

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

Binding stability of molecules in density-matrix-functional theories

(密度行列汎関数理論における分子の安定性)

氏名 後藤 ゆきみ

本論文では、Müller 汎関数の分子理論について考察する。Müller 汎関数は多電子系の近似理論であり、量子化学や物理学で用いられている。本論文の目的は、Müller 汎関数で記述される分子が minimizer をもつ必要十分条件を与え、陽イオンについてのある上界を示すことである。

### MÜLLER 汎関数

Müller 汎関数は、密度行列についての汎関数として定義される。ここで  $\gamma$  が密度行列とは、 $\gamma$  がヒルベルト空間  $L^2(\mathbb{R}^3)$  上の自己共役作用素で、 $0 \leq \gamma \leq 1$  を満たし、さらにトレースクラスであることをいう。 $\gamma$  のトレース  $\text{tr} \gamma$  は粒子数を、 $\gamma \leq 1$  の条件は Coleman の定理によりフェルミオンの多体系についての状態であることをそれぞれ表している。密度行列はヒルベルト・シュミット核をもつので、 $\gamma(x, y) = \sum_{j \geq 1} \lambda_j \varphi_j(x) \varphi_j(y)^*$  とスペクトル分解できる。

電子数  $N$ , 原子核が  $K$  個の分子について Müller 汎関数を以下で定義する:  $\underline{R} = (R_1, \dots, R_K) \in \mathbb{R}^{3K}$  として

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{\underline{R}}(\gamma) &= \text{tr} \left[ \left( -\frac{1}{2} \Delta - V_{\underline{R}} \right) \gamma \right] + D[\rho_\gamma] - X(\gamma^{1/2}) + U_{\underline{R}}, \\ V_{\underline{R}}(x) &= \sum_{i=1}^K \frac{Z_i}{|x - R_i|}, \quad U_{\underline{R}} = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}, \\ D[\rho_\gamma] &= D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) = \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x) \rho_\gamma(y)}{|x - y|} dx dy, \\ X(\gamma^{1/2}) &= \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\gamma^{1/2}(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy.\end{aligned}$$

ここで  $\rho_\gamma$  は  $\gamma$  の対角成分で、 $\rho_\gamma(x) = \gamma(x, x) = \sum_{j \geq 1} \lambda_j |\varphi_j(x)|^2$ ,  $\gamma^{1/2}(x, y) = \sum_{j \geq 1} \lambda_j^{1/2} \varphi_j(x) \varphi_j(y)^*$  とそれぞれ定義される。 $D[\rho_\gamma]$  はクーロンポテンシャルの直接項、 $X(\gamma^{1/2})$  は交換項を表し、電子間相互作用を表している。近似されているのは

交換項  $X(\gamma^{1/2})$  であって、たとえば

$$X(\gamma) = \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy$$

と取ればこれはハートリー・フォック近似になる. Müller 汎関数の最低エネルギーを以下で定義する.  $\underline{Z} = (Z_1, \dots, Z_K) \in (\mathbb{R}_+ \cup \{0\})^K$  に対して

$$E_{\underline{R}}(N, \underline{Z}) = \inf \{ \mathcal{E}_{\underline{R}}(\gamma) : 0 \leq \gamma \leq 1, \text{tr } \gamma = N \}.$$

ハートリー・フォック近似ではその minimizer が射影  $\gamma = \gamma^2$  になることが知られており, したがってこのとき二つの汎関数のエネルギーは一致する. よって, Müller 汎関数はハートリー・フォック近似の一般化であり,  $E_{\underline{R}}(N, \underline{Z}) \leq E_{\underline{R}}^{\text{HF}}(N, \underline{Z})$  がつねに成立する.

原子核が固定されていると考えるボルン・オッペンハイマー近似を用いるとき, 分子のエネルギーは

$$E(N, \underline{Z}) = \inf_{\underline{R}} \{ E_{\underline{R}}(N, \underline{Z}) \} \quad (1)$$

で与えられる.

**Definition 1.** Müller 分子が安定とは, ある密度行列  $\gamma$  と  $\underline{R} \in \mathbb{R}^{3K}$  があって  $E_{\underline{R}}(\gamma) = E(N, \underline{Z})$  となる時にいう.

