

論文審査の結果の要旨

氏名 越智 正之

本論文は固体中の電子の波動関数を効率良く計算するための「トランス・コリレイテッド法(TC 法)」の理論的研究を進め、励起状態の計算精度を向上させた業績に関して英文で記したもので、全7章からなる。

第1章は本論文の導入部である。既存の電子状態計算手法、それらの計算精度および計算効率上の問題点、その問題点を克服するための方法として提案されたTC法について概略を記している。TC法は、原子配置の計算に必要な「力」の計算が容易に行えるなどの特長があるものの、ワイドギャップ物質に対してバンドギャップを過小評価するなどの短所があることが知られている。本章では、それを克服することの重要性について記している。本章は、本論文の構成に関する記述で締めくくられている。

第2章ではTC法の特徴を記している。TC法においては、ハートリー・フォック(HF)波動関数に相関因子を乗じて多体の波動関数を表現した後に、相関因子を用いてハミルトニアンを相似変換することにより、シュレディンガー方程式をHFと類似な形に落とし込む。この時に用いる相関因子の重要性と、相関因子に関する過去の研究の例を記している。

第3章以降ではオリジナルな研究の結果を記している。第3章では過去に用いられた相関因子を改善することが主題であり、申請者は相関因子の長距離成分と短距離成分のそれぞれの改善を試みている。長距離成分に関しては、乱雑位相近似に基づいて第一原理的に決めた誘電率を採用し、短距離成分に関しては、相関因子を電子間距離に対する多項式に展開したときの係数を最適化するという方法を提案している。この相関因子を用いた計算の結果、短距離成分による改善の効果は小さいが、長距離成分がバンドギャップに大きな影響を与え、ワイドギャップ絶縁体(LiClとLiF)のギャップの値を著しく改善することが示されている。

第4章では、TC法の拡張であるBiTC法を用いた計算に関するものである。TCハミルトニアンは自己随伴性を持たないため摂動論を適用することが困難であるが、双直交な軌道を用いて拡張した理論(BiTC法)を用いるとそれが可能になることが知られており、有限系に対する先行研究例がある。BiTC法を用いた計算を周期系に初めて適用したところ、BiTC法とTC法が数値的にはほぼ同等な結果を与えることを本章で示している。

第5章ではBiTC法を用いて二次摂動計算(MP2計算)を行った結果について記している。このBiTC-MP2法を用いた計算の結果、第2章で述べたTCを用いた計算結果と類似なものが得られた。すなわち、少なくとも本研究で調べた物質においては、二次摂動の効果は小さく、TCとBiTC-MP2法がほぼ同等の結果を与えることを示した。

第6章では、二電子以上の励起を無視するという近似の下で励起スペクトルを計算した

結果について記している。LiFの吸収スペクトルを実験と比較したところ、TC法により実験がうまく再現できることが判明した。

第7章が総括の章である。

以上のように、申請者はTC法とよばれる固体の波動関数理論において様々な拡張を試みた。それらは、相関因子の長距離成分と短距離成分の改善、双直交形式の導入、二次摂動法の導入、一電子励起スペクトルの計算手法の導入であり、それぞれ過去に試みられてこなかった重要なものである。特に第一番目の拡張の有効性が著しい。すなわち、相関因子の長距離成分を記述するのに用いられる誘電率として、乱雑位相近似に基づき第一原理的に求めたものを用いることにより、これまで問題であったワイドギャップ物質のバンドギャップの値をかなり改善することができた。少なくとも調べられた物質の範囲内で、系統的なバンドギャップの予測が可能になったことを示したのである。力の計算が可能なTC法において励起状態の計算精度が著しく向上したことは、TC法を用いた物性計算の重要性が増したことを意味する。このことは物性物理学の発展に大きく寄与するものと認められる。この研究は共同研究によるものであるが、申請者が主体的に行い、しかも最も高い寄与をしたことが認められる。したがって、審査員全員により、博士（理学）を授与できると認める。