

# 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山崎 敦嗣

密度汎関数理論 (DFT) に基づいた第一原理電子構造計算は広く用いられ大きな成功を収めてきた。同時に DFT の原理的な問題点も明らかにされてきた。とくに酸化物高温超伝導体の発見以降、電子相関の問題が様々な方向から調べられ、密度汎関数理論を越える手法が発展してきた。DFT においては、基底状態のエネルギーが電荷密度の汎関数であることを基本として、変分原理により基底状態が求められる。実際、DFT により基底状態の様々な性質について実験をほぼ説明できる。しかし一方で、DFT は原理的に励起状態を記述しない理論であるため、半導体や絶縁体のバンドギャップなどを正しく評価することができない。さらに遷移金属化合物などの強相関電子系について、基底状態を正しく記述できないことも知られている。

本論文は多電子系の摂動論に基づく GW 近似を用いて、動的遮蔽効果を最低次取り入れた第一原理計算を行ったものである。本論文の構成は次のように 6 章から構成されている。

第 1 章は序論である。ここで、本論文の本論文の目的は、(I) GW 近似の計算手法の改良とその進むべき方向を明かにすること、(II) 遷移金属化合物に対して GW 近似を適用し、その電子構造の理解における困難を取り除くこと、であることおよび本論文の位置付けと構成を述べている。

第 2 章は第一原理電子構造計算における DFT の成功を紹介するとともに、その問題点を特に電子相関の立場から整理している。さらに電子相関を取り込むために開発されたいくつかの方法、たとえば自己相互作用補正、LDA+U法、強相関電子系に対する GW 近似などの手法を紹介し、とくに相互作用の遮蔽効果と動的相関の立場からの批判を行っている。

第 3 章は強相関電子系に対して GW 近似を実現するための基底関数の選択、離散的  $\mathbf{k}$  和を行うためのオフセット法および、並列計算について述べている。特に電子相関の強い系で用いるために、基底関数を局在した部分波による展開になっている線形マフィンティン基底 (LMTO 法) を用い、さらにクーロン積分、交換積分の計算のため Product Basis を用いることを説明している。Product Basis については、従来は数値的に基底の数を少なくする試みが行われてきたが、本研究では系統的に基底関数を減らす方法を採用している。また交換積分を離散的に  $\mathbf{k}$  和を行うための代替平均化法 (オフセット法)、すなわち交換積分に対する特異性の保存に対する工夫について述べている。これにより、計算する行列の次元が劇的に少なくなり、現実的な時間での計算が可能になる。各  $\mathbf{k}$  点での計算は独立に行うことができるため、本研究では MPI による高効率の並列化を行っている。

第 4 章は GW 近似を半導体, 遷移金属, 絶縁体化合物に対して適用した結果について述べている. 半導体, 絶縁体に対する LDA の問題点は, バンドギャップを過小評価することであり, またこれをハートリー・フォック近似では過大評価してしまう. バンドギャップ, 占有軌道のバンド幅などについては, 半導体 Si や遷移金属 Fe, Ni において, GW 近似は実験値とほぼ同じ結果を与えており, 十分満足の行く方法であることを示した. さらに計算は非磁性酸化物絶縁体である MgO, CaO について行われている. これらの物質における LDA による計算結果の最大の問題は, バンドギャップが過小評価されることである. 本研究では, GW 近似により実験値とほぼ一致するバンドギャップが得られた. また LDA では一般的に深いレベルをその自己相互作用のために浅く見積もる傾向もあるが, 本研究では, 酸素の  $2s$  レベルについても, GW 近似により実験値に近づけることができた.

第 5 章は遷移金属酸化物 (TiO, VO, MnO, NiO) に対して GW 近似を適用し, 電子構造を議論している. TiO, VO は, 常磁性の金属であり, LDA で比較的良く記述される. GW 近似においては,  $3d$  バンド幅の減少,  $e_g$  と  $t_{2g}$  それぞれのレベルがわずかにひらくことなどが見られた. さらにクラスター計算から提案されているオンサイトクーロンの値を用い, また非磁性の制限を課した LDA+U の計算を行ない, GW 近似と比較している. これより, GW 近似は適当なオンサイトクーロンが考慮された計算とよく一致すると述べている. 一方, 反強磁性遷移金属酸化物 MnO, NiO について適用した結果は, 他の結果と比べ, バンドギャップ, 磁気モーメントを過小評価している. また, LDA の基底状態を非摂動状態ととったために, 電荷移動型絶縁体とはならず, モット型絶縁体となっている. これらについては, 波動関数および自己エネルギーの解析から, LDA の波動関数がよくないことに起因していると結論した. 同時に GW 近似を自己無撞着に行うことの問題点を議論し, 進むべきは無撞着な計算ではなくより良い無摂動状態の選択であることを述べている.

第 6 章は本論文のまとめとこれからの課題, 展望について述べている.

本研究では基底の選択や並列計算など種々の計算手法を駆使し, 現実的に実行しうる時間で計算が終了する GW 近似のプログラムを作成し, 様々な例でその汎用性を示すとともに, 今後の進むべき方向性について詳細な議論を行った.

以上を要するに, 第一原理電子状態計算手法の発展に寄与し今後の展望を明瞭に指し示したということで, 物理工学ならびに物質科学の発展への寄与は大きい. よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認める.