

氏 名 樋 山 みやび

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第229号

学位授与の日付 平成8年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 二原子分子の超励起状態の特質と動力学

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 岩田 末廣  
教 授 小杉 信博  
教 授 中村 宏樹  
助 教 授 森田 紀夫  
教 授 田中 皓（電気通信大学）

超励起状態とは、エネルギー的にイオン化よりも上にある中性の励起状態と定義され、主に二種類に分類される。一つは二電子励起または内殻励起状態（第一種超励起状態）で、もう一つはリドベルグ状態の回転・振動励起状態（第二種超励起状態）である。これらの状態は通常の価電子励起状態とは大変異なる性格を持ち、多くの動力学過程で中間状態として大変重要な役割を演ずる。超励起状態上での動力学過程を解析するためには、これらの状態を特徴付けるパラメーター量子欠損  $\mu_{\Lambda}(R)$ （第二種超励起状態）と電子的結合  $V(R, \epsilon)$ （第一種超励起状態）を知る必要がある。ただし、 $\Lambda$  はリドベルグ状態の主量子数  $n$  以外の量子数、 $R$  は分子の相対核座標、 $\epsilon$  は出ていく電子の運動エネルギーである。

本研究では、実験からは求めることの出来ないこれらのパラメータ関数を理論的に評価する方法を含めて、二原子分子の超励起状態の特質と動力学を解明するための極めて一般的手法の開発を行った。

- (1) 第一種超励起状態の制限CI計算によるポテンシャル曲線と電子波動関数の導出
- (2) 第二種超励起状態のSCF計算による  $\mu_{\Lambda}(R)$  の評価
- (3) 2中心クーロン波の評価とそのガウス関数展開
- (4) 電子的結合  $V(R, \epsilon)$  の評価
- (5) 分光実験データのMQDT（多チャンネル量子欠損理論）による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）の非摂動解
- (7) MQDT（多チャンネル量子欠損理論）による各種動的過程の解析

(2) では、第二種超励起状態を記述する量子欠損の核間距離依存性を、*ab initio*法から見積った。リドベルグ状態は、一つの電子だけ高く励起した状態なので、一電子描像のSCF計算で核間距離に対する振る舞いを求めることができる。絶対値は、(5)の分光実験のデータの解析を利用して決めればよい。(1)(3)(4)は、解離過程を核間距離の座標に対する散乱過程と見たときの位相のずれを計算する(6)のための準備過程である。(4)で見積る電子的結合は、連続状態（イオン化状態）と束縛状態（超励起状態）の間の結合の強さを示すパラメータで、それぞれの状態の波動関数を、出ていく電子のエネルギー  $\epsilon$  と核配置  $R$  ごとに、電子の座標で積分することで、求めることができる。(1)では透熱表現での第一種超励起状態を求める必要があるため、若干の工夫が必要である。即ちリドベルグ状態を記述する拡がった基底関数を除いたCI計算を行う必要がある。ここで、超励起状態の波動関数とポテンシャルエネルギー関数が決まる。次に(3)で、連続状態の波動関数を作るために、出ていく電子の波動関数を2中心クーロン関数で表現する。2中心クーロン関数は、解析的には特殊関数の無限級数あるいは数値解で表されていて、そのままでは使いにくい。そこで、後の積分計算のことも考えて、この関数をガウス関数で展開した。(4)では、(1)と(3)の結果を使って、積分計算を行った。この方法により、核配置と出ていく電子のエネルギーごとに、電子的結合を見積ることができるようになった。(6)の電子的結合  $V(R, \epsilon)$  に係わるK-行列積分方程式は、解離型第一種超励起状態の効果を非摂動的にMQDTの枠の中に取り込むために解くべき方程式である。電子的結合が弱い場合は、摂動論で近似することもある。(1)～(6)までの計算で、多チャンネル量子欠損理論を使って各種動力学過程を評価するための道具立てを整えたことになる。

