

今田 正俊

東京大学大学院工学系研究科・教授

高精度多体多階層物質シミュレーション

1. 研究実施の概要

本研究プロジェクトでは、実際にはクーロン相互作用の効果の大きな現実物質の物性を予測し、現象のメカニズムを解明する上で、汎用性が高く実用に耐える高精度計算手法を開発することをめざしている。このために、3 段階手法によるアルゴリズムを提唱し、開発実装を進めている。平成 20 年度は 3 段階手法を総合的に組み合わせながら、興味ある数種類の物質群への実際の適用にも取り組み始めた。その中から新たに必要となってきた制限 RPA 法の改良など手法整備にも取り組んだ。応用の可能性が高いことから新物質研究のフロンティアとなっている、新奇超伝導体研究や界面研究など、典型的でかつ集中的な研究が世界的に展開されている系に対して、機を逸せずに 3 段階手法を用いて機動的に第一原理的手法で取り組む研究を本格的に展開できるようになってきた。

主な成果は以下の通りである。

新奇超伝導体への 3 段階手法の応用では、昨年 2 月に日本で発見され、臨界温度が 50 度を超える鉄オキシニクタイト超伝導体の基本的な電子状態を第一原理計算によって解明するとともに、3 段階手法を直接適用することによって、この超伝導体の有効理論模型を世界に先駆けて求め提案した。この物質群は、電子相関が中程度に大きな興味ある多バンド有効模型で表されることがはっきりし、今後の超伝導機構解明を含む基礎研究展開の礎ができた。また界面の研究においては、界面がバルク系とは違って、周期系ではないことから第一原理計算には困難が大きかったが、3 段階手法の拡張により、この困難に対処できる目処がついてきている。ET 型有機伝導体は単位格子に原子が 100 以上もある複雑な系であるが、この系に対しても、3 段階手法を適用し、有効理論模型を導出することに成功した。

また方法の改良も進め、GW 法の改良、第 3 段階のソルバー候補として多変数変分モンテカルロ法、動的平均場法 (DMFT) の改良の適用範囲拡張を行ない、上記の界面、新奇超伝導体、有機化合物への適用の準備が整いつつある。

来年度以降、界面系に対して有効模型を導出することに加えて、有機伝導体と新奇超伝導体に対しては、有効模型の妥当性をさらに吟味しつつ、この有効模型を低エネルギーソルバーで解く計算に本格的に取り組むことになる。また GW 法、GW+DMFT 法、制限 RPA 法、多変数変分モ

ンテカルロ法やガウス基底モンテカルロ法などの改良を通じて、3段階手法全般をより効率的で汎用性の高い計算手法へと高め、適用できる範囲を拡大していく。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

研究目的: クーロン相互作用の効果の大きな現実物質の物性を予測し、現象のメカニズムを解明する上で、汎用性が高く実用に耐える高精度計算手法を開発することをめざしている。私たちの提唱する3段階手法ではまず第一段階で現実物質の大局的な電子状態を密度汎関数法によって求める。引き続いて第2段階でフェルミエネルギーから離れた高エネルギー自由度を消去して、ダウンフォールディングの手法で低エネルギー自由度の有効模型を導出する。第3段階で有効模型を精度の高い計算手法を開発して解く。この手法を現実の物質科学で課題となっている物質群に適用しながら、強相関電子系の物性予測を可能にする汎用的かつ高精度で強力な手法の開発を目指している。

研究方法: 平成20年度は3段階手法の各要素、すなわち大域的電子状態計算とGW計算、ダウンフォールディング法、低エネルギーソルバーを融合しながら、興味深いいくつかの物質群に対して、3段階手法を実際に適用する研究を本格化させた。これに伴い3段階手法の各要素、すなわち密度汎関数法による局所密度近似(LDA)計算、最局在ワニエ軌道の導出、制限RPA、多変数変分モンテカルロ法などの低エネルギーソルバーの整備、が進み、現実物質に応用する総合的な手法の輪郭がはっきりしてきた。以下に平成20年度の研究の総合的な展開の要約を述べる。

制限RPA法を用いたダウンフォールディング法による複雑物質の低エネルギー有効模型導出

制限RPA法と最局在ワニエ関数を組み合わせたダウンフォールディング法の多元系への適用を開始した。特に制限RPA法の基礎付けについて、エネルギー階層構造による基礎付けと実空間構造による基礎付けの2種類の枠組みを定式化した。以下に応用の展開例を述べる。

[鉄系新奇超伝導体]

