

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400404

研究課題名(和文)非対角有効場に基づく第一原理長距離電子相関理論の開発と鉄系化合物への定量的応用

研究課題名(英文)Development of the First-Principles Theory of Long-Range Electron Correlations Based on the Nonlocal Effective Medium and Its Application to the Iron Compounds

研究代表者

梯 祥郎 (KAKEHASHI, Yoshiro)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号：10191975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：運動量依存局所変分理論を第1原理ハミルトニアンへ拡張して、第1原理運動量依存局所変分理論の枠組みを完成させた。理論を鉄族遷移金属全体に適用し、定量的計算を行った結果、(1)常磁性フント結合エネルギー欠如がバンド理論における磁気エネルギー過大評価の原因であること、(2)フント結合した局在モーメントの振幅は実験結果を定量的に説明すること、(3)強い電子相関のために運動量分布関数はフェルミ分布関数から大きくずれること、(4)有効質量も電子相関により増大し、これが低温側の比熱のデータを矛盾なく説明することなどを明らかにした。今後、この理論を用いて第1原理非局所自己無撞着励起の理論を発展させる。

研究成果の概要(英文)：The first-principles momentum dependent local ansatz theory has been constructed by combining the momentum dependent local ansatz theory with the first-principles tight-binding LDA+U Hamiltonian. Theory has been applied to the iron-group transition metals from Sc to Cu. It is found that (1) the overestimate of the magnetic energy in the band theory originates in the lack of the Hund energy gain in the paramagnetic state, (2) enhancement of the amplitude of local moments is quantitatively explained by the Hund energy coupling, (3) momentum distribution functions are strongly deviated from the Fermi-Dirac function due to electron correlations in the rare transition metals, and (4) associated mass enhancement factors explain the experimental data of the low temperature specific heats. The theory provides us with a base to construct the first-principles self-consistent projection operator method for nonlocal excitations.

研究分野：数物系科学

キーワード：電子相関 第一原理計算 運動量依存局所変分理論 非対角有効場 非局所電子相関 鉄系化合物

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物超伝導体の発見以来、電子間相互作用の重要性が認識され、これを取扱う多体電子理論を進展させることが物性基礎理論の大きな柱の一つとなっている。

我々は10年程前から電子相関を取扱う理論研究を局所電子相関の立場から本格的に推し進めてきた。第1はスピンの揺らぎの局所理論を動的な場合に拡張した動的CPA (コヒーレントポテンシャル近似)理論の提案とその改良 (Takehashi, PRB **45**, 7196 (1992); PRB **65**, 184428(2002))であり、第2の方向は射影演算子グリーン関数法に有効場を導入する自己無撞着射影演算子 CPA 理論の開発とその拡張 (Takehashi and Fulde, PRB **70**, 195102(2004))であり、第3の方向は弱極限で正しい結果を与え、全相互作用領域でグッツウィラー変分理論を越える新しい運動量依存変分理論の提出とその改良 (Takehashi, JPSJ **77**, 114708(2011)) である。

しかしながら、銅酸化物のような2次元性の強い物質や磁気相関の強い物質では、非局所電子相関を取り入れた理論が必要になってくる。そこで、第2段階では射影演算子 CPA 理論を拡張して、従来のクラスター動的平均場理論(DMFT)では取り扱えない長距離非局所電子相関を取り入れた自己無撞着射影演算子理論を進展させた。また、動的CPA理論を拡張して長距離電子相関を取り入れた動的クラスターCPA理論の枠組みを構築することに成功した。

ところが近年、鉄ニクタイトをベースとする強相関高温超伝導体が発見され、多重バンドを取り入れた電子相関の振る舞いを明らかにすることが重要な問題となってきた。特に、鉄ニクタイトのような多重バンド準二次元系では、非局所電子相関を定量的に取り入れることが不可欠であり、非局所電子相関理論のさらなる定量化が必要になってくる。同様の事情は、鉄やニッケルの強磁性遷移金属におけるキュリー温度の理論的研究においてもみられ、実験との定量的な一致を得るためには、物質の多重バンド構造を正確に取り入れるると共に非局所電子相関を取り入れることが重要な課題となっている。

