

論文審査の結果の要旨

氏名 下元 正義

本論文は8章からなる。第1章は序論であり、研究の背景と目的が述べられている。第2章では本論文で取り上げた2成分4体クーロン系と関連する実際の物理系について述べた後、そのような系を取り扱うことのできる方法論とその問題点が簡単にまとめられている。第3章では本論文で用いた主な計算手法である量子モンテカルロ法の一般論に続き、とくに2成分4体クーロン系の具体的な取り扱いが詳しく説明されている。第4章では、多体波動関数から化学結合を可視化し議論する手法として最近提案され本研究でも用いられた指標である ELIA (electron localizability indicator for antiparallel spins)の説明と、量子モンテカルロ法で精度良く計算 ELIA を計算するために筆者が開発した計算手法が述べられている。第5章から第7章は本論文の主要な計算結果および解析結果であり、第8章ではまとめと今後の課題が述べられている。

束縛状態をつくるクーロン4体系としてもっとも単純な水素分子の場合、電子分布が原子核の運動を完全に追従するという断熱近似が良く成り立ち、束縛エネルギーは変分法や通常の量子モンテカルロ法を使って非常に精度良く計算することが出来る。ところが電子の質量 m を原子核の質量 M で割った質量比が0から1に近づくにつれて、基底状態の記述においてすら断熱近似が破綻すると予想される。その様子を調べることによって非断熱効果を明らかにすることが、本研究の目的である。

第5章では、量子モンテカルロ法を用いてクーロン3体系 (H_2^+ イオン)、4体系 (H_2 分子)の基底状態を計算し、束縛エネルギー、平均原子核間距離、原子核の対分布関数の質量比 m/M 依存性を明らかにした。その結果、 $m/M=0.2$ 付近で原子核の重なりが最大になり、それ以上では原子核の分布が系全体に広がった「液滴状態」とも言える状態になることを示した。断熱近似を適用した場合には、 m/M が 0.22 より大きいところで分子は束縛状態を作らない。

第6章では前章で得られた多体波動関数から ELIA を計算し、その質量比依存性を議論した。ハートリー-フォック法のように1電子軌道が定義できる計算手法では、化学結合を担う軌道が明確であり、結合の様子を議論することが比較的容易であるが、本論文のように原子核の量子揺らぎや非断熱効果まで含んだ多体波動関数から、化学結合の様子を調べることは非常に難しい。そこで本研究では電子相関関数の特徴を使って化学結合を可視化する ELIA を化学結合の一つの指標として採用した。ELIA の計算には電子対分布関数の原点での値が必要で、そのような1点での値をモンテカルロ法から求めることはサンプリング

誤差の問題で通常困難とされる。下元氏は厳密な多体波動関数が満たすべきカスプ条件を利用することによって、この問題が回避できることを見だし、量子モンテカルロ法による ELIA の精密計算に成功した。その結果、質量比 m/M が大きくなるにつれて、特に $m/M > 0.2$ の液滴状態で、化学結合が弱まる様子が明らかになった。また液滴状態では電子は核の近傍において (M^+m^-) ペアを作っている割合が高いこと、従って共有結合というよりは (M^+m^-) 内部での分極を媒介として系が束縛されていることがわかった。下元氏が開発した ELIA の精密計算手法は、全く別の使い方として量子モンテカルロ法を使った陽電子消滅実験のシミュレーションにもそのまま応用できる手法であり、今後の発展が期待される。

第 7 章では断熱近似の破綻がいかんにして起こるかを理解するため、断熱近似を出発点として非断熱効果を摂動的に取り扱った計算を行った。まずハミルトニアンから非対角項を無視することで導出される断熱近似をこの系に適用し、非断熱近似が本質的になる臨界値として、 $m/M=0.28$ (3 体系)、 $m/M=0.22$ (4 体系) を得た。この臨界値は量子モンテカルロ法の結果と良く符合している。続いて非断熱効果を二次摂動の範囲で現す表式を導出し、量子モンテカルロ法の結果と比較することで、非断熱効果が束縛状態に及ぼす影響を調べた。その結果、非断熱効果には連続状態とのカップリングが重要であること、また 3 体系と 4 体系では核間距離に対する非断熱効果の影響が逆になることなどが示された。

以上のように本論文では、2 成分 4 体クーロン系の精密計算と解析を通じて、電子系基底状態における非断熱効果の本質に迫る新しい知見が得られた。なお本論文は指導教員である高田康民氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって方法論の開発、計算、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。

したがって、審査員全員の一致により、博士（理学）の学位を授与できると認める。