

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22740215  
 研究課題名（和文） 物質の低エネルギー有効模型の第一原理導出とこれを用いた実証研究  
 研究課題名（英文） Ab initio derivation of effective low-energy model for real materials  
 研究代表者  
 中村和磨（NAKAMURA KAZUMA）  
 九州工業大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号：60525236

## 研究成果の概要（和文）：

Ab initio downfolding 法の開発とこれを用いた実証研究を行った。現実物質の多様性に適用できるように、乱雑位相近似コード、GW 自己エネルギーコードの大規模並列化を行い、これを用いて、遷移金属化合物、有機化合物、アルカリ金属充填ゼオライト、フラーレンなど様々な強相関電子系の有効模型導出を行った。得られた有効模型を実際に低エネルギーソルバーを用いて解析し、ab initio downfolding 法の有用性と信頼性を実証した。

## 研究成果の概要（英文）：

We developed an ab initio downfolding method to derive effective low-energy models for real strongly correlated materials. To treat large system, we performed a massively parallelization for random-phase-approximation and GW-self-energy codes in the downfolding scheme. We applied this method to derivation for transition-metal compound, organic compound, alkali-cluster-loaded-zeolite, fluerlen, to study low-energy properties. We checked reliability and usefulness of our method by solving the derived model with high-accurate low-energy solver.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：第一原理計算、強相関電子系、有効模型、物性物理

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、固体バンド計算の分野で幅広く採用される局所密度近似下での密度汎関数理論は、強電子相関系において破綻することがよく認識されており、それを克服するための方法論開発が望まれていた。こうした欠

陥を改善する試みとして、交換相関汎関数の改良、波動関数理論への転換、多体グリーン関数理論への接続、モンテカルロ法の導入など、数多くの提案がなされていたが、これら「直接的第一原理計算手法」では、コストが膨大になるため、実際には、適用可能な系が二原子系程度の極めて小規模なものに制限

されていた。

一方、電子相関効果を高精度に評価するための理論・方法論はいわゆる「モデル計算」を研究対象とするコミュニティの中でも中心的課題として研究されていた。そこでは、有効模型（ハバード模型に代表される）の存在をア・プリオリに認めた上で、それを高精度に解くためのソルバー開発に力が注がれたが、有効模型内パラメータは経験的に取り扱われた。それで、有効模型のパラメータを定量的・非経験的に評価するための方法論開発が求められていた。

以上のような、状況を踏まえて、申請者は、世界に先駆けて「ab initio downfolding 法」を提案し、第一原理計算に基づいて物質の低エネルギー有効模型を導出する試みを開始した。しかし、研究開始当初は、開発コードが十分に整備されておらず、また、大規模並列化もなされていなかったため、適用限界があった。そこで、こうした点を解決し、現実物質に対して適用可能な「ab initio downfolding 法」の整備の必要性を強く感じていた。

## 2. 研究の目的

上記を踏まえて、本申請課題では、遷移金属化合物や有機化合物など現実の強相関電子系に対する第一原理計算手法確立を目指して、ab initio downfolding 法の可能性の追求・整備・実証研究を行った。開発手法を用いて有効模型を第一原理導出することで、強相関物性研究のための出発点を整備し、基礎研究に寄与することを目的とした。

## 3. 研究の方法

「Downfolding」とは、高エネルギー素励起自由度+低エネルギー素励起自由度からなる全体を、低エネルギー物性を支配する低エネルギー自由度のみの有効模型に「繰り込み群」的に縮約する考え方を指す。この縮約において、高エネルギー自由度は消去され、この消去に伴う自己エネルギーが低エネルギー自由度に繰り込まれる。またこの過程で、低エネルギー電子間の“裸”の相互作用は、高エネルギー電子の分極のため遮蔽される。Ab initio downfolding とは、この低エネルギー自由度に対する自己エネルギー補正と有効相互作用を第一原理計算に基づいて評価する試みを指す。構築された低エネルギー有効模型はもはや少数自由度系であるので、「モデル計算」の分野で開発されてきたソルバーで高精度に解くことができる。このやり方は、いわば第一原理計算の弱点を強相関モデル計算の長所で、一方、モデル計算の弱点を第

