

Title	Green Function and Density Functional Approaches to Non Born-Oppenheimer and Proton and Electron Cooperative Systems
Author(s)	Shigeta, Yasuteru
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169127">https://doi.org/10.11501/3169127</a>
DOI	10.11501/3169127
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	重田 育 照
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 15166 号
学位授与年月日	平成12年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Green Function and Density Functional Approaches to Non Born-Oppenheimer and Proton and Electron Cooperative Systems (Born-Oppenheimer 近似を用いない密度汎関数理論とプロトン・電子協同系に対する Green 関数法の適用)
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆  (副査) 教授 松尾 隆祐 教授 中筋 一弘

### 論 文 内 容 の 要 旨

物理、化学、生物の広範な分野において、プロトンや $\mu$ 粒子などの軽い原子核の運動の量子効果が物性に対して大きく寄与する例が数多く存在する。例えば、金属水素中のプロトンは相関が強いため、アルカリ金属の様に単純に金属化しない。また、重水素化によって転移温度が急激に上昇する物質も存在する。その様な系に対する基礎理論の開発として、電子とプロトンを同等に取り扱う、Born-Oppenheimer (BO) 近似を用いない密度汎関数法の構築を行い、電子と核からなる多成分系に対する Kohn-Sham 方程式を提案した。また、KS 汎関数は同一粒子間の交換相関と異なる成分間の相関からなるので、KS 汎関数が Born-Oppenheimer 型の波動関数と真の波動関数の差によって表される汎関数を通して電子と核の相関にあたる非断熱効果を含むことを示した。励起状態へ展開するため Green 関数法を適用し、2成分 Fermion 系に対する表式を与えた。具体的な分子としては水素分子と仮想分子である  $2\mu^+ + 2e^-$  系の計算を行い、エネルギーや HOMO-LUMO ギャップを求めた。同位体の一種であるプロトンと  $\mu$  粒子正イオンの密度を求め、そのゼロ点振動による密度の空間的な広がりの方が非常に大きくなることを示した。

第2に、プロトン-電子移動系 (Proton and Electron Transfer 系: 以下では PET 系と記す) は、理論面だけでなく実験において非常に注目を集めている。キンヒドロン結晶は圧力下で電子プロトン移動状態に成りうることが示唆されている。本研究では、電子プロトン移動状態と通常状態に対する擬1次元モデル結晶、(i) p-hydrobenzoquinone: benzoquinone = 1 : 1 結晶、(ii) semiquinone 結晶の BO 近似の元でのバンド計算から、伝導性の面間距離  $R$  および重心からの変位  $\Delta x$  依存性を調べた。Tight binding 近似の範囲内ではモデル (i) は全くの絶縁体的バンド構造、モデル (ii) は伝導性の可能性を示すバンド構造を取ることが明らかとなった。モデル (ii) は (i) より全体としてエネルギー的に不安定であるが、変位  $\Delta x = 0$  において準安定な構造があることを示した。また、温度 Green 関数法により BCS 理論の拡張から電荷密度波 (CDW)・スピン密度波 (SDW)・1重項超伝導 (SSC) に対する転移温度を算出した。モデル (ii) は低温において金属絶縁体転移 (SDW 転移) を起こすことが明らかになった。また、この転移温度は2つの分子の重なりが大きい、つまり変位  $\Delta x$  が小さいほど低くなることを示した。このことから、PET 反応と構造変化が同時に起こる事による室温有機金属の可能性を示唆した。

## 論文審査の結果の要旨

重田育照君の研究は以下の2つから構成されている。1) 密度汎関数理論の多成分系への拡張と、その密度汎関数理論を出発点とした Green 関数法を水素分子とその同位体の一種である  $2\mu^+ + 2e^-$  系に適用し、その同位体効果を明らかにした研究、2) プロトン移動と電子移動の協同系における伝導性をバンド計算により調べ、1重項超伝導、荷電密度波、スピン密度波に対する2バンドモデルでの転移温度を、温度 Green 関数法を用いて求める研究である。本研究のうち1) は軽原子の量子効果の理解に大きく貢献するものであり、2) はキンヒドロロン結晶の有機金属の可能性を示しており、これらの成果は今後の物性化学の面から見て意義が大きい。上記のことより、本研究は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認める。