

氏 名	もりやま ひろこ 森山 浩子
学 位 の 種 類	博士（生体情報）
学 位 記 番 号	第 2 号
学位授与の日付	平成17年3月24日
学位授与の要件	課程博士 本学学位規則第3条第2項該当 (システム自然科学研究科生体情報専攻)
学 位 論 文 題 目	Rydberg 状態に対する Perturber の影響について (第 2、3 周期の原子および F ₂ 分子について)
論 文 審 査 委 員	(主査)教授 舘脇 洋 (副査)教授 安田 秀雄 (副査)教授 清水 興安 (副査)教授 長岡 正隆 (名古屋大学高等研究院情報科学研究科)

論文内容の要旨

近年、量子化学的近似法の発展とコンピューターの発達によって、かなり大きい分子でも高い近似で取り扱うことが可能になったため、生命科学の分野に対しても、計算科学からの取り組みがなされるようになってきた。生体を構成する物質も原子核、電子という単位から成り立っており、酸化還元や光合成などの生体内現象に電子が関与している以上、生命の理解には当然電子レベルの知識が要求される。しかし、反面、コンピューターの性能があまりにも向上したため、巨大分子に対してどのような近似を用いているかの理解もなしにコンピューターをブラックボックス化させて計算結果を鵜呑みにするようなことが起こりかねない状況にもなってきた。それだけに、原子や小さな分子に対して、条件を熟慮した精度の高い計算を行なうことは、生体に関わる大きな分子を取り扱う際の基礎として非常に大切なことである。そこで第 2、3 周期の原子と第 2 周期に属する小さな F 原子が 2 個結合してできる F₂ 分子を研究対象とすることにした。

まず、原子の Rydberg 状態の計算に必要な Rydberg 3d 基底を用意した。この結果、B から

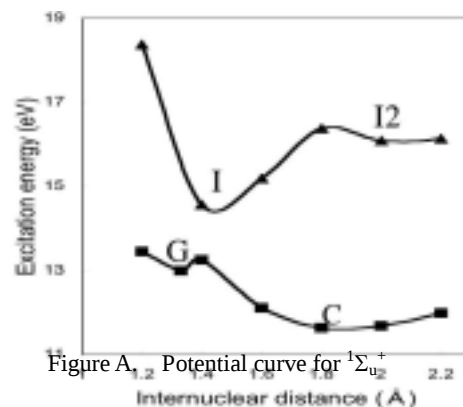
Ne では、 $3d$ 軌道が水素の $3d$ 軌道に類似していることがわかった。これに対して Al から Ar では、 $3d$ 軌道が水素の $3d$ 軌道よりも縮まっている。

Rydberg 状態と perturber の関係を詳しく調べるために、 $3d$ 基底関数だけではなくさらに md 基底関数 ($m \geq 3$) を用意し、 $3s^2 3p^1 md^1$ の電子配置を持つ原子 Si $^1D^o$ Rydberg 状態を調べた。この系は従来は純粋な Rydberg series を作ると考えられてきた。純粋な Rydberg series は水素原子に似ており、量子欠損は 0 に近い値である。大きな量子欠損値を取ったり、主量子数 m と共に量子欠損値が大きく変化する場合は Rydberg series はかき乱されて (perturbed) いることを示す。 $3s^2 3p^1 md^1$ の電子配置を持つ Si $^1D^o$ Rydberg の実験値をくわしく調べると純粋の Rydberg series の量子欠損と大きく異なる量子欠損値を与えることがわかった。

perturber の影響を理論的に調べるため、 md 軌道用として Pseud RHF-CI (PRHF) 計算で得られた pseud md Hartree Fock 軌道を使用し perturber として $3s^1 3p^3$ $^1D^o$ を考えた CI 計算を行なった。この結果、 $^1D^o$ 状態で、valence 型の perturber $3s^1 3p^3$ 状態が $3s^2 3p^1 md^1$ Rydberg 状態を混じり合わせ、大きな量子欠損を与えていることを示すことができ、spin-orbit interaction を考慮することで $3s^2 3p^1 3d^1$ 状態から $3s^2 3p^1 7d^1$ 状態までの励起スペクトルを良く再現することができた。

次に、 F_2 分子についても Rydberg 状態と perturber からなる励起状態の電子状態と振動状態を調べた。主に考えた状態は $^1\Sigma_u^+$ である。MRSDCI 計算により右図に示す F_2 分子の $^1\Sigma_u^+$ 状態のポテンシャル曲線を得た。

$^1\Sigma_u^+$ 第 1 解は Rydberg 状態 (G 状態と記する) と Valence 状態 (C 状態と記する) の混合となり、右図のポテンシャル曲線により、0-0 遷移や垂直励起の実験結果を良く説明することができた。



$^1\Sigma_u^+$ の振動状態については詳しい実験がある。そこでは G 状態に属する振動状態は観測されず、求められた振動状態は全て C 状態のそれとされた。実験による G 状態の存在は C 状態の振動スペクトルの乱れから推察されている。

