

令和 4 年 5 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13470

研究課題名（和文）多体相関波動関数を用いた信頼性の高い第一原理電子状態計算手法の開発

研究課題名（英文）Development of a reliable first-principles calculation method using a many-body wave function

研究代表者

越智 正之（Ochi, Masayuki）

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10734353

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：固体の電子状態は複雑な相互作用の結果として生まれるものであり、その理論解析は多くの精度上の困難を伴う。本研究では、そのような精度上の問題の解決を目指し、多体波動関数（多くの電子の情報を含む関数）を用いた理論計算手法の開発を進めた。特に、本研究ではトランスコリレイティッド法とよばれる手法を開発した。単原子系の数値計算コードを開発し、それを第一原理量子モンテカルロ法とよばれる高精度計算手法のコードと組み合わせた。そうすることで、多体波動関数の最適化を効率的に実現した。また複数の最適化手法の間での安定性や精度の比較を行い、より広範な適用へ向け重要な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体の電子状態について正確な微視的情報を得ることは、様々な物質の性質の基礎的理解を得ることから、高性能材料の探索といった応用的課題の解決まで含め、非常に広い適用可能性と重要性を持つ。しかし、現状の理論計算手法では精度の限界を突破することが難しく、適用範囲が限られていた。本研究で開発した手法は系統的な精度向上可能性を持ち、そうした問題を解決するために非常に有望なものである。本研究で得られた知見をもとにさらなる開発が進むことで、第一原理計算の高精度化が促進されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Electronic structure in solids is determined by the complicated interaction among electrons, accurate theoretical analysis of which is very difficult. To resolve this problem, in this study, we developed a calculation method using a many-body wave function (a many-body function containing microscopic information of many electrons). In particular, we focused on the transcorrelated method. We developed our original computational code for a single atom, and combined it with another computational code for first-principles quantum Monte Carlo method, which is a well-known accurate calculation method. Then, we realized an efficient optimization of many-body wave functions. We also compare the stability and the accuracy of calculation among several optimization methods, which is an important knowledge for future wide application of this method.

研究分野：第一原理計算

キーワード：第一原理計算 方法論開発 波動関数理論 電子相関効果

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

電子間相互作用による多体効果の帰結として、物質中の電子状態は極めて非自明な形で実現する。そのような複雑な物性を理解し、また予測するためには、第一原理計算が重要な情報を与える。ここで第一原理計算とは、経験的パラメータなど恣意的な仮定を極力排した理論計算により、物質中の微視的情報を得ようとする理論的枠組みである。例えば結晶の安定構造や、電子の励起エネルギー、熱あるいは電氣的応答など、様々な情報を得ることができる。しかし、特に電子相関効果の強い固体において、その電子状態を精度良く記述することは難しい。

多くの第一原理計算手法が基礎とする密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT)、あるいはそこでよく用いられる Kohn-Sham の方法では、相互作用する電子系を、仮想的な外部ポテンシャル中の相互作用しない電子系に置き換えて解くことで、本来の多体問題と比べて計算コストを著しく軽減することができる。その一方、そうした方法は多体問題の困難を半ばブラックボックス化して内包した非自明な射影を用いるがゆえ、系統的な精度向上は容易ではない。

その解決の糸口として注目されているのが、波動関数理論 (Wave Function Theory; WFT) である。WFT では、多体波動関数に基づき電子間相互作用を露わに取り扱う。それゆえ、用いる多体波動関数を段階的に精緻にしていくことで、近似精度の系統的な向上が可能であるという利点がある。実際、量子化学分野において原子・分子系の高精度計算には、WFT が標準的に用いられ、その地位を確立している。固体では長らく計算コストの観点から適用可能な手法が非常に限られていたが、近年では様々な WFT の適用が進みつつある。

WFT の中でも、計算効率と精度のバランスの良さから有望であると考えられるのが、トランスコリレイティッド (TC) 法である。TC 法では多体相関因子 (ジャストロウ因子) を通じて固体の電子相関効果を効率よく取り込むことができ、これまで複数の固体に適用されてきた。また相互作用の取り込まれたバンド描像を得られることから、計算結果の直感的な解釈が可能である点も重要な利点である。しかし、以下に述べるような課題が残っているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は、WFT の一種である TC 法の開発を進めるものである。本研究計画当初の目的は、大きくわけて以下の 2 点であり、それぞれが広く固体電子状態計算への適用を目指すにあたって重要な課題である。

