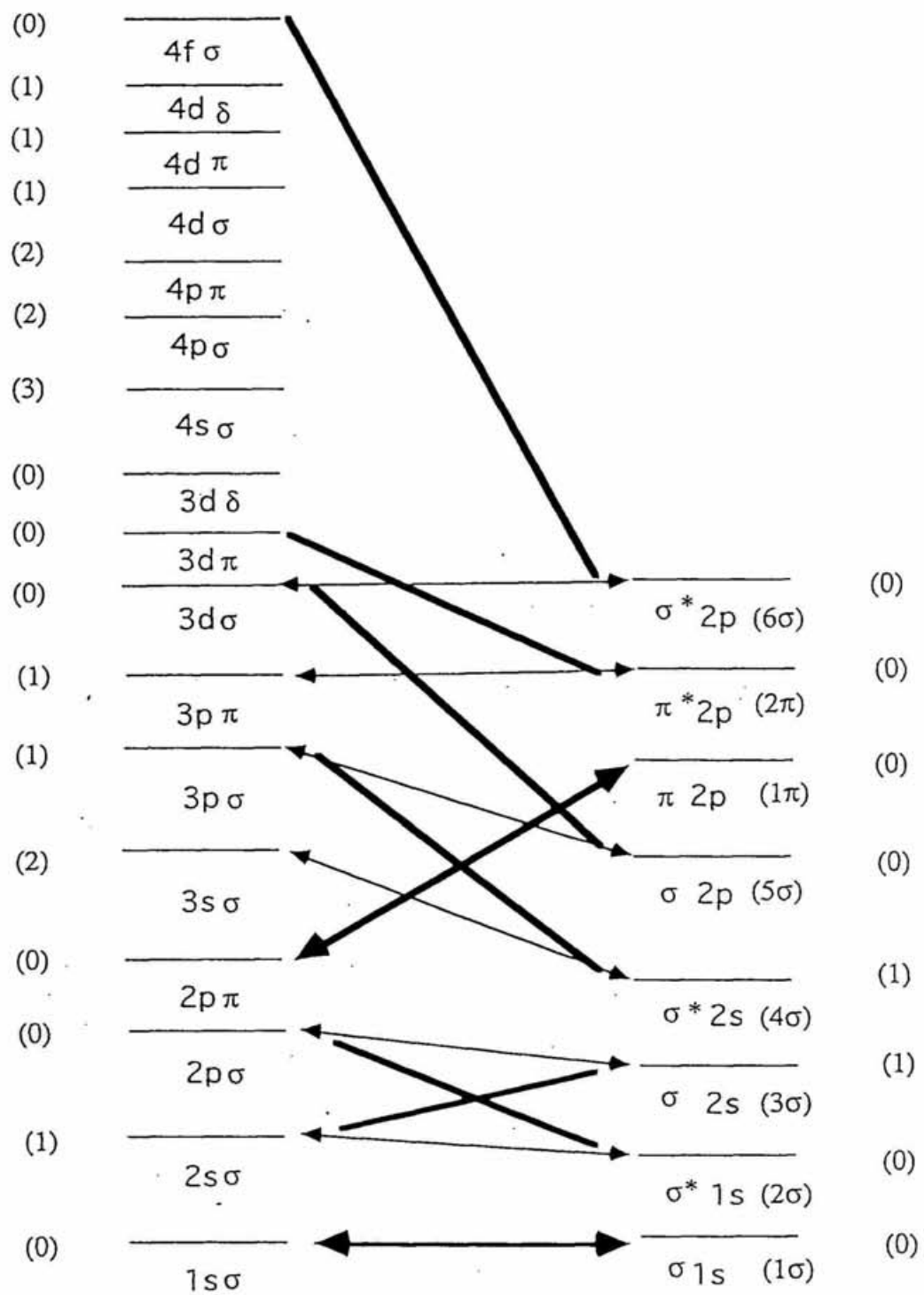


図 5 - 2 - 1 異核二原子分子の MO 相関図

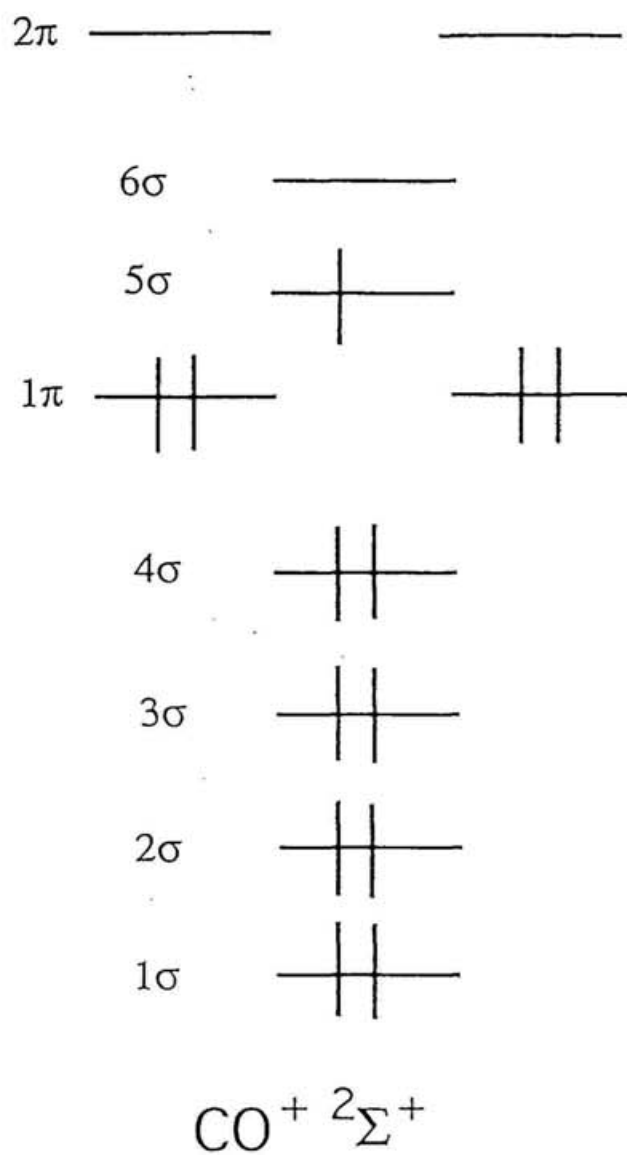


図 5 - 2 - 2 CO のイオン化状態の主電子配置

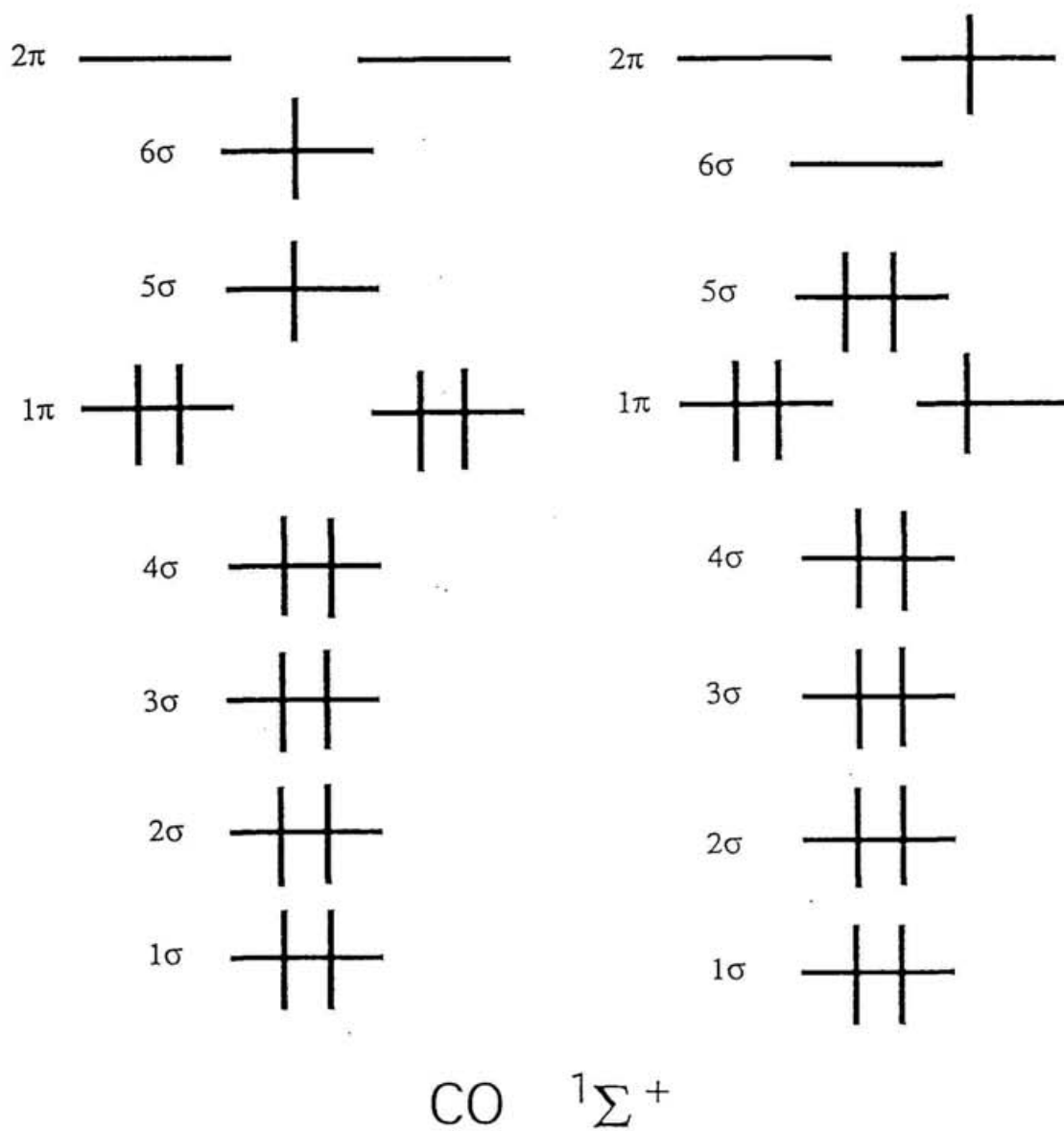


図 5-2-3

CO の $D' 1\Sigma^+$ 状態の主電子配置

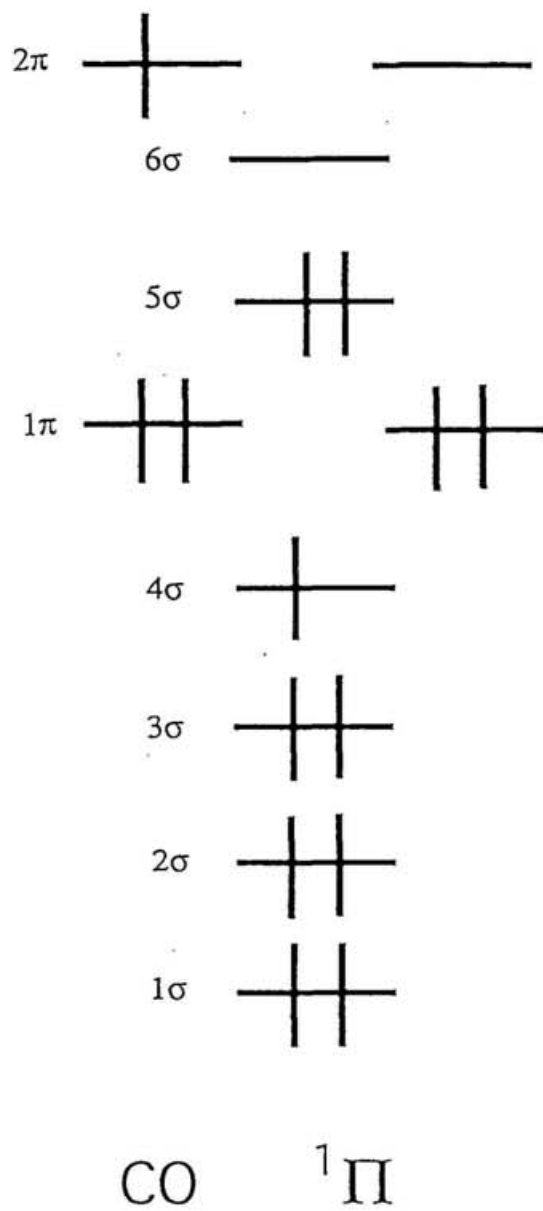


図 5-2-4 CO の $^1\Pi$ 状態の主電子配置

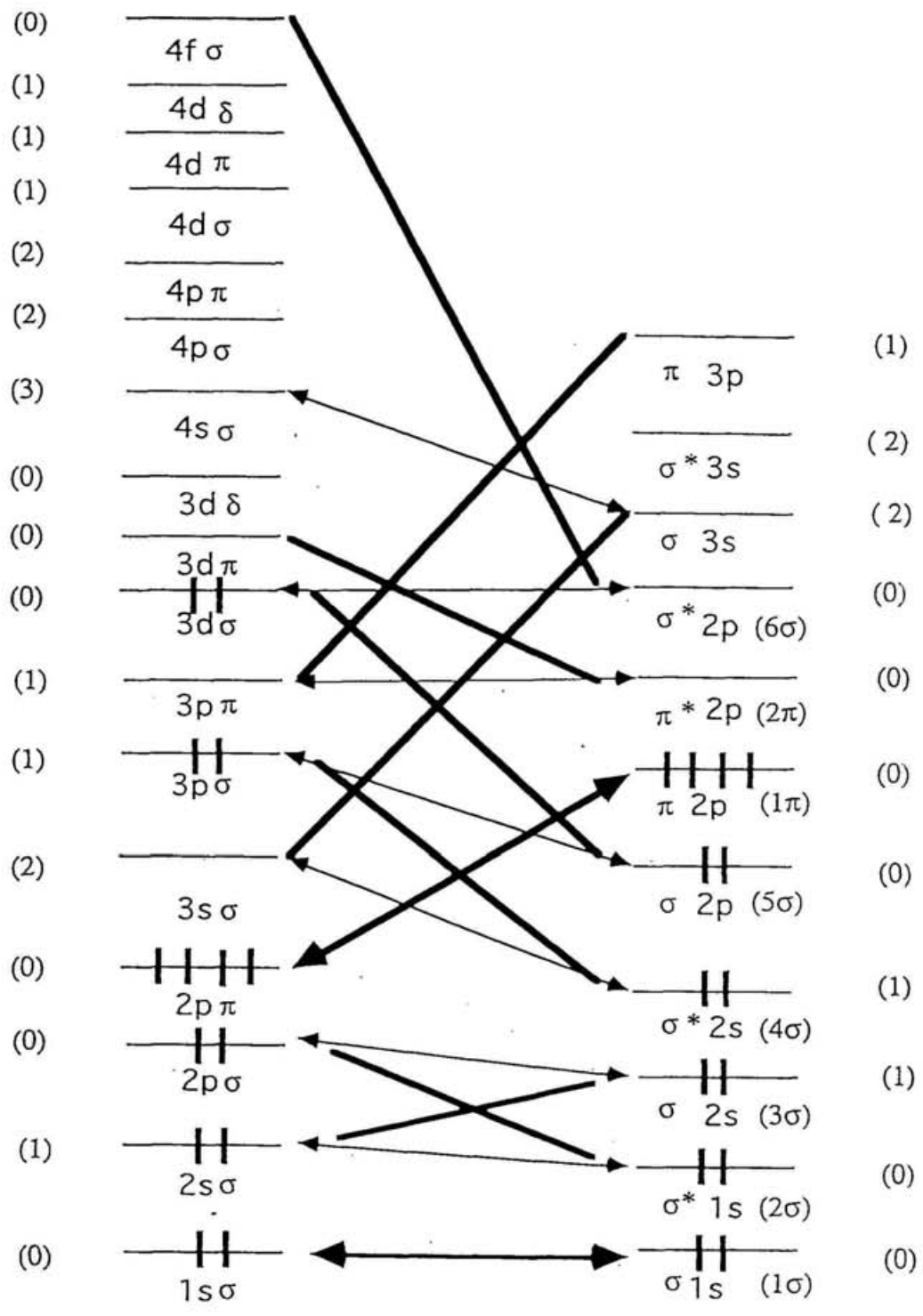


図 5-2-5

CO の解離状態の電子配置に対する MO 相関図

もう一つ、重要な電子配置がある。それは、D' 状態の主電子配置である。この電子配置に相当する、融合電子の軌道は、図 5-2-6 から、

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(3s\sigma)^0(3p\sigma)^2(3p\pi)^0(3d\sigma)^1(4f\sigma)^1$$

となることがわかる。これが、イオン化状態になるためには、

$$(3p\sigma) \rightarrow (3s\sigma)$$

$$(3d\sigma) \rightarrow (3s\sigma)$$

$$(4f\sigma) \rightarrow e$$

のように、電子が動くことになる。このとき、出ていく電子の対称性は $f\sigma$ である。

実際に CO 分子から電子が出ていく場合は、この両方の過程が考えられる。すなわち、 $d\sigma$ と $f\sigma$ は混ざることになる。

リドベルグ状態の電子配置は、例えば 3s-リドベルグ状態の場合は、

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^1(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^0(\sigma^* 2p)^0(\sigma 3s)^1$$

となる。これを MO 相関図を使って考えると、融合原子の軌道では図 5-2-7 のように

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(3s\sigma)^1(3p\sigma)^2(3p\pi)^0(3d\sigma)^1$$

となり $3s\sigma$ に電子が入る。したがって、D' 状態と相互作用するのは $s\sigma$ リドベルグ状態ということがわかる。すなわち、 $s\sigma$ リドベルグ状態からの解離が起こりやすいと予測できる。