上記の方法の応用例として、ここではCO分子を取り上げる。(1)の電子状態の計算には、MR-SCI計算を行った。その結果、第一イオン化エネルギー付近には、 $^1\Sigma^+$ 状態と $^1\Pi$ 状態の2つの超励起状態が存在することがわかった。また、(2)のSCF計算により、 $\sigma$ 、 $\delta$ 型のリドベルグ状態の量子欠損は、核間距離には強く依存せず、 $\pi$ 型のリドベルグ状態の量子欠損が、核間距離に比較的強く依存することがわかった。つまり、第二種超励起状態を経由する自動イオン化の過程では、 $\sigma$ 、 $\delta$ 型のリドベルグ状態からの自動イオン化の速度は遅く、スペクトル幅は観測できないであろうと予測でき、実際、これは実験事実と符号している。また、今回の研究では、解離過程 $^1\Sigma^+$ 状態に対する(3)(4)の計算を行った。(1)(2)の結果を使って、電子的結合を核間距離とエネルギーには依らないと仮定して、摂動計算によりリドベルグ状態のエネルギー準位の計算をしたところ、電子的結合の効果は殆ど現れなかった。これは、イオン化エネルギーより下の状態では、ポテンシャルエネルギー曲線の形から、フランク・コンドン因子が小さくなるためである。すなわち、電子的結合の絶対値がそれほど小さくなくても、着目している動力学過程の条件によっては、その効果が現れないこともある。これに対して、第一種超励起状態からの直接自動イオン化過程は、電子的結合がそのまま効いて起こる過程である。このように、超励起状態の各種動力学過程を解析するためには、その特質を示す電子状態の評価とともにそれらの相対的重要性を評価することが大事であることがわかる。

## 審査結果の要旨

樋山みやびの提出した論文は、「二原子分子の超励起状態の特質と動力学」と題して、分子のイオン化状態より高エネルギーにある超励起状態と総称されている分子状態を一般的に取り扱う手法の研究を報告している。始めの2章は本研究の背景と基礎となる実験と理論を概説している。ついで、本研究に必要な理論的道具となる1) 分子の電子状態理論、2) 二原子分子のイオン化電子の記述のための二中心クーロン関数、3) 二原子分子のための多チャンネル量子欠損理論が記述されている。

分子の超励起状態は、第一種と第二種に分類される。前者は中性の電子励起状態がイオン化状態よりも高エネルギーに埋もれているのに対し、後者では電子状態はイオン化状態より低エネルギーに位置しているが分子振動や回転エネルギーが加わるとイオン化エネルギーを越え、自動イオン化に向かう道筋が可能になる。第二種超励起状態に関与する電子状態はリドベルグ励起状態であり、第一種では原子価型の励起状態である。本研究では、この二つの違いを加味した一般的定量的研究手法を開発することに成功した。この方法は次の七つのステップから構成されている。①第一種超励起状態については制限した配置間相互作用法によって計算し、②第二種超励起状態の電子状態は核間距離 $R$ に依存する量子欠損 $\mu(R)$ をSCF法によって計算し、透熱ポテンシャルエネルギー曲線に対応する関数を求める。③ついで、分子のクーロン場を感じて放出されていく電子の波動関数である2中心クーロン波をガウス型の関数の展開で近似する方法を開発し、④この関数を用いて、第一種超励起状態と連続状態の電子的結合 $V(R, E)$ を見積もる。水素分子以外でこの量を非経験的に見積もったのは本研究が初めてである。⑤分光実験の精密な解析によって、 $\mu(R)$ 、 $V(R, E)$ や透熱ポテンシャルの情報に一部改良を加える。⑥さらに、量子欠損理論に電子的結合 $V(R, E)$ の効果を取り入れる $K$ 行列散乱方程式の非摂動解を求める方法を開発し、⑦多チャンネル量子欠損理論により超励起状態の様々な動的過程の解析に進む。

本研究では、このような手順を確立するとともに、各段階で必要となる新しい手法も開発して研究を進め、具体的には、一酸化炭素 $\text{CO}^+$ 陽イオン分子の基底状態 $^2\Sigma^+$ に収束するリドベルグ状態を経由する自動イオン化過程の研究を行い、東北大学江幡らの実験スペクトルの解析に成功した。

このように提出された論文では、2原子分子の超励起状態を理論的に研究する一般的手法を提案し、具体的に一酸化炭素分子にその手法を応用しており、この研究分野に新しい貢献をしたものと判断できる。よって、樋山みやびの提出した論文は博士(理学)論文に値する。

審査委員会における口述試験においては、申請者は博士論文の内容とその研究の背景について報告した。報告中および報告後に加えられた審査委員の質疑応答を含めると2時間を越える審査会となった。この審査会の結果、

- 1) 提出論文は博士(理学)に値する。
- 2) 博士論文の研究である「分子の超励起状態」の定義とその研究意義および本研究で開発した理論的手法の位置づけを明確に把握している。
- 3) 分子の超励起状態とその動的過程を研究するための理論的素養を積んでいる。

4) その他関連する分野の知識も持ち、博士（理学）として研究を進める基礎的知識をもっている。

5) 論文は邦文によって書かれているが、論文要旨・学術誌発表論文などから判断して、英語力も博士の学位を取るのに十分である。

また、公開発表会においても、非専門家にもこの分野の研究課題を明確に提示することに成功し、質疑にも的確に対応することができた。

以上により、審査委員全員一致で最終試験に合格と判断した。