一原理計算の長所で克服しようとする考え方であり、しかも、計算において経験的パラメータは一切排除されている。こうした方法論のさらなる信頼性の高度化を目指して、申請課題では、「ab initio downfolding 法」のためのプログラム開発とこれを用いた現実物質群への実証研究を行った。プログラムは全て自作し、大規模並列化されている。

## 4. 研究成果

以下箇条書きに纏める。

(1) 第一原理乱雑位相 (RPA) コードの大規模並列化：

第一原理 RPA 計算コードの大規模並列化を行った。スーパーコンピュータ「京」での使用を想定し、分散メモリ型仕様に全面改訂を行った。東大物性研 System B にて 2048 コア (512MPI プロセス) までの実証研究を行い、85%以上の高い並列効率を引き出すことに成功した。4096 コア (1024MPI プロセス)・48 時間計算を行い、正常稼働することも確認した。「京」にて 194400 コア (24300 MPI プロセス) を使用して計算を行った。並列性能は、2025 MPI プロセスを参照として 77.62 %、ピーク性能 18.75 % を実現した。

(2) 周波数依存 RPA 遮蔽クーロン相互作用コードの作成：

上記までの「大規模並列計算機用 RPA 遮蔽クーロン相互作用計算コード」を、有限周波数および金属系に対しても適用可能なものに拡張した。遷移金属酸化物  $\text{SrVO}_3$  でのベンチマークの後、有機化合物 (TMTSF) $2\text{PF}_6$  について詳細な実証研究を行った。この物質では、低エネルギー領域 (1eV 以下) において、プラズモン励起 (集団電荷励起) が低エネルギー素励起過程として出現することが実験的に知られている。この素励起のエネルギースケールは、バンド幅 ( $\sim 1\text{eV}$ ) に比べて小さいので、基底状態物性に大きく影響することが期待される。作成コードを用いて、(TMTSF) $2\text{PF}_6$  の反射率を計算したところ、電場偏光を a 軸に取った場合のプラズマ周波数は 1 eV、ab 面内でかつ a 軸に垂直な場合は 0.2 eV であり、実験を再現することが分かった。

(3) 次元縮約法：LaFeAsO への応用

模型内の有効相互作用を導出するために採用される制限乱雑位相近似 (cRPA) 法に改善を加えた。この手法は三次元模型のパラメータを導出する (3D-cRPA) のに対し、有効

模型解析でよく対象となる擬一次元・二次元系では、純粋一次元・二次元模型が解析対象となる。導出模型の次元と解析模型の次元は異なっており、次元縮約された有効模型の導出理論およびプログラム開発が必要である。cRPA法で導入される「制限」をバンド自由度だけでなく空間自由度にも拡張することにより、上記の問題を解決した。これを次元縮約法(2D-cRPA)と命名した。擬二次元系鉄系超伝導体 LaFeAsO の純粋二次元模型の導出を行った。FeAs層間の遮蔽効果を取り込むことにより、(i) 三次元相互作用特有の長距離型クーロン相互作用が短距離型に変わること、(ii) オンサイト相互作用に対してさえ、10-15%の値減少効果があることを見出した。

(4) EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の低次元有効模型導出:

有機化合物強相関電子系の物性理解を目的として、これらの系に対する第一原理低エネルギー有効模型の導出を行った。EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の量子スピン液体状態に注目し、フェルミ面を構成する dmit 分子の HOMO 反結合バンド(-0.1~0.1eV 領域)のみを考慮した模型(単バンド模型)と、これに加えて LUMO 結合性および反結合性バンド(~ ±0.5 eV 領域)も考慮した模型(三バンド模型)の二つを導出し、比較を行った。単バンド模型では、三角格子を構成する三つのトランスファーは、それぞれ、54.4, 44.9, 40.17 meV となり、一軸異方性があることが分かった。3D-cRPA 計算による三次元有効クーロン相互作用は、フェルミ面上 12.5 eV までの励起を考慮する範囲で、オンサイト値に対して 0.80 eV であることが分かった。2D-cRPA により純粋二次元模型に次元縮約することで、値は 0.61eV まで減少するが、依然として、バンド幅 0.2eV に比べて大きく、また、LUMO 結合性・反結合性バンドへの遷移エネルギーに匹敵している。これらはこの系を三バンド模型で捉える事の必要性を示している。

