

平成21年 5月19日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17064006
 研究課題名（和文） 密度汎関数法に基づく新しい有効多電子理論の開発
 研究課題名（英文） Novel Theory of Effective Many-Electron Systems based on the Density Functional Theory
 研究代表者
 鈴木 直 (SUZUKI NAOSHI)
 関西大学・システム理工学部・教授
 研究者番号：40029559

研究成果の概要：

有効多電子系を定義する草部による多配置参照密度汎関数法に基づき、揺らぎ参照法による有効二体相互作用決定例を与え、さらに、参照系を必要としない密度汎関数変分理論を、モデル空間理論の形成により実現した。また、樋口(雅)・樋口(克)による「拡張された制限つき探索理論」に基づいて、電子相関をあらわに描写する有効理論「対密度汎関数理論」を構築するとともに、数値計算により、その有効性も実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	4,100,000	0	4,100,000
2006年度	7,300,000	0	7,300,000
2007年度	7,300,000	0	7,300,000
2008年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	26,000,000	0	26,000,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理・物性Ⅱ(4303)

キーワード：密度汎関数理論、局所密度近似、電子相関、強相関電子系、高温超伝導体、有効多電子理論、拡張された制限つき探索理論、対密度汎関数理論

1. 研究開始当初の背景

電子状態計算法の一つとして密度汎関数法は実際に物質中の多電子状態のシミュレーションを可能にする方法であり、これまで数多くの適用がなされてきた。この方法の形成当時からの主たる計算理論は、局所密度近似を用いた Kohn-Sham 方程式によるものである。ここで、変分原理によって定式化がなされる参照系設定法の改良としての拡張型 Kohn-Sham 方程式が草部によって 2001 年には導出されていたが、その後この方法を一般性のある方法として、特に近似法の確立、有効理論を与える相互作用パラメータの決

定方法など、実用計算を実現する方法の開発が待たれていた状況にあった。

一方、本研究課題が始まる前年(2004年度)に、密度汎関数理論を包含したより一般的な方法論の構築を目指して、樋口・樋口はレビー博士による制限つき探索理論を拡張した「拡張された制限つき探索理論」を提唱した。本理論は高い潜在能力を有しており、基本変数を適切に選べば、系に応じた新しい有効理論が構築できる。樋口(雅)・樋口(克)はこの高い潜在能力を確認するために、基本変数を様々に選び、従来理論(例えばスピン密度汎関数理論、電流密度汎関数理論、

LDA+ U 法、ハイブリッド法など)が完全に再現されることを示した。これは「拡張された制限つき探索理論」が新しい有効理論を構築する際の良い基盤になることを表している。このような知見を背景に本研究課題が開始された。

2. 研究の目的

第一の目的は、拡張 Kohn-Sham 方程式による方法をもとに厳密な密度汎関数法の理論形式を展開して、電子間相互作用によって生じるモット型絶縁性物質中の磁気秩序など各種秩序状態形成を解析できる新しい電子状態計算法を開発することにより、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA), meta-GGA, 自己相互作用補正法などの方法を超越る、または改善する方法を実現することである。

第二の目的は、樋口・樋口による「拡張された制限つき探索理論」を基礎に、二次簡約化密度行列の対角成分(対密度)を基本変数に選ぶことにより、電子相関を描写できる日本発の新しい有効理論である「対密度汎関数理論」を構築し、その有効性を実証することである。

3. 研究の方法

拡張 Kohn-Sham 方程式は、厳密なユニバーサルエネルギー汎関数を参照しながら、厳密なエネルギー汎関数の分解方法に基づいて、有効多体相互作用を含む有効フェルミオン系を厳密に定める方法に基づいている。この方法のもつ一般性に着目して、導入した有効多体相互作用を一意的かつ合理的に決定していく方法論を新たに与えることで、上記の目的が達せられると考えることができた。そこで、この一般的な有効多体系を、まず第一に精密計算が可能な参照系との比較によって定める揺らぎ参照法を定めた。次に、当初計画の段階では解法が見出されていなかった、参照系を必要としない方法の開発を行い、有効多体模型が作りだす模型の空間の構造を解析して、その中で成立する変分原理に基づいて密度汎関数変分法を実現した。これらの方法により、必要な計算精度に対応して、充分な計算機資源を持てば実用計算として確かに実現ができる計算理論を形成する方法を定めた。その結果、一般の秩序変数ばかりでなく、隠れた秩序変数の量子計算法をも取り込みうる、密度汎関数法に基づいた電子状態計算を実現する方法を採用した。