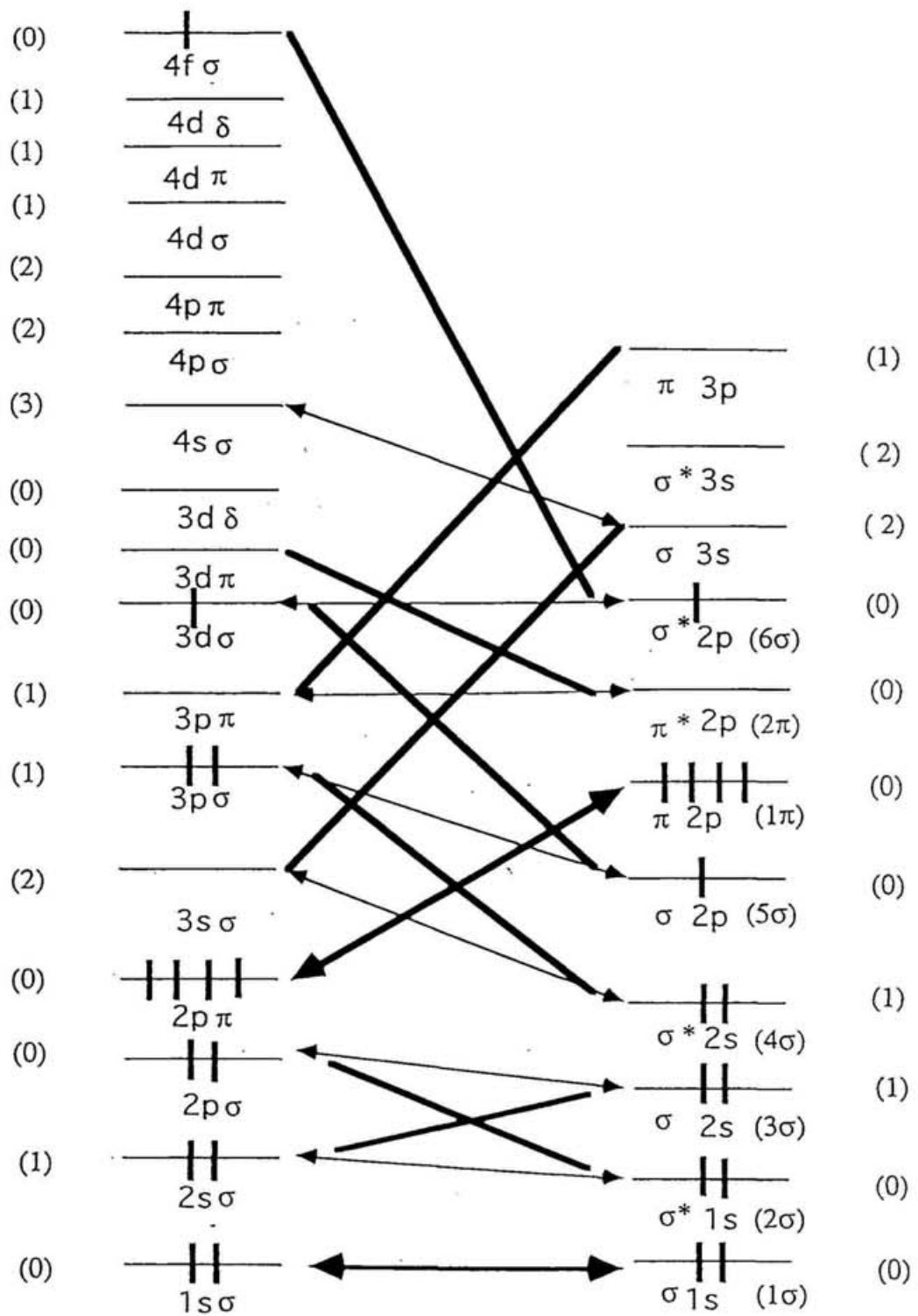


図 5-2-6

CO の D' 状態の主電子配置に対する MO 相関図

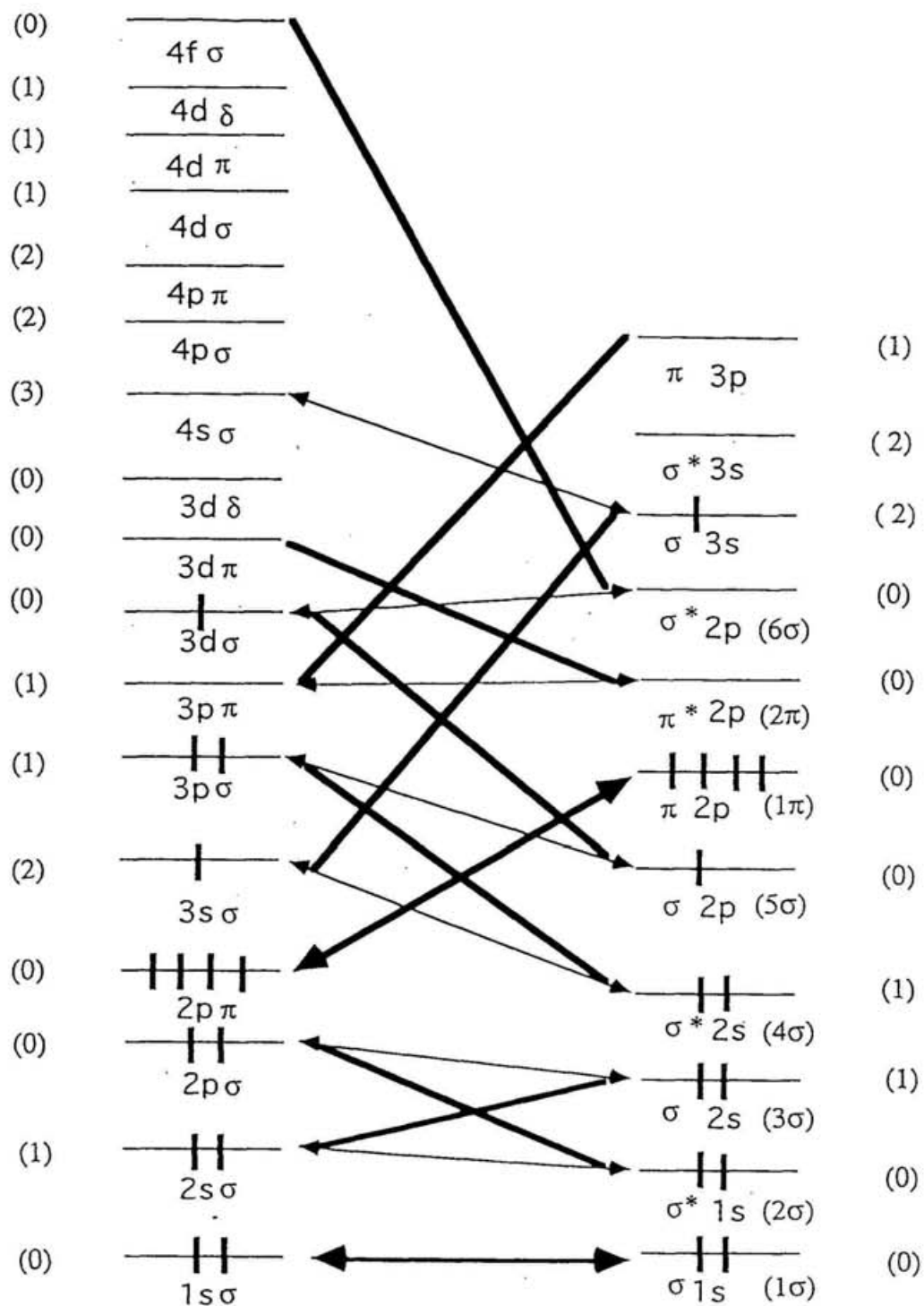


図 5-2-7

CO のリドベルグ状態の電子配置
 に対する MO 相関図

5.2.2 量子欠損関数

§ 4.2 のように、CO の $s\sigma$, $p\sigma$, $p\pi$, $d\sigma$, $d\pi$, $d\delta$ の対称性の量子欠損の核間距離依存性を SCF 計算により求めた。基底関数については、C と O の両者に対してそれぞれ Huzinaga の基底関数 (10s7p/5s3p) を用いた [121]。さらに 2 つの d 型の基底関数を C と O の両方に加えた。また、リドベルグ状態を記述するための基底関数には、Kaufmann の基底関数と更に数個のガウス関数を加えたものを使った。[122]。Kaufmann らは、リドベルグ状態の基底関数を、水素原子を記述するスレータ関数をガウス関数で展開して決めている。今回の計算では、s 型には 7 個のガウス関数を使い、p 型、d 型に対しては、それぞれ 8 個のガウス関数を使った。この基底関数を表 5-2-1 に示す。

表 5-2-1

N	s	p	d
1	0.025300	0.044000	0.06320
2	0.011410	0.019700	0.02820
3	0.005890	0.010130	0.01147
4	0.003340	0.005730	0.00817
5	0.002040	0.003490	0.00496
6	0.000887	0.002240	0.00319
7	0.000330	0.001052	0.00214
8		0.000556	0.00107

本研究で考察するリドベルグ状態 ($X^2\Sigma^+$)($n\lambda$) は $C^+ + O$ に解離する CO^+ の基底状態 ($X^2\Sigma^+$) に収束するシリーズであるので、リドベルグ軌道を記述するための基底関数は C 原子上に置いた。

§3.1 と §4.2 で説明した Hole-Potential 法により決められた空軌道の軌道エネルギーは、リドベルグ状態のエネルギーとイオン化エネルギーの差と見なすことができる。したがって、空軌道の軌道エネルギー $\epsilon_{n\lambda}(R)$ は、量子欠損 $\mu_{\lambda}(R)$ を使って

$$\epsilon_{n\lambda}(R) = -\frac{1}{2[n - \mu_{\lambda}(R)]^2} \quad (\text{原子単位}), \quad (129)$$

と表される。ここで、 n は主量子数、 R は核間距離である。

$n=3\sim 6$ の $ns\sigma$, $np\sigma$, $np\pi$, $nd\sigma$, $nd\pi$, $nd\delta$, 型リドベルグ状態のついでに計算を行なった。

図 5-2-8 は量子欠損の n 依存性をプロットしたものである。図の値は、 CO^+ の平衡核配置 $R_e=1.1151 \text{ \AA}$ でのものである。実験値と比べて、絶対値は余り精度良くないが、 n

依存性は弱く、実験値を良く再現していることがわかる。 $n > 6$ でのずれは、広がった基底関数が不十分であるためである。

図 5-2-9 は、主量子数 $n=4$ のときの量子欠損の R -依存性をプロットしたものである。 $p\pi$ と $d\pi$ は強く R に依存しているが、 $s\sigma$, $p\sigma$, $d\sigma$, $d\delta$ 型のリドベルグ状態の量子欠損の R -依存性は非常に弱い。すなわち、第二種超励起状態を経由する自動イオン化の過程では、 σ , δ 型のリドベルグ状態からの自動イオン化の速度は遅く、スペクトル幅はかなり狭くなるだろうと予測され、これは Ebata らによる実験の結果 [38] と一致している。

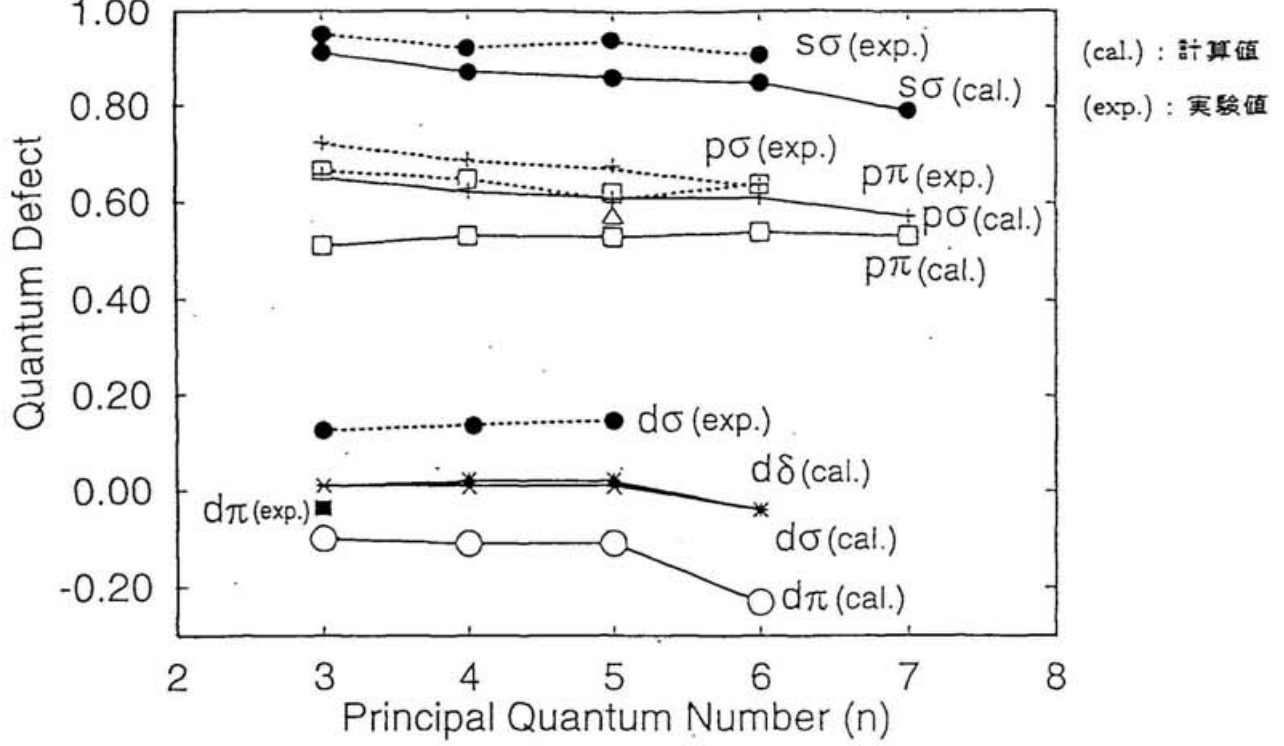


図 5-2-8 主量子数 n に対する量子欠損

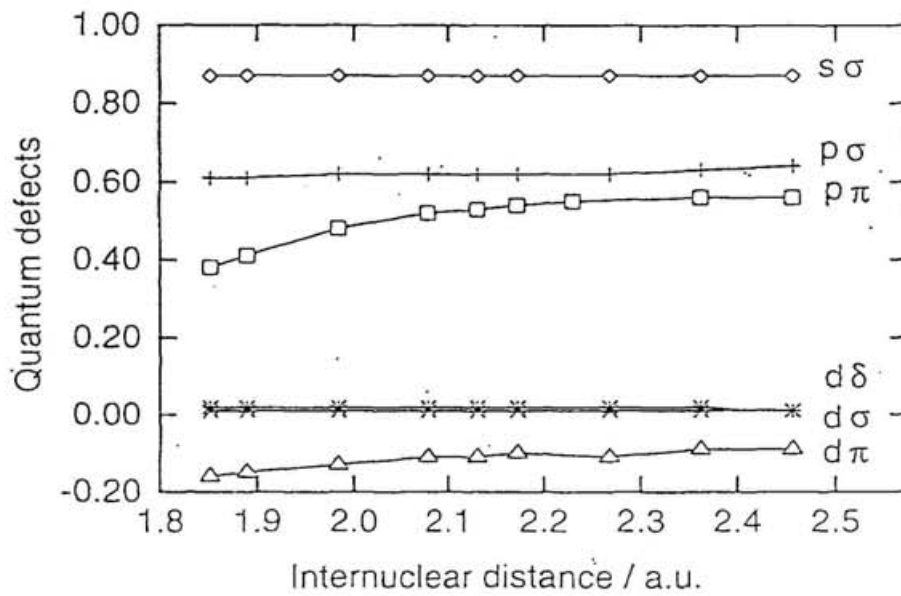


図 5-2-9

$n=4$ のときの核間距離 R に対する量子欠損

5.2.3 ポテンシャルエネルギー曲線

前述した通り、CO の第一イオン化ポテンシャルエネルギー付近には、2つの第一種超励起状態 ($^1\Sigma^+$ と $^1\Pi$) が存在する。

これらの対称性を持つ電子状態の計算は、O'Neil らと Cooper らの2つのグループにより行なわれている [118] [119]。しかし、O'Neil らの計算は Full Valence CI で、精度が余りよくない。また、Cooper らの計算ではリドベルグ状態まで入れた断熱ポテンシャルを求めており、本研究には役に立たない。

超励起状態の動力学的解明に必要なポテンシャルエネルギー曲線は、§ 4.1 で述べたようにリドベルグ状態と交差する透熱状態で、これを求めるためには拡がった基底関数を入れない計算が必要である。

CO のポテンシャルエネルギー曲線を計算するために、本研究では以下のような CI 計算を行なった。基底関数については、C と O それぞれについて、Huzinaga の基底関数 (53/5) に d 型関数を加えて、[5111/2111/1] として使った [121]。

始めに、分子軌道を決めるために SCF MO 計算を行なった。この分子軌道から参照電子配置を $[3\sigma 4\sigma 1\pi 5\sigma 2\pi 6\sigma]$ のようにとり、 $1\sigma 2\sigma$ をコア軌道、残りを外部軌道として参照電子配置からの一電子励起 CI (MR-SCI) 計算を実行した。使用したプログラムコードは、GAMESS である。

計算から得られるポテンシャルエネルギー曲線は、イオン化エネルギーから見た相対位置が必ずしも正確ではない。イオン化ポテンシャルに対する相対位置を正しく決めるには、共鳴解離幅の実験を利用するのが一番良い。まず、リドベルグ状態と解離状態の波動関数の Franck-Condon 因子 (FCF) を計算する。 $^1\Sigma^+$ の解離状態に対しては、 $4s\sigma$, $5s\sigma$, $6s\sigma$ のリドベルグ状態の FCF 計算を行ない、 $^1\Pi$ に対しては、 $5p\pi$ と $6p\pi$ リドベルグ状態の FCF 計算を行なった。

Komatsu らにより、 $ns\sigma$ -リドベルグ状態から $^1\Sigma^+$ 状態への共鳴解離の幅が得られている [39]。n=4 ~ 6 で、リドベルグ状態の $v=0$ と $v=1$ の値が測定されている。幅 Γ は、以下の式でかける；

$$\Gamma \simeq 2\pi |\langle \chi_v | V(R) | F_d \rangle|^2 \quad (130)$$

ただし、 χ_v はリドベルグ状態の振動の波動関数で、 F_d はエネルギーで規格化された解離状態の核の波動関数である。ここで、 $V(R) = V_0$ (定数) とおくと、

$$\Gamma \approx 2\pi |V_0|^2 |\langle \chi_v | F_d \rangle|^2 \quad (131)$$

となる。したがって、 $v=0, v=1$ のときの Γ がわかれば、

$$\frac{\Gamma_{v=1}}{\Gamma_{v=0}} \approx \frac{|\langle \chi_{v=1} | F_d \rangle|^2}{|\langle \chi_{v=0} | F_d \rangle|^2} \quad (132)$$

より、FCF の比を見積もることが出来る。

Komatsu らの測定結果より、 $\Gamma_{v=1}/\Gamma_{v=0} \approx 0.27, 0.13, 0.63$ ($4s\sigma, 5s\sigma, 6s\sigma$) という値が得られた。この値を再現するようにポテンシャル曲線を修正した結果が図 5-2-10 である。ただし、 CO^+ と $4s\sigma, 5s\sigma, 6s\sigma$ のリドベルグ状態のポテンシャル曲線には実験から得られているモース関数を使った [111]。

また、計算から得られた $D^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャル曲線の下で、核の運動に対してシュレーディンガー方程式を解き、波動関数を求めて F_d とした。

Ebata らは $p\pi$ の幅も測定しており、これを用いると $^1\Pi$ についても同様の計算を行なうことが出来る [123]。

$^1\Sigma^+$ 状態と $^1\Pi$ 状態は、かなり近接して存在している。

回転結合は、一般に低エネルギーで弱いため、 $s\sigma$ 型のリドベルグ状態からの解離には、通常 $^1\Pi$ を考える必要はない。しかし、ポテンシャル曲線が近接していて、さらに $^1\Pi$ のほうが FCF が大きくなりそうな今回のような場合は、精度の高い動力学の解析には、2 状態を同時に考慮することが必要であろう。

また、得られた $^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャル曲線は、 $3s\sigma$ -リドベルグ状態の付近では Tchang-Brillet らの結果に近いが、イオン化ポテンシャル付近では、もっと左寄りの曲線になることがわかった。我々の結果のほうが、当然ながら精度はよい。

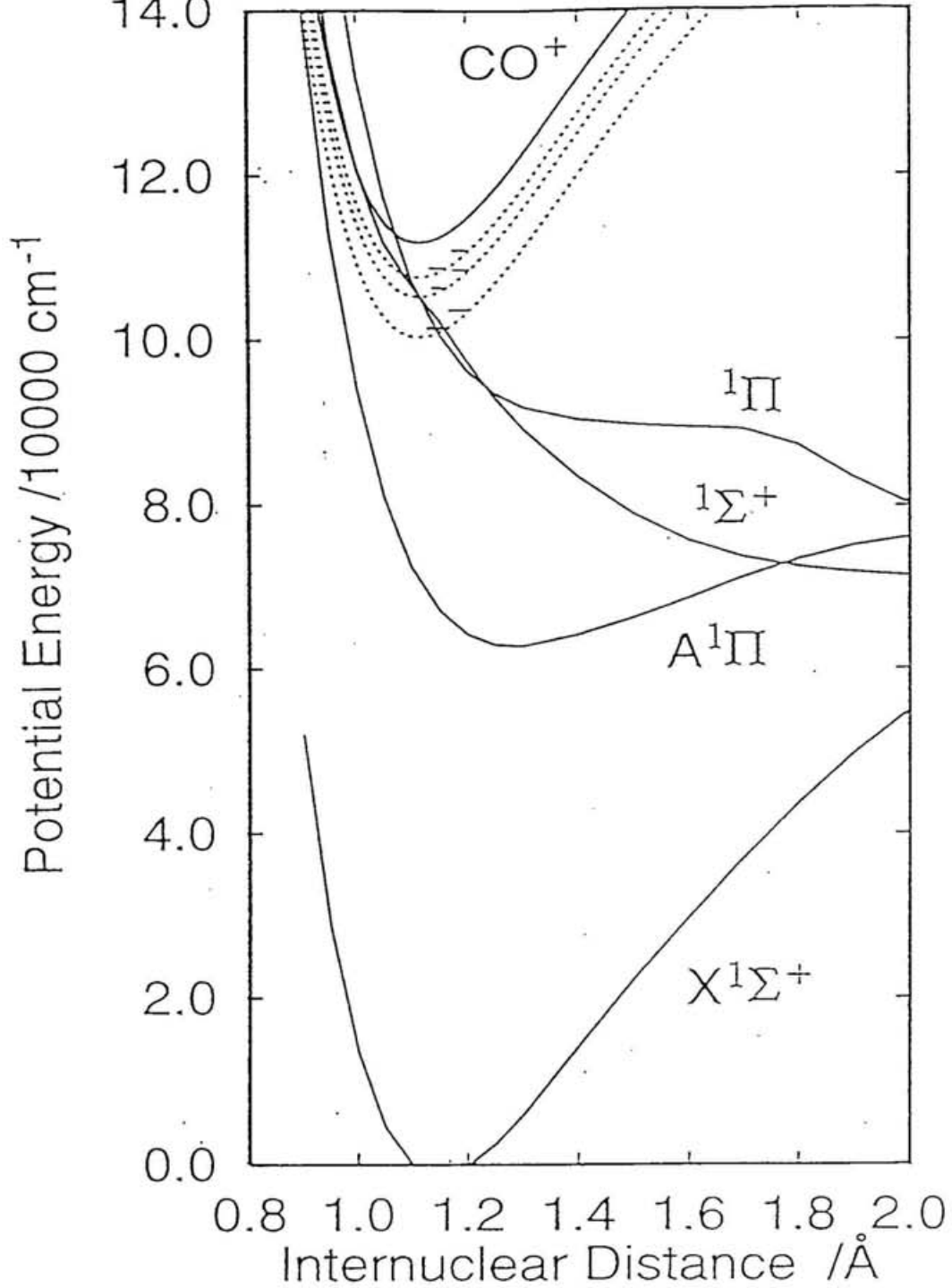


図 5-2-10

CO のポテンシャルエネルギー曲線

CO^+ : モース関数

点線 : リドベルグ状態 ($4s\sigma$, $5s\sigma$, $6s\sigma$)、モース関数

5.3 CO の電子的結合

CO の電荷分布は、CO⁺ の SCF 計算の結果より、Mulliken の電荷密度解析により決めた。電荷密度を

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (133)$$

とする。全電子数は分子軌道 $\psi_a(\mathbf{r})$ を使って、

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (134)$$

で与えられる。分子軌道 (MO) は、原子軌道 (AO) ϕ_{μ} を使って、

$$\psi_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (135)$$

と書ける。(134) 式と (135) 式より、

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \sum_{\mu\nu}^K C_{\nu a}^* C_{\mu a} \int d\mathbf{r} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (136)$$

ただし、

$$\int d\mathbf{r} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) = S_{\mu\nu} \quad (137)$$

は、重なり積分、

$$2 \sum_a^{N/2} \sum_{\mu\nu}^K C_{\nu a}^* C_{\mu a} = P_{\nu\mu} \quad (138)$$

は、密度行列である。従って、(136) 式は

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \sum_{\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\nu} = \text{Tr} \mathbf{PS} \quad (139)$$

ここで、 \mathbf{PS} を「原子軌道 ϕ_{ν} に属する電子の個数」と解釈すると、正味の電荷は

$$q_A = Z_A - \sum_{\nu \in A} (\mathbf{PS})_{\nu\nu} \quad (140)$$

となる。これにより決めた CO⁺ の電荷分布を、表 5-3-1 に示す。

表 5-3-1

\bar{A}	C	O
1.00	0.99722	0.00278
1.05	0.96980	0.03020
1.10	0.94983	0.05017
1.15	0.93767	0.06233
1.20	0.93262	0.06738

電子的結合を計算するときに使った超励起状態の波動関数の基底関数のうち、もっとも広がった基底関数は、電子の座標を r として、 $r \sim 7.0$ a.u. で相対値で 0.001 以下になる。つまり、動径部分の波動関数は、電子的結合には $r = 7.0$ a.u. よりも内側が効いてくることがわかる。

今回のガウス関数展開は、 $r < 7.0$ a.u. の領域をよく記述するように行なった。以下の § 5.3.1 では、出ていく電子の波動関数が $s\sigma$ 対称性の時の電子的結合の結果について、§ 5.3.2 では $d\sigma$ 対称性の時の電子的結合の結果について述べる。

