

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22540390

研究課題名(和文)対密度汎関数理論の構築および有用性の実証

研究課題名(英文)Development of the pair density functional theory and its validity check

研究代表者

樋口 克彦(Katsuhiko, Higuchi)

広島大学・先端物質科学研究科・准教授

研究者番号：20325145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：対密度汎関数理論は、電子間相互作用の情報を電子密度よりも多く含んだ対密度を再現できる理論です。対密度汎関数理論の開発には問題が二つあります。一つは運動エネルギーを対密度の汎関数で如何に与えるかです。もう一つは対密度の探索範囲を如何に設定するかです。

本研究では、これらの問題解決に取り組みました。一つ目の問題に関しては、運動エネルギー汎関数が満たすべき厳密な関係式や結合定数積分表示を利用して、近似形の開発に成功しました。二つ目の問題に関しては、電子座標のスケーリングを利用した探索範囲拡大法(スケーリング法)を開発しました。開発した近似形やスケーリング法の有効性を実際の数値計算で示しました。

研究成果の概要(英文)：The pair density (PD) functional theory is the theory that can reproduce the ground-state PD that contains more information on the electron-electron interaction than the electron density. In order to develop the PD functional theory, there exist two kinds of problems. One is how the kinetic energy (KE) is expressed as a functional of the PD. Another problem is how to set the search region of PDs.

In this study, we have tackled with both two problems. Concerning the first problem, we have developed approximate forms of the KE functional both by utilizing relations and bounds as the restrictive conditions on the approximate functional and by utilizing the coupling-constant expression for the KE functional. Concerning the second problem, we have developed the PD functional theory utilizing the electron coordinates scaling (scaling method). We have successfully show the validities of both proposed approximate KE functionals and the scaling method through the actual calculations.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：対密度 対密度汎関数理論 電子相関 運動エネルギー汎関数 交換相関ホール

1. 研究開始当初の背景

物性物理学の大きな課題の一つに「電子相関」の問題があります。近年の興味深い諸現象(例えば重い電子系)は、この電子相関が主役だと考えられています。もし電子相関を適切に記述する理論が手に入れば、物性物理学の理解は飛躍的に拡大するはずで

す。電子相関を記述する理論の開発の第一段階として、我々は「拡張された制限つき探索理論」を提唱しました。本理論の有用性を確認するために、基本変数を様々に選び、従来の理論(例えば、磁性物質に有効なスピン密度汎関数理論や電流密度汎関数理論、さらには局在電子系に有効な LDA+*U*法やハイブリッド法など)が完全に再現されることを示しました。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となることを表しています。

そこで研究の次の段階は、この「拡張された制限つき探索理論」に基づいて、電子相関を描写できる新しい有効理論を開発することになります。電子相関を描写するために我々が用いた戦略は、二次簡約化密度行列の対角成分、いわゆる「対密度」を基本変数に選ぶことです。対密度とは電子密度を拡張した概念の物理量で、当然のことながら電子密度も情報として含んでいます。ゆえに対密度を基本変数に選んだ「対密度汎関数理論」は、オリジナルの密度汎関数理論を有意に超える理論となることが期待できます。

我々は、本研究課題に先立ち、単一スレーター行列式による対密度の再現を目指した理論を開発しました。この理論では、対密度の探索範囲に制限があるものの、相関効果を明確に含んだ *N* 表示可能な対密度(反対称波動関数から計算される対密度)が得られます。その意味で、この理論は波動関数理論のハートレー・フォック近似に相当する対密度汎関数理論の「出発理論」と見なせるものでした。

以上の背景のもと本研究はスタートしました。

2. 研究の目的

波動関数理論がハートレー・フォック近似を基礎に様々拡張されたように、「対密度汎関数理論」も上述の「出発理論」を基礎に発展させることができると考えられます。本研究では、この「出発理論」を発展拡充することを目的としました。具体的には、

- 目的 1. 対密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数の近似形開発
- 目的 2. 対密度の探索範囲の設定方法の開発
- 目的 3. 電子構造計算による対密度汎関数理論の有効性の実証

