

論文審査の結果の要旨

氏名 塚 越 隆 行

密度汎関数理論に基づく電子状態計算手法は、物性物理学・量子化学の分野において広く用いられており、数々の成功を収めてきた。近年では基底状態の計算だけにとどまらず、応答関数・ダイナミクスなど励起状態に関わる現象・物理量への拡張が活発に行われるようになってきている。励起状態の計算は基底状態に比べて取り扱いが難しく、計算精度の向上や計算コストの軽減のためには、量子多体系の理論的観点からの深い考察が必要となる。本学位請求論文では、励起状態の電子状態計算に関して、密度汎関数理論に基づく精度のよい計算手法が複数提案され、それぞれの手法について詳しい解析と深い考察が行われた。

本論文は英語で8章よりなる。まず第1章および第2章で、励起状態にある系の電子状態計算についての簡単なレビューおよび問題点の整理が行われた。また第3章では、本論文の計算手法の土台となる時間依存密度汎関数理論およびそれを用いた応答関数の表式が詳しく解説された。論文の主要な結果は第4章から第7章にまとめられている。

まず第4章では、電子系が励起状態にあるときに原子核が受ける力が考察された。原子核が受ける力は、断熱近似の範囲内で原子核を微小に変化させたときの電子系のエネルギー変化から計算される。まず密度汎関数摂動論を用い、原子核の受ける力の表式が **Kohn-Sham** 軌道およびそのエネルギー固有値の原子核位置に関する微分により書き表された。これらの微分は、これまで数値微分や近似的な手法で求められてきたが、本論文では **Kohn-Sham** 軌道の変化を解析的な表式を用いて評価するなどの工夫を行うことにより、信頼性の高い計算方法が得られることが示された。この計算アルゴリズムは簡単な分子(N_2 分子、 CO 分子、ベンゼン分子)に対して適用され、十分な計算精度が得られることが確かめられた。この手法は収束性などに改善の余地があるものの、精度の高い安定した計算方法として価値があると判断される。

第5章では、エネルギー準位交差が生じる系における非断熱遷移が考察された。非断熱遷移要素の計算は断熱近似の範囲を越えた取り扱いが必要となり、通常的时间依存密度汎関数理論では計算することができない。本研究では、まず基底状態における動的密度相関関数から非断熱遷移要素が解析的に評価された。この表式において **Kohn-Sham** 軌道の微分を計算する必要があるが、密度汎関数摂動論を用いることで数値微分を用いることなく計算が可能になることが示された。この計算手法は少数原子からなる分子系に適用され、数値微分による結果と一致することが示された。またこの方法は十分な計算精度を有するだけでなく、計算コストをおよそ半分程度にまで軽減することが示され

た。本研究は従来の密度汎関数理論で取り扱いが難しかった非断熱遷移過程に関わる物理量について有力な計算手法を提供しており、価値あるものと判断される。

第6章と第7章では、励起状態にある系で重要となる散逸の効果が調べられた。まず第6章では原子核の正電荷を一様正電荷に置き換えたジェリウム模型を考え、時間依存密度汎関数法を用いて大きさの異なるジェリウム球に水素原子を衝突させる計算が行われた。さらに第7章では、Doebner-Goldinによって提案された散逸を記述する非線形シュレーディンガー方程式が多体系へと拡張され、いくつかの簡単なポテンシャルモデルで計算が行われた。第7章の内容はまだ検証すべき問題が多く残されているが、多体電子系において散逸の効果をとり入れる手法の中で十分な一般性を有する方法として、価値あるものと判断される。

最後の第8章では得られた結果がまとめられた。

以上、各章の紹介と共に本論文で得られた知見を解説した。本論文は、密度汎関数理論に基づく励起状態の電子状態計算に関して、基本方程式にまで立ち返って物理的な考察を十分に行い既存の計算手法を改良した点が評価される。特に第4章、第5章は、これまでの計算手法の欠点を補う改良が提示されており、計算手法開発の視点から評価されるだけでなく多体電子論の観点からも興味深い結果となっている。今後、化学反応やタンパク質などの大きな分子系への応用が強く期待される。以上の評価により、審査員全員が学位論文として十分なレベルにあり、博士（理学）の学位を授与できると判断した。

なお、本論文の第4章、第5章および第7章の内容は、**Physical Review A** 誌、**Physical Review B** 誌、**Physics Letters A** 誌でそれぞれ公表されている。これらの論文は、論文提出者が主体となって計算を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。またこの件に関して、共同研究者の杉野修氏、胡春平氏、渡辺一之氏から同意承諾書が提出されている。