5.3.1 $s\sigma$ 対称性について

$m=0, q=0, R=1.1\text{\AA}$ のときの2中心クーロン関数を、図 5-3-1,2 に示す。図 5-3-1 は、動径部分の波動関数で、図 5-3-2 は、角度部分の波動関数である。それぞれエネルギーは、 $E=0.001, 0.010, 0.100, 0.500, 1.00, 2.00$ a.u. の場合である。

図 5-3-2 より、 $E=0.001 \sim 0.100$ a.u. までは角度部分はほとんど変化せず、図 5-3-1 より、動径部分の節の数は r が 7 a.u. より小さいところでは、変わらない。電子的結合の値は、節の数が増えると減少するので、 E が 0.100 a.u. 以下では、電子的結合に余り変化がないであろうと予測できる。

$R=1.1\text{\AA}$ に固定して、エネルギーを変えたときの2中心クーロン関数をガウス関数で展開した。用いたガウス関数は、以下のように決めた。C 原子上に置いたガウス関数は、 $r_1 = 0.05, r_N = 18.0$ 。§ 4.3 の (106) 式により α を決めた。O 原子上に置いたガウス関数は、 $r_1 = 0.10, r_N = 18.0$ であり、 α は § 4.3 の (106) 式により決めた。

C 原子上、O 原子上のガウス関数は、 x, y のべき乗を 0、 z のべき乗を 0~2 にとり、それぞれの原子上に 3N 個ずつ、合計 6N 個になるように取った。N は、電子的結合の値を見ながら、増やした。 r_1, r_N を固定し N を与えて、等比級数によりガウス関数の係数を決めているので、N が異なると展開するガウス関数も異なる。そのため、N の数が増えても展開には余りよくないガウス関数の組みを選ぶことがある。これにより、ガウス関数の数に対して電子的結合の収束を見ると、時々桁が大きく変わるところがあるので注意する必要がある。

§ 4.4 の方法にしたがって、電子的結合を見積った。解離型の超励起状態は $^1\Sigma^+$ を使った。 $R=1.1\text{\AA}$ のときの電子的結合を表 5-3-2 に示す。

表 5-3-2 電子的結合 $V(R,E)$

N	0.001	0.010	0.040	0.100	0.500	0.800
15	1.41×10^{-2}	—	—	—	—	—
17	1.24×10^{-2}	—	—	2.50×10^{-5}	—	—
19	1.07×10^{-2}	—	1.53×10^{-2}	2.94×10^{-3}	—	—
20	—	9.20×10^{-3}	—	3.10×10^{-3}	—	—
21	1.08×10^{-2}	—	9.90×10^{-3}	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—
23	—	—	1.07×10^{-2}	—	1.26×10^{-4}	1.05×10^{-4}
24	—	—	—	—	4.61×10^{-6}	2.22×10^{-5}
25	—	1.02×10^{-2}	—	—	7.99×10^{-5}	1.36×10^{-4}

$s\sigma$ 対称性の場合、図 5-3-1,2 に見られるように、原子上に尖った形をしているので、こ

の部分精度良く記述するようにガウス関数で展開するのは、大変難しい。そのため、最低でも $N=15$ 即ち 90 個のガウス関数が必要となる。

また、§ 4.3 で述べたように、 N を増やしても、分子軸まわりの誤差は 10^{-1} 程度残る。要求精度を満たすためには、更に数個のガウス関数を入れて、誤差部分を展開する。この場合について、 $E=0.001$ a.u. のときに、電子的結合を求めて比較したところ、値は変わらなかった。つまり、分子軸まわりの誤差を 10^{-3} になるようにガウス関数を増やしても電子的結合の値には影響がないことになる。

表 5-3-2 の斜線は、原子軌道同士の重なり積分の逆数が 1 に近くなるため、計算できなかったところである。ガウス関数で展開できても、電子的結合を求める SCF 計算ができないことがある。また、 $E=0.50$ a.u. の場合、電子的結合の値が $N=24$ で 2桁も小さくなる。これは、上に述べたように電子的結合を見積るには余りよくないガウス関数の組みを選んだことになる。ここでは、MO を直交化した結果連続状態の波動関数が、束縛状態の分子軌道の最大値のところに節を持ち、波動関数がキャンセルして、極端に小さい値になっている。したがって、本来の電子的結合の値かどうかを確認するためには、最低でも N を変えて 3 点ほど計算して、ガウス関数の数に対する収束を確認する必要がある。

エネルギーが増えると、図 5-3-1 に見られるように、波動関数の動径部分の節の数が増える。したがって、展開に必要なガウス関数の数も増やさなければならない。表 5-3-2 で、 $E=0.001$ a.u. では $N=15$ のとき相対誤差は 10^{-3} になるが、 $E=0.50$ では $N=25$ 以上必要である。 $E=0.001$ a.u. で N の数を増やすと $\pm 4.0 \times 10^{-4}$ ほど変化する。

表 5-3-2 から、電子的結合は $s\sigma$ 対称性の場合、単調減少することがわかる。最大値は、約 1.0×10^{-2} である。電子的結合の値をリドベルグ状態のエネルギー規格化をすることで、イオン化よりもエネルギー的に下にあるリドベルグ状態の前期解離の実験と比較することができる。Komatsu らの実験 [39] により、リドベルグ状態と $^1\Sigma^+$ の間の電子的結合の値は、 $4s\sigma$, $5s\sigma$, $6s\sigma$ に対して、それぞれ 5.17×10^{-3} , 1.30×10^{-3} , 4.24×10^{-4} となっている。

エネルギー規格化の式は以下のようなになる。

$$\begin{aligned} V_i^{el}(\epsilon_n, R) &= n^{*\frac{2}{3}} V_{in}(R) \\ n^* &= n - \mu \\ -\frac{1}{2\epsilon_n} &= n^{*\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (141)$$

ただし、 n は主量子数、 μ は量子欠損、 R は核間距離である。 ϵ_n は主量子数 n のときのイオン化ポテンシャルから測ったリドベルグ状態のエネルギーである。 $V_{in}(R)$ はリ

ドベルグ状態での電子的結合で、 $V_i^{el}(\epsilon_n, R)$ は、エネルギーが ϵ_n のときの電子的結合である。計算結果を $V_i^{el}(\epsilon_n, R)$ として、リドベルグ状態のエネルギーでの $V_{in}(R)$ を見積った。

実験データから、 $4s\sigma$, $5s\sigma$, $6s\sigma$ の量子欠損 $\mu \sim 0.920, 0.934, 0.908$ ということがわかっている [39]。したがって、 $n^{*2/3}$ はそれぞれ 5.405, 8.199, 11.48 となる。この係数を使って計算値をエネルギー規格化して、 $4s\sigma$, $5s\sigma$, $6s\sigma$ に対応する値を出してみると、それぞれ 1.87×10^{-3} , 1.23×10^{-3} , 8.8×10^{-4} となり、実験値にかなり近いことがわかる。

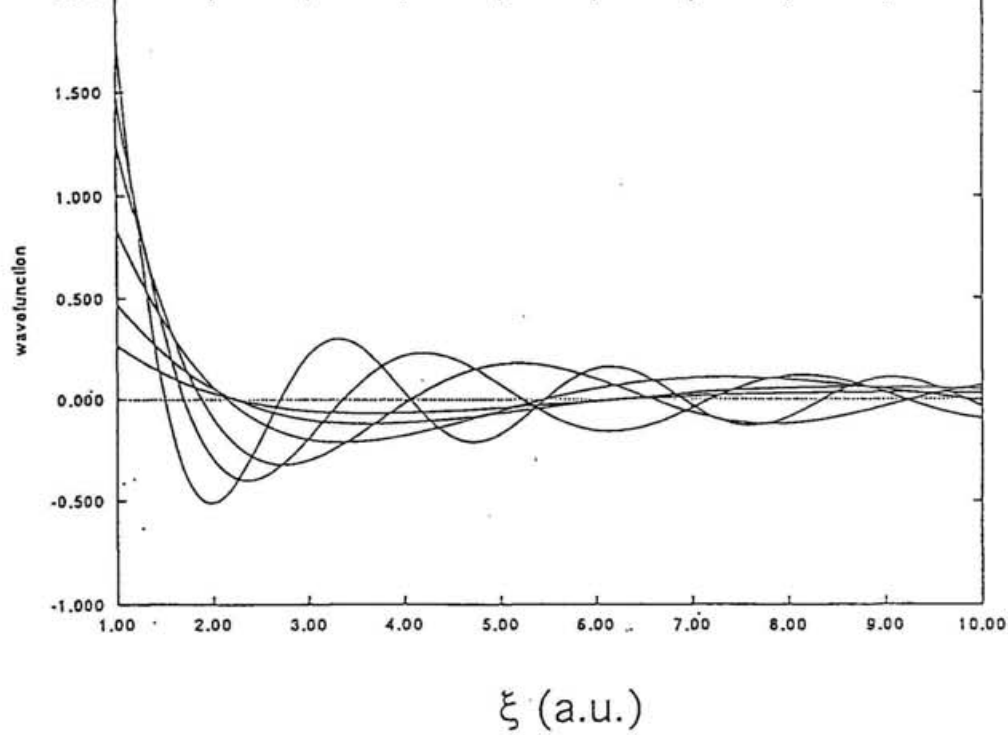


図 5-3-1 2 中心クーロン関数の動径部分

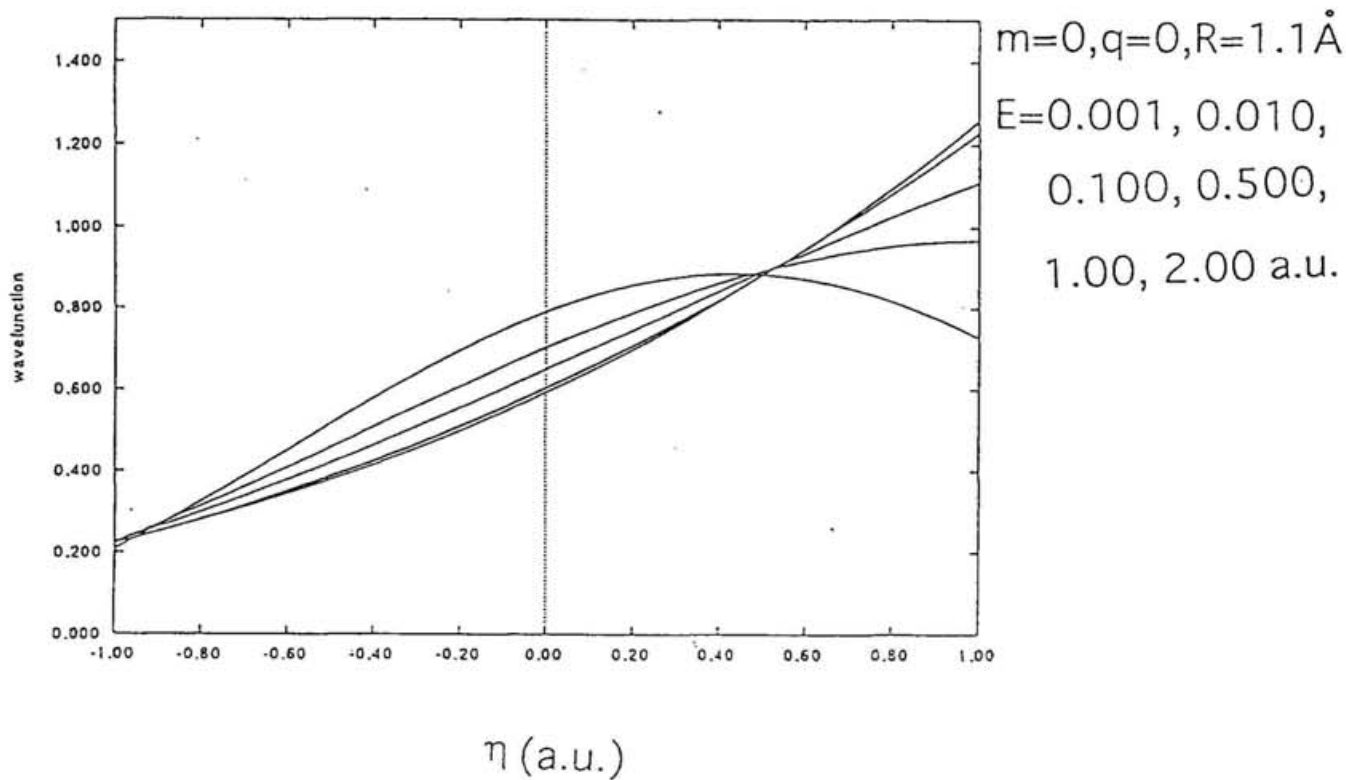


図 5-3-2 2 中心クーロン関数の角度部分

5.3.2 dσ 対称性について

$m=0$ $q=2$ 、 $R=1.1\text{\AA}$ のときの2中心クーロン関数を、図 5-3-3,4,5,6 に示す。エネルギーは、 $E=0.001, 0.500, 1.000, 1.500, 2.000, 5.000$ a.u. の場合である。図 5-3-3 は、 $\xi=1.00$ でみて、下から順に $E=0.001, 0.500, 1.000, 1.500, 2.000, 5.000$ a.u. の場合の動径部分の波動関数である。図 5-3-4 は、 $\eta=0.00$ で見たとき、下から順に $E=0.001, 0.500, 1.000, 1.500, 2.000, 5.000$ a.u. の場合の角度部分の波動関数である。これを、デカルト座標で見ると、図 5-3-5,6 のように二つのピークを持つ波動関数になる。sσ 対称性の時とは違って、動径方向の波動関数は $\xi > 1.00$ でピークを持つ。これを、デカルト座標で見ると、図 5-3-5 は $E=0.001$ a.u. のときの波動関数で、ピークが $z=5$ a.u 辺りにあることがわかる。それに対して、 $E=1.00$ a.u. の時の波動関数は、図 5-3-6 のようにピーク的位置は $z=5$ a.u. よりも内側にあることがわかる。したがって、ガウス関数展開するときには、エネルギーごとに r_1 を変えて、§ 4.3 の (106) 式により α を決めた。

dσ 対称性の時の電子的結合の結果を、表 5-3-3 に示す。

表 5-3-3 電子的結合 $V(R,E)$

N	0.010	0.100	0.300	0.500
10	3.71×10^{-6}	—	—	1.11×10^{-4}
11	6.09×10^{-6}	6.18×10^{-6}	9.29×10^{-7}	—
12	—	—	—	2.45×10^{-5}
13	—	6.84×10^{-7}	1.03×10^{-5}	2.71×10^{-7}
14	—	5.74×10^{-6}	1.24×10^{-6}	1.59×10^{-5}
15	—	—	—	2.21×10^{-5}
16	—	—	—	—
17	—	—	—	—
18	—	—	—	—

N	0.800	1.000	1.500
10	—	—	—
11	—	—	—
12	5.28×10^{-5}	—	—
13	4.18×10^{-6}	2.53×10^{-6}	—
14	—	4.30×10^{-6}	3.16×10^{-4}
15	3.36×10^{-6}	2.40×10^{-5}	1.98×10^{-5}
16	5.18×10^{-6}	—	3.16×10^{-6}
17	—	7.19×10^{-6}	2.73×10^{-6}
18	—	—	3.42×10^{-6}

電子的結合は § 4.4 の (111) 式で表されるように電子配置状態関数 (Configuration state functions) χ^{CSF} を使って表される。D' 状態の主電子配置は $5\sigma \rightarrow 6\sigma$ なので、電子的結合にもっとも影響がある分子軌道は、 5σ と 6σ である。この分子軌道はデカルト座標で見た場合、 $5 \text{ a.u.} < z < 5 \text{ a.u.}$ の領域に広がっている。この広がり、連続状態の波動関数の広がりから、電子的結合のエネルギーに対する振る舞いを考える。

$s\sigma$ が単調減少であるのに対して、 $d\sigma$ はエネルギーに対して $E=0.5 \text{ a.u.}$ の辺りに最大値を持つ。 $d\sigma$ 対称性の場合、図 5-3-5 からわかるようにエネルギーの小さいところでは波動関数の極大値が原子上から離れている。このため電子的結合は小さくなり、 $E=0.5 \text{ a.u.}$ くらいで最大値を取り、それ以上ではエネルギーが大きくなるために動径方向の節の数が増えて電子的結合は減少すると考えられる。

また、電子的結合の値は $s\sigma$ 対称性の場合に比べて全体的に 3 桁ほど小さい。 $d\sigma$ 対称性の波動関数は、角度方向に節を二つ持つ。これをデカルト座標で見ると、図 5-3-6 のようになる。図 5-3-7 は、図 5-3-5,6 の波動関数を $x=0$ の平面に射影した図である。振幅の大きいものから順に $E=1.00, 0.50, 0.10, 0.01 \text{ a.u.}$ のときの波動関数である。C 原子と O 原子はそれぞれ $z=-1.039 \text{ a.u.}, 1.039 \text{ a.u.}$ のところにあるから、それより内側に波動関数の節があることになる。これに対して、 $s\sigma$ 対称性の波動関数は角度方向に節を持たない。そのため、 $d\sigma$ 対称性の場合の電子的結合は $s\sigma$ よりも小さくなると考えられる。

$d\sigma$ の電子的結合の値を、 $s\sigma$ の場合のように、エネルギー規格化してみると、 $4d\sigma, 5d\sigma, 6d\sigma$ に対して、それぞれ $4.1 \times 10^{-6}, 2.7 \times 10^{-6}, 1.9 \times 10^{-6}$ となり、当然 $s\sigma$ の対称性の時よりも小さい値となる。したがって、 $n=4,5,6$ の辺りでのリドベルグ状態からの前期解離は、 $s\sigma$ が $d\sigma$ よりも速く起こると予測できる。これは、Komatsu, Ebata らの実験結果と一致する [39] [123]。

ここに挙げた結果は、核間距離が $R=1.1 \text{ \AA}$ すなわち CO^+ の平衡核配置の辺りの結果である。CO のポテンシャルエネルギー曲線の図 5-2-10 を見ると、古典論的に考えると自動イオン化の起こる領域は、もっと核間距離の短いところである。したがって、核間距離を変えて電子的結合の値がどう変わるかを見ていくことが、これからの課題である。