を目的としました。

3. 研究の方法

3.1 対密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数の近似形開発(目的1)

通常密度汎関数理論における交換相関エネルギー汎関数の近似形開発を参考にすれば、運動エネルギー汎関数の近似形を開発する手法として、以下の2つが考えられます。

- (I) 運動エネルギー汎関数が満たすべき関係式を制限条件として利用する手法。
- (II) 運動エネルギー汎関数の厳密な表式を導き、それを近似することで汎関数を開発する手法。

これら2つ手法に従って、対密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数の開発を進めました。もちろん、このような二つの手法は、本研究で初めて示したものです。

3.2 対密度の探索範囲の設定方法(目的2)

従来の対密度汎関数理論の「出発理論」では、単一のスレーター行列式により対密度の再現を行っているため、対密度の探索範囲が狭いという課題が残されていました。この課題で重要なことは、*N* 表示可能な対密度の中で探索範囲拡大を実現しなければならないということです。しかし、対密度の *N* 表示可能性に対する必要十分条件は、現在までのところ実用的な形では知られていません。そこで、本研究では波動関数由来の対密度であることを保証しつつ、対密度の探索範囲拡大を実現する次の三つの手法を開発しました。

3.2.1 複数のスレーター行列式による対密度の探索範囲の拡大

この方法では、既知のスレーター行列式の一次結合の形で与えられる波動関数から対密度を構築しています。展開係数を変化させることで、*N* 表示可能な様々な対密度を作り出すことができます。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特徴があります。また、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ます。このように、明確に相関効果を含んだ対密度の中で最適な対密度を探索でき、かつ計算可能な対密度汎関数理論は本手法が初めてです。

3.2.2 スケーリング法

この方法では、3.2.1の方法で得られた対密度(これをシード対密度と呼んでいます)に電子座標の均一スケーリング操作を施し、そのスケーリング因子を変分パラメーターに使用します。この手法のメリットは、*N* 表示可能な対密度の範囲で対密度を変えられることに加え、計算量が少ないことが挙げられます。3.2.1の方法においては、探索範囲を拡大するためには、より多くのスレーター行列式による展開が必要となります。その結果、計算が増加してしまいますが、スケーリング法では計算量は少なく、かつ効果的に探索範囲の拡大が可能となります。さらに、本手法で得られる対密度は厳密にヴィリアル定理を満たすと

いう特長も持っています。

3.2.3 複数シード対密度を用いたスケール ング法

この方法では、スケールリング法におけるシード対密度として、複数の対密度を使用するというものです。開発は始まったばかりですが、対密度の探索範囲のさらなる拡大が可能であると期待されます。

3.3 電子構造計算による対密度汎関数理論の 有効性の実証(目的3)

対密度汎関数理論では、電子間相互作用の
情報を含んだ対密度の再現が可能です。対密
度汎関数理論の真価を評価するためには、ど
の程度、得られた対密度によって電子間相互
作用の様相が記述できているかを評価する
ことが望まれます。そこで本研究では、電子間
相互作用の様相を記述する交換相関ホールや
電子間相互作用のエネルギーなどの参照デー
タが豊富にある原子を、テスト計算のターゲ
ットとしました。つまり、上記3.1および3.2
で開発した対密度汎関数理論を原子に適用し
、そこで得られる交換相関ホールや電子間相
互作用のエネルギーなどを、参照データ(例
えば、配置間相互作用法などの大規模計算の
計算結果)と比較することで対密度汎関数理
論の有効性を実証しました。

4. 研究成果

4.1 運動エネルギー汎関数の近似形開発(目 的1)

4.1.1 厳密な関係式を制限条件として利用 する手法

本手法の第一段階として、運動エネルギー
汎関数が満たすべき厳密な関係式(一種の総
和則)を導きました。具体的には、(A)電子座
標の均一なスケールリング、(B)不均一なスケ
ールリング、(C)並進および回転、に対する運動エ
ネルギー汎関数の変化を調べることで導きま
した。さらに、(D)対密度に関するホーヘン
ベルグ・コーンの定理を利用し、運動エネル
ギー汎関数が満たすべき厳密な関係式を導きま
した。本研究では、トータルで7つの厳密な関
係式を得ました。これらは、全て運動エネル
ギー汎関数の近似形開発に用いることができ
ます。さらに、既にある近似形の評価にも使
用できます。