- (1) 原子系に対する TC 法の適用 (プログラムの開発を含む) と、それに基づく PAW 法の開発
- (2) ジャストロウ因子の精度改善とそのための方法論開発

ここで(1)については、内殻電子の正確な取り扱いのために TC 法における擬ポテンシャル法の開発を目指すものである。(2)については、これまで TC 法の固体計算では比較的単純な (自由度の少ない) ジャストロウ因子を用いていた。それにも関わらず従来手法を超える精度が得られていたのは重要な利点である一方、電子相関効果の強い局在電子系を扱うにあたっては、そのことが計算精度の限界を与えていた。しかし、TC 法でジャストロウ因子を最適化する方法は複数考えられ、どのような最適化がどのような結果 (計算精度や最適化の数値安定性) をうむかは、これまで十分に調べられてこなかった。強相関電子系などでの高精度計算のため、系統的にジャストロウ因子改善法を調べる必要があった。

3. 研究の方法

(1) まず孤立原子における TC 法の全電子計算プログラムを開発した。これは研究目的(1)において重要であるだけでなく、(2)において原子系におけるジャストロウ因子最適化をまず調べるという目的からも重要である。

(2) 次に内殻電子を正確に取り扱うため PAW 法を TC 法に適用する予定であった。ただし研究を進めていく中で、後述の通り内殻電子の扱いは別の方法を用いる方が良いという結論になり、これに関しては別の方法を用いることとした。

(3) ジャストロウ因子をいかにして効率よくまた安定に最適化することができるか、第一原理量子モンテカルロ法のソフトウェア CASINO と組み合わせつつ、複数の手法を試した。そして、異なるジャストロウ因子や最適化手法を用いた際の精度や安定性について調べた。

4. 研究成果

(1) 単原子閉殻原子系の計算コードを開発した。計算コードは C++ で記述し、3,500 行程度となった。計算手法としては Hartree-Fock (HF) 法、TC 法、またその双直交形式である BiTC 法の三種類を実装した。ここで、TC 法においては、相似変換ハミルトニアンが非エルミートとなるため、一電子軌道が直交条件ではなく双直交条件を満たすような BiTC 法も存在する。BiTC 法では相似変換ハミルトニアンの右・左固有状態であるスレーター行列式として別のものを仮定している。基底関数としては、球面調和関数とラゲール陪多項式の積の形を用い、遠方での減衰速度は最高占有軌道のエネルギー固有値から決定した。多体積分の方法はさまざまな方法があり得るが、TC 法では複雑な三体相互作用を計算する必要があるため、簡単のためモンテカルロ積分によって計算するようにした。原理的にはモンテカルロ積分を行わずにクレブシュゴルダン係数を用いた実装も可能と考えられるが、式が極めて複雑になりバグが混入するリスクが高まることや、そもそも三体積分を行おうとすると計算コスト自体も高くなることから、避けることとした。また本コードの出力結果として、波動関数の軌道成分を awfn.data 形式で出力することとした。これは第一原理量子モンテカルロ法 (QMC) のソフトウェア CASINO において、input 形式のひとつとして指定されているものである。Hartree-Fock (HF) 法については過去にさまざまな全電子計算の研究例があるため、それらと比較して結果が一致することを確かめた。

(2) 開発した単原子系計算コードを用いて、いくつかの原子計算を実行した。その結果、以下のような知見が得られた。

① TC 法と第一原理量子モンテカルロ、本研究では特に変分モンテカルロ法 (VMC) との間の自己無撞着ループは収束することがわかった。ただし、VMC においてエネルギー最小化を指導原理に用いると、TC 法との交互の繰り返しループを重ねるたびに一電子軌道が局在性を強め続けてしまうことがあり、分散最小化のほうが計算として安定していることがわかった。

