

平成 20 年 5 月 29 日現在

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2005～2008  
課題番号：17064004  
研究課題名（和文） 多様な電子相関を示す現実物質のための多体電子状態計算手法の開発  
研究課題名（英文） Development of new method of electronic structure calculation for correlated electronic systems  
研究代表者  
常行 真司 (TSUNEYUKI SHINJI)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：90197749

## 研究成果の概要：

電子ガス、原子・分子、格子模型のために開発されてきた多体電子状態計算手法を進展させ、組み合わせることにより、波動関数理論であるトランスコリレイティッド法、密度汎関数法と低エネルギーソルバーを組み合わせた三段階手法、多体摂動論に基づく手法、動的平均場理論に基づく手法など、固体の電子相関効果を精度よく取り入れることのできるいくつかの新しい第一原理計算手法を開発し、さまざまな物質に適用してそれらの有用性を実証した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
17年度	23,500,000	0	23,500,000
18年度	22,900,000	0	22,900,000
19年度	24,300,000	0	24,300,000
20年度	20,800,000	0	20,800,000
年度			0
総計	91,500,000	0	91,500,000

## 研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理学 数理物理・物性基礎

キーワード：電子状態計算 第一原理計算 電子相関 多体問題 密度汎関数法 局所密度近似 波動関数理論

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属化合物や有機化合物に見られる変化に富んだ軌道秩序状態、特異な量子液体状態、金属絶縁体転移などは、基礎と応用の両面で物質科学の重要なテーマである。これらの物質群（いわゆる強相関電子系）では、これまで固体のシミュレーションに広く用いられてきた第一原理電子状態理論「密度汎関数理論 (DFT)」+「局所密度近似 (LDA)」が定性的な記述にすら不十分であることが

明らかとなっていた。一方、従来 LDA が良い近似であるとされてきた半導体においても、材料設計に向けた欠陥準位の定量的な取り扱いには、電子相関をより精密に取り入れた電子状態計算手法が不可欠である。これらの研究分野では、新しい第一原理電子状態計算手法の開発が強く望まれていた。

## 2. 研究の目的

電子ガス、原子・分子、格子模型のために開

発されてきた多体電子状態計算手法を比較検討に基づき発展させ、部分的には融合することにより、局所密度近似(LDA)を超えて物性の定量予測が可能な第一原理電子状態計算手法を確立し、上記物質群の物性研究をおこなう。

### 3. 研究の方法

- (1) 格子模型の動的平均場理論(DMFT)と従来の第一原理計算手法(LDA, LDA+U 法, GW法)の融合。
- (2) 第一原理手法による格子模型パラメータ決定法の確立と、格子模型の量子モンテカルロ法(QMC)、経路積分繰り込み群法(PIRG)への接続。
- (3) 相関波動関数を用いるトランスコリレイティッド(TC)法の固体への拡張。
- (4) GW法(パーテックス補正 $\Gamma$ を繰り込んでGW法を改良した手法)の発展とその立場からの強結合超伝導理論の開発。

### 4. 研究成果

(1) 相関多体波動関数を用いた波動関数理論の一つであるトランスコリレイティッド(TC)法を発展させ、バンド構造計算と全エネルギー計算が可能で、しかも系統的改良のできる、固体の新しい電子状態計算手法を開発した。TC法をさまざまな半導体、絶縁体に適用して、ハートリー・フォック近似で過大評価されていたバンドギャップの値が大幅に改善され、局所密度近似に基づく密度汎関数法と同等かそれ以上の結果が得られることを示した(図1)。また全エネルギー計算と構造最適化が可能であることを実証した(図2)。電子ガス模型の範囲ではあるが、TC法が金属にも適用可能であることも示した。

