

論文審査の結果の要旨

氏名 弘瀬 大地

本論文は9章からなる。第1章は序論であり、本研究の背景と目的が述べられている。第2章から第5章では、本論文の主題である GW+Bethe-Salpeter 法が説明されている。第2章では第一原理に基づく電子状態計算手法の基盤であり、GW+Bethe-Salpeter 法においても計算の出発点となる密度汎関数理論、第3章では多体摂動論に基づき一体グリーン関数を計算するためのヘディン方程式と、その実用的な処方である GW 近似、第4章ではその結果を用いた Bethe-Salpeter 方程式を解くことにより、電子正孔相互作用を考慮した励起エネルギースペクトルを計算する、GW+Bethe-Salpeter 法の詳細が説明されている。第5章ではプログラムで実際に用いられた全電子混合基底法と呼ばれる数値解法が説明されている。第6章から第8章が本論文の成果であり、第6章では励起子状態の新分類法の提案と数値実証、第7章では大規模分子への応用、第8章では近似手法の改善の試みとその結果が述べられている。第9章は本論文のまとめと結論である。

実験データに頼らず基本原理から物質の電子状態や物性を計算し予測する第一原理電子状態計算手法は、様々な物質の物性研究や新材料開発に用いられ、応用範囲が広がりつつある。その中で大規模分子や固体の励起状態を定量的に予測できる手法の開発は、重要かついまだに困難な課題である。本論文の主題である GW+Bethe-Salpeter 法は、これまで提案された様々な手法の中でも成功を収めた手法の一つであり、大規模分子や固体で励起子効果を取り入れた励起エネルギースペクトルの計算ができる手法であるが、計算コストが高いことに加え、計算結果の解析法や近似レベルの向上など、まだまだ解決すべき課題が多い。本論文はこれらの課題解決に向けて、手法開発と実証計算を行ったものである。

まず第6章では、GW+Bethe-Salpeter 法で計算された励起子状態を、局在型、リュードベリ型、電荷移動型、およびそれらの中間的なものに分類するため、従来良く用いられてきた波動関数の可視化に頼るのではなく、電子と正孔の空間的な重なるの強さと規格化された重心間距離という2つのパラメータを用いることを提案した。典型的な分子に対する計算を実行して、この方法により物理的直感と一致する数値的な分類が可能であることを示した。このような数値化に基づく分類は、多数の候補分子の網羅的な数値シミュレーションを用いて、有機太陽電池などの材料開発を行う際に有用であると考えられる。

第7章では、グループで開発した高並列・高効率な GW+Bethe-Salpeter 法ブ

プログラムを用いて、最大 198 原子からなるカーボンナノケージ分子の光吸収スペクトル計算を実施した。世界的にも最大級の計算規模により得たスペクトルが、実験結果との良い一致をみたことにより、GW+Bethe-Salpeter 法の実用性が実証された。

ここまでの計算は、先行研究で用いられた様々な近似手法を踏襲したプログラムによって行われたものである。しかしながらこの手法では、小さな分子の光学ギャップを 1eV 程度過小評価する場合があることが、弘瀬氏本人の過去の研究で明らかになっていた。この誤差の要因の一つとして、これまでの計算で Bethe-Salpeter 方程式における二次の遮蔽クーロン相互作用を含む項（二次のカーネル）が無視されていたことが考えられることから、本論文では世界で初めてこの項を取り入れたプログラムを作成し、第 8 章でその効果を評価した。その結果、誤差が問題となっていた小さな分子では、光学ギャップが 0.2eV 程度改善されることが明らかになった。結果的に実験結果を説明するには至らなかったが、二次のカーネルからの寄与が無視できない大きさであることを示したことは、今後の手法開発に影響を与える本論文の大きな成果である。

以上のように本論文では、GW+Bethe-Salpeter 法の課題解決に向けて手法開発を行い、それを分子に応用することで、実用的な励起状態の第一原理計算のフロンティアを開拓する結果を得たものである。なお本論文は指導教員である杉野修氏および助教の野口良史氏との共同研究の成果を含んでいるが、論文提出者が主体となって手法開発と実証計算を行ったもので、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。