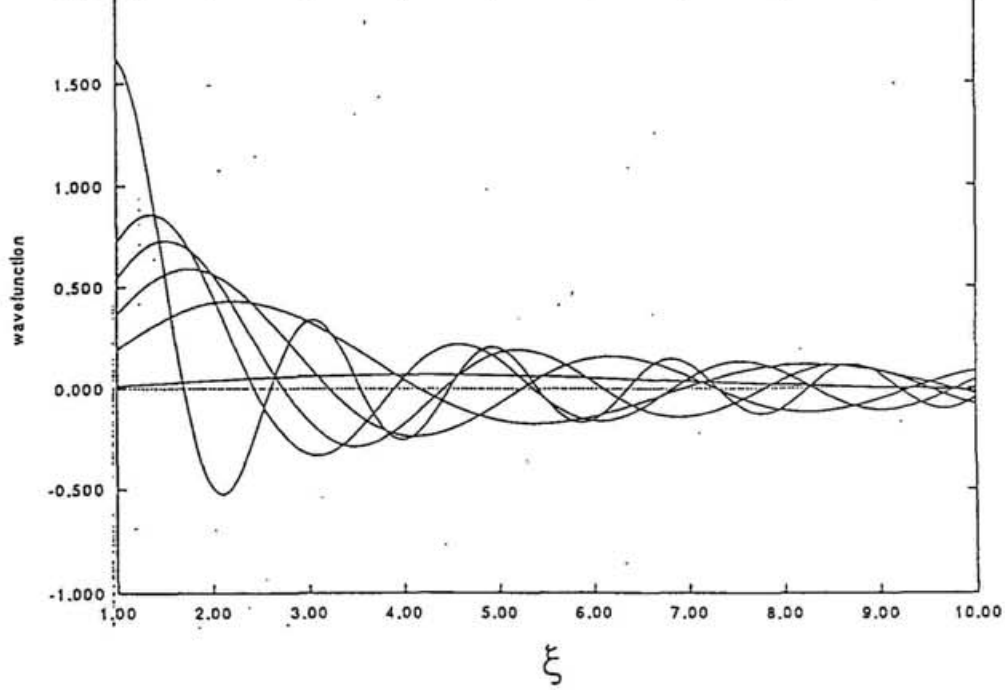


図 5-3-3 2中心クーロン関数の動径部分

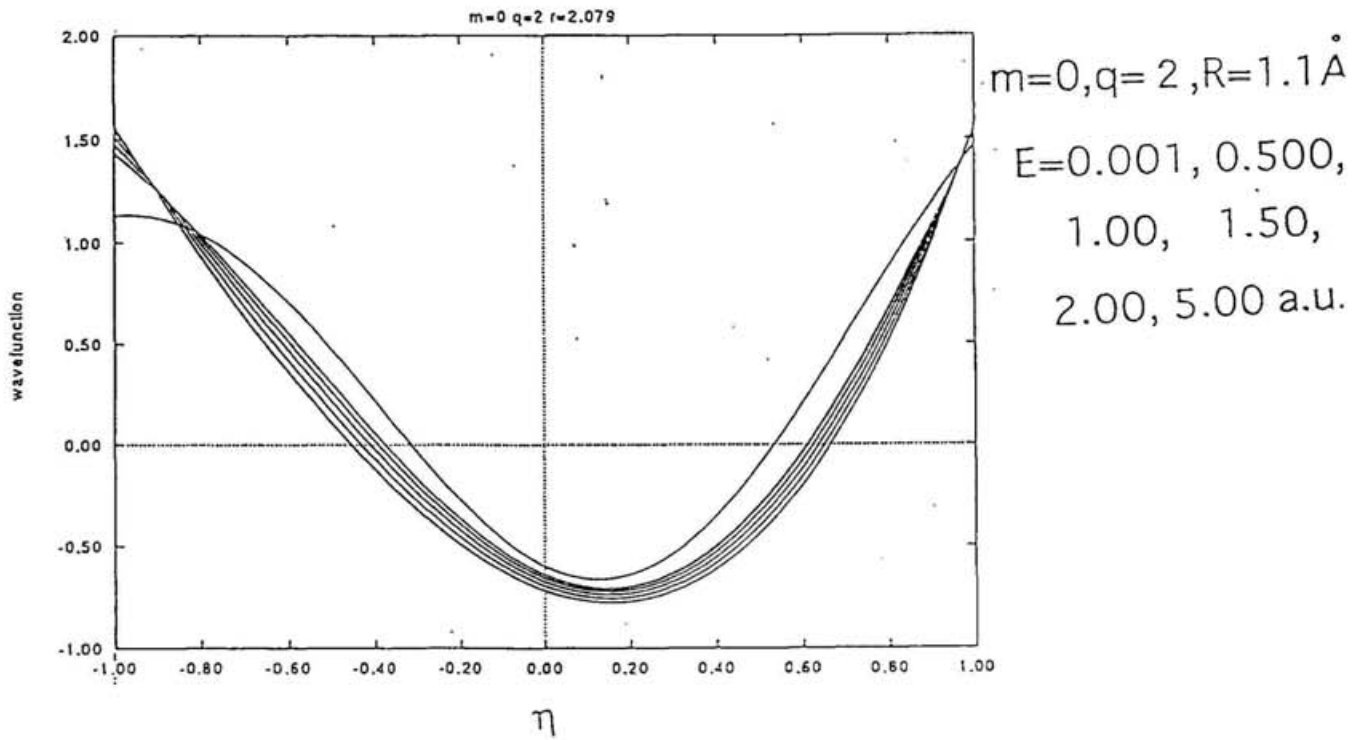


図 5-3-4 2中心クーロン関数の角度部分

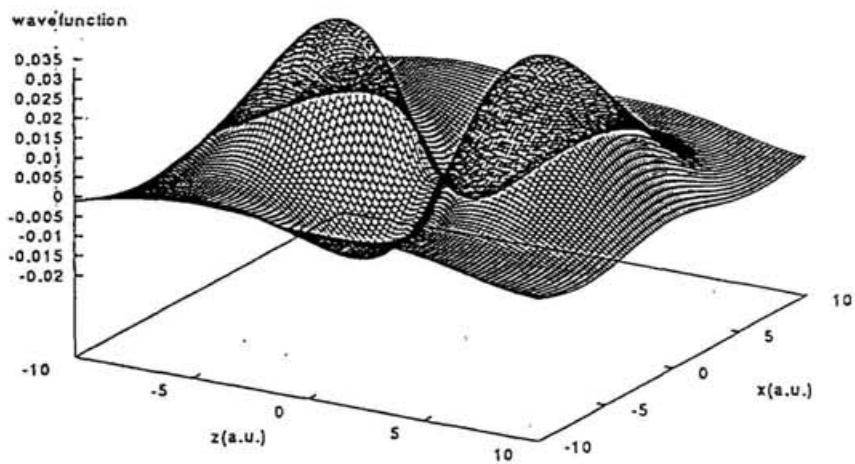


図 5-3-5

デカルト座標で見たときの 2 中心クーロン関数
 $E=0.001 \text{ a.u.}, m=0, q=2, R=1.1 \text{ \AA}$

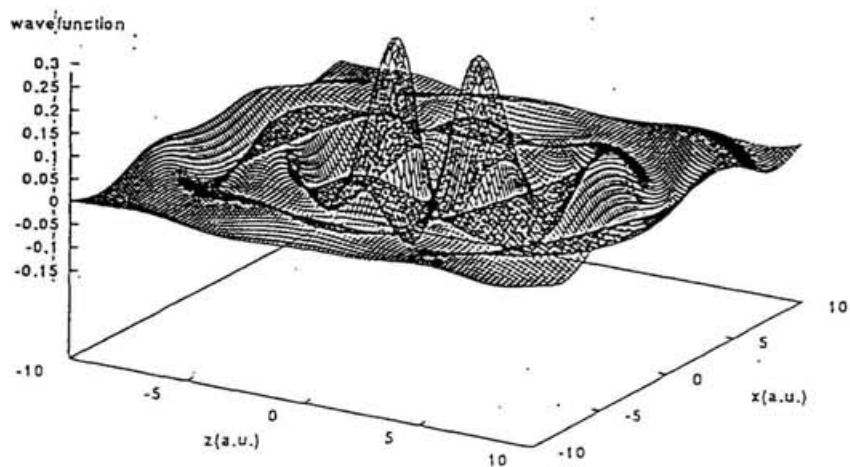


図 5-3-6

デカルト座標で見たときの 2 中心クーロン関数
 $E=1.000 \text{ a.u.}, m=0, q=2, R=1.1 \text{ \AA}$

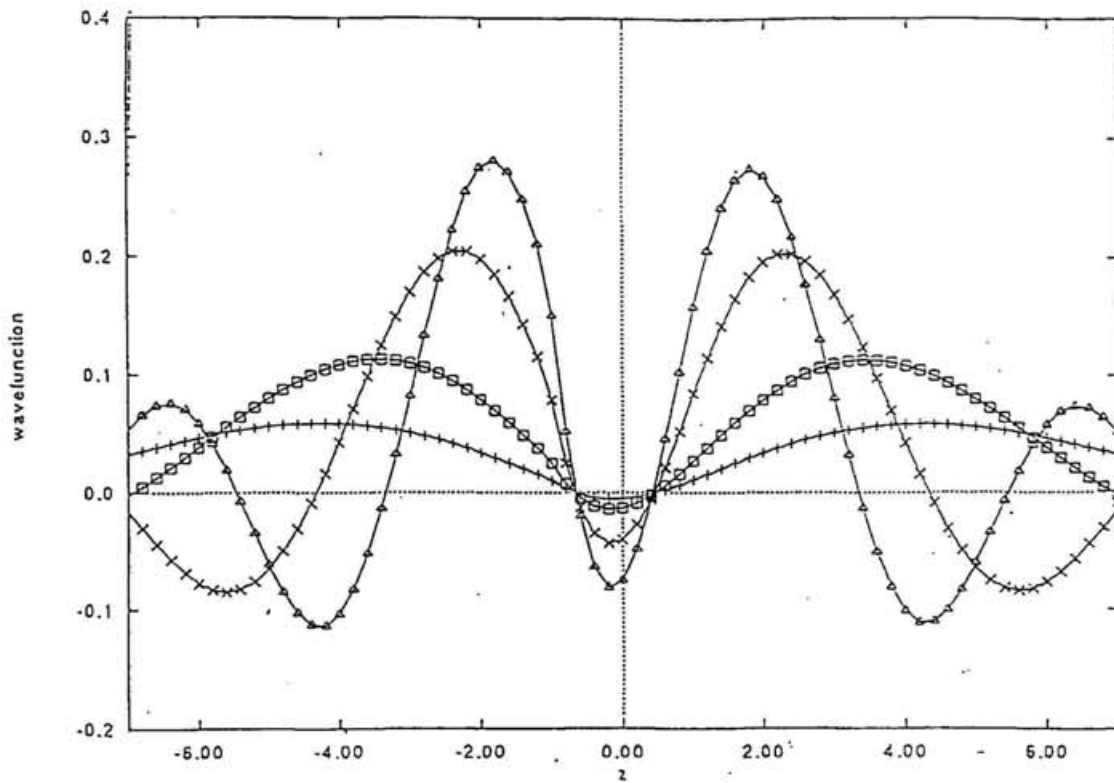


図 5-3-7 2 中心クーロン関数の $x=0$ 部分
 $m=0, q=0, R=1.1 \text{ \AA}$
 $E=0.01, 0.10, 0.50, 1.00 \text{ a.u.}$

5.4 MQDT による解析

5.4.1 リドベルグ状態の項値の決定

量子欠損関数の絶対値を見積るために、電子的結合 $V(R) \sim V_0$ として解離状態を入れた量子欠損理論による解析を行なった。このとき使った実験データは、Komatsu らによる $4s\sigma$ リドベルグ状態に対するものである [39]。実際には、閉チャンネル部分 χ_{cc} を次の χ 行列により決めた。

$$\chi = E^+(E^-)^{-1} \quad (142)$$

ただし、 $j=v$ のとき、

$$E^\pm = \sum_{v'} \exp(\pm i\eta_\alpha) \langle v | \exp(\pm i\pi\mu_\Lambda(R)) | v' \rangle U_{v\alpha} \quad (143)$$

$j=d$ のとき

$$E^\pm = U_{d\alpha} \exp(\pm i\eta_\alpha) \quad (144)$$

ここで、 $|v\rangle$ は、リドベルグシリーズの振動状態で、 $j=d$ は中性の解離チャンネルを表す。 $U_{j\alpha}$ と η_α は、 K - 行列を対角化する行列とその固有値である。 V の絶対値が小さいので、一次の摂動論で取り扱った。リドベルグシリーズの準位は、 $\chi_{cc} - \exp(-2\pi i\nu)$ の実部から得ることができる。

ν はエネルギー ϵ と

$$\nu = \frac{1}{(2\epsilon)^{1/2}} \quad (145)$$

の関係にある。ただし、 ϵ は各チャンネルのイオン化のしきい値から測ったエネルギーである。解離状態との間の電子的結合が小さいためにこの影響は殆どなく、量子欠損の絶対値を見積ることができた。これにより、§ 5-2 で求めた量子欠損の値は、図 5-2-8, 5-2-9 の値より、 $s\sigma$, $p\sigma$, $p\pi$, $d\sigma$ に対して、それぞれ -0.01 , $+0.04$, $+0.10$, $+0.12$ だけ補正すればよいことがわかった。

5.4.2 自動イオン化の解析

CO の電子的結合は § 5.3 の結果により、かなり小さいことがわかった。電子的結合が小さい場合には、K - 行列積分方程式を解かずに一次の摂動で近似できる。そこで、摂動による近似で、自動イオン化の解析を行なった。

自動イオン化の振動子強度を支配する D 行列は、次のように書くことができる [11]。

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_o - \chi_{oc}[\chi_{cc} - \exp(-2\pi i\nu)]^{-1}\mathbf{D}_c \quad (146)$$

c は閉チャンネル、o は開チャンネルを表す。χ は散乱の S 行列と次のような関係にある。

$$S = \chi_{oo} - \chi_{oc}(\chi_{cc} - \exp(-2\pi i\nu))^{-1}\chi_{co} \quad (147)$$

ν は (145) 式の関係にある。

ここではリドベルグ状態からの振動自動イオン化に着目するので、 $\mathbf{D}_o = 0$ とした。また、Ebata らによる実験では中間状態は $B^1\Sigma^+$ 状態なので、(146) 中の \mathbf{D}_c は、 $B^1\Sigma^+$ 状態からそれぞれのリドベルグ状態へのフランク・コンドン因子で近似した。 $B^1\Sigma^+$ 状態にはモース関数を使い [115]、エネルギー関数として

$$[\mathbf{D}]_i \sim -\chi_{ic}[\chi_{cc} - \exp(-2\pi i\nu)]^{-1}\mathbf{D}_c \quad (148)$$

を評価した。(Appendix D 参照)

解離状態については、 $s\sigma$ と $p\sigma$ の場合 § 5.2 で得られた D' 状態使い、 $p\pi$ には同じく得られている $^1\Pi$ 状態を使った。この場合の電子的結合の値は、実験値を用いた。 $s\sigma$, $p\pi$ の場合は、それぞれ $V_0 \sim 1.0 \times 10^{-3}$, 3.0×10^{-4} とした。 $p\sigma$ については、データがないので、仮定するしかない。 $p\sigma$ は、主量子数 $n=4,5,6$ からの解離の実験では幅が読めないほど小さかった。したがって、 $s\sigma$ や $p\pi$ よりも小さいということになるので、ここでは 1.0×10^{-5} とした。

nd リドベルグ状態については、実験の量子欠損の絶対値の値が得られていない。計算値は基底関数が十分でないために核間距離に対して一定になっているという可能性がある。そのため、電子状態の情報が不十分であるので、ここでは解析を行なわないことにした。

$s\sigma$ の場合の結果を図 5-4-1 a,b,c に示す。上段は対応するエネルギー領域の実験のスペクトルである [38]。下段は計算結果である。エネルギーは、実験のスペクトルに合わせて、振動順位が 0 のときのイオン化ポテンシャルが 24030.9 cm^{-1} になるようにずらしてある。表 5-4-1 には、ピークの位置と幅を載せた。

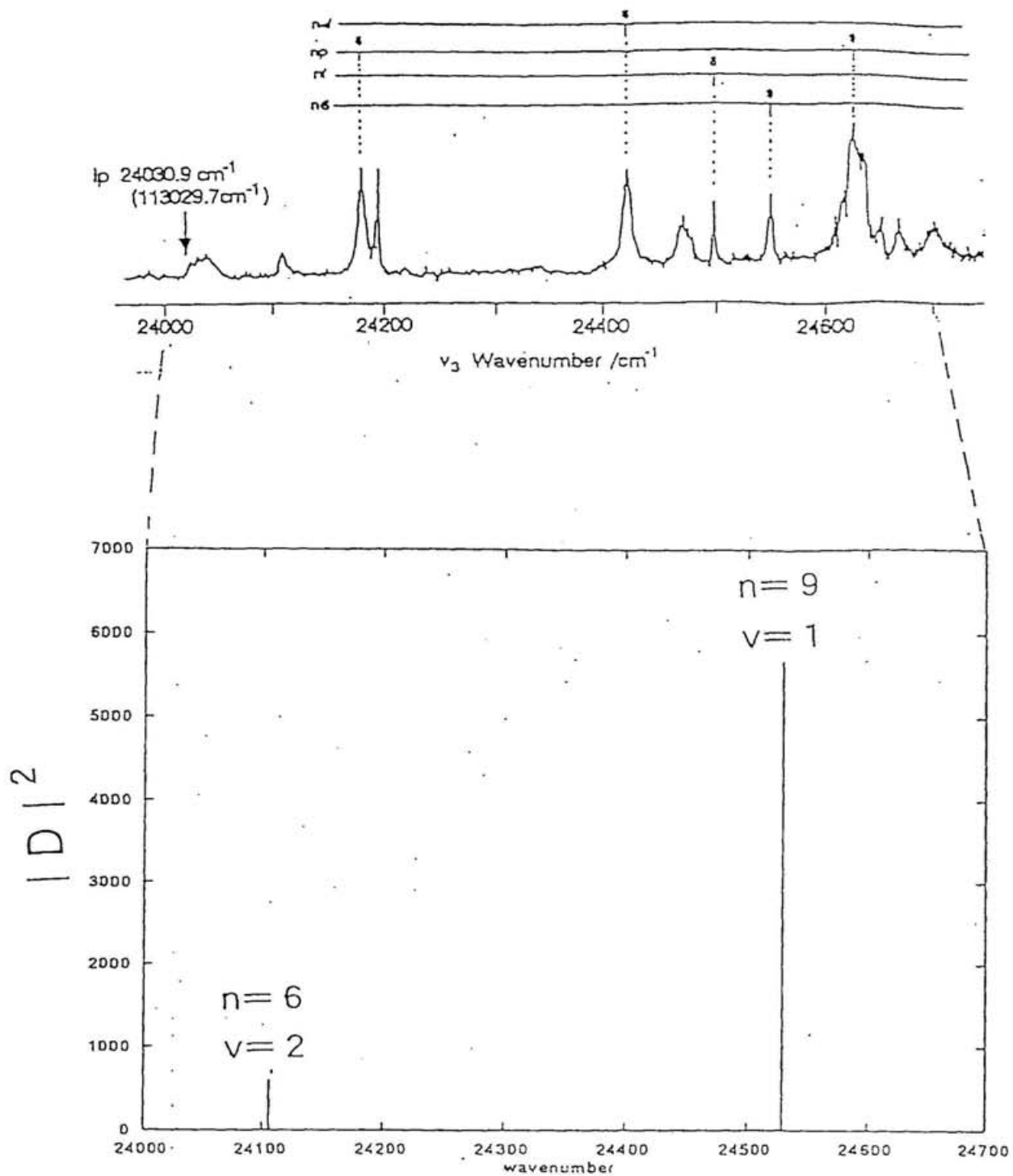


図 5-4-1a

$s\sigma$ リドベルグ状態からの自動イオン化
 $24000 \text{ cm}^{-1} - 24700 \text{ cm}^{-1}$

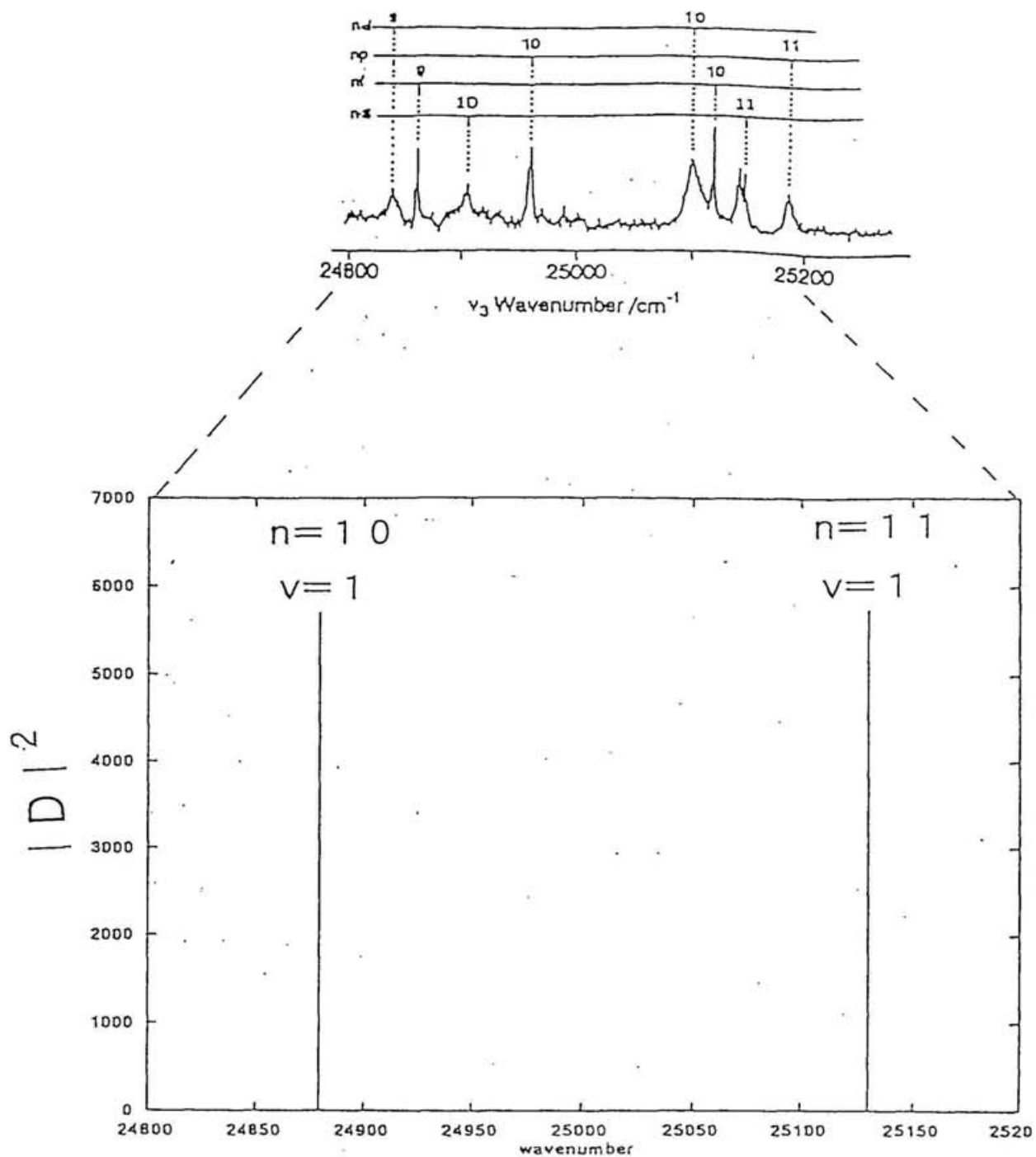


図5-4-1b

$s\sigma$ リドベルグ状態からの自動イオン化
 $24800 \text{ cm}^{-1} - 25200 \text{ cm}^{-1}$

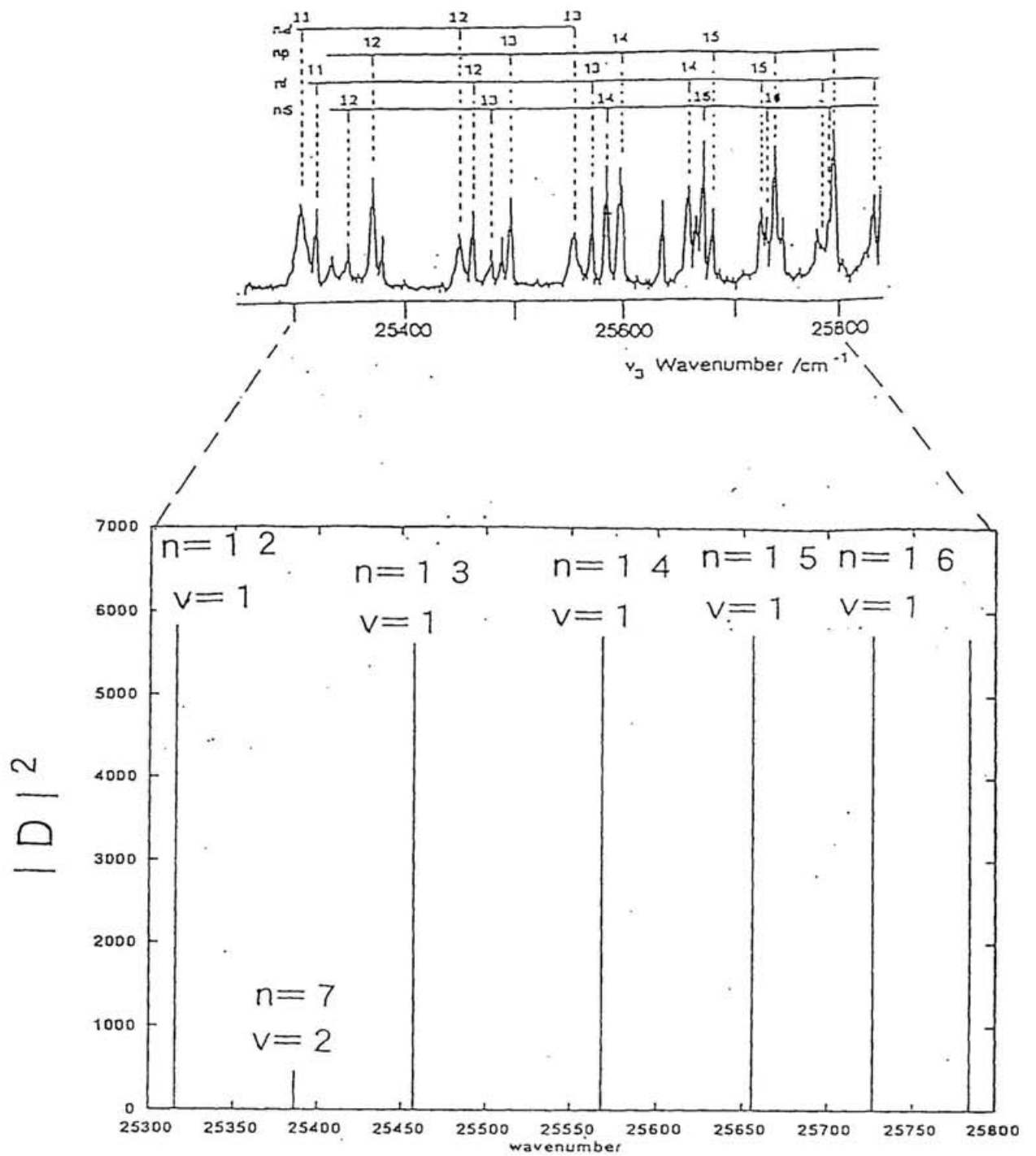


図 5-4-1c

σ リドベルグ状態からの自動イオン化
 $25300\ \text{cm}^{-1}$ - $25800\ \text{cm}^{-1}$

表 5-4-1 $s\sigma$ リドベルグ状態からの自動イオン化

(n,v)	E(cm ⁻¹)	D ^2	Γ
(6,2)	113104.8088	635.45	0.021
(9,1)	113529.1366	5681.05	0.044
(10,1)	113878.3458	5701.21	0.031
(11,1)	114128.9287	5741.90	0.024
(12,1)	114314.7977	5827.67	0.018
(7,2)	114385.5245	458.63	0.012
(13,1)	114456.5126	5604.48	0.014
(14,1)	114566.9565	5695.02	0.012
(15,1)	114654.7299	5715.83	0.004
(16,1)	114725.6342	5727.23	
(17,1)	114783.7303	5694.76	
(18,1)	114831.9268	5758.68	

