



Title	Development of a method of first-principles electronic structure calculation using the optimized effective potentials
Author(s)	Fukazawa, Taro
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/223">https://hdl.handle.net/11094/223</a>
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	深 澤 太 郎
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 24324 号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科物理学専攻
学位論文名	Development of a method of first-principles electronic structure calculation using the optimized effective potentials (最適化有効ポテンシャル法を用いた第一原理電子状態計算手法の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 赤井 久純 (副査) 教授 小川 哲生 准教授 スレヴィン、キース 准教授 浅野 建一 准教授 白井 光雲

### 論文内容の要旨

最適化有効ポテンシャル法は密度汎関数理論を用いた第一原理電子状態計算において交換-相関エネルギーを取り扱う手法である。多くの場合交換-相関エネルギーには局所密度近似やそこから派生した方法が用いられるが、実用上からも局所密度近似を超える手法の開発が強く望まれており長年にわたってこの分野の大きな主題の一つとなり続けている。

しかし局所密度近似を自然に拡張することは難しく、そこから派生した方法は人為的な仮定を含まざるを得ない。これに対して最適化有効ポテンシャル法では、ファインマン図形による解析で系統的に改善された交換-相関エネルギーを扱うことができる。このため有望な手法と考えられるが、これまでの理論的な枠組みではポテンシャルの決定に不定性が残り、しかも計算時間は局所密度近似に比べ圧倒的に大きいという困難があった。そこで本論文では最適化有効ポテンシャル法そのものについての考察に加え、その計算の高速化を可能にする手法の開発・実装を行った。

まず、密度汎関数理論に基づいた正しい取り扱いにより、これまで知られていなかった方程式を含んだ形で最適化有効ポテンシャルを決定する方程式を導出できることを示した。これまでに知られていた方程式(SHTS方程式)単独ではポテンシャルの決定の際に余分な自由度が許されていたが、この新しい方程式がそれまで残っていた余分な自由度を固定するものであることが明らかになった。また、SHTS方程式を高速に解くために用いられるKLI近似について新しい方程式に基づいて修正を加え、この修正された方法が物理的に許されるもの以外に自由度を持たないことを理論的に示した。

次に、相関ポテンシャルの効率的な構成について議論した。従来の手法では非占有軌道に対する積分をどこかで打ちきるため計算に恣意性があった。これを回避する手段も提案されていたが、実質的には計算が不可能ほど収束性の悪いものとなっていた。そこで本論文では計算に現れる被積分関数の解析接続を導出し、これを用いて複素平面上の経路で積分することで収束性を向上する手法を提案した。また全エネルギーを計算する際に必要な

相関エネルギーの計算手法について提案した。

さらに、これらをKorringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green関数法と組み合わせて実装した。まず交換エネルギーだけを考慮した計算において理論の有効性が調べられ、最適化有効ポテンシャル法の正しい方程式の組を用いることで非物理的な効果が排除されることを確認した。次に静的乱雑位相近似の相関エネルギーを取り入れる手法について、試験的なGreen関数を用いてその精度と効率性を調べ、旧来の方法に比べて精度・計算時間ともに新しい手法が優れていることを確認した。さらにこれを強磁性遷移金属の系に適用すると相関による遮蔽が働いて交換のみの場合よりも磁気モーメントが実験値に大きく近づくことを示した。直接的な手法によるものと比べると相関の効果が大きい系ではKLI近似の適用が必ずしも妥当ではないことが示唆されるが、それでもいくつかの計算で局所密度近似よりも良い描像を与えることを示した。

### 論文審査の結果の要旨

学位申請者は凝縮系物質の電子状態を密度汎関数法にもとづいて第一原理的に計算するための手法の一つである最適化有効ポテンシャル法を発展させるとともに、そのためのさまざまな計算手法を開発し、さらに計算機コード化を行った。

最適化有効ポテンシャルは密度汎関数法以前に提案された方法であり、分子等において有効であることが古くから知られた方法であるが、固体に適用しようとするとき磁性体等においてしばしば意味の無い結果が得られる、あるいは近似の程度を系統的に上げていこうとすると、現実的な計算量で計算が遂行できないなどの多くの問題を抱えていた。このことが、最適化有効ポテンシャル法が局所密度近似を超えるための有力な方法であるにもかかわらず、現実には用いられてこなかった大きな理由の一つである。

学位申請者は最適化有効ポテンシャル法において有効ポテンシャルを決めるためにこれまで用いられてきた方程式系には余分の自由度があり、これを固定する方程式がないままに有効ポテンシャルがいわばアドホックに決められていたことに気がつき、方程式系から抜け落ちていた新たな方程式を見いだした。この方程式を導入することによって、有効ポテンシャルは一意に決まり、そのようにして決まった有効ポテンシャルは常に物理的に妥当な結果を与えることを示した。

また、学位申請者は、厳密交換項と乱雑位相近似レベルの相関を入れた計算において、これまでなされたことのない全エネルギーを計算することに成功し、これを用いて決めた平衡格子定数が、局所密度近似を改良することを見いだした。

乱雑位相近似による相関エネルギー評価を計算にのせるためにはエネルギー実軸上で特異性を有するグリーン関数を含む、エネルギーに関する重責分を実行する必要があるが、学位申請者は巧妙な解析説独と複素積分路の選択によって数値計算としてこれが実行可能なことを示し、実際に計算機コード化を行い、これらの計算を成功させた。

これらの定式化と数値計算化および計算機コード化によって、これまでは現実的な計算としてはほとんど不可能に近かった、乱雑位相近似のもとでの完全な非局所理論計算を現実的なものとし、これにより第一原理電子状態計算手法を著しく発展させた。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。