(5) 鉄系超伝導体の不純物模型作成:

鉄系超伝導体の超伝導状態に対する不純物効果の微視的理解を目的として、LaFeAsO に対する不純物模型の第一原理導出を行った。鉄 3d 軌道がつくるバンドに対する最局在ワニエ軌道を求めることにより、不純物サイトのイオン化ポテンシャル及び不純物-鉄間のトランスファー積分を求める。不純物置換前の純粋系に対する結果との差分をとることより、イオン化ポテンシャルの差異  $\Delta I$ 、隣接および次近接間のトランスファーの変化  $\Delta t$  を求める。(I) 不純物を Mn, Co, Ni と変えることにより、 $\Delta I$  は正值から負値へ変化

する。Ru 置換では  $\Delta I$  の変化は小さい。(II) トランスファーの変化率  $\Delta t/t_0$  (ここで  $t_0$  は純粋系のトランスファー) は Mn, Co では 10% 程度だが、Ni では最大で 20%、Ru では 30% 程度まで及ぶ。(III) 不純物の電子数の解析により、余剰電子はほとんど不純物サイトに収容される。(IV) 一方で、フェルミ面近傍の電子状態を考察したところ、Mn, Co, Ni 置換に伴う不純物電子状態密度の重心変化のために、占有バンド全体が下法にリジッドシフトする。この結果をさらに解析するために、LaFeAsO に不純物をドーブしたときのフェルミ面変形の微視的考察を行った。この目的のために、Ku らによって提案された“BZ unfolding”法を用いて解析を行った。各不純物のフェルミ面のドーブ量による変化を解析したところ、Co および Ni 置換では、フェルミ面は実効的に電子ドーブされることが分かった。特に、この「バンドシフト起源ドーピング」の量を、純粋 LaFeAsO の電子数の増減と考えてドーピング量を求めたところ、Fe 原子と不純物原子の d 電子の数の差に相当することがわかった。

(6) 第一原理 GW コードの開発および大規模並列化:

第一原理 GW 自己エネルギー評価プログラムの開発を行った。GW 計算では、グリーン関数  $G(w)$  と有効相互作用  $W(w)$  の周波数  $w$  についての畳み込み積分により、自己エネルギー評価を行うが、この計算の中に現れる長大な並列化自由度に対して大規模並列化を行った。遷移金属酸化物 SrVO<sub>3</sub> でのベンチマークの後、有機化合物 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> について詳細な実証研究を行った。近年、角度分解光電子分光技術の進展に伴い、様々な物質の低エネルギー電子構造の詳細が測定可能となっている。実験スペクトルは、低エネルギー素励起に起因する自己エネルギー補正を含む準粒子スペクトルであるが、慣習的密度汎関数バンド計算は、静的近似に基づくので、動的効果を考慮できていない。ここでは動的効果を考慮した第一原理 GW 計算コードの開発を行い、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の計算に適用した。(2) で述べたように、この物質では、低エネルギープラズモン励起が存在するが、これの電子構造への効果を調べたところ、(i) 占有/非占有バンドの約 0.5 eV 下/上に、プラズモン励起に由来する新たな状態が出現すること、(ii) X-M 線に沿った電子占有領域において特に大きな電子散乱が生じていることが分かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

[1] Kazuma Nakamura, Shiro Sakai, Ryotaro Arita, Kazuhiko Kuroki, "Ab initio GW calculation for organic compounds (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>" Phys. Rev. B [査読有] 投稿中. arXiv:1306.0354

[2] Kazuma Nakamura, Yoshihide Yoshimoto, and Masatoshi Imada, "Ab initio two-dimensional multiband low-energy models of EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and k-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> with comparisons to single-band models", Phys. Rev. B [査読有] 86, (2012) 205117-1-9  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.205117

[3] Y. Nomura, M. Kaltak, K. Nakamura, C. Taranto, S. Sakai, A. Toschi, R. Arita, K. Held, G. Kresse, M. Imada, "Effective Onsite Interaction for Dynamical Mean-Field Theory", Phys. Rev. B [査読有] 86, (2012) 085117-1-8.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085117

