

論文内容の要旨

論文題目：Transcorrelated Approach for Electronic State Calculation
(トランスコリレイティッド法による電子状態計算)

氏名： 梅澤直人

本論文では、トランスコリレイティッド法 (以下 TC 法) の基本的なアイデアを発展させた新しい電子状態計算手法を提案する。TC 法では、以下のような相似変換によって電子相関効果をあらかじめハミルトニアンに繰り込んでしまう。

$$\mathcal{H}_{tc} = \frac{1}{F} \mathcal{H} F, \quad (1)$$

ここで、 F は Jastrow 因子と呼ばれ、電子間の相対的な位置に依存した関数である。このハミルトニアンに対する固有方程式

$$\mathcal{H}_{tc} \Phi = E \Phi, \quad (2)$$

は、もとの固有方程式とまったく同じ固有値を持つので、これを正確に解くことで、電子相関効果を効率的に取り扱おうというのが TC 法の基本的なアイデアである。 \mathcal{H}_{tc} にはすでに相関効果が含まれているので、式 (2) を解く際に、 Φ を比較的少ない数の Slater 行列式で表現しても精度の高い結果を得ることができる。我々は Φ を 1 個の Slater 行列式で近似し、以下の 2 つの局面に応用した。

一つ目の応用として、変分モンテカルロ (VMC) 法と組み合わせた (Transcorrelated Method with Variational Monte Carlo calculation, 以下 TC-VMC) を開発した。従来の VMC 法でよく使われてきた Jastrow-Slater 型の波動関数は多くの場合 Jastrow 因子の最適化のみが行われ、Slater 行列式には Hartree-Fock 軌道や Kohn-Sham 軌道が使われてきた。しかし、これらの軌道が Jastrow-Slater 型の波動関数に対して必ずしも最適でなく、エネルギーの最小化を妨げる原因になっている。TC-VMC

法では Variance を最小化する方法に基づき、Jastrow 因子のみならず、Slater 行列式をも最適化できる。Slater 行列式を構成する一体波動関数の最適化は、相関効果を 2 体、3 体のポテンシャルとして実効的に含んだ self-consistent-field (SCF) 方程式を解くことで行われる。それゆえ、波動関数の節の位置をも決定することができるため、Jastrow-Slater 型の波動関数の最適化を非常に正確に実行することができる。その結果、He 類似型の 2 電子系の計算では、波動関数の最適化が進むに連れて全エネルギーが減少し、最終的には相関エネルギーの 90% 程度を再現することに成功した (図 1)。これは従来の Hartree-Fock 軌道を使った変分モンテカルロ法の計算と比較して大幅な改善である。また水素分子の全エネルギー計算では、原子間距離が離れるに従って水素原子 2 個分のエネルギーに近づき、Hartree-Fock 軌道を使ったモンテカルロ計算では得られなかった漸近的な振る舞いを正確に再現した。さらに、この SCF 方程式を解いて求められた固有行列の対角成分には、Hartree-Fock 法の Koopmans の定理に相当する定理が成り立ち、波動関数の緩和を無視するならば、軌道エネルギーをイオン化ポテンシャルとみなすことができる。それゆえ、TC-VMC 法は基底状態のみならず、励起状態をも近似的に取り扱うことができる極めて有用な手法である。

TC 法の二つ目の応用として、密度汎関数法における交換相関エネルギーの汎関数を Jastrow 因子から作り出す一般的な手法を提案した。本研究では、近距離相関を規定するカスプ条件と、長距離相関に対する乱雑位相近似の条件を課すことにより、通常 VMC 法でよく使われる Jastrow 因子のパラメーターを完全に決定し、式 (2) の変換を行い、交換相関エネルギーの汎関数 $E_{xc}^{TC}[n]$ を構築した。 $E_{xc}^{TC}[n]$ で計算された電子ガスの相関エネルギーは $r_s = 2 \sim 10$ 近傍で厳密な値とよく一致した (図 2)。また全エネルギーに関しては ($1 < r_s < 10$) で厳密な結果が非常によく再現され (図 3)、 $E_{xc}^{TC}[n]$ がよい汎関数になっていることを示した。また、本研究では電子ガスの結果から $E_{xc}^{TC}[n]$ に対する局所密度近似の汎関数 LDA(TC) を作成し、原子や固体 Si の電子状態計算を行った。その結果、LDA(TC) ではパラメトライズを一切していないにも関わらず、Si の格子定数、凝集エネルギー、体積弾性率において、従来の LDA (電子ガスで正確にパラメトライズされた Perdew-Zunger や、経験的により結果を与える Wigner) と同等の結果が得られ、原子の全エネルギーや固体 Si のバンドギャップの値はむしろ改善されることがわかった。将来的には、 $E_{xc}^{TC}[n]$ を近似なしに取り扱うことで更なる大幅な改善が期待される。本研究の要点は、交換相関エネルギーの汎関数型を系統的に改善する方法論を提案したこととあり、より複雑な Jastrow 因子を使うことで、より精度の高い交換相関エネルギーを構築することができるため、密度汎関数法の発展に指針を与えうる理論である。