実際に、これら厳密な関係式を制限条件と
して用いることで運動エネルギー汎関数の近
似形を提案しました。例えば、上述の(A)と(D)
の厳密な関係式を用いて導出した近似形と
して、次式で与えられる運動エネルギー汎関
数を開発しました。

$$T[\gamma^{(2)}] = \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \gamma^{(2)}(\mathbf{r}\mathbf{r}'; \mathbf{r}\mathbf{r}') d^3r d^3r' \quad (1)$$

ここで、 $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = K \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r'^2} \right) + K' \left\{ \frac{\cos \theta}{2r^2} \ln \left(\frac{r}{r'} \right) + \frac{\cos \theta'}{2r'^2} \ln \left(\frac{r'}{r} \right) \right\} \quad (2)$$

で与えられます。この近似形は K と K' という
パラメーターを含みますが、これらは実際の
計算の中で別の条件を用いて決められていま
す。

4.1.2 厳密な表式を近似する手法

本手法の第一段階として、運動エネルギー
汎関数の厳密な表式(結合定数積分表示)を
求めました。この運動エネルギー汎関数の結
合定数積分表示に摂動論による近似を施すこ
とで、運動エネルギー汎関数の近似形を考案
しました。得られた近似形は、相互作用のな
い系における運動エネルギー(T_s)に相関エ
ネルギー(E_c)による補正を加えた形をしてい
ます。 T_s としてはThomas-Fermi(TF)、Gauss関
数モデル(GM)、およびThomas-Fermi-
Weizsacker(TFW)汎関数を、 E_c としては密度
汎関数理論における局所密度近似(LDA)およ
びPerdew-Burke-Ernzerhof(PBE)汎関数を用
い、合計6種類の近似形を考案しました。

4.2 対密度の探索範囲の設定方法(目的2)

3章で述べた3つの手法に対する定式化は
全て終了しました。3.2.3で述べた複数シ
ード対密度を用いたスケールリング法につ
いては未発表ですが、他の2つの方法の定式
化については、例えば、Phys. Rev. B. **82**,
155135/1-12 (2010), Phys. Rev. A **84**,
044502/1-4 (2011), Phys. Rev. A **87**,
032511/1-11 (2013)に詳説されています。こ
れらの定式化を用いて、次節(4.3)で述べる有
効性の確認は行われました。

4.3 電子構造計算による対密度汎関数理論の 有効性の実証(目的1, 2, 3)

まず運動エネルギー汎関数としては、4.1.1
で紹介した近似形((1)および(2)式)、探索範
囲の拡大に関しては、スケールリング法を用
いて原子構造計算を行った結果を説明します。

図1にMgの計算結果を示しました。横軸は、
スケールリング法におけるシード対密度を構築
する際に使用したスレーター行列式の個数を
表しています。図中の白抜きのプロット
(conventional method)は、3.2.1で述べた複
数のスレーター行列式による対密度の探索範
囲の拡大を行った結果です。縦軸は、電子間
相互作用の誤差(ΔW)、ポテンシャルエネ
ルギーの誤差(ΔV)、運動エネルギーの誤
差(ΔT)、またヴィリアル比の誤差(ΔR_{virial})
)が示されています。この図のように、使用
するスレーター行列式の個数を増やすことで
誤差は減少しますが(白抜きプロット)、ス
ケールリング法(黒塗りプロット)では少ない
スレーター行列式の個数でも効果的に探索範

囲が拡がり、その結果、誤差が減少していることがわかります。同様の結果は他の原子でも得られました。

次に、Ne原子について交換相関ホールを計算した結果を図2に示しました。図2より、スケーリング法で計算した結果は、大規模計算の結果 (CI method) とよく一致していることがわかります。