② ジャストロウ因子の改善による精度向上は確かめられ、特に精度があがるほど相似変換ハミルトニアンの期待値と元のハミルトニアンの期待値が近づくことも、理論的には期待されたことだが数値的に確かめられた。TC 法と BiTC 法については、前者のほうが相似変換の性質からより局在性の強い一電子軌道になりやすく、結果として全エネルギーが低くなりやすい。しかし、どちらが VMC で得られる全エネルギーと近いかはケースバイケースであった。今後、より多くの系でテストしていく必要がある。

③ 上で述べたように、TC 法と VMC との間の自己無撞着ループは確かに収束するものの、ジャストロウ因子の微妙な違いが TC 法の結果を大きく変えてしまうケースもあった。そのため、経験的あるいは半経験的にジャストロウ因子を決めることは難しそうであることがわかった。その場合、固体電子状態計算においても VMC と組み合わせた計算を実行する必要があるが、VMC の計算コードでは PAW 法は適用できないため、当初方針のような PAW 法の開発は行わないこととした。そのかわり、VMC と組み合わせのしやすいノルム保存型擬ポテンシャルの範囲で TC 法の固体電子状態計算を行い、それを原子系と同様に VMC と組み合わせることで高精度計算を目指す方針とした。内殻電子については、他の高精度計算においてもよく適用されているように、遷移金属元素のセミア軌道も価電子として取り扱うなど、精度は損なわれにくいように工夫可能である。

以上、(1)および(2)の研究成果は文献①において発表し、論文投稿中である。

(3) 固体の電子状態計算コードの開発を行った。QMC コードとの組み合わせを念頭におき、Quantum Espresso (QE) コードとの組みあわせが可能となるような拡張を行なった。現時点で、HF 法については QE コードと結果が一致することを確かめた。TC 計算について、旧コードからの移植作業は今後の課題となった。

<引用文献>

① M. Ochi, arXiv: 2109.05803 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takatsu Hiroshi, Yamashina Naoya, Ochi Masayuki, Huang Hsin-Hui, Kobayashi Shunsuke, Kuwabara Akihide, Terashima Takahito, Kuroki Kazuhiko, Kageyama Hiroshi	4. 巻 89
2. 論文標題 Hidden Ladder in SrMoO ₃ /SrTiO ₃ Superlattices: Experiments and Theoretical Calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074801 ~ 074801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.074801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takatsu Hiroshi, Ochi Masayuki, Yamashina Naoya, Namba Morito, Kuroki Kazuhiko, Terashima Takahito, Kageyama Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Epitaxial Stabilization of SrCu ₃ O ₄ with Infinite Cu ₃ /202 Layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10042 ~ 10047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c01213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kurematsu Keiya, Ochi Masayuki, Usui Hidetomo, Kuroki Kazuhiko	4. 巻 89
2. 論文標題 First-principles Study of LaOPbBiS ₃ and Its Analogous Compounds as Thermoelectric Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024702 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.024702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ochi Masayuki, Kuroki Kazuhiko	4. 巻 99
2. 論文標題 Effective interaction for vanadium oxyhydrides Sr _n +1VnO _{2n} +1Hn (n=1 and n): A constrained-RPA study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 155143 1-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.155143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Masayuki Ochi, Mikito Koshino, and Kazuhiko Kuroki	4. 巻 98
2. 論文標題 Possible correlated insulating states in magic-angle twisted bilayer graphene under strongly competing interactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 081102(R) 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.081102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計5件(うち招待講演 5件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Masayuki Ochi
2. 発表標題 Solid-state calculation using the transcorrelated method
3. 学会等名 The 101st CJS Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 越智正之
2. 発表標題 多体波動関数を用いた電子相関効果の第一原理的記述: トランスコリレイティッド法の開発
3. 学会等名 物性研短期研究会「量子多体計算と第一原理計算の新展開」(FQCS2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayuki Ochi
2. 発表標題 Transcorrelated method: solid-state calculation based on the Jastrow-Slater ansatz
3. 学会等名 The 100th CSJ (Chemical Society of Japan) Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayuki Ochi
2. 発表標題 Effective Coulomb interaction in strontium oxyhydrides evaluated by the constrained random-phase approximation
3. 学会等名 5th Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen in Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 越智正之
2. 発表標題 第一原理波動関数理論トランスコリレイティッド法の開発と固体ZnOへの適用
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の今と未来」(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------