

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17724

研究課題名(和文) 第一原理波動関数理論に基づく強相関電子系の近・遠距離相関の統一的記述

研究課題名(英文) First-principles description of short- and long-range correlation effects in strongly correlated systems based on the wave function theory

研究代表者

越智 正之(Ochi, Masayuki)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：10734353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画は、固体の電子状態を精度よく記述するための新しい理論体系の開発と適用をおこなったものである。そこでは波動関数理論という枠組みを用いることで、従来の理論では記述の難しかった電子相関効果(電子間の避けあいの平均的記述から外れた効果)をうまく表現することを目指した。得られた研究成果として、本研究で用いた理論手法は、従来手法では精度の良い記述が困難である遷移金属酸化物の電子状態を精度よく再現できることが明らかになった。またそれを今後より広い対象に適用していくための課題も具体的な形で明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：This project aimed to develop a new theoretical method for describing the electronic structure in solids with high accuracy. We used the wave function theory to enable the description of the complex electronic correlation effects, which are defined as the effects beyond the mean-field-like treatment of the electron-electron interaction. We found that our theoretical method well reproduces the electronic structure of transition metal oxides, which are difficult to deal with by conventional methods. In addition, we clarified the future tasks for applying our method to a wide range of materials.

研究分野：第一原理電子状態計算

キーワード：第一原理計算 波動関数理論 強相関電子系 理論手法開発

1. 研究開始当初の背景

第一原理計算は現在の物性科学の研究において必要不可欠な役割を果たしている。特に、電子相関効果の強い物質（強相関物質）は、素朴な予想とは異なる振る舞いを示すことが少なからずあり、恣意的な仮定を極力用いずに徹視的な情報を得ることのできる、第一原理的なアプローチの威力が大いに発揮されることが期待される。しかしその一方で、強相関物質を精度良く記述できる第一原理計算手法は未だ確立していないのが現状である。

より具体的には、多くの第一原理計算手法がその基礎とする密度汎関数理論（Density Functional Theory; DFT）の枠組みにおいては、相互作用する多電子系を、仮想的な外部ポテンシャル下で相互作用しない電子系に置き換えるという手続きをする。その恩恵で計算コストが比較的小さいにも関わらず、様々な物質の性質を定量的に予言することができる。しかしながら、そのような理論的枠組みに必要となる「有効ポテンシャル」の近似形を系統的に改善していくことは容易ではない。そのために、特に強相関電子系に対して精度の高い第一原理計算をおこなうことは、現在においても非常に難しい問題である。

その一方で、DFT とは別の理論体系である波動関数理論（WFT）に基づいた第一原理計算手法も発展を続けてきた。WFT では、DFT で用いるような多体問題の非自明な変換はおこなわず、多体波動関数と電子間相互作用をあらわに取り扱う。したがって、近似精度の系統的向上が可能であるという利点があることが知られており、分子系においては極めて信頼性の高い結果を与える。過去には固体電子系への適用事例は必ずしも多くなかったが、最近の計算機能力の向上によって、最近では WFT の固体電子系への適用も活発におこなわれている。

本研究で用いるトランスコレイティッド（TC）法[1-5]はそのような観点から有望視される、WFT に基づく第一原理計算手法のひとつである。TC 法では多体波動関数を「ジャストロウ因子」とよばれる二電子座標を介して表現される部分と、スレーター行列式の積に近似する。ここでジャストロウ因子によってハミルトニアンを相似変換することで、電子相関効果を取り込んだ有効ハミルトニアンをあらわに構成できる。また、その有効ハミルトニアンの固有状態としてはスレーター行列式を仮定していることにあたるため、バンド分散が得られる。それによって得られるバンド構造には、ある程度電子相関効果を取り込まれていると考えられる。また、ジャストロウ因子に含まれる変数を増やしたり、あるいはスレーター行列式の形をより一般的なものに拡張することで、多体波動関数を系統的に改善していくことが原理的に可能であり、これが WFT としての利点にあたる。