## 2. 研究の目的

以上の強相関電子系の理論と実験の状況を踏まえ、本研究では、これまで我々が開発してきた理論をさらに発展させ、第1原理強束縛線形マフィンティン軌道 (TB-LMTO) LDA+U ハミルトニアンから出発して、(1)  $T=0$  で新しい運動量依存変分理論を第1原理自己無撞着射影演算子理論と結合させて長距離電子相関を取り入れた第1原理非局所有効場理論を完成させる、(2)  $T>0$  で等温分子動力学法を援用した第1原理動的クラスター理論を開発する、(3) 両方の理論

( $T=0$  および  $T>0$ ) をこれまで定量的評価が難しかった純鉄および準二次元多軌道鉄ニクタイト系化合物へ応用して、それらの特異な電子状態と磁性を明らかにすることを当初の目的とした。

しかしながら、研究の進展に伴い、第1原理自己無撞着射影演算子理論の非局所メモリ関数の定量的な評価において、静的相関関数の定量的な計算が必要になり、そのためには第一原理に基づく波動関数理論が不可欠であるとの結論に到り、まず第一原理運動量依存変分波動関数理論の構築を目指すことを研究の主要課題とした。

## 3. 研究の方法

科学研究費助成 (平成22-24年度基盤研究(C))を受けて第一原理運動量依存局所変分波動関数理論、第1原理非局所自己無撞着理論( $T=0$ )、第1原理非局所動的CPA理論( $T>0$ )への展望が開けた。以下では、これらの理論を第一原理計算に乗せる方法について述べる。

### (1) 第一原理運動量依存局所変分理論

これまで発展させてきた単一軌道の運動量依存局所変分理論を第一原理版へ拡張するために、強束縛線形マフィンティン軌道 (TB-LMTO)を用いた第一原理 LDA+U ハミルトニアンから出発する。最初にこれからハートレー・フォック近似の波動関数を構成し、その後軌道内相関、軌道間電荷-電荷相関、軌道間スピン-スピン相関を記述する多軌道運動量依存2粒子励起演算子を導入して第一原理運動量依存局所変分波動関数を構成する。変分パラメーターは運動量依存2粒子演算子の確率振幅として導入されている。これらの運動量依存変分パラメーターは変分原理を用いて決定する。

### (2) 第1原理非局所自己無撞着理論

多軌道非対角有効場  $\Sigma_{iL\sigma jL'\sigma'}(z)$ を導入した射影演算子法から出発する。長距離非局所相関をペアサイト近似で取り入れ、非対角有効媒質におけるメモリー関数  $\Lambda_{iL\sigma jL'\sigma'}(z)$ を線込まれた摂動理論 (RPT) の範囲で求め、ラプラス変換法を用いて具体的数値計算を行う。最初に導入した非対角有効場は、拡張された CPA 方程式  $\Sigma_{iL\sigma jL'\sigma'}(z) = \Lambda_{iL\sigma jL'\sigma'}(z)$  から自己無撞着に求める。運動量表示自己エネルギー  $\Lambda_{kn\sigma k'n'\sigma'}(z)$  は、実空間メモリー関数  $\Lambda_{iL\sigma jL'\sigma'}(z)$  をフーリエ変換し、それを各  $k$  点での固有ベクトルでユニタリ変換することによって求められる。これらの自己無撞着ループの中で、非局所メモリー関数の具体的な計算では、非局所状態密度  $\rho_{iL\sigma jL'\sigma'}(z)$  と再規格化のための2体相関関数  $\langle \delta n_{iL} \delta n_{jL} \rangle$ ,  $\langle \delta n_{iL} \delta n_{jL'} \rangle$ ,  $\langle \delta s_{iL} \delta s_{jL'} \rangle$  などが必要になってくる。前者は TB-LMTO 電子状態計算サブプログラムとして開発する。後者は、第1原理運動量依存変分理論を別途開発してそれに基づいて計算を行う。以上