以下の汎関数を考える.

$$\widehat{E}_{\underline{R}}(\gamma) = \mathcal{E}_{\underline{R}}(\gamma) + \frac{\text{tr } \gamma}{8}, \quad \widehat{E}_{\leq}(N, \underline{Z}, \underline{R}) = \inf \{ \widehat{E}_{\underline{R}}(\gamma) : 0 \leq \gamma \leq 1, \text{tr } \gamma \leq N \}.$$

ここでつぎの事実に注意すると, この関数は物理的には束縛エネルギーに対応していると考えられる:

$$-\frac{N}{8} = \inf \left\{ \text{tr} \left[ \left( -\frac{1}{2} \Delta \right) \gamma \right] + D[\rho_\gamma] - X(\gamma^{1/2}) : \text{tr } \gamma \leq N \right\}.$$

この汎関数についてのボルン・オッペンハイマー・エネルギーを以下で定義する:

$$\widehat{E}_{\leq}(N, \underline{Z}) = \inf_{\underline{R}} \{ \widehat{E}_{\leq}(N, \underline{Z}, \underline{R}) \}. \quad (2)$$

本論文の主結果は以下の通り.

**Theorem 2** (論文 Theorem 1.1). (2) の任意の *minimizing sequence*  $(\underline{R}_n)_n \subset \mathbb{R}^{3K}$  が有界であることの必要十分条件は,  $N_1 + N_2 \leq N$  となるすべての  $N_i \geq 0$  と任意の  $\underline{Z}_1 = (Z_{j(1)}, \dots, Z_{j(p)})$ ,  $\underline{Z}_2 = (Z_{j(p+1)}, \dots, Z_{j(K)})$  ( $j$  は  $\{1, \dots, K\}$  の置換) についてつぎの不等式が成立することである:

$$\widehat{E}_{\leq}(N, \underline{Z}) < \widehat{E}_{\leq}(N_1, \underline{Z}_1) + \widehat{E}_{\leq}(N_2, \underline{Z}_2). \quad (3)$$

**Theorem 3** (論文 Theorem 1.2). もし  $\widehat{E}_{\leq}(N, \underline{Z}) = E(N, \underline{Z}) + N/8$  であれば, (1) の任意の *minimizing sequence*  $(\underline{R}_n)_n \subset \mathbb{R}^{3K}$  が有界であることの必要十分条件は,  $N_1 + N_2 = N$  となるすべての  $N_i \geq 0$  と任意の  $\underline{Z}_1 = (Z_{j(1)}, \dots, Z_{j(p)})$ ,  $\underline{Z}_2 = (Z_{j(p+1)}, \dots, Z_{j(K)})$  についてつぎの不等式が成立することである:

$$E(N, \underline{Z}) < E(N_1, \underline{Z}_1) + E(N_2, \underline{Z}_2). \quad (4)$$

**Remark 4.** 不等式 (3) と (4) は, 物理的には, 分子を形成した場合のほうがエネルギーが低いこと, あるいは分子からある一群を引き離すことにエネルギーが必要であることを主張しており, 安定性の条件として自然であると考えられる. また, もし  $N \leq Z = \sum_{j=1}^K Z_j$  であれば条件  $\widehat{E}_{\leq}(N, \underline{Z}) = E(N, \underline{Z}) + N/8$  は満たされるこ

と,  $E_{\underline{R}}(N, \underline{Z})$  が minimizer をもつことが知られている. よって,  $N \leq Z$  のとき,  $N_1 + N_2 = N$  となる  $N_i \geq 0$  について不等式 (4) が成立すれば Müller 分子は安定となる.

本論文の 2 章 4 節以降では, Müller 分子についての以下の性質を示す.

**Theorem 5** (論文 Theorem 1.3). 以下を仮定する: ある  $Z$  に依存しない定数  $c_i > 0$ ,  $i = 1, 2$  が存在し.  $N \leq c_1 Z$ ,  $Z_{\min} := \min\{Z_1, \dots, Z_K\} \geq c_2 Z$ . このとき, もしある  $\underline{R} = (R_1, \dots, R_K) \in \mathbb{R}^{3K}$  と密度行列  $\gamma$  があって  $\mathcal{E}_{\underline{R}}(\gamma) = E(N, \underline{Z})$  が成立していれば,  $Z_1, \dots, Z_K$  と  $K$ ,  $c_i > 0$  にのみ依存する定数  $C_0 > 0$  があって, つぎの不等式が成立する.

$$Z - N \leq C_0 Z^{1-\delta} \quad (5)$$

ここで  $\delta > 0$  は  $Z, N, K$  等に依らないある正数である.

さらに  $R_{\min} := \min_{i \neq j} |R_i - R_j|$  について,  $C_0$  とおなじ量に依存する定数  $C$  があって, つぎの評価が成り立つ.

$$R_{\min} > CZ^{-(1/3)(1-\varepsilon)}, \quad (6)$$

ここで  $\varepsilon = 2/77$  である.

**Remark 6.** 不等式 (5) は十分大きい原子番号  $Z$  について, 無視できる程度の陽イオンしか存在し得ないことを示している. また, 不等式 (6) は分子のサイズについての評価であり, とくにトマス・フェルミ原子の半径  $Z^{-1/3}$  よりも十分大きいことを示している. この事実は, (5) の証明のために重要となる.