さらに、このような相似変換を用いるために、その計算コストは Hartree-Fock 法と（電子数に関して）同じオーダーで済む。こうして優れた特徴を持っている TC 法だが、固体電子系における開発は非常に最近になって進んでいる[6]という背景もあり、これまでは強相関電子系に適用された事例がなかった。

2. 研究の目的

本研究では、TC 法を強相関物質へと適用する。具体的には、強相関物質の典型例である遷移金属酸化物を対象とする。さらに計算結果を分析することで、どの程度の計算精度が得られるか、また、どうすればその精度をより向上させることができるのかについても、考察する。

3. 研究の方法

既に説明した TC 法を用いたバンド計算をおこなう。まず初期推定として DFT（より具体的には局所密度近似(LDA)）の枠組みのもとで一電子軌道を求める。それを出発点として、TC 法の一電子自己無撞着（SCF）方程式を解き、バンド分散を求める。ここで TC 法の一電子 SCF 方程式に対しても、Koopmans の定理によって、その固有値（の実部）に対する意味づけがなされる[4]。これがバンド分散を求める際の理論的な裏付けとなっている。

4. 研究成果

(1) 従来は、DFT において求めた一電子軌道を基底として、その線形結合によって TC 法の一電子軌道を表現していた[5]。しかし、本研究計画における適用対象である強相関電子系においては、DFT からの電子軌道の変形効果が大きいと考えられるため、従来のやり方では効率が悪い。そこで、固体の電子状態計算において汎用性の高い平面波基底によって、TC 法の一電子自己無撞着方程式を解く手法を開発し、それを計算コードに実装した（「5. 主な発表論文」における論文⑦）。

具体的には、Block Davidson 法を適用した。ここで TC 法の相似変換ハミルトニアンは非エルミートになっているため、共役勾配法は（少なくとも拡張なしのものでは）適用できないことに注意する。Block Davidson 法は非エルミートの問題にも適用可能な方法であり、既存の DFT コードでも広く用いられている。平面波高周波数成分の取り扱い（高周波数成分の係数が大きくなりすぎないように因子を利用する）についても、DFT 計算と同様のやり方を採用した。その結果、非エルミートな問題であるが安定して固有状態を求められることを確かめた。後に述べる ZnO の計算においても、従来の方法だと数千本の基底関数をとってもなお、バンド分散に 0.1 eV オーダーの誤差が残ってしまっていたが、本手法で逐次的に対角化をおこなう場合は、部分空間の次元は 100 のオーダーで済むようになった。その結果として、これ以降にのべる

ような計算が現実的なコストで実現可能となった。

(2) 上に述べた結果を用いて、擬ポテンシャルが TC 法のバンド構造にもたらす影響を解析した。ここで擬ポテンシャルとは、物質を構成する各々の原子において、深い内殻準位にあたる電子軌道を近似的にポテンシャルとして取り扱う理論的枠組みのことである。たとえばシリコンであれば、価電子としてあらわに扱うのは 3s/3p 軌道で、それより下の軌道は擬ポテンシャルに含めるのが通常である。しかし、現時点での TC 法の計算では、DFT (つまり異なる理論手法) の擬ポテンシャルを用いているという事情があったため、今後、強相関電子系への適用を進めていくに先立ち、擬ポテンシャルによってバンド構造にもたらされる誤差の影響を調べておく必要があった。そこで、通常含めるよりも 1 つ深い角運動量 (シリコンなら 2s/2p 軌道) までを価電子としてあらわに取り扱う計算と、通常のセッティングでの計算について、それぞれで得られるバンド分散を比較した。