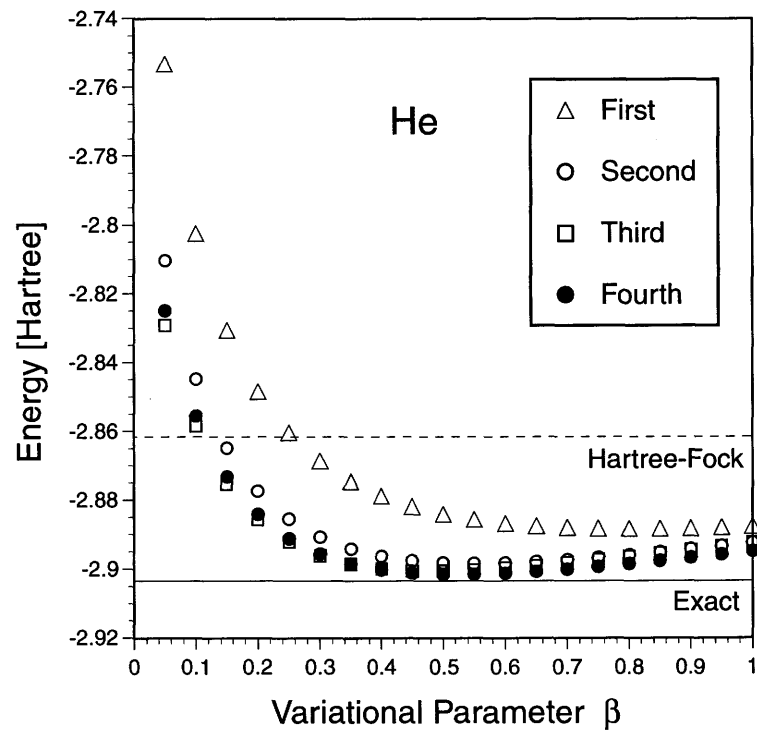
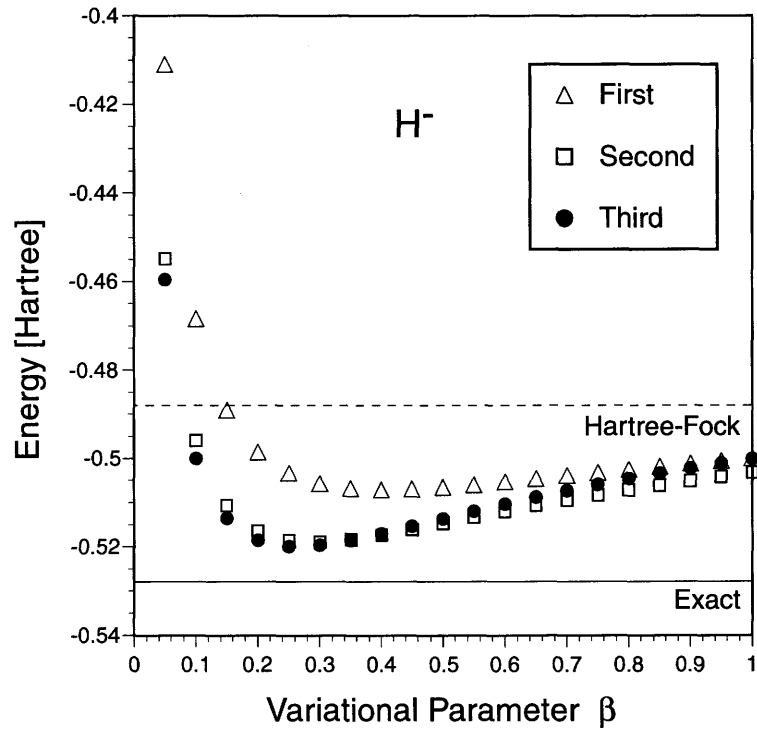