の計算は常磁性 Fe について大型並列コンピュータを使用して行い、1 粒子状態密度および運動量依存励起スペクトルを高温側の光電子分光データならびに従来の局所理論と比較して非局所理論の妥当性、および長距離非局所効果を検討する。

### (3) 第1原理非局所動的 CPA 理論

まず、非局所動的 CPA 理論の場合に非対角有効場ポテンシャル・クラスター増加展開・等温 MD などの道具立てがうまくいくか、また、非局所動的 CPA 理論が予想された磁化や転移温度の大きな変化へ導くか等の具体的側面を確かめる必要がある。そこで、最初に単一軌道モデルに対する理論を構築する。次に、第1原理ハミルトニアンに基づく定式化を行い、第1原理非局所動的 CPA 理論を完成させる。これらの理論を Fe および Fe ニクタイト系化合物に順次応用して絶対零度と有限温度における電子状態と磁性の非局所効果、特に多軌道準粒子バンドにみられるキック構造の出現機構を明らかにする。

## 4. 研究成果

(1) 運動量依存局所変分理論に新しいハイブリッド波動関数を導入して弱相関から強相関までの電子相関を記述できるように理論を改良した。さらに無限次元超立方格子の場合に数値計算を行い、この理論が全ての相互作用領域でこれまでのグッツウィラー変分理論や局所変分理論を超えていることを確かめた (JPSJ 82 (2013) 084710)。

(2) 運動量依存局所変分理論を第1原理強束縛 LMTO-LDA+U ハミルトニアンと結合させて、新しい第1原理運動量依存局所変分理論の枠組みを完成させた。さらに、常磁性 Fe のハートレー・フォックエネルギーバンド計算を行い、第1原理運動量依存局所変分理論を常磁性 Fe に適用して 相関エネルギー、電子数揺らぎ、局在モーメントの振幅、運動量分布関数、質量増大因子などを計算した。その結果、局所密度近似密度汎関数理論では記述できないフント相関エネルギーが 3000K と求められ、これにより従来のバンド理論による磁気エネルギー 5000K と第1原理動的 CPA 並びに DMFT に基づく磁気エネルギー 2000K との不一致の原因が明らかにされた。また、sd 混成効果のために電荷数の揺らぎが従来の d バンドモデル計算よりも大きくなること、フント結合で強められた局在モーメントの振幅が実験データを定量的に説明することなどを明らかにした (JPSJ 85 (2016) 064714)。さらに、第1ブリルアンゾーン内の対称性の高い k 点に沿った運動量分布関数バンド構造を初めて明らかにし、sp 電子が自由電子的に振る舞うのに対して d 電子の運動量分布関数は Fermi-Dirac 関数から大きくずれることを見出した。そして、運動量分布関数の跳びから有効質量増大因子を求め、その運動量依存性を明らかにした。第1

原理運動量依存局所変分理論から得られた平均の質量増大因子は比熱・ARPES の実験値を定量的説明し、最近の有限温度における第1原理 DMFT の結果とも定量的一致を示すことを確かめた (JPSJ 85 (2016) 043707)。

(3) 第1原理運動量依存局所変分理論計算を Sc から Cu までの鉄族遷移金属全体に拡大し、相関エネルギー、電荷揺らぎ、局在モーメントの振幅、運動量分布関数、質量増大因子などの系統的・定量的計算を行った。その結果、LDA+DFT で取り入れられていない常磁性フント結合エネルギー補正がバンド理論における磁気エネルギー過大評価の原因であることを定量的に明らかにした。

電子相関によって局所電荷の揺らぎが2倍程度抑えられることを示し、これが遷移金属磁性体の局在モーメント描像を引き起こしていることを見出した。局在モーメントの振幅はフント結合によって最大 50% 増大することを明らかにし、得られた結果が内殻光電子分光や帯磁率から評価された実験結果を定量的に説明することを示した。

Sc から Cr までの前期遷移金属では、運動量分布関数は近似的にフェルミ分布関数に従う Kohn-Sham バンド電子として振る舞うが、Mn 以降の後期遷移金属では、強い電子相関のために運動量分布関数はフェルミ分布関数から大きくずれることを見出した。