$s\sigma$ は鋭いピークになっているので、計算では共鳴の強度を正確に出すためにエネルギーステップを 0.001 cm⁻¹ にとった。

実験のスペクトルで 24100 cm⁻¹ 付近に現われているピークは、n=6 v=1 のリドベルグ状態からのイオン化のピークであることがわかった。また、n ≥ 12 ではピークの位置が少し実験のスペクトルとずれる。これは、量子欠損の値の補正值を決めるときに主量子数の低いところで決めているため、実際のスペクトルからはずれているであろうと考えられる。

振動自動イオン化による光イオン化のスペクトル幅は、

$$\Gamma_{vib} \cong \frac{1}{\pi(n-\mu_0)^3} \frac{2}{\xi^2+1} \xi_{vR}^2 \quad (149)$$

$$\xi \equiv \pi \langle \chi_v | V(R) | F_d \rangle \quad (150)$$

で近似することができる。ここで、n は主量子数、 χ_v は振動の波動関数、 F_d は解離状態の核の波動関数である。 ξ_{vR} はリドベルグ状態の振動の波動関数である。もし、振動自動イオン化が主に起こるのであれば、今の場合は n が違うだけなので、幅は $(n-\mu_0)^{-3}$ に比例するはずである。

図 5-4-2 は $(n-\mu_0)^{-3}$ に対して幅をプロットしたものである。ほぼ直線に乗っている。また、電子的結合の値を 1.0×10^{-1} に変えて計算してみたところ、n=9 v=1 の場合で、 $\Gamma = 0.047$ となった。この値は表 5-4-1 の場合とほとんど同じで、電子的結合の影響は少ないことがわかる。したがって、振動自動イオン化が主に起きていることがわかる。

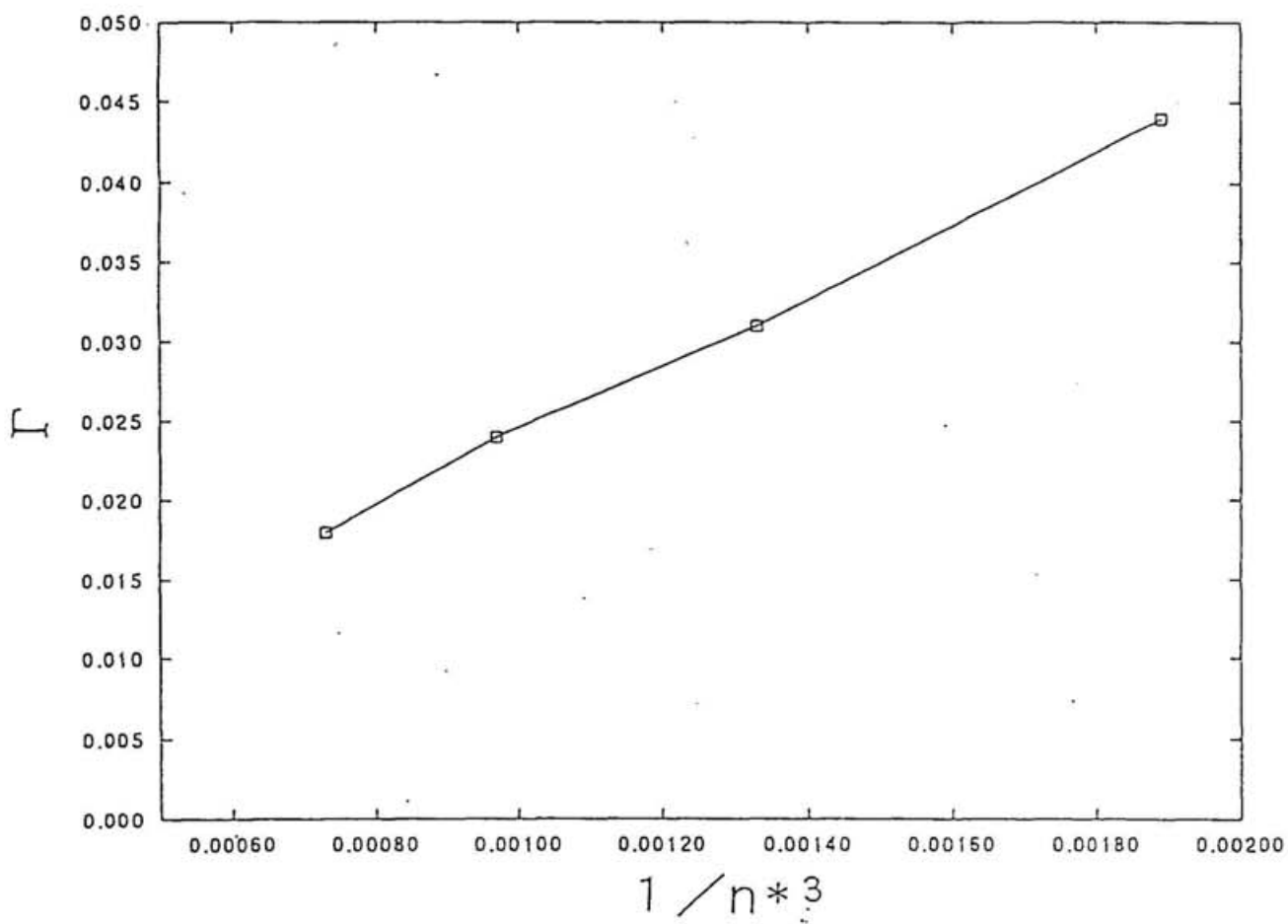


図 5-4-2

$s\sigma$ の自動イオン化スペクトルの半値幅

$p\pi$ の場合の結果を図 5-4-3 に示す。 $s\sigma$ の時と同じく、上段は実験のスペクトル、下段は計算結果である。エネルギーは、実験のスペクトルに合わせて、振動順位が0のときのイオン化ポテンシャルが 24030.9 cm^{-1} になるようにずらしてある。位置と強度と幅を表 5-4-2 に与えた。

表 5-4-2 $p\pi$ リドベルグ状態からの自動イオン化

(n,v)	E(cm ⁻¹)	D ^2	Γ
(8,1)	113189.0024	432.28	0.77
(6,2)	113538.2483	58.390	0.08
(9,1)	113643.2455	239.52	0.53
(5,3)	113732.1190	45.742	0.14
(10,1)	113958.7209	460.19	0.35
(4,5)	113980.6670	78.730	0.10
(11,1)	114188.4114	410.16	0.31
(12,1)	114359.5782	421.26	0.22
(13,1)	114490.9578	433.73	0.16
(14,1)	114593.6886	477.79	0.11
(7,2)	114651.4779	51.14	0.06
(15,1)	114678.0864	322.76	0.10
(16,1)	114743.9076	387.25	0.10
(17,1)	114798.7307	399.44	
(18,1)	114844.4300	401.69	

エネルギーステップは 0.01 cm^{-1} である。

実験のスペクトルでは、 $n=8$ は $p\sigma$ の位置である [37] [38] [117]。 n が 9 より大きいところでは、実験では $p\pi$ と $p\sigma$ の区別はついていない。計算から、表 5-4-2 にあるように、 $n=8$ と 9 の間に $n=6$ $v=2$ のピークが、 $n=9$ と 10 の間に $n=5$ $v=3$ のピークが、 $n=10$ と 11 の間に $n=4$ $v=5$ のピークが、 $n=14$ と 15 の間に $n=7$ $v=2$ のピークがあることがわかった。 $n=6$ $v=2$ はちょうど $s\sigma$ の $n=9$ $v=1$ と重なっている。 $n=7$ のピークは、背景のスペクトルに隠れてしまっている。

スペクトルの幅は、 $s\sigma$ に比べて一桁大きくなっている。 $s\sigma$ の場合と同じように $(n-\mu_0)^{-3}$ に対して、幅をプロットした図が、図 5-4-4 である。大体直線に乗っているように見える。しかし、 $s\sigma$ の場合の比べて、直線からは少しずれている。したがって、ここで得られたピークは、振動自動イオン化が主であるが、電子的自動イオン化も起こっていることがわかる。

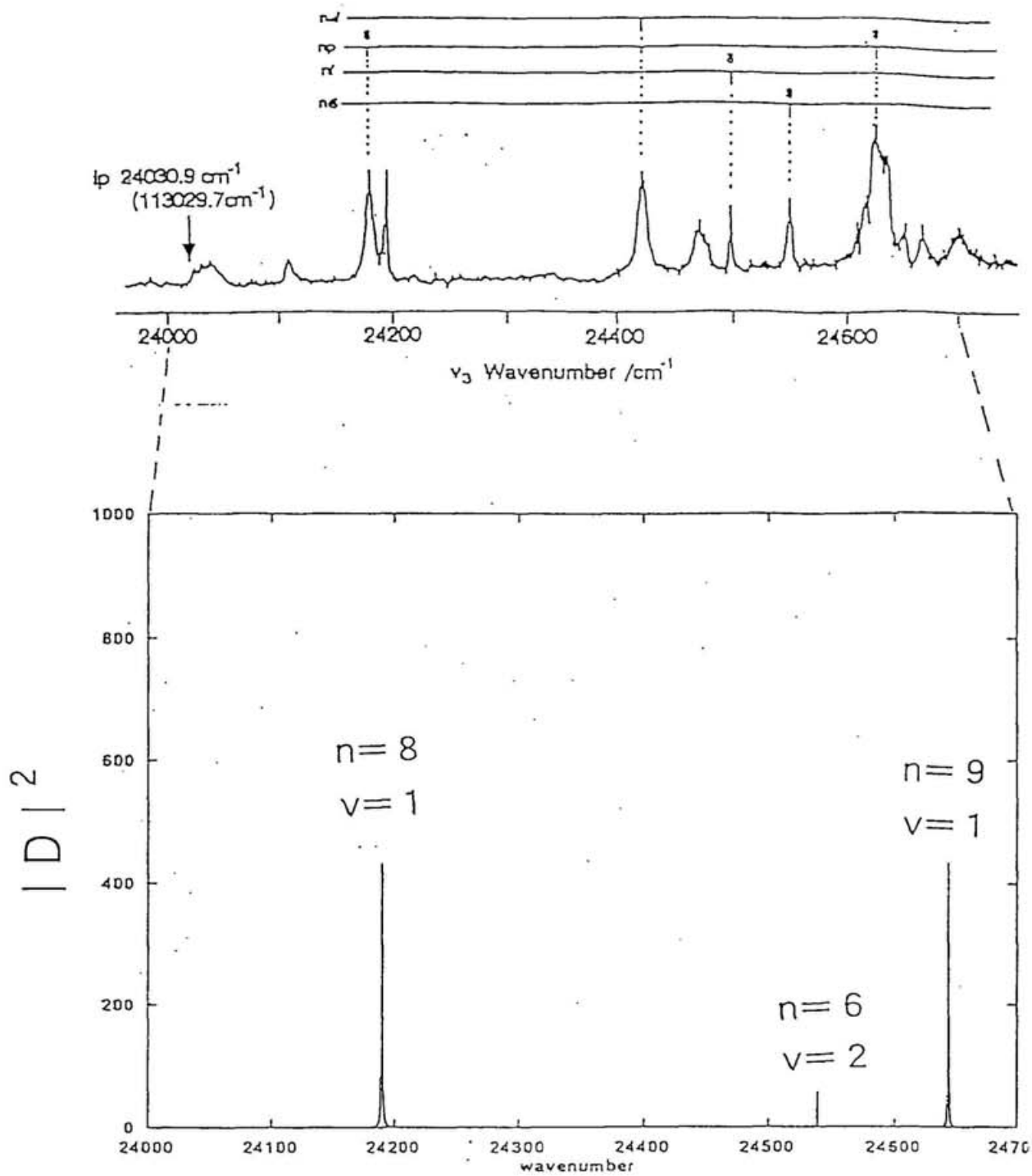


図 5-4-3a

$p\pi$ リドベルグ状態からの自動イオン化

$24000 \text{ cm}^{-1} - 24700 \text{ cm}^{-1}$

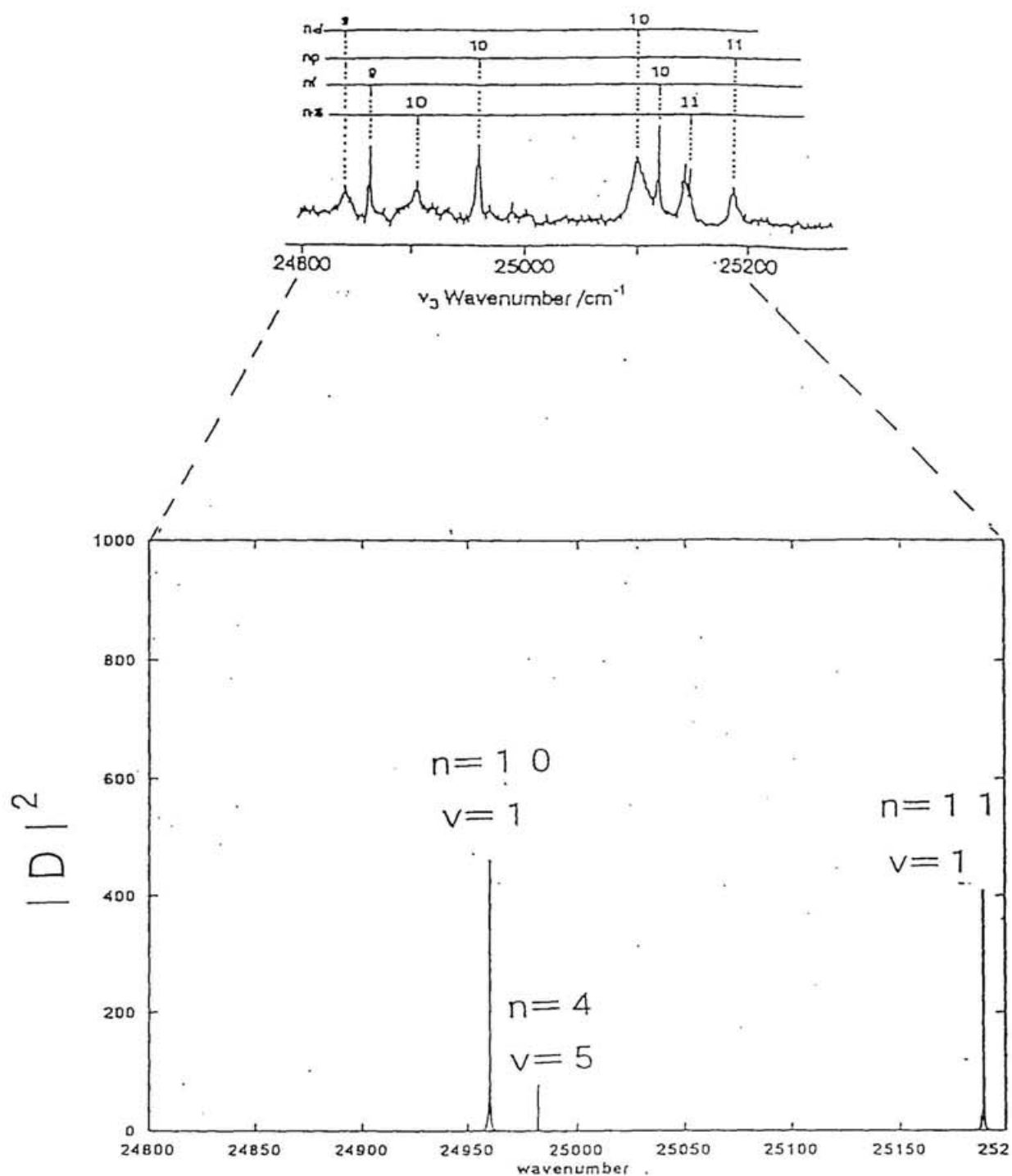


図 5-4-3b
 $p\pi$ リドベルグ状態からの自動イオン化
 $24800 \text{ cm}^{-1} - 25200 \text{ cm}^{-1}$

