

[別紙 2]

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 中山 哲

本論文は、「Theoretical Study on Quantum Clusters based on Path Integral Monte Carlo Methods (経路積分モンテカルロ法を用いた量子クラスターに関する理論的研究)」と題し、全5章から成っている。

最近の実験技術の進歩により、量子ヘリウムクラスター内に原子や分子を閉じ込めることが可能となり、分光学的な測定が精力的に行われるようになった。このクラスターは極低温領域特有の量子効果である超流動性を示すため、その中での化学的なプロセスに注目が集まっており、超流動現象に対して従来までの長距離秩序からの巨視的な観点ではなく、有限サイズにおける原子・分子論的な立場からの理解が求められている。同時に、クラスター内の原子・分子系にとっては特異な環境・反応場であり、それらが反応の機構や速度に及ぼす影響を解明することも大きな課題である。しかし、これらに対する理論的研究は量子多体系を取り扱う困難さのために十分に行われていないのが現状である。本論文では、ボーズ凝縮系を取り扱うための経路積分モンテカルロ法を開発し、原子をドープした系を取り上げ、そのクラスターの微視的構造に関しての研究成果を述べている。さらにボーズ系における動力学的な性質に関して知見を得るための新たな方法論の開発を行っている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章は経路積分モンテカルロ法を用いることにより、ナトリウムカチオンをドープしたヘリウムクラスターの構造に関して研究を行い、エネルギーや超流動分数の温度やサイズに対する依存性を調べることによって、微視的な溶媒和構造や超流動の発現性などについて議論している。ナトリウムカチオンはヘリウム原子との相互作用が強いため、100以上のヘリウム原子から成るクラスターでは3層の殻構造をとることが示されている。超流動性を議論するため、クラスターの全角運動量の確率分布を求め、二流体モデルの下で有効慣性モーメントを定義し、剛体回転のハミルトニアンを用い、常流体としてスノーボール状になっているヘリウムの個数を見積もっている。そのサイズ依存性を調べた結果、漸近的な振舞いを示した。このことにより、カチオンとその周りで局在化しているヘリウムからなる複合体(スノーボール構造)が外側の超流体の中を摩擦がなく自由回転していると示唆している。

第3章は第2章と同様の手法を用い、アルカリ原子(Li, Na, K)を付着させたヘリウムクラスターに関しての研究成果を述べている。アルカリ原子は、ヘリウムとの相互作用が弱いためにクラスターの表面に付着することが実験により予測されている。そこで、クラス

ターの構造を決定し、アルカリ原子の $2P \leftarrow 2S$ に相当する吸収スペクトルを求め、実験結果と比較し特徴を解釈している。吸収スペクトルの計算には半古典的な方法を利用し、励起状態に対するポテンシャルは、スピン軌道相互作用を含めたDIM(Diatomics-in-Molecules)法で構築している。その際必要となる2原子間のポテンシャルについては高精度の非経験的分子軌道計算を行っている。経路積分モンテカルロ計算は実験での温度に近い0.5Kで行い、ヘリウム原子は300原子まで扱っている。計算結果から、アルカリ原子は超流動状態にあるヘリウムクラスター表面のくぼみに付着すること、また300原子からなるクラスターに対して計算されたアルカリ原子のクラスターへの結合エネルギーは、液体ヘリウムの表面に対して行われた密度汎関数法の結果とよい一致を示すと結論している。スペクトルに関しては、これまで連続体近似での定性的な理解にとどまっていたが、クラスターのサイズを変化させることにより、アルカリ原子近傍の構造の変化による影響を詳細に調べている。その結果、300原子からなるクラスターに対しては実験結果をよく再現し、ピークのシフト量や線幅などその特徴を十分に説明している。

第4章は経路積分モンテカルロ法を用いてボーズ統計の下での実時間相関関数を求める手法の開発を試みている。ここで行う手法は、まず経路積分により表現される経路を異なる時間スケールのブロックに分割し、短時間のブロックを先に処理し(ブロッキング)、その情報をより長い時間スケールのブロックへと逐次反映していき、長時間の相関を求めるものである。ブロッキングにおいて、サンプル点をすべてメモリーに保存するため計算に必要とされるメモリー量は増大するが、系の次元に対する必要な計算機能力の依存性は小さく、現在の計算機能力の向上を考えると非常に有望な手法であると考えられる。ボーズ粒子系に対してのモデル計算として、調和ポテンシャル下の相互作用のないボーズ粒子の計算を行っている。コヒーレンスも十分に再現され、本手法の有効性を示している。相互作用のある多粒子系への適用も容易であり、ボーズ系における様々な動的な現象を調べる事が可能な手法として提案している。

第5章は総括であり、本論文の成果をまとめている。

以上要するに、本論文は経路積分モンテカルロ法を用いることにより、原子をドープした量子ヘリウムクラスターの微視的構造に関しての研究成果を述べ、さらにボーズ系における動力学的な情報を得るための方法論の開発を行ったものであり、今後新たな反応溶媒としての可能性を切り開くための基礎的研究として、理論化学、及び化学システム工学に大きな貢献をするものである。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。