

「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」
平成19年度採択研究代表者

今田 正俊

東京大学工学系研究科・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(強相関電子物質)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。密度汎関数法の局所密度近似など、従来の第一原理計算手法は、強相関電子系に対して多くの困難を抱えている。特に強い電子相関のために絶縁体化するモット絶縁体では、絶縁体を金属と予測するなど、定性的にも誤った結果を与えることが広く知られている。この困難を克服するために、私たちは3段階手法によるアルゴリズムを提唱し、このプロジェクトを推進してきた。3段階手法の開発実装および応用は、当初の計画通り、また一部は計画以上に順調に進んでいる。研究期間の前半では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についてそれぞれ個別の改良と、各要素の接続による統合的応用を試行し、研究期間の後半で要素を統合して広範な現実物質へ大規模に応用するという大局的な戦略を設定して進めてきた。

今年度の主な成果は以下の通りである。

第1段階では LMTO(線形マッフィンティン軌道)局在基底と平面波基底の比較検証を行った。また Lowdin の直交化を用いた自己無撞着 GW 法を整備した。第2段階では最局在ワニエ軌道を用いた制限乱雑位相近似(cRPA)法の確立、バンドもつれの解消法の確立、界面でのダウンフォールディング法の確立が進展した。第3段階のソルバー候補としてガウス基底モンテカルロ法、変分モンテカルロ法、動的平均場法(DMFT)およびGW+DMFT法の改良と適用範囲拡張が進んだ。SrVO₃、BEDT-TTF型(あるいはET型)と呼ばれる有機導体の基底状態やGaAsの励起状態を個別例として改良した個別要素の検証も進めた。

一方、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も進んだ。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、いくつかの物質での第2段階までの有効モデル導出は完了している。一昨年2月に日本で発見され、臨界温度が50度

を超える鉄系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導出し提案した。この物質群は、電子相関が中程度に大きな、特徴的な多バンド有効模型で表されることがはっきりしてきており、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。さらに今年度物質群に属する化合物間の違いと共通性も世界に先駆けて解明した。また界面の研究では、界面が周期系ではないことからダウンフォールディングには困難が大きかったが、3段階要素の改良により、この困難に対処できる目処がついた。BEDT-TTF 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。引き続いてこれらの有効模型を低エネルギーソルバーで解く計算が進行している。

§ 2. 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 (東京大学大学院、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 (Ecole Polytechnique and College de France、Professor)

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 ((独)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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(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1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モデルを導出する。第3段階で有効モデル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21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た方法をさらに高度化し、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展開した。これに伴い3段階手法の各要素、すなわちバンドもつれ法の解消法、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さらに進んだ。以下に平成21年度の研究の総合的な展開の要約を述べる。

方法論の開発

第1および第2段階に関わる要素開発

密度汎関数法による電子状態計算から出発し、低エネルギー有効モデルを導くまでがこの第1、第2段階の範囲である。密度汎関数法による計算を実装するには、基底を定めなければならない。このプロジェクトでは局在基底である局在マフィンティン(LMTO)基底を産総研グループで採用し、東大グループでは平面波基底を採用し、同じ問題を独立に解いて、基底に拠らない結果が得られるかどうかを相互検証しながら開発と応用を進めている。

大規模GW計算(産総研)

GW計算に関しては計画通り順調に進んでいる。通常のGW計算ではLDA解に対して自己エネルギーを摂動項として加える(1-shot GWと呼ばれる)。しかし、昨年度調べたVO₂のように遷移金属化合物をはじめとする相関電子系ではLDAがよい出発点とならないため1-shot GW法で正確な電子状態を記述できない。そこで、Lowdinの直交化を用いた自己無撞着GW法を考案し、NiOとGdに適用した^{12,18)}。これらの系ではLDAではd-d、あるいはf-f準位間の占有—非占有エネルギー差が過小評価されるが、自己無撞着計算で改善することがわかった。

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モデル導出(全グループ)