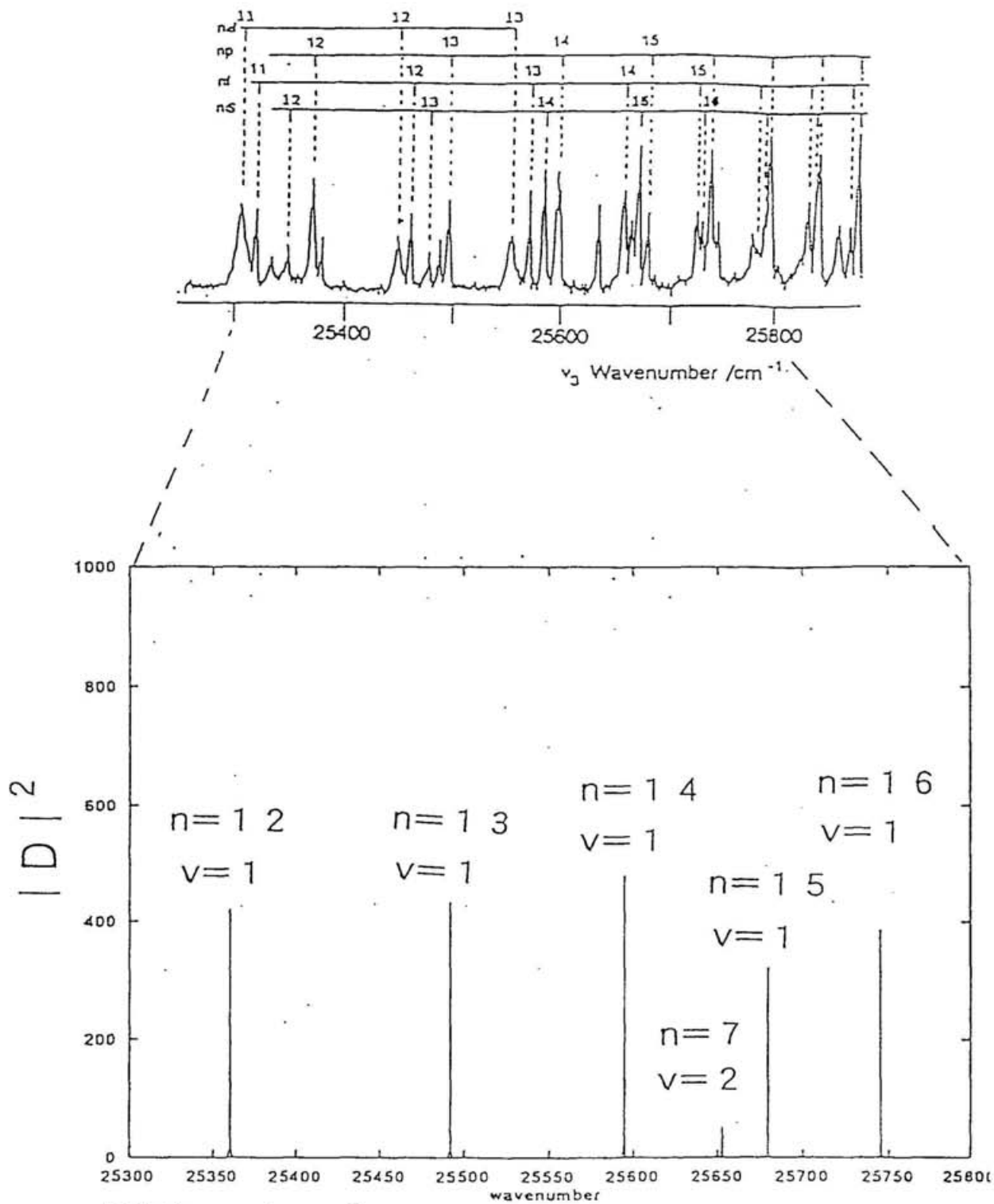


図 5-4-3c

$p\pi$ リドベルグ状態からの自動イオン化

25300 cm⁻¹ - 25800 cm⁻¹

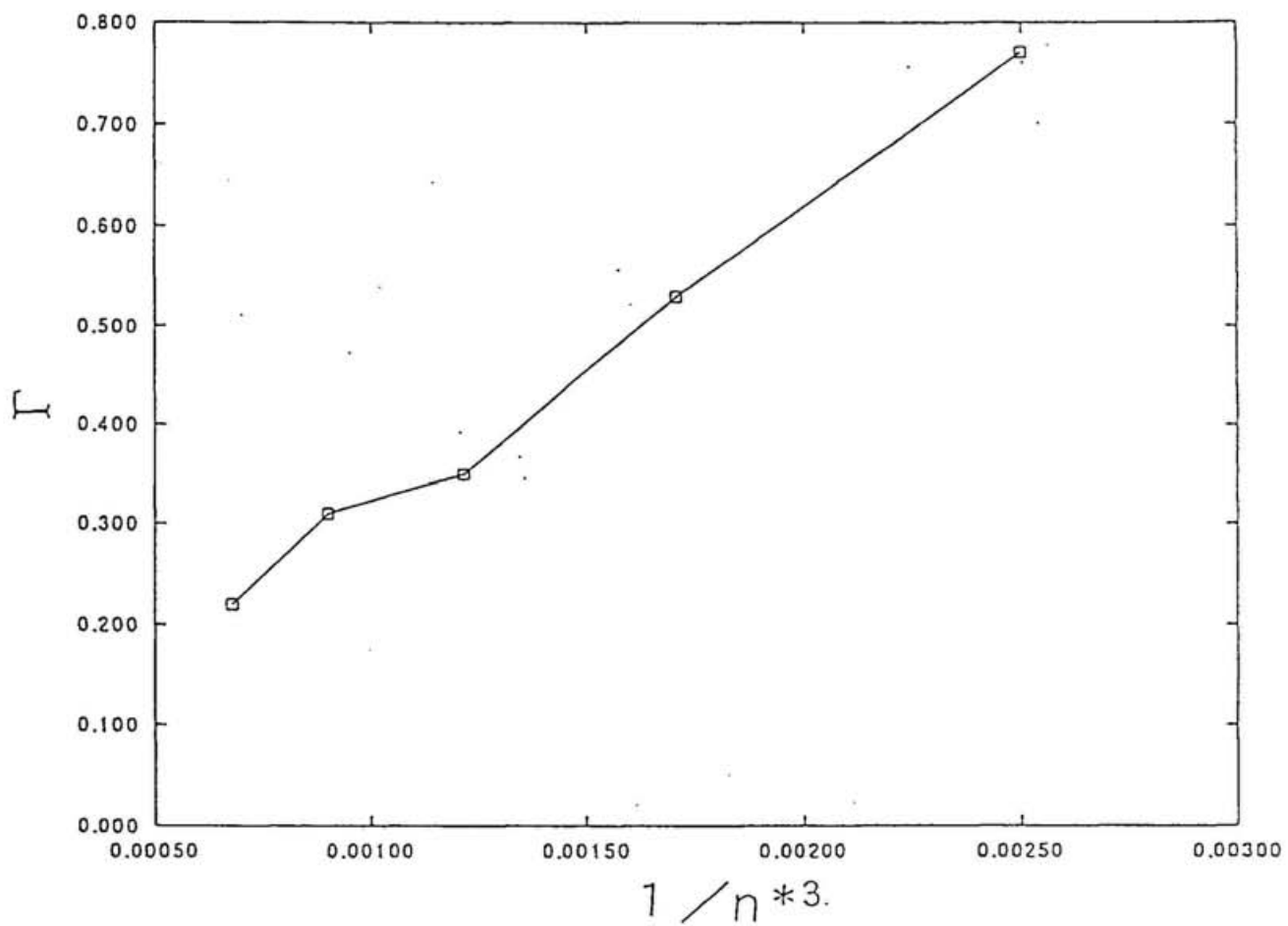


図 5-4-4
 $p\pi$ の自動イオン化スペクトルの半値幅

$s\sigma$ は電子的結合の値が $p\pi$ よりも大きいので、 $s\sigma$ で電子的自動イオン化による幅が小さければ、 $p\pi$ も小さいと考えるってしまう。しかし、図 5-2-10 より $p\pi$ の解離のポテンシャル曲線が、ちょうどイオンのポテンシャルの極小値を通過しているため、 $p\pi$ のほうが電子的結合の影響を大きく受けることがわかる。

$p\sigma$ については、実験スペクトルの分解能の誤差以下で、共鳴の位置を決めることはできたが、幅は大変細くなり、 $n \geq 9$ に対しては決めることはできなかった。 $n=8$ の幅は 0.0006 cm^{-1} である。共鳴の位置から、 $n=9 \ v=1$ よりも 5 cm^{-1} ほど低エネルギー側に $n=5 \ v=3$ のスペクトルがあることがわかった。このスペクトルの幅は、 0.003 cm^{-1} である。実験のスペクトルで、 $n=9$ の p -リドベルグ状態からの自動イオン化のスペクトルが幅を持っているのは、 $p\sigma$ の $n=9 \ v=1$ と $n=5 \ v=3$ と $p\pi$ の $n=9 \ v=1$ が重なっているためではないかと考えられる。

計算より、ピークの幅は $s\sigma$ でだいたい 10^{-2} 、 $p\pi$ で 10^{-1} ほどの値になっている。Ebata らの実験では、レーザーの分解能は $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ [38] であるから、実験で共鳴のピークの高さを確実に捕えているとは考えにくい。したがって、ピークの高さについて、実験値と計算値を比較することはできない。

この計算では、中間状態の B 状態から解離状態に上がってそこから自動イオン化する過程がはいっていない。実際のスペクトルには、このような経路も当然含まれているはずである。解離状態を閉チャンネルとして取り扱うためには、(148) 式の D_0 に解離の波動関数のエネルギー依存性を入れて計算しなければならない。

6 議論

6.1 量子欠損について

図 6-1 は、Nakashima らによる NO 分子の量子欠損の核間距離依存性である [67]。点線は SCF 計算の結果で、実線は CI 計算の結果である。図 5-2-9 に見られるように、CO 分子の場合、 π 対称性のリドベルグ状態以外は、ほとんど核間距離に依存しないのに対して、NO 分子は $s\sigma$ を除く対称性の量子欠損は、核間距離に対してかなり変化する。NO のほうが振動自動イオン化が起きやすいということになる。

6.2 電子的結合について

§ 5.3 の結果から、CO 分子の $s\sigma$ リドベルグ状態と $^1\Sigma^+$ との間の電子的結合は、 $R = 1.1\text{\AA}$ 、 $E = 0.001$ a.u. で、 1.0×10^{-2} 程度であることがわかった。H₂ 分子と NO 分子の電子的結合を、表 6-2-1 に示す。

表 6-2-1

	V(R)
H ₂	0.109
NO(B ² Π)	0.0198
(L ² Π)	0.0112
(B ² Δ)	0.002
(A ² Σ ⁺)	0.0776

H₂ 分子の $d\sigma$ リドベルグ状態と $^1\Sigma_u$ 状態との間の電子的結合は、出ていく電子のエネルギーと核間距離の変化に対して計算されている [91]。表 6-2-1 に示した値は、核間距離 $R \sim 2.6$ a.u. で、 $E \sim 0.3$ a.u. のときの値である。これは、H₂ の電子的結合 $V(R, E)$ の極大値である。NO は、Raoult により、リドベルグ状態と価電子状態の間の相互作用をポテンシャルエネルギー曲線の解析から見積ったものである [68]。リドベルグ状態の対称性は $p\pi$ 、解離状態は、B²Π, L²Π, B²Δ, A²Σ⁺ である。

H₂ 分子は、CO や NO に比べて、電子的結合の値が一桁大きい。これは、H₂ 分子の第一種超励起状態からの自動イオン化の速度は、CO や NO のそれに比べて、大きいことがわかる。すなわち、H₂ 分子のほうが電子的自動イオン化が起きやすいということになる。

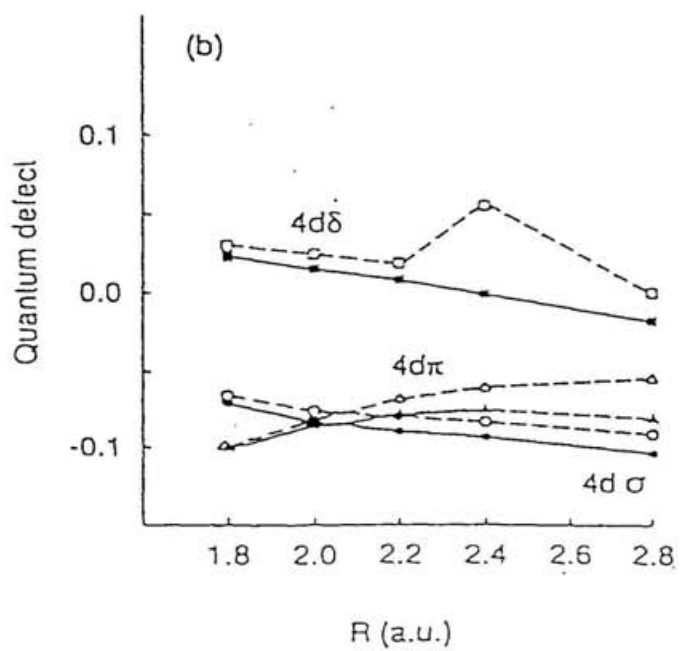
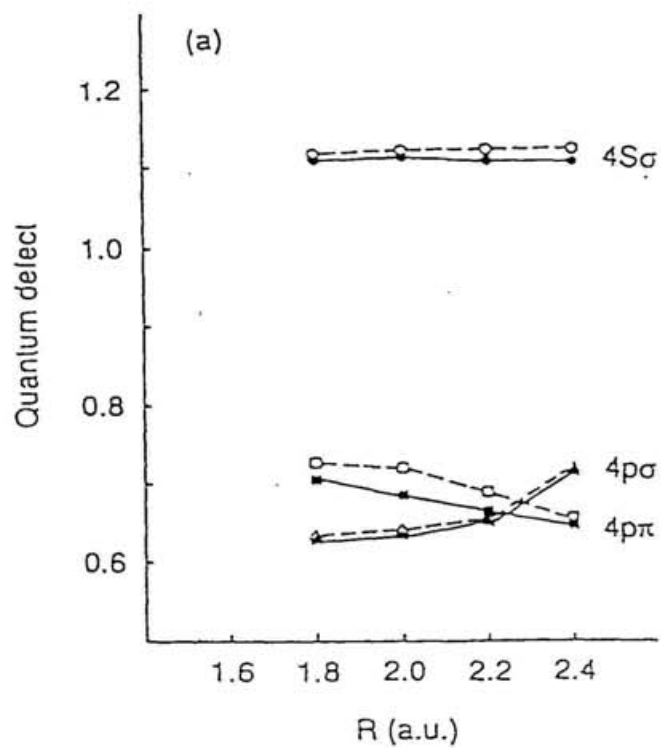


図 6-1 NO の量子欠損 [67]

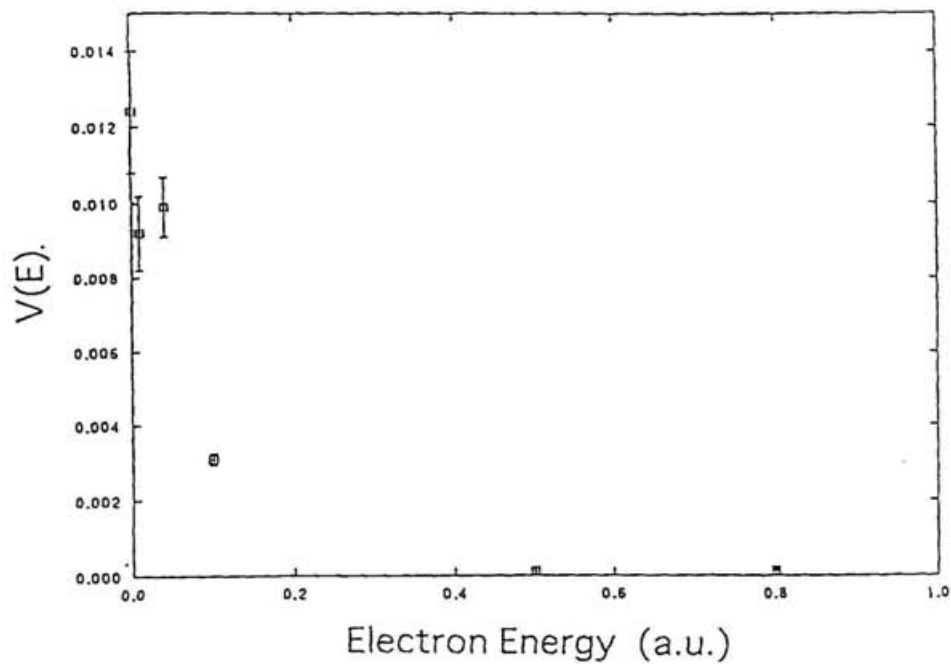


図 6-2-1

出ていく電子の対称性が $s \sigma$ の場合の電子的結合

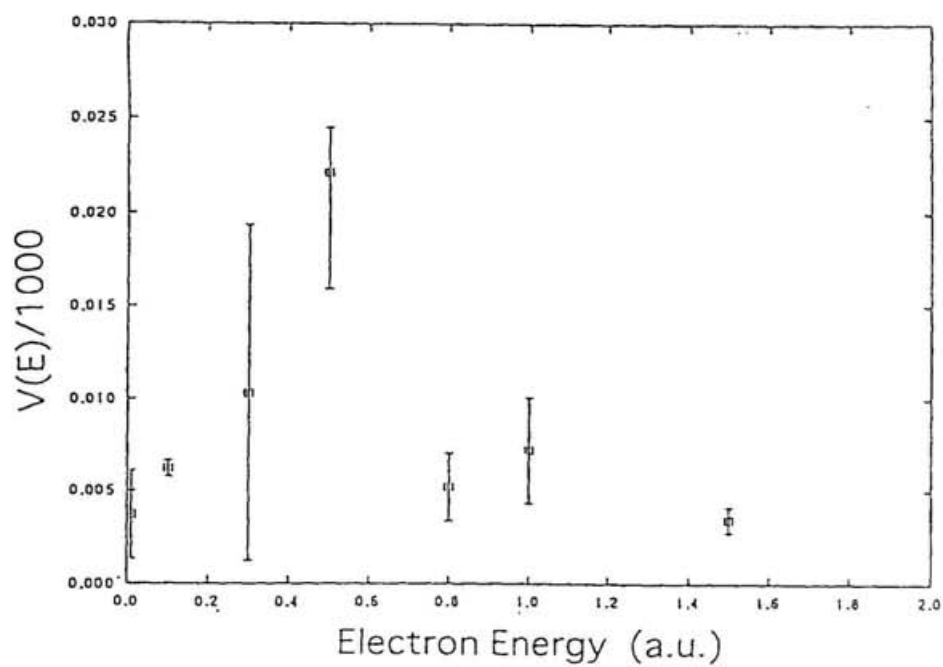


図 6-2-2

出ていく電子の対称性が $d \sigma$ の場合の電子的結合

表 5-3-2、表 5-3-3 に載せている CO の電子的結合をエネルギーに対してプロットすると、図 6-2-1、図 6-2-2 のようになる。図 6-2-1 は、出ていく電子の対称性が $s\sigma$ の場合の電子的結合で、図 6-2-2 は $d\sigma$ の場合の電子的結合である。図 2-3-1 は、 H_2 の $d\sigma$ の場合の電子的結合である。横軸の単位が違うので、注意しなければならない。しかし、エネルギーに対する振る舞いを見ることが出来る。CO の場合も H_2 の時と同じように、ある比較的小さいエネルギー領域にピークを持ち、エネルギーが大きくなると裾を引くように減少している。一般の二原子分子の場合も、 H_2 の電子的結合のエネルギーに対する振る舞いと同じような形になるのではないかと予測できる。

6.3 MQDT 解析について

上記の電子的結合の値の違いは、自動イオン化の解析に良く現われている。 H_2 分子の自動イオン化の場合、振動自動イオン化による幅は $1 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ で、電子的自動イオン化の幅は $^1\Sigma(2p\sigma_u)$ のとき 10^4 cm^{-1} になる [16]。NO については、Guisti らにより光解離と光イオン化のスペクトル解析が報告されている [65]。また、Nakashima らによる、自動イオン化の解析もある [67]。§ 5.4.2 での近似の範囲内では、CO にくらべて H_2 、NO の自動イオン化の幅はずっと大きく、CO よりも自動イオン化の速度が大きい。

NO の電子的結合の値は、CO の $s\sigma$ の場合と大体同じ桁の値である。大きな違いは、解離状態のポテンシャル曲線のイオン化状態のポテンシャル曲線に対する相対的な位置である。CO の $D^1\Sigma$ 状態とリドベルグ状態の振動波動関数とのフランク・コンドン因子は、NO の $B^2\Pi$ の場合に比べて、小さくなることが予想される。したがって、電子的自動イオン化を入れるように計算を改良しても、 $s\sigma$ リドベルグ状態からの自動イオン化の速度は、NO の場合に比べて小さいと予想できる。

CO の $p\pi$ リドベルグ状態の場合は、ポテンシャル曲線は NO の $B^2\Pi$ とあまり変わらない辺りにあるので、電子的結合の値がそのまま NO の場合との違いになる。CO の $p\pi$ の電子的結合は、NO の場合に比べて一桁小さいから、電子的結合を入れた計算を行った場合、やはり NO よりも自動イオン化の速度は小さいと予想できる。

H_2 と NO の二つの分子の解析が進んでいるのは、対応する実験がなされているためである。CO 分子の解析を更に進めるためには、各対称性の自動イオン化の幅の振動量子数依存性や、イオン化よりもエネルギー的に下にあるリドベルグ状態の対称性ごとの前期解離の幅の測定などの、実験研究が必要である。

7 まとめ

量子化学計算による電子状態の評価と MQDT 解析及び分光実験を有効に利用することによって、二原子分子の超励起状態の特質と動力学過程を解明するための一般的な手法を開発した。この手法について、以下のようにまとめられる。

1. 第一種超励起状態の電子的波動関数とポテンシャルエネルギー曲線の電子状態計算について

電子的波動関数とポテンシャルエネルギー曲線はリドベルグ状態を記述する広がった基底関数を使わない CI 計算から求めることができる。

2. 第二種超励起状態の量子欠損関数について

量子欠損関数は SCF 計算から求めることができる。CO のような閉殻系の分子の場合は、Hole-Potential 法を使うとよい。

3. 2 中心クーロン関数のガウス関数展開について

要求精度と展開近似を行なう座標範囲に応じて決めた等比数列を使って、ガウス関数を作るとよい。展開を行なうときに、関数を原子上に置くとベキ乗が小さい関数で近似できる。

4. 電子的結合の計算について

出ていく電子の波動関数を記述する 2 中心クーロン関数をガウス関数で展開して CI 計算により見積るという新しい方法で電子的結合を求めた。この方法により、電子的結合を分子の核間距離とエネルギーごとに求めることができるようになった。

5. K- 行列積分方程式の解について

K- 行列積分方程式の解を行列計算から見積るためのプログラムの開発を行なった。

これからの課題として次のようなことが挙げられる。

3 では、ガウス関数の肩の係数に等比数列を用いたが、他の違うガウス関数のとりかたをした場合、展開と 4 の電子的結合にどのような影響を与えるか、を調べる必要がある。4 の計算には、違うガウス関数のとりかたをしたほうが良いかも知れないという可能性があるからである。

5 については実際の分子でのテスト計算を行なう。

CO 分子について上記の方法を適用し、理論によるいくつかの重要な情報を得た。

1. 核間距離に比較的強く依存する量子欠損は $p\pi$ と $d\pi$ である。
2. CO の第一イオン化付近には、 $^1\Sigma^+$ と $^1\Pi$ の二つの解離状態が存在している。
3. 電子的結合は、少なくともイオンの平衡核間距離付近では、出ていく電子の対称性が $s\sigma$ の場合のほうが、 $d\sigma$ の場合に比べて、大きくなる。これは、リドベルグ状態から D' 状態へのイオンディップスペクトルの実験結果と一致している。
4. 電子的結合を定数と仮定して、自動イオン化のスペクトルを解析したところ、CO の $s\sigma$, $p\pi$ リドベルグ状態からの自動イオン化は、振動自動イオン化であることがわかった。

CO 分子の超励起状態を解析するためのこれからの課題は、まず、この方法による電子的結合の核間距離依存を調べることである。おそらく、核間距離が変わっても電子的結合に寄与する分子軌道は余り変わらないであろうから、 $s\sigma$ 対称性の場合の電子的結合が、 $d\sigma$ よりも大きいという結果は、核間距離が変わってもそのままであろうと予測できる。

次に、今回得られた電子的結合を使って K-行列積分方程式を解き、摂動展開との比較を行なうことである。CO 分子の場合は、電子的結合の絶対値が小さいので、摂動展開との差が余りないと予測される。

更に、分子を変えて今回の方法が使えることを示さなければならない。今後、様々な二原子分子に適用可能である。

CO の光イオン化の解析を更に改良するには、 D_0 をエネルギーに依存する形にして、解離状態を閉チャンネルとして、扱うことである。電子状態が求められているので、これは可能である。

また、第二種超励起状態の量子欠損関数を求めるところで、 f, g といった基底関数の種類を増やし、 $d\sigma$ の核間距離依存性を出して、 $d\sigma$ に対する解析を行なう。

A Hartree-Fock 法の式の導出

A.1 (10) 式の導出

§ 3.1 の (2) ~ (5) から、1 電子関数 (α スピン、 β スピン) ベクトル $\psi, \bar{\psi}$ を用いて、 $2N$ 電子系波動関数を次のように表現する。

$$\psi(1, 2, \dots, N) \equiv (\psi_1(1), \psi_2(2), \dots, \psi_n(N)) \quad (\text{A1})$$

$$\bar{\psi}(N+1, N+2, \dots, 2N) \equiv (\bar{\psi}_1(N+1), \bar{\psi}_2(N+2), \dots, \bar{\psi}_n(2N)) \quad (\text{A2})$$

$$\Phi(1, 2, \dots, 2N) \equiv NA(\psi \bullet \bar{\psi}) \quad (\text{A3})$$

ただし、 N は規格化因子、 A は反対称化演算子である。ハミルトニアンは、

$$H(1, 2, \dots, 2N) \equiv \sum_j^{2N} h(\gamma) + \sum_{\gamma > \delta} g(\gamma, \delta) \quad (\text{A4})$$

