The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	経路積分繰り込み群法による多体電子系の第一原理計算手法の開発
Author(s)	古城, 仁士
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58326
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【65】

氏　　名	古　城　仁　士（こじょう　まさし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２４５５０　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 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学　位　論　文　名	経路積分繰り込み群法による多体電子系の第一原理計算手法の開発
論文審査委員	(主査) 教　授　森川　良忠 (副査) 教　授　笠井　秀明　　教　授　後藤　英和　　教　授　遠藤　勝義 教　授　桑原　裕司　　教　授　森田　瑞穂　　教　授　安武　　潔 教　授　山内　和人　　教　授　渡部　平司

論文内容の要旨

経路積分繰り込み群法は、T. Kashima らによって２００１年に提案された方法である。この手法は経路積分を使用するものの、量子モンテカルロ法などと異なり負符号問題を持たず、さらに繰り込み操作を使用するものの、密度行列繰り込み群法と異なり、系の次元に制限を持たない。また非直交分子軌道を用いたSlater determinantの線形結合を取ることで、配置関数の数を少なく抑えることを可能とする。本手法はHubbardモデルなどのモデルハミルトニアンに対して適用され、成功を収めてきたが、我々はこの経路積分繰り込み群法を第一原理計算に応用した。

本手法を第一原理計算に応用するにあたり、大きく３つの問題があった。

（１）１体Green関数の除去

一般的に、第一原理計算の場合、基底関数の数がモデルハミルトニアンの場合と比較して膨大となるため、１体Green 関数をそのまま扱うことは困難である。したがって、１体Green関数を用いない理論に再構成を行った。また、電子数に対する計算量の削減を行い、本手法のスケーリング則をHartree-Fock法と同等まで改善した。

（２）長距離クーロン力を持つ電子系の補助場

経路積分繰り込み群法では、求解において虚時間発展演算子を使用する。この虚時間発展演算子は２体相互作用項を含むため、１粒子状態であるSlater determinantに作用させた場合、膨大な数のSlater determinantを発生させる。これを回避すべく、補助場を導入し、電子に関する２体相互作用を電子と補助場の相互作用に変換する必要がある。モデルハミルトニアンで使用した短距離相互作用の補助場から、長距離クーロン力を持つ電子系に適用可能な補助場に変更し、理論の拡張を行った。

（３）より効率的な求解法

第一原理計算においては、特にクーロン相互作用の計算に多大な計算労力が必要である。したがって、現実的な計算を行うためには、より効率的な求解法が必要である。特に経路積分繰り込み群法においては、繰り込み操作を行う際に全系のエネルギーを多数回評価する必要があり、繰り込み回数の削減などが必須である。また、従来の計算方法では電子数が多くなるにしたがって収束しないという問題も存在した。これに対し、新たな計算方法を提案し、計算効率の向上、収束性の問題の解決に成功した。

本手法の有効性を確認するため、多数の原子、分子等において計算を行った。その結果、１０～２０程度の配

置関数で、クラスター展開法と同等の精度を達成した。また、結合距離や調和振動数などにおいて実験値と非常に良い一致が見られたほか、解離反応においては、クラスター展開法等の従来法と比較して高い精度を持つこと、および本手法がSize consistentであることを示した。

通常、第一原理計算においては、Born-Oppenheimer 近似が使用されるが、比較的軽い原子においては、計算結果と実験結果の解離を招く。特に化学分野におけるProton transferやProton exchange等においては原子核も電子と同様の取り扱いが求められる。これをふまえ、経路積分繰り込み群法のさらなる応用として、原子核を量子論的に扱えるように理論を拡張した。このアプリケーションとして、いくつかの分子において原子核を量子論的に扱った計算を行った。その結果、結合角や結合長などが実験結果と良い一致を見た。

論文審査の結果の要旨

経路積分繰り込み群法は、T. Kashima らによって２００１年に提案された方法である。この手法は経路積分を使用するものの、量子モンテカルロ法などと異なり負符号問題を持たず、さらに繰り込み操作を使用するものの、密度行列繰り込み群法と異なり、系の次元に制限を持たない。また非直交分子軌道を用いた Slater determinant の線形結合を取ることで、配置関数の数を少なく抑えることを可能とする。本手法は Hubbard モデルなどのモデルハミルトニアンに対して適用され、成功を収めてきたが、本研究ではこの経路積分繰り込み群法を第一原理計算に応用している。

経路積分繰り込み群法を第一原理計算に応用するにあたり、大きく３つの問題がある。

（１）１体 Green 関数の除去

一般的に、第一原理計算の場合、基底関数の数がモデルハミルトニアンの場合と比較して膨大となるため、１体 Green 関数をそのまま扱うことは困難である。したがって、本研究では１体 Green 関数を用いない理論に再構成を行っている。また、電子数に対する計算量の削減を行い、本手法のスケーリング則を Hartree-Fock 法と同等まで改善している。

（２）長距離クーロン力を持つ電子系の補助場

経路積分繰り込み群法では、求解において虚時間発展演算子を使用する。この虚時間発展演算子は２体相互作用項を含むため、１粒子状態である Slater determinant に作用させた場合、膨大な数の Slater determinant を発生させる。これを回避すべく、補助場を導入し、電子に関する２体相互作用を電子と補助場の相互作用に変換する必要がある。本研究では、モデルハミルトニアンで使用した短距離相互作用の補助場から、長距離クーロン力を持つ電子系に適用可能な補助場に変更し、理論の拡張を行っている。

（３）より効率的な求解法

第一原理計算においては、特にクーロン相互作用の計算に多大な計算労力が必要である。したがって、現実的な計算を行うためには、より効率的な求解法が必要である。特に経路積分繰り込み群法においては、繰り込み操作を行う際に全系のエネルギーを多数回評価する必要があり、繰り込み回数の削減などが必須である。また、従来の計算方法では電子数が多くなるにしたがって収束しないという問題も存在する。これに対し、本研究では新たな計算方法を提案し、計算効率の向上、収束性の問題の解決に成功している。

手法の有効性を確認するため、多数の原子、分子等において計算を行っている。その結果によると、１０～２０程度の配置関数で、クラスター展開法と同等の精度を達成している。また、結合距離や調和振動数などにおいて実験値と非常に良い一致が見られるほか、解離反応においては、クラスター展開法等の従来法と比較して高い精度を持つこと、および本手法が Size consistent であることが示されている。

通常、第一原理計算においては、Born-Oppenheimer 近似が使用されるが、比較的軽い原子においては、計算結果と実験結果の解離を招く。特に化学分野における Proton transfer や Proton exchange 等においては原子核も電子と同様の取り扱いが求められる。これをふまえ、本研究では経路積分繰り込み群法のさらなる応用として、原子核を量子論的に扱えるように理論を拡張している。このアプリケーションとして、いくつかの分子において原子核を量子論的に扱った計算を行っている。計算された結果によると、結合角や結合長などが実験結果と良い一致をしている。

以上のように、本論文では、第一原理計算における電子相関エネルギーの問題に対して、経路積分繰り込み群法を適用するため上記３つの困難を解決し、配置関数の大幅な削減に成功している。これは従来の密度汎関数法よりはるかに高精度な第一原理計算手法の確立に道を拓くものであり、本論文は博士論文として価値あるものと認める。