図 1: TC-VMC による He と H⁻ の全エネルギー。First は Hartree-Fock 軌道を使って計算した VMC 計算に相当している。最適化が進むに連れて厳密な値に近づいていく様子が分かる。 β は変分パラメーターである。

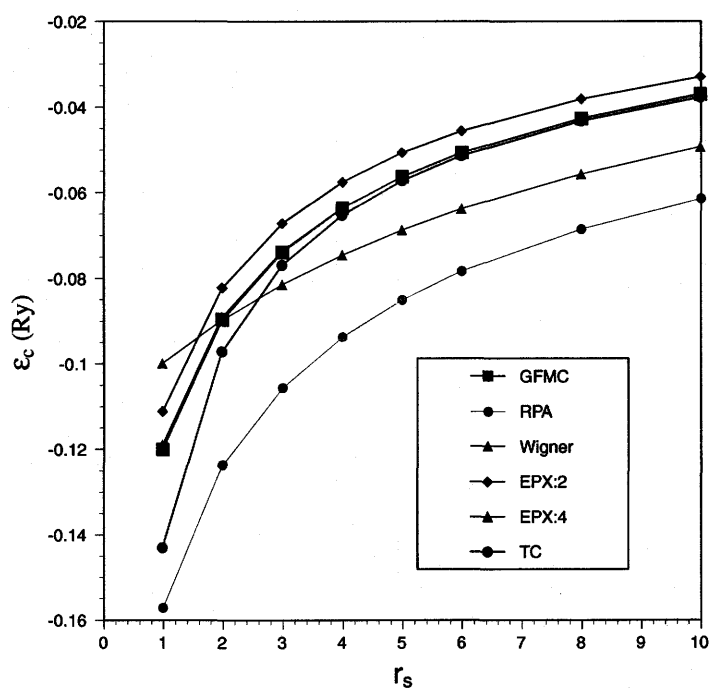


図 2: 電子ガスの相関エネルギー。我々の計算結果 (TC) は r_s が大きくなるに従って厳密な (GFMC) の値に近づく。RPA, Wigner はそれぞれ乱雑位相近似、Wigner の内挿式による計算である。また、EPX:2, EPX:4 はそれぞれ、有効ポテンシャル展開法の 2 次と 4 次の展開まで含んだ計算である。

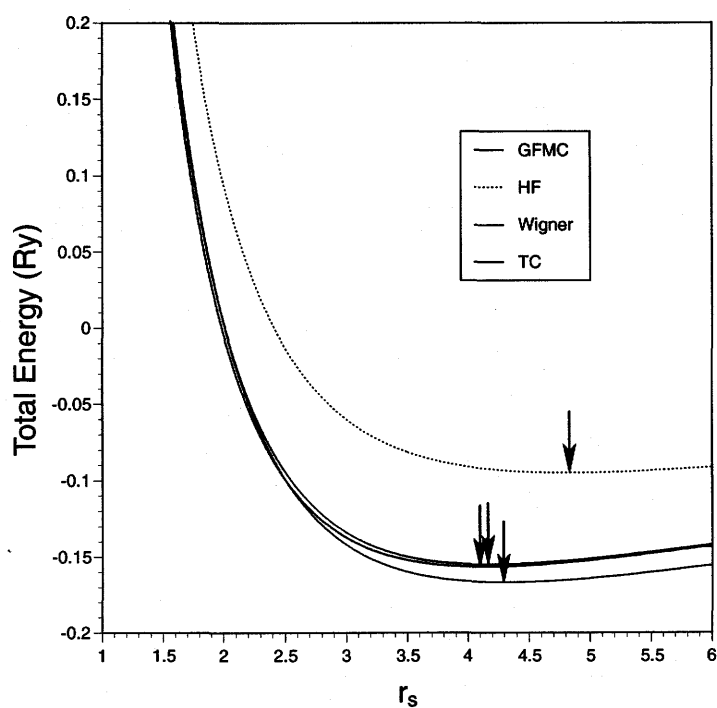


図 3: 電子ガスの全エネルギー。我々の計算結果 (TC) は厳密な値 (GFMC) をほぼ再現した。HF, Wigner はそれぞれ Hartree-Fock 法、Wigner の内挿式から求められた全エネルギーである。矢印はそれぞれの最小を表す。