Mn から Ni までの有効質量も電子相関により 20% ~ 70% 増大することを見出し、これらの結果が低温側の比熱のデータを矛盾なく説明できることを示した (JPSJ 85 (2016) 084708; 86 (2017) 034711)。以上の結果は第一原理運動量依存局所変分理論が基底状態ならびに低エネルギー有効質量を定量的に記述できることを示している。

(4) 非対角有効場に基づく非局所自己無撞着射影演算子 CPA 法を二次元正方格子ハバードモデルに適用し、銅酸化物系の非局所励起スペクトルを求めた。その結果、非局所反強磁性相関によりシャドーバンドが出現し、モットハバードバンドの分裂が増大することを見出した。さらに、準粒子スペクトルのピークがフェルミ面上に来る不安定臨界ドーピング濃度がちょうど LSCO 系で見出されているストライプ不安定濃度と一致することを見出した。この事はストライプ不安定性や CDW の出現が長距離非局所電子相関によって引き起こされていることを示している。

(5) 有限温度非局所動的 CPA 理論を定式化して、fcc 格子上的ハバードモデルに理論を適用し、高温近似の範囲で電子数  $n=1.5$  付近のキュリー温度が非局所効果により 20% 程度抑えられることを確かめた (ISSP Computer Center Ann. Rep. H26-Ca-0045)。動的な場合の計算は現在進行中である。また、理論を fcc 格子上的多重スピン密度波探索に応用した (Phys. Procedia 75 (2015) 625)。さらに、第一原理有限温度非局所動的 CPA 理論を高温近似の範囲でフラストレート系

Mn<sub>3</sub>Pt 並びに Mn<sub>3</sub>Ir へ応用し, そのノンコリニア磁気構造とスピン揺らぎの電子状態の温度変化を明らかにした (JMMM 400C (2016) 103).

研究期間内に第一原理運動量依存局所変分理論と第 1 原理動的クラスター理論の完成までには到らなかったが, 今後, 当初の計画通り, 本研究で完成した第 1 原理運動量依存局所変分理論を用いて電荷・スピンの 2 体相関関数を計算し, 非対角有効場に基づく第一原理自己無撞着射影演算子理論を完成させ, 長距離非局所電子相関が引き起こす様々な一粒子励起異常を定量的に明らかにする予定である.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

- (1) Y. Kakehashi and S. Chandra, First-Principles Momentum Dependent Local Ansatz Approach to the Momentum Distribution Function in Iron-Group Transition Metals, J. Phys. Soc. Jpn. 86 (2017) 034711 1-14 (DOI: 10.7566/JPSJ.86.034711), 査読有.
- (2) Y. Kakehashi and S. Chandra, First-Principles Momentum Dependent Local Ansatz Approach to the Ground-State Properties of Iron-Group Transition Metals, J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 084708, 1-8 (DOI: 10.7566/JPSJ.85.084708), 査読有.
- (3) S. Chandra and Y. Kakehashi, First-Principles Theory of Momentum Dependent Local Ansatz Approach to Correlated Electron System, J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 064714 1-15 (DOI: 10.7566/JPSJ.85.064714), 査読有.
- (4) Y. Kakehashi and S. Chandra, First-Principles Momentum-Dependent Local Ansatz Wavefunction and Momentum Distribution Function Bands of Iron, J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 043707 1-5 (DOI: 10.7566/JPSJ.85.043707), 査読有.
- (5) T. Uchida, Y. Kakehashi, and N. Kimura, First-Principles Molecular Spin Dynamics Study on the Magnetic Structure of Mn-Based Alloys with Cu<sub>3</sub>Au-Type Crystal Structure, J. Magn. Mater. 400C (2016) 103-106 (DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.011), 査読有.
- (6) Y. Kakehashi, S. Chandra, and T. Uchida, Molecular Spin Dynamics Analysis of Complex Magnetic Structure on the FCC Lattice in Itinerant Electron System, Physics Procedia 75 (2015) 625-633 (DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.080), 査読有.
- (7) S. Chandra and Y. Kakehashi, First-Principles Theory of Momentum-Dependent

Local Ansatz for Correlated Electron System, Physics Procedia 75 (2015) 41-48 (DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.007), 査読有.