対密度は電子密度も情報として含んでいるために、「対密度汎関数理論」はコーン博士による密度汎関数理論を有意に超越る理論となることが期待される。「対密度汎関数理論」を開発するために、われわれは次の3領域に分けて計画を実行した。

(1) 「対密度汎関数理論」の定式化

対密度は静的な相関効果の情報をすべて含んでいる。そのため、60年以上も前から多くの研究者が研究対象にしてきた。しかし、おもに N 表示可能性の問題が解決できないために、具体的な物質の電子構造計算に適用できる理論がない状況であった。

本研究では、対密度を基本変数に選び、「拡張された制限つき探索理論」を適用する方法を採った。この方法に従えば、対密度に関する従来の N 表示可能性の問題はうまく回避できる。

(2) 交換・相関エネルギー汎関数の開発

新しい有効理論を用いて数値計算を実行するためには、「拡張された制限つき探索理論」における交換・相関エネルギー汎関数が必要不可欠である。そのために本研究では、交換・相関エネルギー汎関数が満たすべき厳密な関係式(一種の総和則)を導出し、それらを満たすように近似形を考案する手法を採った。このような手法は、密度汎関数理論における一般化された密度勾配近似(GGA, PBE)の開発で採られた手堅い手法であるが、われわれはその手法を「拡張された制限つき探索理論」に拡張した。

(3) 有効性の実証(テスト計算)

構築した「対密度汎関数理論」の有効性を確認するために、原子構造計算を実行した。原子構造に関しては、すでに大規模な量子化学計算によって莫大なデータが蓄積されている。もちろん正確な相関エネルギーもわかっている。われわれの「対密度汎関数理論」がどの程度、電子相関を再現するかを検証した。今回の「対密度汎関数理論」は新しい理論であるために、計算アルゴリズムからプログラム開発まで従来のものは使えず、すべて最初から開発した。

4. 研究成果

(1) 揺らぎ参照密度汎関数法による有効相関相互作用決定

多配置参照密度汎関数法を、ユニバーサルエネルギー汎関数を用いた拡張型 Kohn-Sham 方程式の導入によって定める、草部による方法は、密度汎関数法が作る3段階の理論構造のうち、まず第二段階の Kohn-Sham 方程式の拡張問題に焦点を当てたものであった。この方法は、有効多体相互作用を与える U などのパラメータを理論決定する方法として、最適なものであることが当初から期待された。

そこでまず、密度汎関数法の標準的方法である、参照系設定を行ったパラメータ決定理論を構築した。これが、精密参照計算が与える揺らぎの再現を通したパラメータ決定理論である、揺らぎ参照法である。図1にこの方法により世界で最初に決定された、水素分子中の $1s$ 軌道上の相関パラメータの原子間

距離依存性に基づく変動が示されている。原子間距離が離れていくと、水素分子はハイトラー・ロンドン理論によるバレンス・ボンド状態へ移行し、強相関電子系となる。このことが、まさに図中の U の 0.8Ry を超えるまでの増大として示されたのである。そこでまず、平成 17 年度から始められた、交換・相関エネルギー汎関数法決定のプログラム開発は順調に開始されたということができる。

さらに、有効多電子系を用いた理論として、秩序変数指定の制限付き探索法の一つとなる、外部ゲージ場中にある拡張 Kohn-Sham 系の決定理論をユニバーサルエネルギー汎関数の拡張決定方法を与えたことで定めた。よって、制限付き探索の応用範囲が拡張されて、一般のマイスナー状態を示す超伝導状態解析を可能とするまでに至った。