世界的に集中的な研究が展開されている鉄オキシニクタイト新超伝導体の母物質に対して3段階手法の重要ステップであるダウンフォールディング法を適用し、有効パラメタ計算を行い、定量的な低エネルギー有効模型を世界に先駆けて導出した。^{1,5)} フェルミ準位近傍の鉄3d軌道からなる模型を構築する場合、ハバードUと呼ばれる同一軌道電子間相互作用の平均値は2.9eVであるが、軌道に依存して値が1eV以上の差があることがわかった。またヒ素と酸素のp軌道まで含めた模型では、ワニエ関数の局在化と遮蔽効果の減少のためUの値が4.8eVに大きく増加することもわかった。バンドの数が多いことも考え合わせて、この物質群が中程度に電子相関の強い系と分類できることがわかり、今後の低エネルギーソルバーで解くことへつなげる基礎となるとともに、超伝導機構や低エネルギー物性解明の基本情報が用意できた。また、以下の個々の成果も得ている。この物質群のうち、LaFeAsOとLaFePOのように砒素とリンの化合物の電子構造の違いを明らかにした。⁷⁾ さらにREFeAsOにおいて4f希土類元素REをCe, Pr, Ndと置換したときの4f電子の電子相関が物性に与える影響を解明した。⁶⁾

[有機伝導体]

複雑な単位格子を持ち、かつ電子相関も強いために第一原理計算が困難だが、応用上も基礎物理上も広く注目されている物質群に有機伝導体がある。BEDT-TTF 型の有機伝導体は 2 次元的な異方性を持ち、未解明の相や金属絶縁体転移など興味深い物性を示す。この系は非従来型の金属絶縁体転移や量子スピン液体という未解明の新量子相をもつことから世界的な注目を集めている。この BEDT-TTF 型有機伝導体に対しても、3 段階手法を適用し、有効理論モデルを導出した。 κ 型と θ 型の構造を持つこの化合物について、大域的電子構造局所密度近似で求め、ダウンフォールディングを行なった後、低エネルギー有効モデルを導出した。従来信じられてきた、改良ヒュッケル近似に基づく有効モデルとはかなり異なる結果を得ており、今後の物性解明の強力な出発点となると考えられる。

[界面系]

ペロブスカイト構造を持つ 2 種の絶縁体の界面が金属的になることが最近実験で発見され、高い電子濃度をもつ 2 次元電子系として新機能の可能性が注目されている。系が 3 次元的なバルク系ではなく並進対称性のない界面であることから、この系の第一原理計算は困難が大きく、3 段階手法においても新たなダウンフォールディングの枠組みと従来法の拡張が求められていた。私たちはエネルギー階層構造を利用した従来のダウンフォールディングに加えて、界面からの距離による階層構造も併用した、実空間-エネルギー空間併用のダウンフォールディング法を開発して、この困難に対処できる目処がついてきている。さらに計算を開始し、予備的計算を行った。

遷移金属酸化物の研究

前年度開始した VO_2 の GW 計算を完成させた。^{8,16)} 絶縁相は通常行っている密度汎関数法の解を出発点とした非自己無撞着計算では再現できず、自己エネルギー効果を反映して波動関数と 1 電子準位を更新する必要があることがわかった。この方法を拡張して自己無撞着な GW 計算を行うプログラムを開発し、シリコンなど簡単な系に適用した。更新のやり方には任意性が残るのでいくつかの異なる方法を検討するなど課題が残っている。局在性の強い系への応用とあわせて次年度継続する。

VO_2 に対しては、LDA と cluster DMFT を組み合わせた解析も行った。絶縁相のスペクトル関数が静的な自己エネルギーに対する準粒子バンド構造でよく再現できるのに対し、金属相は準粒子バンドで記述できないサテライト構造が顕著で、金属相の方が相関効果が強く見えるという興味深い結果を得た。¹⁰⁾ また LDA+DMFT 法に基づいて光吸収スペクトルを計算する方法を開発し、関連物質である V_2O_3 に適用した。¹³⁾

これらと並行して、現実物質への適用を意識した動的平均場近似の方法改良を進めている。特に次段階で展開を考えている GW+DMFT 法を意識して、動的不純物問題の解法の改良を進め、連続時間量子モンテカルロ法を LDA+DMFT 法に適用した。

多変数変分モンテカルロ法の手法改良

前年度に引き続き、変分モンテカルロ法の大規模改良を進め、有効モデルのソルバーとして実装できるように精度を高め、計算時間の縮減に成功した。^{2,3)} 変分モンテカルロ法の研究は、今までもスレータ行列にグッツヴィラー因子やジャストロ因子のような相関因子を作用させた変分波動関数を用いて計算する手法が、強相関模型に対して試みられ、一定の成功を収めてきた。しかしバイアスのかからない経路積分繰り込み群法やガウス基底モ