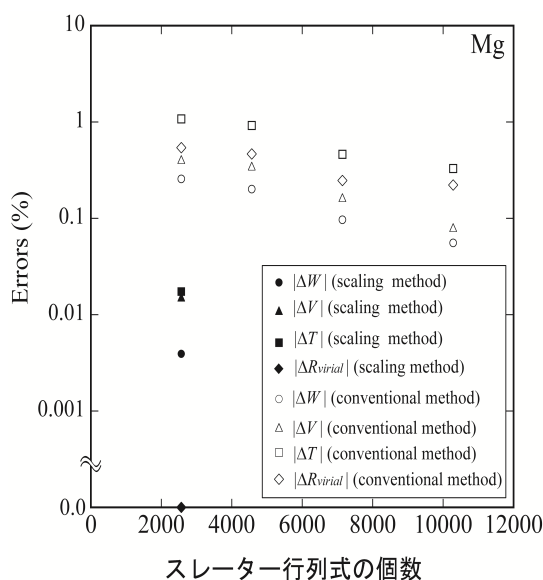


図1 テスト計算の結果 (Mg)

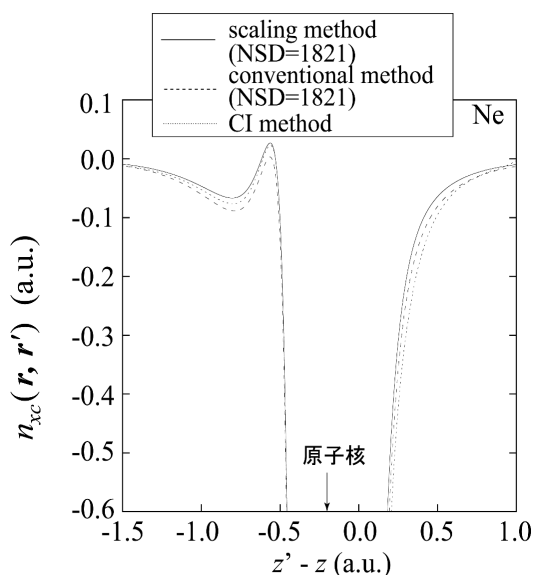


図2 交換相関ホールの計算結果 (Ne)

図1,2の結果は、テスト計算で得られた対密度が大規模計算から得られた結果をよく再現していることを示唆するものです。このことは、用いた運動エネルギー汎関数の近似形 ((1)および(2)式)の有効性を示していることにもなります。

最後に、4.1.2で説明した手法で開発した運動エネルギー汎関数の近似形と、スケーリン

グ法を用いた場合のテスト計算の結果について説明します。

4.1.2で説明したように近似形は T_0-E_0 という形をしています。 T_0 として、TFやGM汎関数の代わりにTFW関数を用いることで、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、電子間相互作用のエネルギーおよび交換相関ホールの誤差はいずれも低減することが確認されました。またLDAやPBEの E_c 補正項により、運動エネルギーの2種類の誤差(厳密な基底状態の対密度を近似形に代入しても生じてしまう「近似形自身の誤差」と、「対密度の誤差によって生じる運動エネルギーの誤差」)が共に減少することが明らかとなりました。

このように、対密度汎関数理論の問題に対して、本研究では有効な手法および近似形を提案し、それらの有効性を示すことができました。次の段階は、対密度汎関数理論の固体への応用、有限温度系への拡張・適用であると考えられます。本研究で得られた手法と近似形は、これら次段階においても適用可能と考えられます。

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 19件)