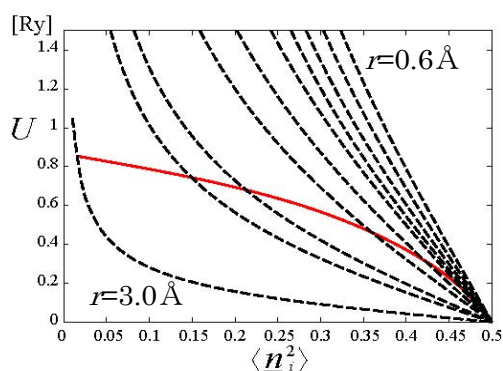


図 1. 水素分子における揺らぎ参照法により決定される相関パラメータ U 。各分子間距離 r において多配置参照密度汎関数法計算により定まる局所揺らぎ (横軸) と相関パラメータ U の定める曲線 (点線) 上に、参照計算が定める原子間距離と局所揺らぎの値の関係から点を定めることができる。得られた点を繋いだ赤実線が参照系を用いた揺らぎ参照法計算による U の決定値となる。 r が 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.8, 2.0, 3.0 Å の場合について、破線が与えられている。

平成 18 年度には、有効多電子模型の有効ハミルトニアン系列の解析を目標と掲げていた。これは、次項において明示的に解かれる。さらに、トランス・コリレーティッド法に応用される手法開発として、磁性不純物問題への適用方法の検討、そのためのプログラム開発が行われた。

一方、次項に進む前に、平成 19 年度は、局所スピン密度近似の磁気秩序状態計算法としての限界確定に関して、スピン GGA 計算との比較からラーベス相にある弱い強磁性体・メタ磁性体の計算を実施して、これらの近似方法の適用限界も定めた。また、位相空間上での定義域の存在証明問題は、有効模型が定める模型空間構造にバナッハ空間構造

を見出すという成果につながっている。その他に、平成 18 年度から開始したファンデル・ワールス密度汎関数法の実用計算プログラム開発については、実現当初の平成 18 年度以降バージョンアップが重ねられており現在成果を挙げてきている。

(2) 密度汎関数変分理論による有効相互作用決定

有効多体模型を系統的に発生させる方法論として、拡張 Kohn-Sham 方程式を与える多配置参照密度汎関数法の草部による枠組みは、柔軟性と一般性を備えている。そこで、この有効系を連続発生させることが模型の与える空間構造を順次見出していける新しい計算手法に繋がること草部により見出された。これが、モデル空間理論である。この理論は、自然にユニバーサルエネルギー汎関数の局所密度近似による取扱いが、厳密解からずれた空間上の点を与えること、このずれをもとにした新しい変分理論が量子力学の変分法の正しい表現の一つとして与えられることを見出されたのである。これが、密度汎関数変分理論の実態である。この理論の開発によって、局所密度近似を超える方法を得たということにとどまらず、局所密度近似の持つ意義が明瞭に定まったのである。

図 2 にこの方法を適用して定めた一次元銅酸化物 Sr_2CuO_3 の評価結果を示す。この評価は、1 次元性の高い物質系であることから多体系の計算手法として標準的である厳密対角化法を適用して、多配置参照密度汎関数法による自己無撞着解決定を行っているものである。結果として、変分波動関数が得られ、その与えるクーロン系としての変分エネルギーを見ると、明瞭に最適な相関パラメータの値 U において変分エネルギーの最小値が与えられたのである。

この計算結果は、計画当初の最終年度目標であった、酸化物への適用例を世界で初めて実現したものであるばかりでなく、方法論の柔軟性から明らかに重い電子系、銅酸化物高温超伝導体、鉄砒素系高温超伝導体などへの適用が可能となっているものである。

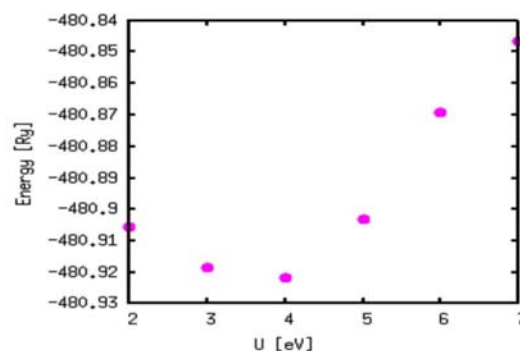


図 2. Sr_2CuO_3 に対する密度汎関数変分法が定める銅原子上の U の値。 U を与えた多配置参

照密度汎関数法計算による自己無撞着解を定めたとき、得られた変分状態を試行関数としたクーロン系の変分エネルギー(縦軸)が定まる。この変分エネルギーを最小化する U が求める最適値である。