3段階手法の第2段階における最大の問題は、低エネルギー有効モデルのパラメタ、特に電子間

相互作用パラメタを大域的電子構造計算から決定する方法の確立である。本プロジェクトでは、最局在ワニエ関数と制限 RPA 法による低エネルギー有効模型導出を提案し、その有効性の実証を進めてきた。この方法では最局在ワニエ関数の方法を用いてフェルミ準位近傍のバンドを抜き出して有効模型の1体部分を構成する。次いで制限 RPA 法で有効電子間相互作用 $W(r, r')$ を r と r' の関数として定義し、最局在ワニエ基底に関する行列要素として有効相互作用パラメタを計算する。そのため、オンサイト遮蔽クーロン相互作用パラメタ U のみならず交換相互作用 J や異なるサイト間のクーロン相互作用も簡単に求めることができる。本年度は有機伝導体、鉄系新超伝導体、遷移金属酸化物、ゼオライトなどに応用した。また下記のとおり方法論の改良、拡張も行った。

バンドもつれ解消法(産総研、東大)

低エネルギー模型に含めるバンドと繰り込んで消すべきバンドが一部絡み合っている場合に、有効模型を安定して構成する方法を開発した。この手法は遷移金属、界面系に対して応用が進んでいる¹⁶⁾。

ダウンフォールディングの定式化(産総研)

制限 RPA を超えたダウンフォールディングの定式化を行った。ヒルベルト空間を低エネルギー空間と高エネルギー空間に分割したとき、高エネルギー空間の電子状態が低エネルギー空間の自己エネルギーに与える補正項の表式を導出した¹³⁾。

第3段階に関わる要素開発(低エネルギー有効模型のソルバーの開発)

3グループは今までも経路積分繰り込み群法、ガウス基底モンテカルロ法、動的平均場法およびその拡張法を開発してその適用範囲を拡大し、いくつかの遷移金属酸化物に対して応用して成功を収めてきた。このプロジェクトでの本格応用に備えて、新たな手法の開発や既に開発した手法の改良を進めた。

変分モンテカルロ法の改良(東大)

変分モンテカルロ法を大規模に改良し、有効模型のソルバーとして実装できるかどうかの吟味検討をさらに進めた。変分モンテカルロ法の大規模改良を進め、有効模型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。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、汎用プログラムが平成 20 年度に整備され、21 年度に、有機伝導体の有効模型と鉄系新超伝導体の有効模型に対して、本格応用と解析を進めた。

動的平均場法の改良 (エコーポリテクニク、産総研)

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。まず 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。また GW と DMFT の両者に含まれる自己エネルギーの double counting を差し引くため周波数依存した相互作用に対する DMFT 法を開発した。この方法を SrVO₃ に適用して 1 電子励起スペクトルを計算した。

応用

[遷移金属酸化物] (産総研、エコールポリテクニク)

上記大規模 GW 計算の項にあるように、Lowdin の直交化を用いた自己無撞着 GW 法を考案し、NiO に適用した¹⁸⁾。また制限 RPA 法を MnO に適用して圧力下の有効相互作用の変化を調べた¹⁹⁾。上述のとおり SrVO₃ に対しては、相互作用の静的近似を超えて、振動数依存性を考慮しながら、GW+DMFT 法の適用を行っている。

[ゼオライト系] (東大)

ゼオライトは、Al、Si、O からなる籠状骨格の中にアルカリ金属クラスターが吸蔵されてできた系の総称である。フラーレンやクラスレートなど、ナノスケールの空間が規則的に配列されてできる他の系と比べ、ゼオライト系の電子状態の大きな特徴は、フェルミ面近傍の低エネルギー状態に籠の状態が全く関与せず、アルカリ金属クラスターのネットワークだけで決まってしまう点である。このことは、クラスターの種類やネットワークの形状を制御することで物性が制御できる可能性を示唆するだけでなく、ダウンフォールディングの方法論の適用の格好の舞台になることを意味する。そこで最も簡単なゼオライトであるソーダライトについて、最局在ワニエ軌道を基底にとったモデル化を行い、その検証を行った。