- (8) Y. Kakehashi and S. Chandra, Two-state Weiss model for the anomalous thermal expansion in EuNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, Physica B 447 (2014) 19-22 (DOI: 10.1016/j.physb.2014.04.063), 査読有.
- (9) Y. Kakehashi, S. Chandra, D. Rowlands, and M.A.R. Patoary, Momentum-dependent local ansatz approach to correlated electrons, Modern Phys. Lett. B 28 (2014) 1430007 1-32 (DOI: 10.1142/S0217984914300075), 査読有.
- (10) M. A. R. Patoary and Y. Kakehashi, Momentum Dependent Local-Ansatz with Hybrid Wavefunction from Weak to Strong Electron Correlations, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 084710 1-10 (DOI: 10.7566/JPSJ.82.084710), 査読有.
- (11) T. Uchida, N. Kimura, and Y. Kakehashi, First-Principles Molecular Dynamics Study on the Magnetic Structure of Mn<sub>3</sub>Pt, J. Korean Phys. Soc. 62 (2013) 1748-1752 (DOI: 10.3938/jkps.62.1748), 査読有.
- (12) Y. Kakehashi, M.A.R. Patoary, S. Chandra, Nonlocal Excitations and 1/8 Singularity in Cuprates, J. Korean Phys. Soc. 62 (2013) 1827-1831 (DOI: 10.3938/jkps.62.1827), 査読有.

[学会発表](計 25 件)

- (1) 内田尚志, 梯 祥郎, MnPt 規則合金の磁気構造と電子状態の理論, 日本物理学会, 2017 年 3 月 18 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市).
- (2) 梯 祥郎, S. Chandra, 鉄族遷移金属における電子相関の第一原理運動量依存局所変分理論 II, 日本物理学会, 2017 年 3 月 18 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市).
- (3) Y. Kakehashi, S. Chandra, First-principles momentum-dependent local ansatz approach to correlated electron system, APS March Meeting, 2017 年 3 月 13 日, New Orleans (USA).
- (4) 梯 祥郎, S. Chandra, 鉄族遷移金属における運動量分布関数と有効質量増大因子の第一原理理論, 日本物理学会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学 (石川県・金沢市).
- (5) 梯 祥郎, S. Chandra, 鉄族遷移金属における電子相関の第一原理運動量依存局所変分理論, 日本物理学会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学 (石川県・金沢市).
- (6) 内田尚志, 梯 祥郎, Mn-Pt 合金の磁気構造の理論, 日本物理学会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学 (石川県・金沢市).
- (7) 梯 祥郎, S. Chandra, 運動量依存局所変分波動関数に基づく電子相関の第 1 原理

理論, 日本物理学会, 2016年3月19日,  
東北学院大学(宮城県・仙台市).

(8) 内田尚志, 梯 祥郎,  $\text{Cu}_3\text{Au}$  型結晶構造  
を持つ Mn 規則合金の磁気相転移の理論 II,  
日本物理学会, 2016年3月19日, 東北学院  
大学(宮城県・仙台市).

(9) S. Chandra, 梯 祥郎, First-  
Principles Momentum Dependent Local-  
Ansatz Approach to Correlated Electrons in  
Transition Metals and Compounds, 日本物  
理学会, 2016年3月22日, 東北学院大学(宮  
城県・仙台市).

(10) 梯 祥郎, S. Chandra, 鉄と鉄化合物  
の第1原理運動量依存局所変分理論 II, 日  
本物理学会, 2015年9月18日, 関西大学(大  
阪府・吹田市) (他 15件)

〔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:

<http://www.phys.u-ryukyu.ac.jp/wiki/index.php?Kakehashi%20Lab>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梯 祥郎 (KAKEHASHI Yoshiro)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号: 10191975

### (2) 研究分担者

内田 尚志 (UCHIDA Takashi)

北海道科学大学・高等教育支援センター・

教授

研究者番号: 90265059