(3) 強結合超伝導理論による超伝導発現と強相関効果による超伝導発現の第一原理電子状態計算理論の開発

密度汎関数法の適用による計算事例は、前項までの計算と平行して、既存の計算技法の適用を通して得られる知見を活用した研究方法によって実現してきた。これには、電子・格子相互作用に基づく強結合超伝導体の計算事例も該当する。

中西・草部らは CaSi_2 という層状超伝導体にこの方法を適用するなどして、知見を収集してきたが、特に層状超伝導体のうちでも高温超伝導を発現する物質系においては逆にこの従来の計算理論では全く合わない結果を出すことが世界的にも知られている。

そこで、密度汎関数法に基づく有効多電子理論を現実の強相関電子系に発生する超伝導体の解析に適用する際の方法論開発を行った。有効相互作用として重要な効果は、クーロン相互作用の非対角項によるペア散乱機構であることを改めて指摘し、この効果を取り込んだ計算技法が密度汎関数変分法によって実現されることを示した。

(4) 「対密度汎関数理論」の定式化

① 「対密度汎関数理論」の定式化 1

対密度を基本変数に選択し「拡張された制限つき探索理論」を適用することで、「対密度汎関数理論」を定式化した。「拡張された制限つき探索理論」では、相互作用の無い参照系を導入するため、対密度に関する N 表示可能性の問題を回避することができる。その結果、物質の電子構造計算に適用できる「対密度汎関数理論」を世界に先駆けて提案することに成功した。

得られた一粒子方程式は、ハートリー・フォック方程式に相関ポテンシャルが付加された簡素で美しい形の方程式であった。また、われわれは、本理論における全エネルギーがハートリー・フォック近似のものに比べ厳密に低くなることも証明した。以上より、本理論は (i) 電子相関の効果を明確に含んだ N 表示可能な対密度が得られる、(ii) 物質の電子構造計算にも適用可能な一粒子方程式であること、という特長を有していることが明らかとなった。

われわれは、本理論を「対密度汎関数理論」における初期理論と呼んでいる。

② 「対密度汎関数理論」の定式化 2

波動関数理論がハートリー・フォック近似を出発点としたように、「対密度汎関数理論」も上記の初期理論を基礎に発展させることができる。初期理論では、単一スレーター行

列式による対密度の再現を行っている。そのため、対密度の探索範囲に関して制限があった。この点を改善するために、電子相関をあらわに含んだジャストロウ波動関数による再現を目指した「対密度汎関数理論」の定式化を行った。初期理論と同様に、固体をはじめ実際の物質にも適用可能な方程式が得られた。また、具体的な数値計算を行うためのアルゴリズムについても提案した。

③ 「対密度汎関数理論」の定式化 3

「波動関数由来の対密度を用いる」という指針に沿って、複数のスレーター行列式による対密度の再現を目指した「対密度汎関数理論」も構築した。この新しい理論では、スレーター行列式が有限個であっても N 表示可能な対密度が得られるという大きな利点がある。さらに、用いるスレーター行列式を増やせば、基底状態の対密度が原理的には厳密に再現できる。研究期間内に計算結果まで出せなかったが、上記の初期理論を超える有望な枠組みが出来上がった。

上記①、②、③の理論で用いた「波動関数由来の対密度を用いる」という指針は、従来からの懸案であった N 表示可能性の問題を回避できるという点で、レビー博士をはじめ他の海外研究者からも評価を受けている。 N 表示可能な対密度が得られる実用的な理論は、われわれの「対密度汎関数理論」を除いて無いことを強調しておきたい。

(5) 交換・相関エネルギー汎関数の開発

① 総和則の導出

本研究では、まず「対密度汎関数理論」の上位理論である「拡張された制限つき探索理論」における交換・相関エネルギー汎関数が満たすべき総和則をビリアル定理から求めた。この研究成果を引き継ぐ形で、海外ではナギー博士やバルトロッチ博士らにより、「拡張された制限つき探索理論」の交換・相関エネルギー汎関数の満たすべき総和則が導出されている。このような総和則はすべて一般的なものであり、「対密度汎関数理論」に援用できるものである。