と表される。ただし、 $h(\gamma)$ は 1 電子演算子、 $g(\gamma, \delta)$ は 2 電子演算子である。エネルギー期待値は次のようになる。

$$E \equiv \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2 \sum_i^n \langle i | h | i \rangle + \sum_i^n \sum_j^n (2 \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle) \quad (\text{A5})$$

ここで、 $E = E(\psi, \psi^*)$ が必ず極値を持つという条件から、それぞれの 1 電子関数を求める。規格直交性より、

$$\begin{aligned} \langle i | j \rangle &\equiv \int \psi_i^*(\gamma) \psi_j(\gamma) d\tau \\ &= \langle j | i \rangle^* \\ &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Lagrange の未定係数法から、

$$L \equiv E(\psi^*, \psi) - \sum_i \sum_j \langle i | j \rangle \theta_{ji}, \quad (\text{A7})$$

$L^* = L$ より、 $\theta_{ji}^* = \theta_{ij}$ が得られる。

よって、

$$\begin{aligned} \delta L(\psi^*, \psi) &\equiv L(\delta \psi^*, \psi) + L(\psi^*, \delta \psi) \\ &= L(\delta \psi^*, \psi) + L(\delta \psi^*, \psi)^* \\ &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

$$\begin{aligned}
L(\delta\psi^*, \psi) &\equiv 2 \sum_i \langle \delta i | h | i \rangle + \sum_i \sum_j \{2 \langle i i | \delta j j \rangle - \langle i j | \delta j i \rangle\} - \sum_i \sum_j \langle \delta i | j \rangle \theta_{ji} \\
&= \sum_i \langle \delta i | \{2F | i \rangle - \sum_j | j \rangle \theta_{ji} \rangle = 0
\end{aligned} \tag{A9}$$

を得る。任意の変化 $\langle \delta i |$ に対して、常に上式が成立するためには、

$$\begin{aligned}
2F | i \rangle &= \sum_j | j \rangle \theta_{ji}, \\
\langle i | 2F &= \sum_j \langle j | \theta_{ij},
\end{aligned} \tag{A10}$$

が必要となる。つまり、

$$\begin{aligned}
2F | i \rangle &= \sum_i | j \rangle \theta_{ji}, \\
\theta_{ji} &= \theta_{ij}^*.
\end{aligned} \tag{A11}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
\langle \delta i | h | j \rangle &\equiv \int \delta \psi_i^*(\gamma) h(\gamma) \psi_j(\gamma) d\tau \\
&= \langle j | h | \delta i \rangle^*,
\end{aligned} \tag{A12}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta i j | k l \rangle &\equiv \int \delta \psi_i^*(\gamma) \psi_k^*(\delta) g(\gamma, \delta) \psi_j(\gamma) \psi_l(\delta) d\tau \\
&= \langle k l | \delta i j \rangle = \langle j \delta i | l k \rangle^* = \langle l k | j \delta i \rangle^*,
\end{aligned} \tag{A13}$$

$$F \equiv h + 2J - K, \tag{A14}$$

$$\langle i | J | j \rangle = \sum_k^n \langle i j | k k \rangle = \langle j | J | i \rangle^*, \tag{A15}$$

$$\langle i | K | j \rangle = \sum_k^n \langle i k | k j \rangle = \langle j | K | i \rangle^*. \tag{A16}$$

A.2 (13) 式の導出

§ 3.1 の条件 (A) の場合、正イオン状態を表す電子配置を

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_i(N+1, N+2, \dots, 2N-1) = \\ (\bar{\psi}_1(N+1), \bar{\psi}_2(N+2), \dots, \bar{\psi}_{i-1}(N+I-1), \bar{\psi}_{i+1}(N+I), \dots, \bar{\psi}_n(2N-1)) \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

と与えると、各正イオン状態を表す配置間のエネルギー行列は、

$$\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \langle j | F | i \rangle = F_{ji}, \quad (\text{A18})$$

$$\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \langle j | F | i \rangle = E - F_{ji} \quad (\text{A19})$$

となる。ただし、

$$\Phi_i(1, 2, \dots, 2N-1) = NA(\phi \bullet \bar{\phi}_i). \quad (\text{A20})$$

したがって、部分的な配置間相互作用を考慮した場合は、

$$\begin{aligned} F_{ij} &= 0, \\ F_{ii} &= E - \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = -IP_i \end{aligned} \quad (\text{A21})$$

となる。§ 3.1 の条件 (B) の場合も、同様に考えることができる。負イオン状態を表す電子配置を

$$\bar{\phi}^\alpha(N+1, N+2, \dots, 2N, 2N+1) = (\bar{\psi}_1(N+1), \bar{\psi}_2(N+2), \dots, \bar{\psi}_n(2N), \bar{\psi}_\alpha(2N+I)), \quad (\text{A22})$$

とすると、

$$\Phi^\alpha(1, 2, \dots, 2N+1) = NA(\phi \bullet \bar{\phi}^\alpha), \quad (\text{A23})$$

$$\langle \Phi^\alpha | H | \Phi^\beta \rangle = \langle \alpha | F | \beta \rangle = F_{\alpha\beta}, \quad (\text{A24})$$

$$\langle \Phi^\alpha | H | \Phi^\alpha \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle + \langle \alpha | F | \alpha \rangle = E + F_{\alpha\alpha}, \quad (\text{A25})$$

したがって、

$$\begin{aligned} F_{\alpha\beta} &= 0, \\ F_{\alpha\alpha} &= \langle \Phi^\alpha | H | \Phi^\alpha \rangle - E = EA_\alpha \end{aligned} \quad (\text{A26})$$

が得られる。以上をまとめると、(13) 式になる。

A.3 Hole Potential 法の場合

励起状態を表す電子状態を

$${}^{1,3}\Phi^\alpha(1, 2, \dots, 2N) = N(A(\phi \bullet \bar{\phi}_i^\alpha) \pm A(\phi_i^\alpha \bullet \phi)), \quad (\text{A27})$$

$$\phi_i^\alpha(N+1, N+2, \dots, 2N) = (\psi_1(N+1), \psi_2(N+2), \dots, \psi_\alpha(N+1), \dots, \psi_N(2N)) \quad (\text{A28})$$

とする。すると、行列要素は

$$\begin{aligned} \langle {}^{1,3}\Phi_i^\alpha | H | {}^{1,3}\Phi_i^\beta \rangle &= \langle \alpha | F | \beta \rangle - \langle \alpha \beta | ii \rangle + \langle \alpha i | i \beta \rangle \pm \langle \alpha i | i \beta \rangle \\ &= F_{\alpha\beta} - \langle \alpha \beta | ii \rangle + \langle \alpha i | i \beta \rangle \pm \langle \alpha i | i \beta \rangle \end{aligned} \quad (\text{A29})$$

$$\begin{aligned} \langle {}^{1,3}\Phi_i^\alpha | H | {}^{1,3}\Phi_i^\alpha \rangle &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \langle i | F | i \rangle + \langle \alpha | F | \alpha \rangle - \langle \alpha \alpha | ii \rangle + \langle \alpha i | i \alpha \rangle \pm \langle \alpha i | i \alpha \rangle \\ &= E - F_{ii} + F_{\alpha\alpha} - \langle \alpha \alpha | ii \rangle + \langle \alpha i | i \alpha \rangle \pm \langle \alpha i | i \alpha \rangle \end{aligned} \quad (\text{A30})$$

となる。ただし、+ は一重項、- は三重項である。よって、

$$\begin{aligned} \langle \alpha | M_H^i | \beta \rangle &\equiv M_{H\alpha\beta}^i \\ &= F_{\alpha\beta} - \langle \alpha \beta | ii \rangle + \langle \alpha i | i \beta \rangle \pm \langle \alpha i | i \beta \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A31})$$

が成立するようにすればよい。対角要素には次の項が残る。

$$\begin{aligned} \langle \alpha | M_H^i | \alpha \rangle &\equiv M_{H\alpha\alpha}^i \\ &= F_{\alpha\alpha} - \langle \alpha \alpha | ii \rangle + \langle \alpha i | i \alpha \rangle \pm \langle \alpha i | i \alpha \rangle \\ &= \{ \langle {}^{1,3}\Phi_i^\alpha | H | {}^{1,3}\Phi_i^{\text{alpha}} \rangle - E \} + F_{ii} \\ &= {}^{1,3}E_{i \rightarrow \alpha} + F_{ii} \end{aligned} \quad (\text{A32})$$

つまり、通常の Hartree Fock 法で、 Ω_{vacant} が決まった後に、 Ω_{vacant} の部分に上で定義される演算子 M_H^i を作用させて対角化すれば、固有値が ${}^{1,3}E_{i \rightarrow \alpha} + F_{ii}$ となる解が得られる。

A.4 Electron Potential 法の場合

(3) と同じように軌道ベクトルと波動関数を決めると、配置間のエネルギー行列要素は次のようになる。

$$\begin{aligned}\langle {}^{1,3}\Phi_i^\alpha | H | {}^{1,3}\Phi_j^\alpha \rangle &= -\langle i | F | i \rangle - \langle j i | \alpha \alpha \rangle + \langle j \alpha | \alpha i \rangle \pm \langle j \alpha | \alpha i \rangle \\ &= -F_{ji} - \langle j i | \alpha \alpha \rangle + \langle j \alpha | \alpha i \rangle \pm \langle j \alpha | \alpha i \rangle\end{aligned}\quad (\text{A33})$$

$$\langle {}^{1,3}\Phi_i^\alpha | H | {}^{1,3}\Phi_i^\alpha \rangle = E - F_{ji} + F_{\alpha\alpha} - \langle i i | \alpha \alpha \rangle + \langle i \alpha | \alpha i \rangle \pm \langle i \alpha | \alpha i \rangle \quad (\text{A34})$$

ただし、+ は一重項、- は三重項である。したがって、§ 3.1 の条件 (A) のかわりに、

$$\begin{aligned}\langle i | M_H^\alpha | j \rangle &\equiv M_{E_{ij}}^\alpha \\ &= F_{ij} - \langle i j | \alpha \alpha \rangle + \langle i \alpha | \alpha j \rangle \mp \langle i \alpha | \alpha i \rangle \\ &= 0\end{aligned}\quad (\text{A35})$$

が成立するようにすればよい。対角要素は、

$$\begin{aligned}\langle i | M_{E_{ii}}^\alpha | i \rangle &\equiv M_{E_{ii}}^\alpha \\ &= F_{ii} + \langle i i | \alpha \alpha \rangle - \langle i \alpha | \alpha i \rangle \mp \langle i \alpha | \alpha i \rangle \\ &= \{ E - \langle {}^{1,3}\Phi_i^\alpha | H | {}^{1,3}\Phi_i^{\text{a}lpha} \rangle \} + F_{\alpha\alpha} \\ &= -{}^{1,3}E_{i \rightarrow \alpha} + F_{\alpha\alpha}\end{aligned}\quad (\text{A36})$$

となる。

B λ の具体的な求め方

B.1 連分数展開

§ 3.2 の (32) 式の右辺を n 個まで取ると、分数になる。そこで、 n 次近似での、連分数 P_n/Q_n を

$$b_0 + \frac{a_1}{b_1 + \frac{a_2}{b_2 + \dots + \frac{a_n}{b_n}}} = \frac{P_n}{Q_n} \quad (\text{B1})$$

と書くと、次の漸化式が得られる。

$$\begin{aligned} P_n &= b_n P_{n-1} + a_n P_{n-2}, \\ Q_n &= b_n Q_{n-1} + a_n Q_{n-2}, \\ P_0 &= b_0, Q_0 = 1, P_{-1} = 1, Q_{-1} = 0, \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

ただし、

$$b_0 + \frac{a_1}{b_1 + \frac{a_2}{b_2 + \dots}} = b_0 + \frac{a_1}{b_1 + \frac{a_2}{b_2 + \dots}} \quad (\text{B3})$$

である。(B2) 式についての証明は、§ B.2 に示す。

(32) に対応させると、

$$\begin{aligned} y_{N+1}(\lambda) &= \kappa_0 - \frac{\rho_0 \delta_1}{\kappa_1 - \kappa_2} \dots \frac{\rho_{n-1} \delta_n}{\kappa_n} \\ &= \frac{Q_{n+1}(\lambda)}{P_{n+1}(\lambda)} \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

$$\begin{aligned} Q_{k+1} &= Q_k \kappa_k - Q_{k-1} \rho_{k-1} \delta_k \\ Q_{-1} &= 0, Q_0 = 1 \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

$$\begin{aligned} P_{k+1} &= P_k \kappa_k - P_{k-1} \rho_{k-1} \delta_k \\ P_{-1} &= 0, P_0 = 0, P_1 = 1 \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

と書ける。そこで、 $Q_{k+1} \rightarrow 0$ となる λ が求める λ_{mq} である。

表 B-1 は、 κ_j と $\rho_j \delta_{j+1}$ の例である。

計算に用いた条件は $R=1.0$, $Z_1=1.0$, $Z_2=2.0$, $E_{elec}=0.0$, $m=0$, $q=1$ である。 κ_j の値が、 $\rho_j \delta_{j+1}$ に比べて、とても大きな値を取ることがわかる。これは、計算上の誤差を大きくする原因になる。そこで、補正值 C を求めて、 $C \kappa_j$ が、余り大きな値を取らないようにする。Ponomarev らは、

$$C = (1 + \kappa_k^2)^{-1/2} \quad (\text{B7})$$

とすればよいと報告している [92] が、これを使うと、

$$y_{k+1} = \frac{Q_{k+1}}{P_{k+1}} = \frac{Q_{k+1}}{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}} \times \frac{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}}{P_{k+1}} \quad (\text{B8})$$

のようになり、

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{k+1} &= \frac{Q_{k+1}}{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}} \\ \bar{P}_{k+1} &= \frac{P_{k+1}}{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}} \end{aligned} \quad (\text{B9})$$

とおくと、

$$\bar{Q}_{k+1} = \frac{Q_{k+1}}{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}} = \frac{\kappa_k}{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}} Q_k - \frac{\rho_{k-1} \delta_k}{(1 + \kappa_k^2)^{1/2}} Q_{k-1} \quad (\text{B10})$$

となり、漸化式になっていない。そこで、スケールファクター a_{k+1} を求める。(B10) 式に a_{k+1} を掛けると、

$$a_{k+1} Q_{k+1} = a_{k+1} \kappa_k Q_k - a_{k+1} \rho_{k-1} \delta_k Q_{k-1} \quad (\text{B11})$$

(B11) 式が漸化式になるためには、

$$a_{k+1} Q_{k+1} = \frac{a_{k+1}}{a_k} \kappa_k a_k Q_k - \frac{a_{k+1}}{a_{k-1}} \rho_{k-1} \delta_k a_{k-1} Q_{k-1} \quad (\text{B12})$$

$$\tilde{Q}_{k+1} \equiv a_{k+1} Q_{k+1} \quad (\text{B13})$$

とすると、(B12) 式は、

$$\tilde{Q}_{k+1} = \frac{a_{k+1}}{a_k} \kappa_k \tilde{Q}_k - \frac{a_{k+1}}{a_{k-1}} \rho_{k-1} \delta_k \tilde{Q}_{k-1} \quad (\text{B14})$$

になる。(B14) 式で

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = (1 + \kappa_k^2)^{-1/2} \quad (\text{B15})$$

となるように a_k を決める。(B15) 式から、

$$\begin{aligned} \frac{a_{k+1}}{a_{k-1}} &= \frac{(1 + \kappa_k^2)^{-1/2}}{a_{k-1}} = \frac{(1 + \kappa_k^2)^{-1/2} (1 + \kappa_{k-1}^2)^{-1/2} a_{k-1}}{a_{k-1}} \\ &= (1 + \kappa_k^2)^{-1/2} (1 + \kappa_{k-1}^2)^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{B16})$$

が得られる。(B16) 式から、(B14) 式は、

$$\tilde{Q}_{k+1} = (1 + \kappa_k^2)^{-1/2} \kappa_k \tilde{Q}_k - (1 + \kappa_k^2)^{-1/2} \rho_{k-1} \delta_k \tilde{Q}_{k-1} \quad (\text{B17})$$

となる。(B17) 式は補正項 C を入れた表式になっている。

したがって、 λ_{mq} を求めるためには、 \tilde{Q}_N が 0 の解を求めればよい。

B.2 (B.1) 式の証明

n=1 のとき、(B1) 式から、

$$\frac{P_1}{Q_1} = b_0 + \frac{a_1}{b_1} = \frac{b_0 b_1 + a_1}{b_1} \quad (\text{B18})$$

$$\begin{aligned} P_1 &= b_1 \times b_0 + a_1 = b_1 \times P_0 + a_1 \times P_{-1} \\ Q_1 &= b_1 = b_1 \times Q_0 + a_1 \times Q_{-1} \end{aligned} \quad (\text{B19})$$

よって、(B2) 式をみたす。

n=k のとき、(B1) 式は (B2) 式をみたすと仮定する。

$$b_0 + \frac{a_1}{b_1 + b_2 + \dots + b_k} = \frac{P_k}{Q_k} \quad (\text{B20})$$

$$\begin{aligned} P_k &= b_k P_{k-1} + a_k P_{k-2} \\ Q_k &= b_k Q_{k-1} + a_k Q_{k-2} \end{aligned} \quad (\text{B21})$$

n=k+1 のとき、(B20) 式より、 $\frac{P_{k+1}}{Q_{k+1}}$ は、(B21) 式で $b_k \rightarrow b_k + \frac{a_{k+1}}{b_{k+1}}$ とおいたものに等しい。

$$\begin{aligned} \frac{P_{k+1}}{Q_{k+1}} &= \frac{(b_k + \frac{a_{k+1}}{b_{k+1}})P_{k-1} + a_k P_{k-2}}{(b_k + \frac{a_{k+1}}{b_{k+1}})Q_{k-1} + a_k Q_{k-2}} \\ &= \frac{b_k b_{k+1} + a_{k+1}}{b_k b_{k+1} + a_{k+1}} \frac{P_{k-1} + b_{k+1}(P_k - b_k P_{k-1})}{Q_{k-1} + b_{k+1}(Q_k - b_k Q_{k-1})} \\ &= \frac{b_{k+1} P_k + a_{k+1} P_{k-1}}{b_{k+1} Q_k + a_{k+1} Q_{k-1}} \end{aligned} \quad (\text{B22})$$

よって、n=k+1 のときも (B2) 式が成り立つ。

表 B-1

j	κ_j	$\rho_j \delta_{j+1}$
1	0.1	0.2666666
2	4.1	0.2571428
3	10.1	0.2539682
4	18.1	0.2525253
5	28.1	0.2517483
6	40.1	0.2512821
7	54.1	0.2509804
8	70.1	0.2507740
9	88.1	0.2506266
10	108.1	0.2505176

C 関数 f, g の漸近形

f は原点正則な解、 g は原点で特異な解である。電子のエネルギーが正の値を取るとき、 $r \rightarrow \infty$ での漸近形は次のようになる。

$$\varepsilon > 0$$

$$\begin{aligned} f &\rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin \zeta \\ g &\rightarrow -\sqrt{\frac{2}{\pi k}} \cos \zeta \\ \zeta &= kr - \frac{1}{2}l\pi + \frac{1}{k} + \arg\Gamma(l + 1 - \frac{i}{k}) \end{aligned} \quad (C1)$$

電子のエネルギーが負の値を取るときは、 $r \rightarrow \infty$ での漸近形は次のようになる。

$$\varepsilon < 0$$

$$\begin{aligned} f &\rightarrow (-1)^l \left\{ \frac{\sin(\pi\nu)}{\sqrt{\nu\pi K}} \xi - \cos(\pi\nu) \nu^{3/2} K \Theta \right\} \\ &\equiv \sin(\pi\nu) u(\nu, r) - \cos(\pi\nu) v(\nu, r) \end{aligned} \quad (C2)$$

$$\begin{aligned} g &\rightarrow (-1)^{l+1} \left\{ \frac{\cos(\pi\nu)}{\sqrt{\nu\pi K}} \xi + \sin(\pi\nu) \nu^{3/2} K \Theta \right\} \\ &\equiv -\{ \cos(\pi\nu) u(\nu, r) + \sin(\pi\nu) v(\nu, r) \} \end{aligned} \quad (C3)$$

ここで、(C2) 式 (C3) 式は、 $u(\nu, r)$, $v(\nu, r)$ の定義式になっている。

ただし、

$$\begin{aligned} K &= [\nu^2 \Gamma(\nu + l + 1) \Gamma(\nu - l)]^{-1/2} \\ \xi &\rightarrow \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{-\nu} \exp(r/\nu) \\ \Theta &\rightarrow \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{\nu} \exp(-r/\nu) \end{aligned} \quad (C4)$$

D 自動イオン化のプロファイル

§ 3.3.2 の (48) 式の \mathbf{R} を使って、 χ を次のように定義する。

$$\chi = \frac{\mathbf{1} + i\mathbf{R}}{\mathbf{1} - i\mathbf{R}} \quad (\text{D1})$$

χ を使うと、§ 4.6 の (107) 式の振動子強度の \mathbf{D} 行列は、次のように書くことができる。

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_o - \chi_{oc}[\chi_{cc} - \exp(-2\pi i\nu)]\mathbf{D}_c \quad (\text{D2})$$

ここで、リドベルグ状態からのイオン化を考えて、 $\mathbf{D}_o = 0$ とする。また、解離性の超励起状態は一つと仮定する。したがって、

$$\mathbf{D} = -\chi_{oc}[\chi_{cc} - \exp(-2\pi i\nu)]\mathbf{D}_c \quad (\text{D3})$$

となる。

χ は § 3.3.3 の (66) 式の \mathbf{U} , $\pi\mathbf{K}$, η_α を使って、次のように書ける。

$$\chi = \mathbf{X}^+[\mathbf{U}(\cos \eta_\alpha)\mathbf{U}^T \times (\mathbf{1} - i\pi\mathbf{K})^2(\mathbf{X}^-)^{-1}] \quad (\text{D4})$$