私は理論的にこれを取り扱った。ポテンシャル曲線を正しく記述しないと振動順位は正しく解けない。MRSDCI 計算で 0.2 刻みで得られたエネルギー値を CNS でさらに細かく補間することによりポテンシャル曲線を正確に表わし、振動状態を求めた。Rydberg 型 G $^1\Sigma_u^+$ の振動状態が valence 型 C $^1\Sigma_u^+$ の領域にしみ出し、C $^1\Sigma_u^+$ の高い振動領域 ($v=25$ あたり) で混じり合うことが示された。すなわち G と C に属する振動状態が混じり合い、実験による振動スペクトルを再現した。Franck-Condon 因子により計算された遷移確率は電子線の強度スペクト

ルと一致し、今回の計算の正しさを裏付けている。

論文審査の結果の要旨

この研究では、生体情報の研究にはなぜ非経験的で精密な電子状態の研究が必要であるかがまず論ぜられている。本論では、

- 1) 原子や分子の電子状態の研究に必要な基底関数の研究に始まり、
- 2) 第2、3周期の原子の一つである、炭素ならびにケイ素原子の Rydberg 状態を論じ、
- 3) F_2 分子の Rydberg 電子状態とその振動状態を論じている。

ここでは上記の項目 1)、2)、3) の各々について評価を、行う。

- 1) 電子状態の研究に必要な基底関数の研究について、

原子の基底状態は第2周期では $(2s^2)(2p^m)$ 、第3周期では $(3s^2)(3p^m)$ の電子配置を取る。Rydberg 状態を記述するには Rydberg 状態用の基底関数が必要となるが、 nd 電子を含む系に関しては Kaufmann のそれがあるのみである。Kaufmann の基底は 6d Rydberg 状態までしか記述できないが、本研究のそれは 9d Rydberg 状態をも記述できる。ところで純粋 Rydberg 状態では量子欠損が一定になる。Rydberg 基底関数の評価にあたり、量子欠損を基底関数の評価の指標としてとり入れ、直感的に把握できるようにした点を第1に、また最低 9d Rydberg 状態まで記述できる d 型基底関数を開発した点を第2に評価する。基底関数は生体系を含むいかなる物質の電子状態の記述にも必要なものでその重要さは論を待たない。

- 2) 炭素ならびにケイ素原子の Rydberg 状態について

原子の Rydberg シリーズは水素のスペクトルと類似したそれを与える純粋 Rydberg シリーズと perturbed Rydberg シリーズに分類できる。純粋 Rydberg シリーズでは主量子数が大きくなっても、量子欠損が一定であり、perturbed Rydberg シリーズでは主量子数と共に大きく変化するとされる。本研究では $3s^2 3p^1 nd^1$ で張られるヒルベルトスペースでのハミルトニアンを対角化する基底を使用し、perturber $3s^1 3p^3$ の機能を追求している。研究対象となったケイ素原子の $3s^2 3p^1 nd^1 \ ^1D^o$ 状態では量子欠損は大きいものの、主量子数 n が変化しても量子欠損は一定なので純粋 Rydberg シリーズとされていた。 $^1D^o$ では $3s^2 3p^1 nd^1 (n=3, 23)$ と $3s^1 p^3$ を用いた配置間相互作用の計算が遂行されている。上述された方法で作られたが故に、互いに混じり合わないはずの $3s^2 3p^1 nd^1$ が互いに大きく混じり合い、純粋シリーズの量子欠損に比べて、 $3s^2 3p^1 nd^1 (n=3, 23) \ ^1D^o$ でのそれは大幅に増加していることが示された。今までの原子のスペクトルでは議論されなかった、新たな種類の perturbed Rydberg シリーズの発見であり、原子、

分子の電子状態に一石を投じたことになる。そのほかスピン軌道相互作用が $3s^2 3p^1 6d^1$ 以降では重要となることが示されたが、これも評価されるに値する。

3) F_2 分子の Rydberg 電子状態とその振動状態について

この分子の様々な電子状態に関して研究を遂行しているが、特に $^1\Sigma_u^+$ に注目し研究を進めている。 $^1\Sigma_u^+$ 状態には $C(3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u)^1\Sigma_u^+$ とされる状態と存在の有無が実験家により議論されている $G(1\pi_g \rightarrow 2\pi_u)^1\Sigma_u^+$ がある。今回の森山の研究によると $^1\Sigma_u^+$ の最低状態は核間距離の小さなところには Rydberg 的電子配置 ($1\pi_g \rightarrow 2\pi_u$) を持つ G 状態があり、それより長い位置に ($3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$) C 状態がある。両者は浅くかつ薄いポテンシャル障壁で隔てられている。C 状態に属する振動状態は G 領域に侵入し、G 状態に属する振動状態は C 領域に侵入し両者一体となって $^1\Sigma_u^+$ の振動状態群を形成することが示された。G 状態、あるいは C 状態によるとされた EELS スペクトルは両者の振動状態の強い混じり合いによるものであり、G+C と同定されるべきものであることがこれにより示された。実験家により C 振動スペクトルで示された異常性も G+C 振動状態を観測していた故と説明された。振動スペクトルの異常性が Rydberg 電子状態に属する振動状態と原子価励起状態のそれとの強い混じり合いに基づくと解明された初めての論文であろう。

以上見てきたようにどの一つを取っても、高い水準の研究であり申請者は博士（生体情報）にふさわしいと考えられる。ただ、研究とは別に量子力学、量子化学全般に対するより深い研鑽を積まれること、さらに今後この研究で得られた知識を用い生体物質の電子状態の研究へと進まれることが全審査員の要望である。