1. K. Higuchi and M. Higuchi, Recent Development of the Pair Density Functional Theory, Quantum Matter, 査読有, 2014, in print. (**Review article**)
2. K. Higuchi and M. Higuchi, A Proposal of the Approximate Kinetic Energy Functional of the Pair Density Functional Theory, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 2014, in print.
3. M. Higuchi and K. Higuchi, Pair Density Functional Theory, Computational and Theoretical Chemistry **1003**, 査読有, 2013, pp. 91-96. (**Review article**)
4. K. Higuchi, D. B. Hamal, K. Yamamoto and M. Higuchi, Relativistic tight-binding approximation method for materials immersed in the magnetic field, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **38**, 査読有, 2013, pp. 663-665.
5. K. Higuchi and M. Higuchi, Checking the validity of the correlated Thomas-Fermi functional in the pair density functional theory, J. Phys.: Conference Series. **454**, 査読有, 2013, 012056/1-7.
6. K. Higuchi and M. Higuchi, Scaling method of the pair density functional theory in combination with energy functionals satisfying the virial theorem: Checking the validity via atomic structure calculations, Phys. Rev. A **87**, 査読有, 2013, 032511/1-11.
7. K. Higuchi, K. Koide, T. Imanishi and M. Higuchi, Current-Density Functional Theory for a Superconductor, Int. J. Quantum Chem.

- 113, 査読有, 2013, 709-714.
8. K. Higuchi and M. Higuchi, Extension of the search region of pair densities by means of the scaling of the electron coordinates, *Journal of Physics: Conference Series* **400**, 査読有, 2012, 032019/1-4.
 9. K. Higuchi and M. Higuchi, Coupling-constant expression and exact relations for the kinetic energy functional in the pair density functional theory, *Phys. Rev. A* **85**, 査読有, 2012, 062508/1-10.
 10. M. Miyasita, K. Higuchi and M. Higuchi, An alternative scheme for calculating the unrestricted Hartree-Fock equation: application to the boron and neon atoms, *Physica B* **407**, 査読有, 2012, pp. 2758-2762.
 11. M. Miyasita, K. Higuchi and M. Higuchi, Self-consistent calculations of the atomic electron affinity and ionization energy with taking effects of the nonspherical distribution of electrons into account, *J. Mod. Phys.* **2**, 査読有, 2011, pp. 1161-165.
 12. M. Higuchi and K. Higuchi, Correction Method for obtaining the variationally best ground-state pair density, *Phys. Rev. A* **84**, 査読有, 2011, 044502/1-4.
 13. M. Miyasita, K. Higuchi and M. Higuchi, A Scheme for Calculating Atomic Structures beyond the Spherical Approximation, *J. Modern Phys.* **2**, 査読有, 2011, pp. 421-430.
 14. K. Higuchi and M. Higuchi, Exchange-Correlation Potentials of the CDFT in the Vorticity Expansion Approximation, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 査読有, 2011, SA123/1-3.
 15. M. Higuchi and K. Higuchi, Density Functional Approach for Calculating the Diagonal Elements of the Second-Order Reduced Density Matrix: Restrictive Conditions on the Kinetic Energy Functional, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 査読有, 2011, SA122/1-3.
 16. K. Higuchi and M. Higuchi, Computational pair density functional theory: a proposal of the kinetic energy functional, *Phys. Rev. B* **82**, 査読有, 2010, 155135/1-12.
 17. M. Higuchi and K. Higuchi, Sum rules for the exchange-correlation energy functional of the extended constrained-search theory: Application to checking the validity of the vorticity expansion approximation of the current-density functional theory, *Phys. Rev. A* **81**, 査読有, 2010, 042505/1-8.
 18. K. Higuchi, M. Miyasita, M. Higuchi, Checking the validity of the Vorticity expansion approximation of the current-density functional theory, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 査読有, 2010, pp. 2283-2285.
 19. M. Higuchi, M. Miyasita, K. Higuchi, A constraint on the approximate form of the kinetic energy functional of the pair density functional theory, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 査読有, 2010, pp. 2286-2289.
- [学会発表](計 19件)
1. **(Invited)** M. Higuchi and K. Higuchi, Finite-Temperature Pair-Density Functional Theory, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014, 23-27 June 2014, Seoul, South Korea.
 2. **(Invited)** K. Higuchi and M. Higuchi, Current-density functional theory for superconductors, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014, 23-27 June 2014, Seoul, South Korea.
 3. M. Higuchi and K. Higuchi, Pair Density Functional Theory by means of the Scaling Method, 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, 9-13 September 2013, Durham, United Kingdom.
 4. K. Higuchi and M. Higuchi, Current-Density Functional Theory for Singlet Superconductors, 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, 9-13 September 2013, Durham, United Kingdom.
 5. K. Ichinose, H. Niwa, T. Imanishi, K. Higuchi and M. Higuchi, Current-Density Functional Theory for Superconductors Immersed in an External Magnetic Field, The International Conference on Strongly Correlated Electron systems (SCES) 2013, 5-9 August 2013, Tokyo, Japan.
 6. K. Higuchi, K. Ichinose and M. Higuchi, Reproduction of the Diagonal Element of the 2nd-Order Reduced Density Matrix via the Pair-Density Functional Theory, The International Conference on Strongly Correlated Electron systems (SCES) 2013, 5-9 August 2013, Tokyo, Japan.
 7. **(Invited)** M. Higuchi and K. Higuchi, Pair Density Functional Theory, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, 24-28 June 2013, Jeju Island, South Korea.
 8. K. Higuchi, K. Ichinose and M. Higuchi, Current-Density Functional Theory for the Singlet Superconductor Immersed in the Magnetic Field, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, 24-28 June 2013, Jeju Island, South Korea.
 9. K. Higuchi and M. Higuchi, Correction method of the pair density functional theory and its application to atomic structure calculations, Conference on Computational Physics (CCP2012), 15-18 Oct. 2012, Kobe,

