



|              |                                                                                                               |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | METHODOLOGICAL STUDIES ON THE THEORIES OF ELECTRONIC STRUCTURE AND ELECTRON SCATTERING OF ATOMS AND MOLECULES |
| Author(s)    | 高塚, 和夫                                                                                                        |
| Citation     | 大阪大学, 1978, 博士論文                                                                                              |
| Version Type | VoR                                                                                                           |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/371">https://hdl.handle.net/11094/371</a>                               |
| rights       |                                                                                                               |
| Note         |                                                                                                               |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|             |                                                |
|-------------|------------------------------------------------|
| 氏 名・(本籍)    | 高 塚 和 夫                                        |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                                        |
| 学 位 記 番 号   | 第 4 3 1 2 号                                    |
| 学位授与の日付     | 昭和 53 年 3 月 25 日                               |
| 学位授与の要件     | 基礎工学研究科 化学系<br>学位規則第 5 条第 1 項該当                |
| 学 位 論 文 題 目 | 原子・分子の電子構造理論と電子散乱理論に関する方法的<br>研究               |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査)<br>教 授 笛野 高之<br>(副査)<br>教 授 又賀 昇 教 授 中村 伝 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、二つの部分から成る。各々、順を追って述べる。

I) 電子構造の軌道近似理論 量子化学の分野で汎用される軌道近似理論を、その極限にまで拡張することを目的に、新しい理論を定式化した。この波動関数は、2成分スピノールを spin-optimized SCF 理論に導入することにより定義される。これを、大型計算機で実算し、その精度を調べた所、従来までに提案されている軌道近似より、数パーセント程度、電子相関を繰り込み得ることが解った。これは、軌道近似理論のレベルでも、極めて高い精度のエネルギーが期待できることを示す。一方、Li原子のスピン密度は、エネルギーほどには、改善されないことが解ったので、その詳しい解析を行なった。

II) 散乱理論の変分法 実用的な面で有望視されている変分法に、しばしば現われる“にせの発散”の、原因の解明と除去を目的とする。本研究では、散乱位相差を、入射粒子の運動量の関数としてではなく、チャネル関数の直交変換の関数として捉えた。その結果、どのような運動量においても、ある直交変換で、必ず発散が起きることが示される。又、著者は、これに関連して、“にせの発散”を必ず回避し得ることが証明できる方法(MBD法)を提案した。更に、モデルポテンシャルによる計算例を通して、MBD法が有力であることを示した。次に、多重チャネル散乱理論において、代数的展開法(MBD法もその一つ)と変分法をつなぐ変分汎関数が存在することを、構成法的に示した。これにより、代数的展開法で得られたリアクタンス行列の、変分法的補正が可能となった。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、原子・分子の電子構造を記述するための軌道近似理論の一般論を展開した第一部と、散乱理論の変分法における発散解の問題を考察した第二部とから構成されている。第一部では、軌道近似理論としては最も一般的と考えられる「スピン適正化一般スピン軌道理論」を提案してこれを定式化し、その性質および従来の Hartee-Fock 型理論との関連を明らかにしている。また、原子・分子にこの理論を適用し、いわゆる軌道の概念を保存したままでもなお、きわめて精度の高いエネルギー期待値が得られることを示している。第二部では、変分計算における「にせの発散」を巧みな基底関数によって解析し、その本質をほぼ完全に解明している。さらにこの種の発散解を回避しうる数学的方法を提案している。以上の方法論的研究は、量子化学の基礎的課題として残されてきた重要な問題に解決を与えるのみならず、これら問題に対して深い認識に到達することを可能にしたものであり、博士論文として十分の価値があるものと思われる。