

## 序

本論文は、現代の分子像の量子力学的基礎を与えているボルン - オッペンハイマーの断熱近似 (BO 近似) の適用限界を半古典力学および量子力学摂動論に基づいて解析したものであり、その過程で開発した方法論と合わせて、以下に述べる重要な成果を報告している。本論文で、高橋氏は、BO 近似に含まれる誤差は、分子を構成する負電荷 (電子、ミューオン等) の質量の 1.5 乗に比例することを数値的に発見した上、理論的に、それがボルン - オッペンハイマーの摂動理論における第 6 次項からきており、それが負電荷質量の  $6/4$  乗であることを数学的に証明した。これは、従来漠然と理解されているよりも、BO 近似の適用限界が広いことを意味するものであって、分子科学の基礎にとって非常に重要な成果である。

## 研究の背景と目的

一般に分子を構成する原子核の平均質量  $M$  は電子の質量  $m$  の  $10^3$  倍から  $10^4$  倍程度大きく、原子核の運動の時間スケールは電子のそれより  $10^2$  倍程度遅くなる。その結果、分子の動力学では、速い電子と遅い原子核の運動に分離することが可能であり、分子の全エネルギーは、電子部分のエネルギーと核部分の (振動ならびに回転) エネルギーの和として精度よく表される。この概念と近似 (BO 近似) は、1927年にボルンとオッペンハイマーによって提出されて以来、分子の量子力学的描像の基礎を成しているきわめて重要なものである。この分離性のゆえ、精密な量子化学計算によるポテンシャルエネルギー曲面 (電子エネルギー) が意味を持つのであって、現代化学はまさにこれらの量や概念に支えられている。

BO 近時が破れる可能性として、二つの場合が考えられる。一つは、分子内電子移動反応に見られるように、電子エネルギーの凝縮重が起きるケースである。これは良く知られ、深く研究されている。他の一つは、電子の代わりに、ミュー粒子や反陽子などを導入したエキゾチック分子におけるダイナミクスである。近年、各種粒子線の実験技術の発展によりエキゾチック分子の科学が注目を集めている。たとえば、重陽子  $d$ 、3重陽子  $t$ 、ミューオン  $\mu$  から構成される、水素分子イオン  $H_2^+$  類似のミューオン分子 ( $dt\mu$ ) は、ミューオン触媒核融合の中間体として長い間注目されている系の1つであり、その同位体系列分子の束縛エネルギー計算は非常に高い精度で実行されている。 $\bar{p}$  (反陽子) と  $H_2^+$  の衝突過程は理論的に解析され、そこでは2つの  $p$  と1つの  $\bar{p}$  が互いに近接する状況が存在する。しかしながら、現在に至るまで  $H_2^+$  類似の3体系「 $(pp\bar{p})$  分子」の存在は確認されていない。このような状況において、電子の質量比の変化について、BO 近似の適用限界を調べることは興味深く重要な課題であるが、系統的な研究はなされていない。高橋氏の研究は、このような視点から分子科学の基礎に対して重要な一石を投ずるものである。

## 論文の内容と意義

第1章の序論に続き第2章では、クーロン相互作用系のエネルギー量子化を視野に入れた、半古典力学の新たな計算手法を提案している。クーロン相互作用系のように、ポテンシャル関数が座標の同次多項式で表現される系には、古典力学的スケール変換不変性が存在する。そのような系においては、1本の古典軌道に対して、空間スケールと時間スケールの適切な拡大縮小操作により、拡大位相空間中にその軌道自身の連続無限個の複製を1 - パラメータ族として、生成することができる。一方、量子力学においては、プランク定数が絶対的な尺度を与えるために、このスケール不変性は消失し、絶対的スケールを回復する。高橋らは、この性質を利用し、スケール不変な性質をもつ半古典波動関数ならびに、半古典相関関数を構築できることを示し、論文として報告した。この論文は、今後、クーロン系における半古典量子化に関する研究において避けておることのできない重要な論文となった。

半古典ファインマンカーネルを出発点とする半古典理論は、系がカオスである際に、波動関数ならびに相関関数に現れる振幅項が発散するという、実際に適用する際に大変厄介な問題を内包していた。それに対して、最近高塚らによって提案されたAmplitude-Free quasi-Correlation function type-II(AFC-II)はこの振幅項を持たず、可積分系・カオス系の区別なく適用可能であり、実際の数値計算において、量子波束計算から得られるエネルギースペクトルと遜色無い結果を与えることが確かめられている。高橋は、この振幅項の無い半古典擬相関関数AFC-IIに対して、上記のスケール不変性を組み込み、renormalized AFCと呼ばれる半古典擬相関関数を構築した。こうして、異なるスケールをもつ自分自身のコピーとの干渉を効果的に取り込むことによって、量子化が実行されるという機構を明らかにした。

また第2章では、一般的な半古典理論に現れるマスロフ指数の幾何学的な計算手法をも提案し、その有効性を数値的に実証している。

第3章の前半では、 $H_2^+$ と、 $H_2^+$ の電子を $\mu$ 、 $\bar{p}$ で置換した分子の制限された運動を考え、EBK量子化ならびに第2章で導入されたrenormalized AFCの適用による全粒子エネルギー量子化を実行し、2つの半古典手法から計算された結果を比較することによって、BO近似における誤差が $(m/M)^{1.5}$ に比例することを数値的に発見している。またこれらの計算を通して、特別な配置において $(pp\bar{p})$ がいくつかの束縛状態をもつことを示した。これらの状態は、共鳴状態としての実験で観測される可能性がある。

第3章の後半部分では前半部分の数値的発見を受け、ボルンとオッペンハイマーが展開した摂動理論を再考している。高橋はBO近似に対する最初の補正となるべき、 $(m/M)^{5/4}$ に比例する第5次のエネルギー項がゼロであることを長大な数式群を使って証明し、そのことにより、BO近似に対する補正は実際には $(m/M)^{6/4}$ に比例する6次項から始まることを一般的に証明した。これは前半部分で得られた数値的観察と一致する。多くの文献や教科書で

はBO近似は $(m/M)^{1/4} \ll 1$ である場合に成り立つと記述されているが、本研究ではBO近似の誤差は $(m/M)^{6/4}$ に比例することを示し、これによりBO近似の適用範囲は通常理解されているよりも広範囲であることを示した。これは、分子科学の成立根拠の基礎に関わる極めて重要な知見を提供するものである。

本論文は、高塚和夫教授との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって理論解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。