[4] Ryosuke Akashi, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Masatoshi Imada, "High-temperature Superconductivity in Layered Nitrides b-LixMnCl (M=Ti, Zr, Hf): Insights from Density functional Theory for Superconductors" Phys. Rev. B [査読有] 86, (2012) 054513-1-16.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.054513

[5] Takahiro Misawa, Kazuma Nakamura, Masatoshi Imada, "Ab initio Evidence for Strong Correlation Associated with Mott Proximity in Iron-base Superconductors" Phys. Rev. Lett [査読有] 108, (2012) 177007-1-5.  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.177007

[6] Yusuke Nomura, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, "Ab initio derivation of electronic low-energy models for C<sub>60</sub> and aromatic compounds", Phys. Rev. B [査読有] 85, (2012) 155452-1-12  
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.155452

[7] Hiroshi Shinaoka, Takahiro Misawa, Kazuma Nakamura, Masatoshi Imada, "Mott Transition and Phase Diagram of k-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> Studied by Two Dimensional Model Derived from Ab initio Method", J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] 81, (2012) 034701-1-12.  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.034701

[8] S. Konbu, K. Nakamura, H. Ikeda and R. Arita, "Effects of transition-metal substitution in the iron-based superconductor LaFeAsO:

Momentum- and real-space analysis from first principles", Solid State Communications [査読有] 152, (2012) 728-734.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.048>

[9] Misawa Takahiro, Nakamura Kazuma, Imada Masatoshi, "Magnetic Properties of Ab initio Model of Iron-Based Superconductors LaFeAsO", J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] 80, (2011) 023704-1-4.

[10] Yu-ichiro Matsushita, Kazuma Nakamura, Atsushi Oshiyama, "Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators", Phys. Rev. B [査読有] 84, (2011) 075205-1-13.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075205

[11] Yoshiro Nohara, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, "Ab initio Derivation of Correlated Superatom Model for Potassium Loaded Zeolite A", J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] 80, (2011) 124705-1-7.  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.023704

[12] S. Konbu, K. Nakamura, H. Ikeda and R. Arita, "Fermi-Surface Evolution by Transition-Metal Substitution in the Iron-based Superconductor LaFeAsO", J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] 80, (2011) 123701-1-4.  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.123701

[13] Kazuma Nakamura, Yoshihide Yoshimoto, Yoshiro Nohara, and Masatoshi Imada, "Ab initio Low-Dimensional Physics Opened Up by Dimensional Downfolding: Application to LaFeAsO, Journal of the Physical Society of Japan [査読有] 79, (2011) 23708-1-4.  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.123708

[14] Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Hiroaki Ikeda, "First-principles calculation of transition-metal impurities in LaFeAsO", Phys. Rev. B [査読有] 83, (2011) 144512-1-9  
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.144512

[15] Takashi Miyake, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, and Masatoshi Imada, "Comparison of Ab initio Low-Energy Models for LaFePO, LaFeAsO, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, LiFeAs, FeSe and FeTe: Electron Correlation and Covalency, Journal of the Physical Society of Japan [査読有] 79, (2010) 044705-1-20.  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.044705

[16] D. Louca, K. Horigane, A. Llobet, R. Arita, S. Ji, N. Katayama, S. Konbu, K. Nakamura, T.-Y.

Koo, P. Tong, and K. Yamada, "Local atomic structure of superconducting  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ", Physical Review B [査読有] 81, (2010) 134524-1-8.

DOI: 10.1103/PhysRevB.81.134524

[学会発表] (計 19 件)

・招待講演(国際会議)

[1] Kazuma Nakamura, "Ab initio low-energy model for organic materials; About spin liquid on  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ", International Symposium on Compuatics: Quantum Simulation and Design (ISC-QSD), 2012/10/11-13, Osaka University Hall

[2] Kazuma Nakamura, "The G0 dependence of low-energy model: GGA, Hartree, Hartree-Fock starting points", JST-CREST program "High-accuracy hierarchical and many-body schemes for materials simulations", 2012/6/25-26, Paris

[3] Kazuma Nakamura, "Effective model from first principles", PGI-1 Seminar, 2012/2/9. Juelich FORSCHUNGSZENTRUM, Germany

[4] Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Yoshiro Nohara, Takehito Nakano, Yasuo Nozue, "Ab initio Derivation of Correlated Superatom Model for Potassium Loaded Zeolite A", 16th International Symposium on Intercalation Compounds, 2011/5/23. Czech Republic

[5] Kazuma Nakamura, Yoshihide Yoshimoto, Yoshiro Nohara, and Masatoshi Imada, "Ab initio low-dimensional physics opened up by constrained RPA for energy and space: Applications to  $\text{LaFeAsO}$  and  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ ", International symposium Nanocience and Quantum Physics 2011, January 26-28, 2011, The international House of Japan, Minato-ku Tokyo.