その結果、固体シリコンの 3s バンドのように、(通常の取り扱いでの) 価電子帯の最下部にいるバンドに対しては、その最低エネルギー準位が多少変化することがわかった。定性的にバンド構造が大きく変わることはないものの、たとえば価電子バンド幅は実験値に近づくことが確かめられた。一方で、フェルミ準位近辺のバンドに対してはその影響は小さいことがわかった。そのため、以下の計算では酸素については通常どおり 2s/2p 軌道を価電子として扱うこととする。ただし、3d 遷移金属については、他の理論手法においてもその semicore 状態 (3s/3p) の影響が小さくないことが指摘されているため、3s/3p 軌道まで価電子として含めるような擬ポテンシャルを用いるものとする。

(3) ここまでの成果を用いて、遷移金属酸化物への適用をおこなった。適用対象は ZnO とした。ZnO はユニットセルに 4 原子という非常にシンプルな構造をしているものの、他の理論手法でそのバンド分散を正確に再現するのが極めて難しいことが知られていた。具体的には、hybrid 汎関数やそれを出発点とした G_0W_0 近似は、多くの (弱相関) 物質のバンド構造を正確に再現するものの、ZnO に対してはその精度が十分ではない。特に、Zn-3d の深い準位を正確に再現することが難しいことが知られている。

本研究では、まず TC 法を ZnO に適用した。計算条件は k 点を $3 \times 3 \times 3$ 、エネルギーカットオフは 361 Ry とした。ここで大きなエネルギーカットオフは、Zn の semicore 状態を価電子として取り扱うことに由来している。クーロン斥力およびジャストロウ因子の波数空間における発散については [7] の方法に従った [5]。

計算の結果、通常の TC 法では不十分であり、双直交形式に拡張した Bi-orthogonal TC (BiTC) 法を用いることが必要であることがわかった。BiTC 法によるバンド分散は、バンドギャップや 0-2p バンド幅、Zn-3d 準位などを正確に再現することがわかった。

また、BiTC 法で得られる電子密度を描いたところ、Hartree-Fock 法や LDA における電子密度と比べて局在性が強まっていることがわかった。これはジャストロウ因子が電子間クーロン斥力を有効的に弱めることから自然な結果である。ただし、BiTC 法で近似的に得られる電子密度 (bra 及び ket の一電子軌道の積を足し合わせた量) が、現実の電子密度とどの程度近いかは今後調べていく必要がある。

このように、BiTC 法は、電子相関効果の強く働く系に対しても適用可能な理論的枠組みであることがわかった。ただし、局在電子系の記述のためには現在のジャストロウ因子はややシンプルであり、ZnO のバンド分散についても (他の理論手法より高い精度が得られたものの) まだ課題が残っている。他の強相関電子系への適用も今後の課題である。

<引用文献>

- ① S. F. Boys and N. C. Handy, Proc. R. Soc. A **309**, 209 (1969); **310**, 43 (1969); **310**, 63 (1969); **311**, 309 (1969).
- ② N. C. Handy, Mol. Phys. **21**, 817 (1971).
- ③ S. Ten-no, Chem. Phys. Lett. **330**, 169 (2000); **330**, 175 (2000).
- ④ N. Umezawa and S. Tsuneyuki, J. Chem. Phys. **119**, 10015 (2003).
- ⑤ R. Sakuma and S. Tsuneyuki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 103705 (2006).
- ⑥ M. Ochi, K. Sodeyama, R. Sakuma, and S. Tsuneyuki, Efficient algorithm of the transcorrelated method for periodic systems, J. Chem. Phys. **136**, 094108 (2012).
- ⑦ F. Gygi and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **34**, 4405 (1986).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Ryota Mizuno, Masayuki Ochi, and Kazuhiko Kuroki, DMFT Study on the Electron-hole Asymmetry of the Electron Correlation Strength in the High Tc Cuprates, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114706-(1-6) (2017). (査読有)
DOI:10.7566/JPSJ.86.114706
- ② Satoshi Okamoto, Masayuki Ochi, Ryotaro Arita, Jiaqiang Yan, and Nandini Trivedi, Localized-itinerant dichotomy and unconventional magnetism in SrRu_2O_6 ,

Sci. Rep. **7**, 11742-(1-10) (2017). (査読有)