② 相関運動エネルギー汎関数の開発

交換・相関エネルギー汎関数は、電子間相互作用による交換・相関エネルギーのほかに相関運動エネルギーも含まれる。「対密度汎関数理論」では、この相関運動エネルギーの近似形が必要となる。われわれは、まず「拡張された制限つき探索理論」における相関運動エネルギー汎関数に関する総和則を、電子座標スケリングと断熱接続の手法により導くことに成功した。

さらに「対密度汎関数理論」の相関運動エネルギー汎関数の近似形を、相関運動エネルギー汎関数の総和則を用いて開発した。近似形に含まれる電子間距離の冪を変化させることで、2種類の相関運動エネルギー汎関数

を実際に提案した。

(6) 有効性の実証 (テスト計算)

初期理論の性能を定量的に計るために、閉殻構造を有するネオン原子の電子構造計算を行った。数値計算に用いたプログラムコードは、新しい理論による計算ゆえ、全て新しく開発した。計算に必要な相関運動エネルギー汎関数の近似形としては、上述の2種類の近似形を用いた。計算結果を表1に示した。本研究1および本研究2が、2種類の近似形を用いて計算した結果である。表1における RMSE は、大規模な量子化学計算である配置間相互作用法 (CI法) による電子密度との誤差 (平均二乗誤差の平方根) を表している。本理論とCI法の電子密度は、良く一致していることがわかる。また全エネルギー (E) は、CI法よりも浅くハートリー・フォック法 (HF法) よりも深いという合理的な結果である。全エネルギーから計算される相関エネルギー (E_c) は、いずれの近似形を用いても、約20% (それぞれ22.8%と18.7%) をカバーすることがわかった。

さらに計算時間についてもハートリー・フォック法と同程度であった。このことは、本理論が固体の電子構造計算に適用可能であることを示している。

このように「対密度汎関数理論」における初期理論は、(i) 電子相関の効果を明確に含んだ (相関エネルギーの約20%を再現できる) N 表示可能な対密度が得られる、(ii) 固体の電子構造計算にも適用可能であることが実証された。

この初期理論で得られた軌道を基底に用いて、(4)③で述べた新しい「対密度汎関数理論」を実行すれば、20%以上の相関エネルギーの取り込みも可能である。(4)③の方法に関しても、計算アルゴリズムはすでに開発済みである。

表1 「対密度汎関数理論」の初期理論によるネオン原子の原子構造計算の結果

	RMSE	E_i [Ry.]	E_c [Ry.]
本研究1	0.04	-257.268	-0.174
本研究2	0.04	-257.237	-0.142
HF法	0.24	-257.094	0.0
CI method	-	-257.856	-0.762

以上のように、「対密度汎関数理論」の構築は初期理論に関しては完成・完了し、続く発展理論もすでに提案をしてきている。

また、海外ではわれわれの提案した「拡張された制限つき探索理論」の拡張例 (ナギー博士、エイヤース博士) や応用例 (ゲーリング博士) も報告されており、「拡張された制限

つき探索理論」を基礎に、日本発の新しい有効理論のさらなる開発が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計44件)

- ① K. Kusakabe, “A quadratic form of the Coulomb operator and an optimization scheme for the extended Kohn-Sham models”, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 064212-1-4 (2009). 査読有
- ② K. Higuchi and M. Higuchi, “Kinetic energy contribution to the exchange-correlation energy functional of the extended-constrained search theory”, Phys. Rev. A, **79**, 022113-1-8 (2009). 査読有
- ③ A. Nakanishi, T. Ishikawa, H. Nagara, and K. Kusakabe, “Theoretical evidences on enhanced superconducting transition temperature of CaSi_2 in a high-pressure AlB_2 phase”, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 104712-1-5 (2008). 査読有
- ④ M. Higuchi and K. Higuchi, “A pair density functional theory utilizing the noninteracting reference system: an effective initial theory”, Phys. Rev. B, **78** 125101-1-7 (2008). 査読有
- ⑤ K. Kusakabe, “Determination of the Mott insulating transition by the multi-reference density functional theory”, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 365229-1-4 (2007). 査読有
- ⑥ K. Kusakabe, N. Suzuki, S. Yamanaka, and K. Yamaguchi, “A self-consistent first-principles calculation scheme for correlated electron systems”, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 445009-1-18 (2007) 査読有
- ⑦ M. Higuchi and K. Higuchi, “Evaluation of the vorticity expansion approximation of the CDFT by means of Levy’s asymptotic bound”, Phys. Rev. B **75**, 195114-1-6 (2007). 査読有
- ⑧ M. Higuchi and K. Higuchi, “Pair density functional theory by means of the correlated wave function”, Phys. Rev. A **75**, 042510-1-4 (2007). 査読有
- ⑨ K. Kusakabe, M. Takahashi, and N. Suzuki, “A first-principles calculational method for the magnetic impurity problem based on a density-matrix functional theory”, Physica B **378-380**, 271-272 (2006). 査読有
- ⑩ K. Higuchi and M. Higuchi, “Vorticity expansion approximation of the exchange and correlation energy functionals in current-density functional theory”, Phys. Rev. B, **74**, 195122-1-8 (2006). 査読有

