

論文審査の結果の要旨

氏名 梅澤直人

修士梅沢直人提出の本論文は「トランスコリレイティッド法」による電子状態計算について新たな工夫を提唱し応用を研究したもので、英文で5章からなる。

電子相関の効果を無視できない多体電子系に対する計算手法は近年の活発な研究対象であり、LDA+U, GW, 自己相互作用補正法、動的平均場を加味した局所密度近似やGW法などさまざまな方法が試みられている。信頼性の高い第一原理計算手法には、広大な応用の可能性がありながら、しかし、満足できる手法は確立されていない。強力な手法が開発されれば多くの分野での理論研究のブレイクスルーが期待されている。この背景を研究動機として、本論文は Boys, Handy によって提唱された「トランスコリレイティッド法」に新たなアイデアを加えて、電子相関の効果を第一原理計算に取り入れる方法について考察した。

「トランスコリレイティッド法」とはもとの電子系のハミルトニアン H に相似変換 $H_t = F^{-1}HF$ を行ない、 F としてジャストロ因子などの相関効果を取り込むことによって、電子相関効果を考慮した波動関数を求めようとするものである。電子相関効果を考慮した固有状態 Ψ をシュレーディンガー方程式 $H\Psi = E\Psi$ の解とすると、 $H_t\Phi = E\Phi$ の解 Φ は形式的に $\Psi = F\Phi$ と書けるから、 F が相関効果を十分に取り入れて最適化されたものになっていれば、 H_t の固有状態は単一スレーター行列のような簡単なもので表現できる可能性がある。この手法は以上の定式化から明らかなように、 F に変分因子を含めた変分モンテカルロ法のような変分評価の方法とよく似た部分がある。

梅沢氏は第1章で一般的な導入について述べた後、第2章で「トランスコリレイティッド法」の基本的な考え方とこの論文で採用するジャストロ因子 F の2つのタイプを定義している。 H_t の固有値問題の持つ困難は、 H_t がエルミートでないことと、その結果、固有波動関数の近似に対して変分原理を満たすことが出来ないということである。しかし、 H_t の真の固有状態はもとのハミルトニアンの固有状態と完全に一致するという顕著な性質がある。梅沢氏は良い固有状態の近似を求めるために、従来の変分原理に代えて Handy らの処方箋を踏襲して $H_t\Phi - E\Phi$ の分散を最小化するという方法を採用した。

第3章では、波動関数 Φ が一体状態の単純な積である単一スレーター行列で表現されるという制限を課すと、上記の分散の最小化の条件が一体状態を自己無撞着に決める方程式で表現されることが示されている。自己無撞着方程式の解となる一体状態をエネルギーの低い方から埋めたスレーター行列によって基底状態を表現する。これによって、

自由フェルミ粒子のような単純なスレーター行列を超えて相互作用効果を取り入れた形で、単一スレーター行列の範囲内の最適化が可能となった。この自己無撞着方程式を解くプロセスと F の中の変分因子の最適化を上記の分散最小とする条件で行なうプロセスを組み合わせることによって、従来の変分モンテカルロ法のような方法を超えて、電子相関効果を取り入れることができる。これは興味ある成果である。この章では、以上の方法を実際に水素イオンとヘリウム原子、リチウム原子、ベリリウム原子、水素分子などに適用し、ハートレーフォック近似や変分モンテカルロ法の計算結果よりも厳密な値に近い結果を得ることに成功した。また電子密度分布関数は変分モンテカルロ計算の欠点を克服し、良い精度を与えると考えられているハートレーフォック近似に近い結果を得た。

第4章では密度汎関数法と「トランスコリレイティッド法」を組み合わせる手法を提唱している。従来の局所密度近似では相関エネルギーを評価するときに、量子モンテカルロ法などから求めた結果を対応する電子密度の電子ガスでの相関エネルギーとして代入するという方策がとられる。この章では量子モンテカルロ法の結果に依存することなく、局所密度近似での相関エネルギーを評価する方法を提案した。ジャストロ因子を固定し、「トランスコリレイティッド法」でエネルギー分散を最小にして求めることによって、電子密度を与えたときの相関エネルギーの計算を行ない、密度汎関数法の局所密度近似の枠組みに組み込んだ計算を行なった。電子ガスでの相関エネルギーの評価では電子ガスパラメタ r_s が5から10程度の比較的電子相関の強い領域でも、相関エネルギーは厳密と考えられる値と大変良い一致を示した。ただし r_s の非常に大きな領域ではずれが大きくなり、また r_s の小さい領域でもジャストロ関数の欠点の影響でずれが見られる。この方法は本論文の範囲では局所密度近似を超えるものではなく、また量子モンテカルロ法の評価などに比べて、相関エネルギーの精度そのものが高いというわけではないが、相関因子を取り入れて、局所密度近似を超えようとしたときに、将来興味あるステップを提供する可能性がある。いずれにせよ、従来の局所密度近似に、新しいタイプの相関エネルギー評価法を導入したものと評価することはできる。この相関エネルギーの評価法を用いて、ヘリウム、リチウム、ベリリウムなどの固体の格子定数などが計算された。今後の課題についても的確に記述されている。

以上、本論文は「トランスコリレイティッド法」を用いて、ジャストロ因子と一体スレーター状態を同時に効率的に最適化する方法を新たに提案したことと、局所密度近似を超え、非局所的な効果を取り込んで密度汎関数法における相関エネルギーを評価する方法を提案したことなどが、電子状態計算の新たな方法論への試みとして評価される。この成果について議論した結果、本論文審査委員会は全員一致で本研究が博士（理学）の学位論文としては合格であると判定した。

なお本研究は、指導教官常行真司助教授との共同研究の部分があるが、上に述べた成果の主要部分について論文提出者が主たる寄与をなしたものであることが認められた。