DOI:10.1038/s41598-017-08503-y

③ Masayuki Ochi, Ryotaro Arita, and Shinji Tsuneyuki, Correlated Band Structure of a Transition Metal Oxide ZnO Obtained from a Many-Body Wave Function Theory, Phys. Rev. Lett. **118**, 026402-(1-6) (2017). (査読有)

DOI:10.1103/PhysRevLett.118.026402

④ Masayuki Ochi, Ryotaro Arita, Nandini Trivedi, and Satoshi Okamoto, Strain-induced topological transition in SrRu₂O₆ and CaOs₂O₆, Phys. Rev. B **93**, 195149-(1-6) (2016). (査読有)

DOI:10.1103/PhysRevB.93.195149

⑤ Masayuki Ochi, Ryosuke Akashi, and Kazuhiko Kuroki, Strong Bilayer Coupling Induced by the Symmetry Breaking in the Monoclinic Phase of BiS₂-Based Superconductors, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 094705-(1-8) (2016). (査読有)

DOI:10.7566/JPSJ.85.094705

⑥ Takeshi Kondo, Masayuki Ochi, Mitsuhiro Nakayama, Haruka Taniguchi, Shuntaro Akebi, Kenta Kuroda, Masashi Arita, Shiro Sakai, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Yoshiteru Maeno, Ryotaro Arita, and Shigi Shin, Orbital-Dependent Band Narrowing Revealed in an Extremely Correlated Hund's Metal Emerging on the Topmost Layer of Sr₂RuO₄, Phys. Rev. Lett. **117**, 247001-(1-6) (2016). (査読有)

DOI:10.1103/PhysRevLett.117.247001

⑦ Masayuki Ochi, Yoshiyuki Yamamoto, Ryotaro Arita, and Shinji Tsuneyuki, Iterative diagonalization of the non-Hermitian transcorrelated Hamiltonian using a plane-wave basis set: Application to sp-electron systems with deep core states, J. Chem. Phys. **144**, 104109-(1-8) (2016). (査読有)

DOI:10.1063/1.4943117

[学会発表] (計 16 件)

① Masayuki Ochi, Transcorrelated method applied to solid-state calculations, International Workshop on Massively Parallel Programming for Quantum Chemistry and Physics 2018 (2018).

② 越智 正之, 第一原理波動関数理論の固体電子状態への展開, 日本物理学会 (第 73 回年次大会) (2018).

③ 越智 正之, 第一原理波動関数理論の固体への展開: 量子化学と固体電子論の融合, 第 15 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム (2018).

④ 越智 正之, 波動関数理論による電子相関効果の第一原理的記述, 第七回「強相関電子

系理論の最前線」(2017).

⑤ Masayuki Ochi, Transcorrelated method applied to solid-state calculations, Computational Approach to Strongly Correlated Electron Systems (2017).

⑥ Masayuki Ochi, Toward accurate first-principles calculation using the wave function theory, CPMD2017 Workshop (2017).

⑦ Masayuki Ochi, Ryotaro Arita, and Shinji Tsuneyuki, First-principles band structure of correlated material obtained with a many-body wave function theory, CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials (2017).

⑧ Masayuki Ochi, Ryotaro Arita, and Shinji Tsuneyuki, Accurate band structure of wurtzite ZnO calculated with the bi-orthogonal transcorrelated method, International Symposium on New Horizons in Condensed Matter Physics (2016).

⑨ 越智 正之, 有田 亮太郎, 常行 真司, 平面波基底トランスコリレイティッド法の固体 ZnO への適用, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016).

⑩ Masayuki Ochi, Yoshiyuki Yamamoto, Ryotaro Arita, and Shinji Tsuneyuki, Impact of core electrons on the band structures calculated with the transcorrelated method, Psi_k Conference 2015 (2015).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越智 正之 (MASAYUKI OCHI)

大阪大学・大学院理理学研究科・助教

研究者番号: 10734353

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者 ()