ただし、

$$\mathbf{X}^\pm = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \langle \chi_0 | \exp(\pm i\pi\mu(R)) | \chi_0 \rangle & \cdots & \exp(\pm i\pi\mu(R)) | \chi_N \rangle \\ \vdots & \langle \chi_0 | \cdots & \ddots & 0 \\ 0 & \langle \chi_N | \exp(\pm i\pi\mu(R)) | \chi_0 \rangle & \cdots & \langle \chi_N | \exp(\pm i\pi\mu(R)) | \chi_N \rangle \end{bmatrix}$$

リドベルグ状態とイオン状態の間の相互作用を無視すると、

$$\pi\mathbf{K} = \begin{bmatrix} 0 & \xi_{v=0} & \cdots & \xi_{v=N} \\ \xi_{v=0} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi_{v=N} & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$$

ただし、

$$\xi_v = \pi \langle \chi_v | V(R) | F_d \rangle \quad (\text{D5})$$

$$\xi^2 = \sum_{i=0}^N \xi_{v=i}^2 \quad (\text{D6})$$

χ_v は振動の波動関数、 F_d は解離状態の波動関数である。(D) 式の固有値は

$$-\tan \eta_{alpha} = 0, \pm\xi \quad (\text{D7})$$

となり、固有関数は

$$\mathbf{U} = \frac{\mathbf{1}}{2^{1/2}\xi} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & \xi & -\xi \\ & & & & \xi_{v=0} & \xi_{v=0} \\ & A & & & \cdots & \cdots \\ & & & & \xi_{v=N} & \xi_{v=N} \end{bmatrix}$$

したがって、 χ 行列は

$$\chi = \mathbf{X}^+ \left[\mathbf{1} - \frac{2}{\xi^2 + 1} \pi b f K - \frac{2}{\xi^2 + 1} (\pi b f K)^2 \right] (\mathbf{X}^-)^{-1} \quad (\text{D8})$$

となる。量子欠損による変化は、 \mathbf{X} 行列に入り、解離による変化は [] に入っている。

E 自然（スピン）軌道

ある一つの電子が x_1 に位置する dx_1 に発見する確率を $\rho(x_1)$ で定義する。

$$\rho(x_1) = N \int dx_2 \cdots dx_N \Phi(x_1, \cdots, x_N) \Phi^*(x_1, \cdots, x_N) \quad (\text{E1})$$

ただし、ここで Φ は規格化された波動関数である。

また、 ρ は N 電子系におけるある一つの電子に対する縮約密度関数と呼ぶ。

$$\int dx_1 \rho(x_1) = N \quad (\text{E2})$$

密度関数 $\rho(x_1)$ は一次元で定義される関数であるが、これを二次元の密度行列 $\gamma(x_1, x'_1)$ へ一般化する。

$$\gamma(x_1, x'_1) \equiv N \int dx_2 \cdots dx_N \Phi(x_1, \cdots, x_N) \Phi^*(x'_1, \cdots, x_N) \quad (\text{E3})$$

(E1) 式より、 $\rho(x_1)$ と $\gamma(x_1, x'_1)$ の関係は、

$$\gamma(x_1, x_1) = \rho(x_1) \quad (\text{E4})$$

である。

$\Phi(x_1, \cdots, x_N)$ は Hartree-Fock スピン軌道 χ_i からなる規格直交基底で展開できる。

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_{ij} \chi_i(x_1) \gamma_{ij} \chi_j^*(x'_1) \quad (\text{E5})$$

ただし、

$$\gamma_{ij} = \int dx_1 dx'_1 \chi_i^*(x_1) \gamma(x_1, x'_1) \chi_j(x'_1) \quad (\text{E6})$$

である。

例えば、 Φ が Hartree-Fock 基底状態波動関数の場合、

$$\gamma^{HF}(x_1, x'_1) = \sum_a \chi_a(x_1) \chi_a^*(x'_1) \quad (\text{E7})$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^{HF} &= \delta_{ij} \quad i, j \in \text{占有軌道} \\ &= 0 \quad \text{その他} \end{aligned} \quad (\text{E8})$$

γ が対角的であるような規格直交系を自然（スピン）軌道という。 γ を対角化するユニタリ行列を \mathbf{U} とすると、

$$\chi_i = \sum_k \eta_k(\mathbf{U})_{ki} = \sum_k \eta_k U_{ik}^* \quad (\text{E9})$$

$$\eta_i = \sum_k \chi_k U_{ki} \quad (\text{E10})$$

$$\lambda \equiv \mathbf{U}^\dagger \gamma \mathbf{U} \quad (\text{E11})$$

$$\lambda_{ij} = \delta_{ij} \lambda_i \quad (\text{E12})$$

を満たす一意的なユニタリー行列を見つけることができる。

このとき、(E10) 式は、自然スピン軌道になる。

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_i \lambda_i \eta_i(x_1) \eta_i^*(x'_1) \quad (\text{E13})$$

ここで λ_i は Φ の自然スピン軌道 η_i の占有数と言われる。

F シュミットの直交化

$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ は直交していない波動関数とする。

$$\begin{aligned}\langle\psi_1|\psi_1\rangle &= \alpha \\ \langle\psi_2|\psi_2\rangle &= \beta\end{aligned}\tag{F1}$$

重なり積分は S とし、 0 でないとする。

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = S \neq 0\tag{F2}$$

このとき、お互いに直交している新しいベクトル $|\phi_I\rangle$ と $|\phi_{II}\rangle$ を作る。

$$|\phi_I\rangle = |\psi_1\rangle\tag{F3}$$

$$|\phi_{II}\rangle = |\psi_1\rangle + c|\psi_2\rangle\tag{F4}$$

とにおいて、 c は直交化の条件から決める。

$$\langle\phi_I|\phi_{II}\rangle = 0\tag{F5}$$

(F1)(F4)(F5) より、

$$\begin{aligned}\langle\phi_I|\phi_{II}\rangle &= \langle\psi_1|[\psi_1\rangle + c|\psi_2\rangle] \\ &= \langle\psi_1|\psi_1\rangle + c\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \alpha + Sc = 0\end{aligned}\tag{F6}$$

したがって、

$$c = -\alpha S^{-1}\tag{F7}$$

(F4)(F7) 式より、

$$|\phi_{II}\rangle = |\psi_1\rangle - \alpha S^{-1}|\psi_2\rangle\tag{F8}$$

となる。

更に、規格化すると ϕ_I に直交した新しいベクトル、

$$|\phi_{II}\rangle = [\alpha(\alpha\beta S^2 - 1)]^{-\frac{1}{2}}[|\psi_1\rangle - \alpha S^{-1}|\psi_2\rangle]\tag{F9}$$

が得られる。

References

- [1] R.L.Platzman, *Red. Res.* **17** (1962) 419
- [2] H.Nakamura, *Int. Rev. Phys. Chem.* **10** (1991) 123
- [3] M.Inokuti, *物理* **22** (1967) 196
- [4] M.Inokuti, *分光研究* **30** (1981) 393
- [5] R.L.Platzman, *Vortex*, **23** (1962) 372
- [6] A.Fujii and N.Morita, *J. Chem. Phys.* **97**(1992)327
- [7] K.Mitsuke, S.Suzuki, T.Imamura, and I.Koyano, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 6556
- [8] Y.Hatano, XIX International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Whistler, Canada (1995)
- [9] Y.Hatano, *Dynamics of Excited Molecules* , edited by K.Kuchitsu(Elsevier, 1994) 151
- [10] H.Yasumatsu, T.Kondow, H.Kitagawa, K.Tabayashi, and K.Shobatake, *J.Chem.Phys.* **104** (1996) 899
- [11] M.J.Seaton, *Rep. Prog. Phys.* **46** (1983) 167
- [12] S.Hara and H.Sato; *J.Phys. B* **17** (1984) 4301
- [13] H.Sato and S.Hara; *J.Phys. B* **19** (1986) 2611
- [14] H.Nakamura, *J. Chin. Chem. Soc.* **42** (1995) 359
- [15] H.Nakamura, *日本物理学会誌* **41** (1986) 413
- [16] H.Nakamura and H.Takagi *日本物理学会誌* **45** (1990) 87
- [17] M.S.Child, *Atom-Molecule Collision Theory*, edited by R.B.Berstein (New York, Plenum) 427
- [18] P.Wolynes, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1957
- [19] A. Giusti, *J. Phys.* **B13** (1980) 3867
- [20] W.A.Chupka and J.Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 4244
- [21] G.Herzberg, *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 1081

- [22] G.Herzberg and C_H.Jungen, *J. Mol. Spectrosc.* **41** (1972) 425
- [23] P.M.Dehmer and W.A.Chupka, *J.Chem.Phys.* **65** (1976) 2243
- [24] C_H.Jungen and M.Raoult, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71** (1981) 253
- [25] S.T.Pratt, P.M.Dehmer, and J.L.Dehmer, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 28
- [26] S.T.Pratt, P.M.Dehmer, and J.L.Dehmer, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 3379
- [27] J.W.J.Verschuur and H.B.Van Linden van den Heuvell, *Chem. Phys.* **129** (1989) 1
- [28] J.W.J.Verschuur and H.B.Van Linden van den Heuvell, *Chem. Phys.* **129** (1989) 1
- [29] S.Arai, T.Kamisaki, M.Ukai, K.Shinsaka, Y.Hatano, Y.Ito, H.Koizumi, A.Yagishita, K.Ito, and K.Tanaka, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3016
- [30] S.Arai, T.Yoshimi, M.Morita, K.Hironaka, T.Yoshida, H.Koizumi, K.Shinsaka, Y.Hatano, A.Yagishita, and K.Ito, *Z. Phys.* **D4** (1986) 65
- [31] M.Glass-Maujean, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 4830
- [32] M.Glass-Maujean, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 2839
- [33] E.Miescher and F.Alberti, *J. Chem. Phys. Ref.Data* **5** (1976) 309
- [34] E.Miescher, *Can. J. Phys.* **54** (1976) 2074
- [35] Y.Ono, S.H.Linn, H.F.Preset, C.Y.Ng, and E.Miescher, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 4855
- [36] E.Miescher, Y.T.Lee, and P.Gürtler, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2735
- [37] M.Ogawa and S.Ogawa *J. Mol. Spectrosc.* **41** (1972) 393
- [38] T.Ebata, N.Hosoi, and M.Ito, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 3920
- [39] M.Komatsu, T.Ebata, and N.Mikami, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 9350
- [40] J.de Vries, H.Steger, B.Kamke, C.Menzel, B.Weisser, W.Kamke, and I.V.Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **188** (1992) 159
- [41] I.V.Hertel, H.Steger, J.de Vries, B.Weisser, C.Menzel, B.Kamke, C.Menzel, B.Weisser, W.Kamke, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 784
- [42] Y.Hatano, in *Dynamics of Excited Molecules*, ed.by K.Kuchitsu (Elsevier, 1994) 151

- [43] G.Cooper, G.R.Burton, W.F.Chan, and C.E.Brion, *Chem. Phys.* **196** (1995) 293
- [44] K.Kameta, M.Ukai, R.Chiba, K.Nagano, N.Kouchi, Y.Hatano, and K.Tanaka, *J.Chem. Phys.* **95** (1991) 1456
- [45] M.Ukai, K.Kameta, R.Chiba, K.Nagano, N.Koushi, K.Shinsaka, Y.Hatano, H.Umemoto, Y.Ito, and K.Tanaka, *J.Chem. Phys.* **95** (1991) 4142
- [46] C.H.Green and C_H. Jungen, *Adv. Atom. Molec. Phys.* **21** (1985) 51
- [47] D.Dill and C_H. Jungen, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 3338
- [48] M.Raoult, C_H. Jungen, and D.Dill, *J. Chim. Phys. Biol.* **77** (1980) 599
- [49] M.Raoult and C_H. Jungen, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3388
- [50] L.A.Collind and B.I.Schneider, *Phys.Rev.* **A27** (1983) 101
- [51] A.U.Hazi, *Electron-Atom and Electron-Molecule Collisions*, ed. by J.Hinze (New York ; Plenum) 103
- [52] J.Tennyson and C.J.Noble, *J. Phys.* **B18** (1985) 155
- [53] H.Takagi, *J. Phys.* **B26** (1993) 4815
- [54] K.R.Dastidar and P.Lambropoulos, *Chem. Phys. Lett.* **93** (1982) 273
- [55] K.R.Dastidar and P.Lambropoulos, *Phys. Rev.* **A29** (1984) 183
- [56] K.R.Dastidar, *Chem. Phys. Lett.* **101** (1984) 254
- [57] K.R.Dastidar, S.Ganguly, and T.K.R.Dastidar, *Phys. Rev.* **A33** (1986) 2106
- [58] S.Ganguly, K.R.Dastidar, and T.K.R.Dastidar, *Phys. Rev.* **A33** (1986) 337
- [59] H.Rudolph, D.L.Lynch, S.N.Dixit, B.V.Mckoy, and W.M.Huo, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1748
- [60] S.N.Dixit, D.L.Lymch, W.M.Huo, B.V.Mckoy, and A.U.Hazi, *Phys. Rev.* **A40** (1989) 1700
- [61] C_H. Jungen and O. Atabek, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 5584
- [62] S.Lee, M.Iwai, and H.Nakamura, *Molecules in Laser Fieldes*, edited by A.D.Bandrauk (1993)
- [63] S.C.Ross and C_H. Jungen *Phys. Rev.* **A49** (1994) 4353

- [64] S.C.Ross and C_H. Jungen Phys. Rev. **A49** (1994) 4364
- [65] A.Giusti-Suzor and C_H. Jungen, J. Chem. Phys. **80**(1984) 986
- [66] H.Sun and H.Nakamura, J. Chem. Phys. **93**(1990) 6491
- [67] K. Nakashima, H. Nakamura, Y. Achiba, and K. Kimura, J. Chem. Phys. **91** (1989) 1603
- [68] M.Raoult, J. Chem. Phys. **87**(1987) 4736
- [69] S.L.Guberman, Nature **327** (1987) 408
- [70] S.L.Guberman and A. Giusti-Suzor, J. Chem. Phys. **95** (1991) 2602
- [71] H.Takagi, N.Kosugi, and M.Le.Dourneuf, J. Phys. **B24** (1991) 711
- [72] G.K.Golubkov, G.K.Ivanov, and I.E.Cherina, Sov. J. Chem. Phys. **1** (1984) 2230
- [73] M.Hiyama and H.Nakamura, Chem, Phys. Lett. **248** (1996) 248
- [74] M.Hiyama and H.Nakamura, Dissoc.Recomb.Symposium
- [75] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys.**23** (1951) 69
- [76] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys.**32** (1951) 179
- [77] S.Huzinaga, Phys. Rev. **120** (1960) 866
- [78] S.Huzinaga, Phys. Rev. **122** (1961) 131
- [79] H.P.Kelly, Phys. Rev. **136** (1961) B896
- [80] W.J.Hunt and W.A.Goddard III, Chem. Phys. Lett. **3** (1969) 414
- [81] S.Huzinaga, J.Chem.Phys.**51**(1969) 3971
- [82] S.Huzinaga and C.Arnau, Phys. Rev.**A1** (1970) 1285
- [83] S.Huzinaga and C.Arnau, J.Chem.Phys.**54**(1971) 1948
- [84] D.McWilliams and S.Huzinaga, J.Chem.Phys.**55**(1971) 2604
- [85] S.Huzinaga, D.McWilliams, and A.A.Cantu, Advan. Quantum. Chem.**7** (1973) 187
- [86] K.Morokuma and S.Iwata, Chem. Phys. Lett.**16** (1972) 192
- [87] S.Iwata and K.Morokuma, Theoret. Chim. Acta.**33** (1974) 4972

- [88] E.R.Davidson, Chem. Phys. Lett.**21** (1973) 565
- [89] S.Iwata, Chem. Phys. Lett.**83** (1981) 134
- [90] N.Kosugi, 修士論文, Appendix 軌道理論
- [91] H.Takagi, Dissociative Recombination, Edited by Betrand R. Rowe et al Series B; Physics **313** (1992) 75
- [92] L.I.Ponomarev ad L.N.Somov, J. Comp. Phys.**20** (1976)183
- [93] H. Takagi and H.Nakamura, IIPJ-AM-16
- [94] H.Feshbach, Ann. Phys. **5** (1958) 357 H.Feshbach, Ann. Phys. **19** (1962) 287
- [95] A.U.Hazi, Chem. Phys. Lett. **25** (1974) 259 A.U.Hazi, Phys. Rev. **A23** (1981) 1089
- [96] J.Adachi, 修士論文
- [97] H. Takagi and H.Nakamura, Phys. Rev. **A27** (1983) 691
- [98] M.Yahiro and M.Kamimura, Prog. Theor. Phys. **65** (1981) 2046
- [99] M.Yahiro and M.Kamimura, Prog. Theor. Phys. **65** (1981) 2051
- [100] M.Kawai, M.Kamimura, and K.Takesako, Prog. Theor. Phys. **89** (1986) 118
- [101] M.Kamimura, Muon Catalyzed Fusion **3** (1988) 335
- [102] K.M.Reeves, J. Chem. Phys. **39** (1963) 1
- [103] R.C.Raffenetti, J. Chem. Phys. **58** (1973) 4452
- [104] R.C.Raffenetti and K.Ruedenberg, J. Chem. Phys. **59** (1973) 5936
- [105] R.C.Raffenetti and K.Ruedenberg, J. Chem. Phys. **59** (1973) 5978
- [106] D.L.Cooper and S.Wilson, J. Chem. Phys. **77** (1982) 4551
- [107] D.L.Cooper and S.Wilson, J. Chem. Phys. **77** (1982) 5053
- [108] D.L.Cooper and S.Wilson, J. Chem. Phys. **78** (1983) 2456
- [109] N. Kosugi and H. Kuroda, Chem. Phys. Lett. **74** (1980) 490.
- [110] N. Kosugi, Theor. Chim. Acta. **72** (1987) 149.

- [111] K.P.Huber and G.Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, Vol.4 Constants of diatomic molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1978)
- [112] M.Eidelsberg and F.Rostas, *Astron. Astrophys* **235** (1990) 472
- [113] M.Eidelsberg, J.Y.Rocin, A.Le Floch, F.Launay, C.Letzlter, and F.Rostas, *J. Mol. Spectrosc.* **121** (1987) 309
- [114] C.Letzelter, M.Eidelsberg, F.Rostas, J.Breton, and B.Thieblemont, *Chem. Phys.* **114** (1987) 273
- [115] W.ÜL.Tchang-Brillet, P.S.Julinne, J.-M.Robbe, C.Letzelter, and F.Rostas, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6735
- [116] T.Ebata, *Chem. Phys. Lett.*
- [117] N.Hosoi, T.Ebata, and M.Ito, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 4182
- [118] S.T.O'Neil and H.F.Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3994
- [119] D.L.Cooper and K.Kirby, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 424
- [120] S.Huzinaga, *分子軌道法* (岩波書店)
- [121] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Physical Science Data 16 (Elsevier, 1985)
- [122] K. Kaufmann, C. Nager, and M. Jungen, *Chem. Phys.* **95** (1985) 1385
- [123] T.Ebata, private communication

謝辞

先ずはじめに、中村宏樹先生に心から感謝します。3年半の間、本研究を進めるために殆ど欠かさず毎週土曜日議論していただきました。研究に行き詰まったときは、様々な打開の方法を示唆していただきました。先生の厳しい叱咤激励は、大変励みになりました。

また、本研究を進めるうえで、九州大学の上村正康先生と分子科学研究所の極端紫外光研究系の小杉信博先生に大変お世話になりました。上村先生には、一次元のクーロン波のガウス関数展開についての方法を教えてもらいました。展開についての議論もしていただきました。小杉先生には、以前開発されたプログラムコードを使わせていただき、電子状態の研究に関して、いろいろと議論していただきました。

中村グループの方々にも大変お世話になりました。朱 超原 博士とは、同じ居室に席を置かせていただき、数学的なことについて、教えていただきました。また、研究を進めていくうえで、助言をいただきました。現在の助手の信定克幸さんとは、研究の話だけでなく、いろいろと相談に乗ってもらいました。寺西慶哲さんには一緒に輪読をしてもらい、大変勉強になりました。また、 pH_e の高励起状態の話などを教えてもらい、参考になりました。

染田清彦博士（東京大学）には、2原子分子の励起状態について、教えていただくことがたくさんありました。高田彰二博士（イリノイ大学）には、電子状態のプログラムについて教えていただきました。染田博士、高田博士のお二人との議論で、自分の研究にたいする理解が深まりました。坂野斎さん（山梨大学）には、量子欠損理論を始めとする散乱理論についてまた、群論について、教えていただきました。森林健吾博士（核融合研）とは、研究についての議論をしていただき、さらに、原子の共鳴現象について教えていただきました。津田健一郎博士（NEC基礎研）とお互いの研究の話をするこゝとで、大変勉強になりました。道広勇司さんには、彼独特の物理、数学の考え方を教えていただき、楽しい思いをさせていただきました。

また、同じ理論研究系では、天能精一郎博士には、電子状態の方法論について教えていただき、今回開発した方法についても議論していただきました。鶴沢武士博士、池上努博士、富田憲一博士（高エネルギー研究所）には、プログラムを開発するうえで、いろいろ助言していただきました。首藤啓博士（関西学院大学）には、研究の話聞いていただいたり、物理一般の話をしていただいたりして、これから新しい研究をするうえで大変参考になると思います。

また、東北大学の江幡孝之先生、藤井飛鳥博士、東工大学の旗野先生、分子研の見附孝一郎先生には、実験の研究についての話を機会があるたびに聞かせていただき、また、新しい実験データが出るごとに教えていただきました。私の研究は、このような実験の方々のご協力があってここまで進みました。心より、感謝いたします。

慶応大学の修士過程でご指導いただき、総合研究大学院大学入学の時に御尽力いただいた、今は理論系にいらっしゃる岩田末広先生には、お世話になりました。理論系の谷村吉隆先生を始めとする皆様、総研大のの皆様に感謝します。

また、博士過程の3年間研究をサポートしてくれた日本学術振興会に感謝します。

最後になりましたが、長きにわたって物心両面から支えてくれた大宮の両親と家族に感謝します。