[ピセン結晶] (東大、産総研)

今年見つかった炭素系の新超伝導体であるピセン結晶のバンド計算を産総研と東大グループと共同で行い、最局在ワニエ関数を用いて第一原理的にタイトバインディングモデルを構築した¹⁷⁾。

[鉄系超伝導] (全グループ)

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、昨年度 LaFeAsO などの定量的な低エネルギー有効モデルを世界に先駆けて導出したが、今年度は有効モデル導出をより系統的に行い鉄系超伝導体の6つの化合物について、Fe の 3d 軌道のみ有効モデルとニクトゲンやカルコゲンの p 軌道を含む有効モデルの両方をすべて導出し、有効モデルの化合物依存性を詳細に吟味した。その結果 FeSe や FeTe のようないわゆる11型化合物で、有効クーロン相互作用が大きく、また軌道混成の効果による混成ギャップがフェルミレベル付近にできにくいため、LaFeAsO のような 1111 系に比べて電子相関効果が大きく出やすいことを示した²⁰⁾。さらに FeSe のモデルに対して動的平均場近似を行い、FeSe において実際に下部ハバードバンドが形成され、実際に実験的に検出されていることを明らかにした。

鉄系超伝導体における磁性を、局在スピン描像でとらえるべきか、あるいは遍歴電子描像でとらえるべきかという問題は、(この系の超伝導が磁気揺らぎを媒介としているなら)超伝導発現機構の根幹に関わる基本的問題であるが、系の有効模型が複雑であるという事情から、混沌とした状況が続いている。そこで、フェルミ面のネスティングに関係のない軌道の自由度をそぎ落とした模型を最局在ワニエ軌道を基底にとりて構築し、揺らぎ交換近似によって解析して磁性がネスティングによって生じている可能性を検証した。その結果、磁性がフェルミ面近傍数百 meV 程度の状態間の散乱のみから生じていると仮定するのは難しく、ある程度局在スピン描像にたった記述が必要である可能性があることがわかった。⁶⁾

さらに得られた有効模型を低エネルギーソルバーで解く研究も進行している。多変数変分モンテカルロ法で有効模型を解いた結果、鉄砒素系超伝導体が強相関軌道分化型モット絶縁体と弱相関金属の間のきわめて興味深い軌道ゆらぎの大きな金属の領域に属することがわかってきた。また LaFeAsO の秩序モーメントが小さいという実験結果の謎も説明されつつある。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1) [H. Shinaoka](#) and [M. Imada](#),

“Soft Hubbard Gaps in Disordered Itinerant Models with Short-Range Interaction”, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 016404.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.016404

2) [S. Sakai](#), [Y. Motome](#) and [M. Imada](#),

“Evolution of Electronic Structure of Doped Mott Insulators: Reconstruction of Poles and Zeros of Green's Function”, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 056404.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.056404

3) [K. Nakamura](#), [Y. Yoshimoto](#), [T. Kosugi](#), [R. Arita](#), and [M. Imada](#),

“Ab initio Derivation of Low-Energy Model for k-ET Type Organic Conductors”, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 083710.

DOI: 10.1143/JPSJ.78.083710

4) [T. Misawa](#), [Y. Yamaji](#) and [M. Imada](#),

“Spin Fluctuation Theory for Quantum Tricritical Point Arising in Proximity to First-Order Phase Transitions: Applications to Heavy-Fermion Systems, YbRh₂Si₂, CeRu₂Si₂, and b-YbAlB₄”, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 084707.

DOI: 10.1143/JPSJ.78.084707

5) [H. Shinaoka](#) and [M. Imada](#),

“Single-Particle Excitations under Coexisting Electron Correlation and Disorder: A numerical Study of the Anderson-Hubbard Model”, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 094708.