・口頭発表(国際会議)

[6] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, Y. Nohara, and M. Imada, "Ab initio Low-Dimensional Physics Opened Up by Constrained RPA for Energy and Space: Applications to  $\text{LaFeAsO}$  and  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ ", American Physical Society, March Meeting, March 21-25, 2011, Dallas, Texas, USA.

[7] Kazuma Nakamura, Takashi Miyake, Ryotaro Arita, and Masatoshi Imada, "Comparison of Ab

initio Low-Energy Model for  $\text{LaFePO}$ ,  $\text{LaFeAsO}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{LiFeAs}$ ,  $\text{FeSe}$ , and  $\text{FeTe}$ ", American Physical Society, March Meeting, March 15-19, 2010, Portland, Oregon, USA.

ポスター発表(国際会議)

[8] Kazuma Nakamura, Yoshiro Nohara, Yoshihide Yoshimoto, "Ab initio derivation of low-energy effective model based on Constrained many-body perturbation theory" International Symposium on Compuatics: Quantum Simulation and Design (ISC-QSD) (Oct, 11-13, 2012, Osaka University Hall)

[9] Kazuma Nakamura and Masatoshi Imada, "Massive parallelization of ab initio constrained RPA and GW codes" Conference on Computational Physics (CCP2012) October 14-18, 2012, Kobe, Japan

[10] Kazuma Nakamura, Yoshihide Yoshimoto, Masatoshi Imada, "Ab initio low-energy models for organic materials" International Symposium on Material Science Opened by Molecular Degree of Freedom (MDF2012) Dec. 1-4, 2012, Phoenix Seagaia Resort, Miyazaki, Japan

・招待講演(国内会議)

[11] 中村和磨, "金属系の第一原理GW計算", 第2回 強相関電子系理論の最前線 -若手によるオープン・イノベーション-, 2012/12/13-15, 於 勝浦観光ホテル

[12] 中村和磨, "物質の有効模型", 強相関電子系理論の最前線-若手によるオープンイノベーション, 2011/12/21 勝浦観光ホテル

[13] 中村和磨, "第一原理有効模型導出のためのRPAコードの大規模並列化", CMSI 若手技術交流会, 2011/7/7, 理化学研究所計算科学研究機構

[14] 中村和磨, "第一原理からの物質の低エネルギー有効模型構築", 山形大物性セミナー, 2011/7/1 山形大学

[15] 中村和磨, "第一原理計算に基づく有効模型導出と高精度模型解析 -鉄系超伝導体の低エネルギー物性に対する強相関アプローチからの考察", 鉄系高温超伝導の物理, 2011/6/17, 京大基礎物理学研究所

・口頭発表(国内会議)

[16] 中村和磨, 野原善郎, 吉本芳英, "第一原

理有効模型の G0 依存性" 日本物理学会 2012  
秋季大会 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学

[17] 中村和磨、吉本芳英、今田正俊“スピン  
液体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の第一原理有効  
模型導出: 単一および二軌道模型の比較” 日  
本物理学会(秋)、2011.9.21-24 富山大学

[18] 中村和磨、吉本芳英、野原善郎、今田正  
俊“空間次元を縮約するための第一原理  
downfolding 法の開発:  $\text{LaFeAsO}$  および  
 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$  への応用” 日本物理学  
会 秋季大会 2010/9.23-9.27 大阪市立大学

[19] 中村和磨、有田亮太郎、池田浩章“鉄系  
超伝導体の不純物ポテンシャルの第一原理  
計算” 日本物理学会秋季大会 2010/9.23-9.27 大  
阪市立大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村和磨 (NAKAMURA KAZUMA)  
九州工業大学・工学研究院・准教授  
研究者番号: 60525236