[学会発表] (計100件)

- ① Masahiko Higuchi, “Computational scheme for calculating the pair density”, The second

International Symposium and Workshop on Correlated Electrons in Matter, 2009/3/31, Gatlinburg, USA.

② Koichi Kusakabe, “A series expansion of the Coulomb operator for optimization scheme of the multi-reference density functional theory”, 2009 APS March meeting, USA, 2009/3/19

③ Masahiko Higuchi, “Computational pair density functional theory”, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2008/11/30, Kaohsiung, Taiwan.

④ Katsuhiko Higuchi, “Evaluation of the kinetic energy contribution to the exchange-correlation energy functional in the extended constrained-search theory: Application to the current density functional theory”, 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008/8/8, Amsterdam, Netherland.

⑤ Koichi Kusakabe, “Determination of the Mott insulating transition by the multi-reference density functional theory”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES’07, Houston, USA, 2007/5/18

⑥ Koichi Kusakabe, “A multi-reference DFT calculation for correlated electron systems using the fluctuation-reference method”, International workshop on first-principles calculation of correlated electrons, Tokyo, 2006/12/1.

[図書] (計2件)

① 草部浩一「新しい密度汎関数法の基礎」, 笠井秀明・赤井久純・吉田博編「計算機マテリアルデザイン入門」大阪大学出版会 (2005) 191-216

② 草部浩一「相関電子系設計への指針」, 笠井秀明・赤井久純・吉田博編「計算機マテリアルデザイン入門」大阪大学出版会 (2005) 378-390

[産業財産権]

○出願状況 (計5件)

①名称: 電子状態計算法、電子状態計算装置、コンピュータプログラム、記録媒体

発明者: 草部浩一

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2008-223813

出願年月日: 2008. 9. 1

国内外の別: 国内

②名称: 電流磁気効果を利用した超高速スイッチング素子

発明者: 樋口克彦、樋口雅彦

権利者: 広島大学、信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2006-212395

出願年月日: 2007. 8. 2

国内外の別: 国内

③名称: Current amplifying element and current amplification method

発明者: K. Higuchi and M. Higuchi

権利者: Hiroshima University and Shinshu University

種類: PCT 出願

番号: PCT/JP2007/065141

出願年月日: 2007. 8. 2

国内外の別: 国外

④名称: Electronic state calculation method, electronic state calculation device, computer program, and recording medium

発明者: Koichi Kusakabe

権利者: Osaka university

種類: PCT 出願

番号: PCT/JP2007/054057

出願年月日: 2007. 3. 2

国内外の別: 国外

⑤名称: 電子状態計算法、電子状態計算装置、コンピュータプログラム、及び記録媒体

発明者: 草部浩一

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2006-148978

出願年月日: 2006. 5. 29

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

①名称: 電界効果トランジスタ

発明者: 樋口克彦、福江直樹、樋口雅彦

権利者: 広島大学、信州大学

種類: 特許

番号: 特許第 4214248

取得年月日: 2008/11/14

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 直 (SUZUKI NAOSHI)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号: 40029559

(2) 研究分担者

草部 浩一 (KUSAKABE KOICHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 10262164

樋口 雅彦 (HIGUCHI MASAHIKO)

信州大学・理学部・准教授

研究者番号: 10292202

樋口 克彦 (HIGUCHI KATSUHIKO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・准教授

研究者番号: 20325145