DOI: 10.1143/JPSJ.78.094708

6) R. Arita and H. Ikeda,

“Is Fermi-Surface Nesting the Origin of Superconductivity in Iron Pnictides? : A Fluctuation-Exchange-Approximation Study”, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 113707 (2009).

DOI: 10.1143/JPSJ.78.113707

7) K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, H. Aoki,

“Pnictogen Height as a Possible Switch between High- T_c Nodeless and Low- T_c Nodal Pairings in the Iron Based superconductors”, Phys. Rev. B 79 (2009) 224511.

DOI: 10.1103/PhysRevB.79.224511

8) M. Imada, T. Misawa, and Y. Yamaji,

“Unconventional quantum criticality emerging as a new common language of transition-metal compounds, heavy-fermion systems, and organic conductors”, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 164206.

DOI: 10.1088/0953-8984/22/16/164206

9) J. M. Tomczak and S. Biermann,

“Optical Properties of Correlated Materials -- or Why Intelligent Windows May Look Dirty”, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1996.

DOI: 10.1002/pssb.200945231

10) J. M. Tomczak and S. Biermann,

“Optical Properties of Correlated Materials -- Generalized Peierls Approach and Its Application to VO_2 ”, Phys. Rev. B 80 (2009) 085117.

DOI: 10.1103/PhysRevB.80.085117

11) J.M. Tomczak and S. Biermann,

“Materials Design using Correlated Oxides: Optical Properties of Vanadium Dioxide”, Europhys. Lett. 86 (2009) 37004.

DOI: 10.1209/0295-5075/86/37004

12) F. Aryasetiawan, J.M. Tomczak, T. Miyake and R. Sakuma,

“Downfolded Self-Energy of Many-Electron Systems”, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 176402.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.176402

13) J.M. Tomczak, T. Miyake, R. Sakuma and F. Aryasetiawan,

“Effective Coulomb Interactions of Solids under Pressure”, Phys. Rev. B 79 (2009) 235133.

DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235133

14) M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola, M. Ferrero, O. Parcollet, T. Miyake, A. Georges and S. Biermann,

“Dynamical Mean-Field Theory within Augmented Plane-Wave Framework: Assessing Electronic Correlations in $LaFeAsO$ ”, Phys. Rev. B 80 (2009) 085101.

DOI: 10.1103/PhysRevB.80.085101

15) P. Mahadevan, F. Aryasetiawan, A. Janotti, and T. Sasaki,

“Evolution of the electronic structure of a ferromagnetic metal: Case of $SrRuO_3$ ”, Phys. Rev. B 80, 035106 (2009).

DOI: 10.1103/PhysRevB.80.035106

- 16) T. Miyake, F. Aryasetiawan and M. Imada,
“Ab-Initio Procedure for Effective Models of Correlated Materials with Entangled Band Structure”,
Phys. Rev. B 80, 155134 (2009).
DOI: 10.1103/PhysRevB.80.155134
- 17) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki,
“First-principles electronic structure of solid picene”, J. Phys. Soc. Japan 78, 113704 (2009).
DOI: 10.1143/JPSJ.78.113704
- 18) R. Sakuma, T. Miyake and F. Aryasetiawan,
“Effective quiparticle Hamiltonian based on Lowdin’s orthogonalization”, Phys. Rev. B 80, 235128
(2009).
DOI: 10.1103/PhysRevB80.235128
- 19) Jan M. Tomczak, T. Miyake and F. Aryasetiawan,
“Realistic many-body models for manganese monoxide under pressure”, Phys. Rev. B 81, 115116
(2010).
DOI: 10.1103/PhysRevB81.115116
- 20) T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada,
“Comparison of Ab initio Low-Energy Models for Iron-Based Superconductors LaFePO, LaFeAsO,
BaFe₂As₂, LiFeAs, FeSe and FeTe”, J. Phys. Soc. Japan 79, 044705 (2010).
DOI: 10.1143/JPSJ.79.044705