

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」

平成 16 年度採択研究代表者

藤原 毅夫

東京大学大学総合教育研究センター・特任教授

複合手法を用いた電子構造計算技術の開発

1. 研究実施の概要

本研究は2つの課題からなる。

第一の課題は、必要な計算資源が取り扱う系の大きさに比例して増大する計算手法(オーダー N 電子構造手法)を新たに構築し、具体的なナノスケール系のプロセスに応用することである。第二の課題は、強相関電子系のモデル理論を、現実的物質系に適用する新たな手法を開発することである。

2007 年度の成果は以下のとおりである。

第一の課題に対しては、Krylov 部分空間対角化法、Krylov 部分空間に基づいた shifted-COCG 法、分割統治法(Devide and Conquer)と Krylov 部分空間法の融合による手法、という複数の方法を開発し、ナノスケール系などに適用した。第二の課題に対しては、GW 近似の並列化、新アルゴリズム開発、LDA+DMFT 法、GWA+DMFT 法など多数の新たな手法を開発し現実の強相関物質(NiO, MnO, V_2O_3 , VO_2 , $LaMO_3$)に適用するとともに、スピンの依存する Hedin の方程式を導いた。

第一、第二の課題ともに現在の第一原理電子構造論の中心課題であり、それらに対する方法論開発しかつ多数の有用な結果を導いた。現実的な系への種々の応用も行うことにより、開発した方法の応用可能性を具体的に示すことができた。

2. 研究実施内容

(1) **大規模電子構造計算手法の開発:** 金多層ヘリカルナノワイヤーの構造形成に関する二段階成長モデルの研究を継続し、より大きな系への拡張を試みた。金薄膜のレーザー照射により [001] 方向に伸びたナノワイヤーを作ることができる。この金ナノワイヤーは多層構造をとり振れ

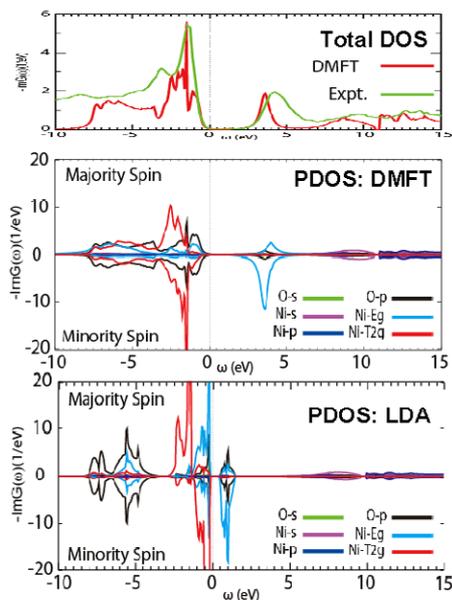
(helicity)があり、それぞれの層の原子数差は7(魔法数)である。我々は、金ナノワイヤー形成の2段階モデルを提案し、米国NRLの開発したnon-orthogonal TBパラメータを使用しシミュレーションを行うことにより、実際に我々のモデルが起きていることを示した。大規模系の計算については現在適用系拡大の手法を検討中である。

(2) **磁気電気効果の第一原理計算:手法開発とその応用** : 電気磁気効果の第一原理からの理解を目指し、スピン軌道モーメントと軌道磁気モーメントのノンコリニア磁性を制御する制約条件付密度汎関数法を開発し、ノンコリニア磁気秩序のもとでの巨視的分極率をBerry位相の方法によって計算した。超格子モデル(LaM_{0.3}2/LaAlO₃ (M=Ti,V, Cr,Fe)に原子変位がなくてもスピンの傾きがあると、その角度に依存して最大~0.01 μC/cm²程度の電気分極(実験的に観測された値と同じオーダー)が発生することを見出した。ノンコリニアな軌道磁気モーメントと電気分極との関係はこれまで十分には検討されておらず、そのメカニズムの解明は今後の大きな課題である。

(3) **GW近似を用いた遷移金属化合物の電子構造**: GW近似を用いた計算を高速で行うために、①並列化、②新しいアルゴリズムの開発、③積基底の縮小、④エネルギー積分計算の解析近似を行った。これにより単位胞に20個以上の原子を含む系(磁気秩序状態を含む)、波動関数を固定したままの(エネルギー)自己無撞着計算などを可能にした。また、遷移金属化合物NiO、V₂O₃、LaMO₃ (M=V~Cu)のGW近似を用いた計算を行い、特にペロブスカイト型遷移金属酸化物におけるクーロン相互作用と動的遮蔽の系統的理解を可能とした。

(4) **現実的な物質系を志向したLDA+DMFT法の開発**:

現実的な物質系を対象として、IPT(逐次摂動近似)を用いたLDA+DMFT法を開発した。本方法では逐次摂動法を採用し、ハミルトニアンはL(S)DAのものをそのまま採用する。これをFe,Ni,NiOに適用した。Fe,Niでは、Niの2正孔サテライト(フェルミエネルギーより下約6eV)を含め、従来のLDA+DMFTとよく一致する結果を得た。NiOではクーロン相互作用によりNi-d, O-pの混じりが大きく変化し、分光実験の結果とよく一致する結果を得た。現在さらにこれらをクラスターDMFTに拡張中である。



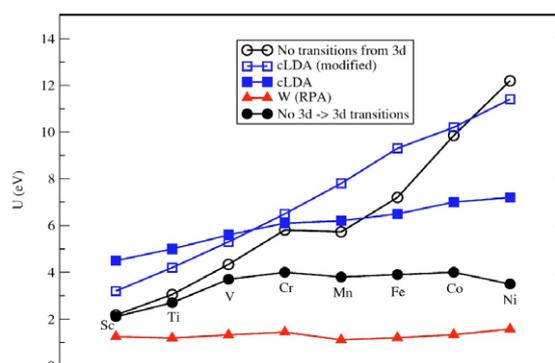
(5) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の電荷・ストライプ秩序と shifted-COCG 法の多電子問題への応用:

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x < 1/2$) では電荷およびスピンは stripe 秩序を示し絶縁体となる。 $x=1/2$ では、基底状態が単一スレーター行列式で書かれる状態ではないため、LDA+U 近似の結果は金属となりスピン stripe 秩序も表現できない。LDA+U 近似により求められた軌道エネルギー、飛び移り積分の値を用い、2 重縮重の E_g 軌道を用いた拡張ハバード模型の厳密対角化により、電荷・スピン秩序状態を調べた。これにより inter-site クーロン相互作用 V と、飛び移り積分の異方性の競合により実験で見いだされた電荷およびスピン stripe 秩序が理解できた。

本研究では我々が大規模系のために開発した巨大連立方程式の解法である shifted COCG 法をさらに拡張し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=1/2$) の秩序状態の多体スペクトル計算に拡張した。また新たに seed-switching の方法を開発した。

(6) Construction of Wannier orbitals :

Following the recently proposed scheme of Marzari and Vanderbilt we have developed a scheme to construct maximally localized Wannier functions using all-electron full-potential LMTO method. We have used them also to calculate the Hubbard U. We have also developed a different method of



constructing Wannier orbitals based on maximizing the on-site Hubbard U.

(7) **The electronic structure of VO_2 :** We have calculated the electronic structure of VO_2 both in the metallic and insulating phase using the so-called cluster LDA+DMFT (Dynamical Mean-Field Theory). We have found that while the metallic state cannot be described in terms of a one-particle picture, the insulating phase can be well reproduced by a one-particle Hamiltonian. Thus, our scenario may be called “many-body Peierls” in the sense that the excitation spectra is one-particle-like whereas the ground state is nevertheless highly correlated.

(8) **Fully self-consistent temperature-dependent GW approximation:** Most GW calculations are performed in one shot. Apart from some semi-self-consistent calculations very few calculations have taken into account self-consistency fully. We have developed a finite-temperature fully self-consistent GW scheme based on an all-electron LMTO-ASA band structure method. Our preliminary results on transition metals indicate that fully self-consistent GW may worsen the one-shot results.

3. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

- ① 研究者名:藤原 毅夫(東京大学 大学総合教育研究センター)
- ② 研究項目
 - 1-1.クリロフ部分空間オーダーN法の開発。
 - 1-2.クリロフ部分分解オーダーN法分子動力学に用いるためのタイトバインディング(TB)・ハミルトニアン法の開発。
 - 1-3.非平衡グリーン関数法を用いた電気伝導度計算法および固有チャンネル解析への拡張の応用。
 - 2-1.LDA+DMFT法の開発と化合物系への拡張手法。
 - 2-2.GW近似(GWA)プログラムの整備および新しいGW近似法(U+GWA)の開発。

(2)「産業技術総合研究所」グループ

- ① 研究者名:Ferdi Aryasetiawan(産業技術総合研究所)
- ② 研究項目
 - 1-1. 第一原理オーダー(N)クリロフ部分空間法の高速化と応用。
 - 1-2.ノンコリニア磁性と電気分極の計算。
 - 1-3.非平衡グリーン関数法を用いた電気伝導度計算法
 - 2-1.ワニエ関数を用いたGWA+DMFT法の開発。
 - 2-2.GW近似(GWA)プログラムの整備および新しいGW近似法(U+GWA)の開発。
 - 2-3.動的に遮蔽されたクーロン相互作用の意味づけと手法開発。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- 1) "Accuracy control in ultra-large-scale electronic structure calculation", T. Hoshi, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 365243 (2007).
- 2) "Two-stage formation model and helicity of gold nanowires", Y. Iguchi, T. Hoshi and T. Fujiwara, Phys. Rev. Lett. **99**, 125507 (2007).
- 3) "Electronic structure of charge and spin stripe order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=1/3, 1/2$)", S.Yamamoto, T.Fujiwara, and Y.Hatsugai, Phys. Rev. B **76**, 165114 (2007).
- 4) "Introduction: Quasicrystals", T. Fujiwara, Y. Ishii, in *Quasicrystals*, Edit. T. Fujiwara, Y. Ishii, (Elsevier, 2007), pp.1-9.
- 5) "Electronic Structures and Stability Mechanisms of Quasicrystals", Y. Ishii, T. Fujiwara, in

Quasicrystals, Edit. T. Fujiwara, Y. Ishii, (Elsevier, 2007), pp.171–208.

- 6) " Screened Coulomb interaction in the maximally localized Wannier basis ", T. Miyake and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **77**, 085122 (2008)
- 7) " Theoretical analysis of magnetic coupling in sandwich clusters $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ", H. Weng, T. Ozaki, K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 014301 (2008).
- 8) " Electronic and optical properties of polyicosahedral Si nanostructures: A first-principles study ", K. Nishio, T. Ozaki, T. Morishita, W. Shinoda, and M. Mikami, Phys. Rev. B **77**, 075431 (2008).
- 9) " Electronic Structure of ferromagnetic bcc-Fe, fcc-Ni and antiferromagnetic NiO in LDA+DMFT method ", O. Miura and T. Fujiwara, Phys. Rev. B. in press.
- 10) " Theory of large-scale matrix computation and applications to electronic structure calculation ", T. Fujiwara, T. Hoshi and S. Yamamoto, J. Phys.: Condens. Matter, in press.
- 11) " Generalized Hedin's equations for quantum many-body systems with spin-dependent interactions ", F. Aryasetiawan and S. Biermann, Phys. Rev. Lett. in press.