モンテカルロ法の結果との食い違いが問題となっていた。そこで、系のサイズにスケールして増大するような非常に多くの変分パラメタを一体波動関数部分と相関因子の両方に対して導入して、変分関数の持つバイアスをできる限り取り除いた。経路積分繰り込み群法やガウス基底モンテカルロ法との比較検討を進め、電子相関の強い系に対して、最も計算精度が高く、汎用性に富んでいるといえる計算アルゴリズムを開発し、計算コードを整備した。変分モンテカルロ法は比較的大きな系が扱えること、波動関数の形がより直接的に求められ、物理的考察を行いやすいなどの特徴がある。多バンド系、交換相互作用やフント相互作用などを含む広範囲のハミルトニアンに適用でき、任意の格子構造に使える、汎用プログラムが今年度整備された。低エネルギーソルバーの一つとして実装することによって、既に導出されている有機導体や鉄系超伝導体の有効モデルへ適用しうる強力な武器が得られたことになる。次年度の本格応用への準備が整った。

3. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

①研究分担グループ長: 今田 正俊 (東京大学、教授)

②研究項目

1. ダウンフォールディング法の開発、確立
2. 格子低エネルギーソルバーの整備
3. 新奇超伝導体、有機導体および界面に対する 3 段階法応用の展開

(2)「Ecole Polytechnique」グループ

①研究分担グループ長: Antoine GEORGES (Centre de Physique Théorique, Ecole Polytechnique and CNRS, Senior Researcher)

②研究項目

1. 連続時間アルゴリズムによる不純物ソルバーの改良
2. GW+DMFT 法の開発

(3)「産業技術総合研究所」グループ

①研究分担グループ長: 三宅 隆 (産業技術総合研究所、主任研究員)

②研究項目

1. 遷移金属酸化物の GW 計算
2. GW+DMFT 法の開発
3. ダウンフォールディング法の精密化と応用

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. K. Nakamura, R. Arita and M. Imada,

- "*Ab initio* Derivation of Low-Energy Model for Iron-Based Superconductors LaFeAsO and LaFePO", J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 093711
2. D. Tahara and M. Imada,
"Variational Monte Carlo Method Combined with Quantum- Number Projection and Multi-Variable Optimization" J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 114701
 3. D. Tahara and M. Imada,
"Variational Monte Carlo Study of Electron Differentiation around Mott Transition" J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 093703 (1-4).
 4. K. Nakamura, Y. Yoshimoto, R. Arita, S. Tsuneyuki, and M. Imada,
"Optical Absorption Study by *ab initio* Downfolding Approach: Application to GaAs", Phys. Rev. B 77, (2008) 195126
 5. T. Miyake, L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann and A. Georges,
"d- and f-orbital correlations in the REFeAsO compounds", J. Phys. Soc. Jpn. 77 Suppl. C 99-102 (2008).
 6. L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, and A. Georges
"Local moment behavior versus Kondo behavior of the 4f-electrons in rare-earth iron oxypnictides", Europhys. Lett., 84, 37006 (2008)
 7. V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges,
"Bandwidth and Fermi surface of Iron-Oxypnictides: covalency and sensitivity to structural changes", Phys. Rev. B 78, 064518 (2008)
 8. R. Sakuma, T. Miyake and F. Aryasetiawan, "First-principles Study of Correlation Effects in VO₂", Phys. Rev. B 78, 075106 (2008).
 9. Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake and A. Oshiyama, "A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium", New J. Phys. 10, 083001 (2008).
 10. Jan M. Tomczak, Ferdi Aryasetiawan, and Silke Biermann. "Effective bandstructure in the insulating phase versus strong dynamical correlations in metallic VO₂". Phys. Rev. B 78 (11), 115103 (2008).
 11. H.C. Choi, S. K. Kwon, B. I. Min, and F. Aryasetiawan, "GW studies of core-valence correlation effects on quasiparticle electronic structure: GaAs and CdTe", Journal of the Korean Physical Society 53, 967 (2008)
 12. H. Shinaoka and M. Imada,
"Soft Hubbard Gaps in Disordered Itinerant Models with Short-Range Interaction", Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 016404
 13. J. M. Tomczak and S. Biermann,
"Multi-orbital Effects in Optical Properties of Vanadium Sesquioxide". J. Phys.: Cond. Matter 21 (064209) (2009).
 14. F. Aryasetiawan, and S. Biermann
Generalized Hedin's equations and GW approximation for quantum many-body systems with spin-dependent interactions J. Phys. Cond. Matter **21**, 064232 (2009).

15. R. Sakuma, T. Miyake and F. Aryasetiawan,
“Quasiparticle band structure of vanadium dioxide”, J. Phys.: Condensed Matter **21**,
064226 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：0 件）