- Japan.
10. M. Higuchi, K. Yamamoto and K. Higuchi, Relativistic tight-binding approximation method for materials applied by an external magnetic field and its application to silicon with vacancies, IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 23-28 Sept. 2012, Yokohama, Japan.
 11. K. Higuchi, T. Imanishi, K. Ichinose and M. Higuchi, Density functional scheme for superconductors applied by an external magnetic field, IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 23-28 Sept. 2012, Yokohama, Japan.
 12. K. Higuchi and M. Higuchi, An Effective Method to Extend the Search Region of Pair Densities in the Pair Density Functional Theory, 14th International Conference Density functional Theory in Chemistry, Physics and Biology, 29 Aug. – 2 Sept. 2011, Athens, Greece.
 13. K. Higuchi and M. Higuchi, A proposal of the kinetic energy functional for the pair density functional theory, 26th International Conference on Low Temperature Physics, 10-17Aug. 2011, Beijing, China.
 14. M. Higuchi and K. Higuchi, Exchange-Correlation Energy Functional of the Current-Density Functional Theory for Superconductors, 14th International Conference Density functional Theory in Chemistry, Physics and Biology, 29 Aug. – 2 Sept. 2011, Athens, Greece.
 15. M. Higuchi, K. Koide, T. Imanishi and K. Higuchi, Current-Density Functional Theory for Superconductors, 26th International Conference on Low Temperature Physics, 10-17Aug. 2011, Beijing, China.
 16. K. Higuchi and M. Higuchi, Exchange-Correlation Potentials of the CDFT in the Vorticity Expansion Approximation, International Conference on Heavy Electrons 2010, 17-20 Sep. 2010, Tokyo, Japan.
 17. M. Higuchi and K. Higuchi, Density Functional Approach to Calculate the Diagonal Elements of the Second-Order Reduced Density Matrix, International Conference on Heavy Electrons 2010, 17-20 Sep. 2010, Tokyo, Japan.
 18. K. Higuchi and M. Higuchi, New restrictive conditions on the exchange-correlation energy functional of the extended constrained-search theory and their applications to the evaluation of the vorticity expansion approximation, Ψ_k conference 2010, 12-16 Sept. 2010, Berlin, Germany.
 19. M. Higuchi and K. Higuchi, A computational pair density functional theory using multiple Slater determinants, Ψ_k conference 2010,

12-16 Sept. 2010, Berlin, Germany.

〔図書〕(計 1件)

樋口克彦、樋口雅彦他21名共著(赤井久純、白井光雲編)、シュプリンガー・ジャパン、密度汎関数理論の発展とマテリアルデザインへの応用、2011、27-39.

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/khiguchi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 克彦 (Katsuhiko Higuchi)

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

(2) 研究分担者

樋口 雅彦 (Masahiko Higuchi)

信州大学・理学部・教授

研究者番号：10292202