

氏 名	高 橋 三 雄 たか はし みつ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 545 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	酸素分子の基底三重項状態及び最低一重項状態のUHF法による表現

論文調査委員 (主 査) 教 授 寺 本 英 教 授 富 田 和 久 教 授 恒 藤 敏 彦

論 文 内 容 の 要 旨

酸素分子の基底三重項状態の電子構造の核間距離依存性については、高次元の配置間相互作用 (CI) の方法による計算がいくつかなされていて、基底状態の正しい解析には、多くの電子配置 (少くとも 4 電子励起配置を含めて 5 つの配置) が必要なが示されている。しかし、これらの電子配置が与える電子の相関効果がいかなる物理的内容を持っているかはこれ迄明らかではなかった。

申請者は本論文において、この物理的内容を非制限ハートリー・ホック (UHF) 法による計算を行って明らかにしている。この UHF 法による計算によれば、酸素分子のハートリー・フオック基底三重項状態は核間距離の増大にともなう、二度不安定性を生じ、電子構造が変化する。すなわち、平衡核間距離の近傍では安定な axial spin density wave 解 ($^3\text{ASDW}$) の状態にあったものが、axial spin wave 解 (^3ASW) の状態に移り、さらに torsional spin wave 解 (^3TSW) へと変化するが示されている。この電子構造の変化にともなう物理的な状態としての推移は、はじめの不安定性の出現によって、平衡核間距離近傍では存在しなかった電子の角運動量密度があらわれて、両原子上に局在化していくことが示される。さらに二回目の不安定化の結果としては、 σ 結合が切断されてスピン密度の局在化が生じ、同時にスピン密度ベクトルの回転が起る。そして、核間距離を無限大にした極限で、2 個の、軌道およびスピン角運動量をもつ酸素原子へと正しく解離してゆくことが示されている。さらに、この UHF 波動関数に含まれている正しい対称性を保持した電子配置が、CI 法によって見出されている 5 つの電子配置と一致することが確かめられている。

このようにして申請者は、従来の CI 法では極めて解釈が困難であった、解離にともなう酸素分子の電子状態の物理的性質の変化を明確にあらわす計算法を提示している。また、UHF 解を求める計算は、発散や収束の困難を避けられる福留の方法に基づいた密度行列法による解法を有効に駆使している。

参考論文 1 では、カルベン CH_2 、 CHF 、 CF_2 の電子構造を UHF 法によって解析し、その物理的性質を詳しく論じ、興味ある結果を得ている。また参考論文 2 では、UHF 法を化学反応に適用して、水素分

子の4中心交換反応における反強磁性のスピン秩序をもつ一重項ラジカル状態を詳細に解析している。

論文審査の結果の要旨

申請者は酸素分子の解離において、核間距離の増加にともなって、その電子状態がどのように変化していくかを解析している。従来は、高次元の配置間相互作用の方法(CI法)によって調べられているが、その場合多くの電子配置を考慮に入れることが必要になって、電子の相関効果がいかなる物理的内容をもっているかが明らかではなかった。申請者は非制限ハートリー・ホック(UHF)法によって、電子状態の物理的性質の変化を明確にすることに成功している。

まずこうした多電子問題の解析につきまとう発散や収束の困難を避けるために福留の方法にもとづいた密度行列法による解法を開発して、それを有効に駆使している。UHF法の計算によって、酸素分子のハートリー・フック基底三重項状態は、核間距離の増大にともなって二度不安定性が生じ、電子構造の物理的性質が変化することが示されている。そして、一回目の不安定性が生ずると、平衡核間距離では存在していなかった電子の軌道角運動量密度が出現し、両原子上へ局在化していくことが示され、二回目の不安定化では、 σ 結合の切断とスピン密度の局在化が生じ、同時にスピン密度ベクトルの回転が生じることが確かめられている。そして、核間距離無限大の極限では、2個の、軌道およびスピン角運動量をもつ酸素原子へ解離していくことが示されている。さらに、このUHF波動関数に含まれている正しい対称性をもった電子配置がCI法で見出されている5つの電子配置と一致していることが示された。

このように、申請者は、従来の計算では洞察が極めて困難であった、解離にともなう酸素分子の電子状態の物理的性質の変化を明確に示すような解析法を提示している。

ここで得られた結果は酸素分子の反応特性を電子論的に考察する場合に重要な拠り所を与えるものである。またここで展開された方法は、複雑な分子の電子状態の研究に有力な手法を提供するものとして、この分野への寄与は大きいといってよいだろう。

参考論文2編は、いずれもUHF法をカルベン CH_2 、 CHF 、 CF_2 の電子構造に適用して解析したものと、化学反応に適用して、水素分子の4中心交換反応における反強磁性スピン秩序をもつ一重項ラジカル状態を調べたものであり、本論文と合わせて、申請者のこの分野への寄与を証するに足るものといえる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。