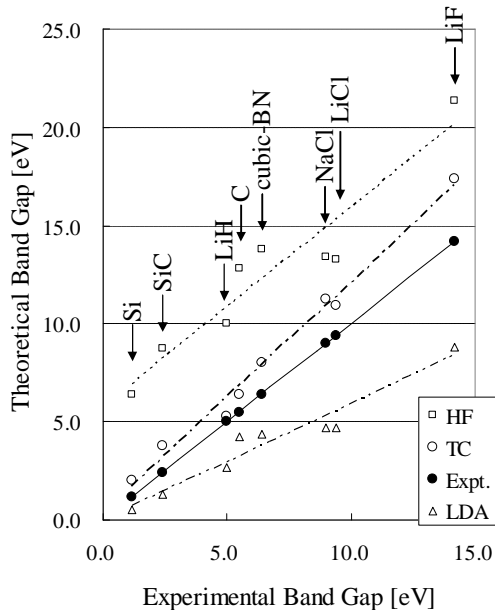


図1 バンドギャップの実測値と計算値の

比較(TCが本研究で開発されたトランスコリレイティッド法)。

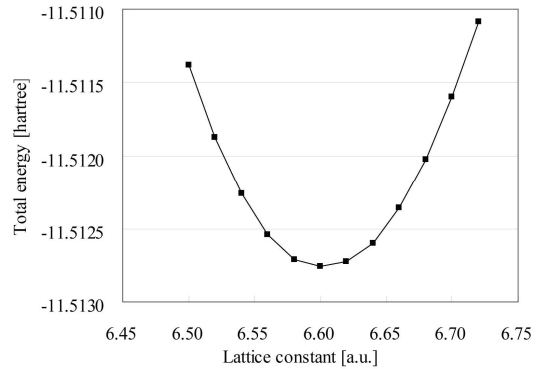


図2 トランスコリレイティッド法で計算されたダイヤモンド全エネルギーの格子定数依存性。

(2) 密度汎関数法に基づく第一原理計算、繰り込み群の考え方に基づいたダウンフォールディングの手続き、最後に量子モンテカルロ法などの低エネルギーソルバーを使って有効模型を精密に取り扱うことで、強相関電子系の電子状態計算を行う方法、いわゆる三段階手法を確立した。低エネルギーソルバーとして、新たにガウス基底型演算子で密度演算子を展開する手法に基づく量子モンテカルロ法と、多変数変分モンテカルロ法を吟味し、実装した。三段階手法を  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ 、鉄ヒ素系新超伝導体 BEDT-TTF などに適用し、有用性を実証した。

(3) 並列化およびアルゴリズムの改良により、GW近似に基づく電子状態計算手法を高速化し、大規模系への適用を可能にした。またGW近似をLDA+U法の結果から出発して行うU+GW法を開発した。これらの手法をMnO, NiO,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaMO}_3$  (M=Ti-Cu)に適用して、有効性を確かめた(図3)。

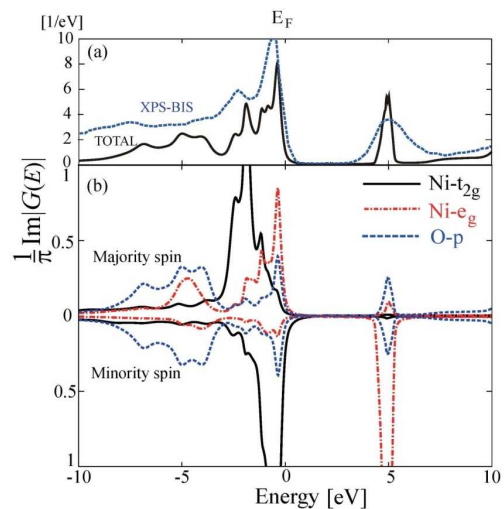


図3 NiO のスペクトル (U+GWA) 。 上段は実験結果との比較。

(4) f-電子系に対する動的平均場による第一原理計算を行うため、補助的—不純物問題の解法として NCAf2vc と名付ける方法のコード化を行い、LMTO バンド計算に組み込んだ。この手法を、Ce プニクタイト、Ce 金属、AuCu<sub>3</sub> 型 Ce 化合物系に適用し、有効性を実証した。

(5) 断熱近似を超えたイオンの量子振動効果を明らかにするため、質量の違う 2 種の粒子からなる 4 体クーロン系の拡散量子モンテカルロ計算を実施し、質量比の変化に伴う構造変化を見出した。

(6) 強磁性低密度電子ガス系のための STLS 理論の改良を行い、交換相関エネルギー汎関数のスピン分極依存性について新たな知見を得た。

(7) 超臨界領域のアルカリ金属液体における異常遮蔽の物理を解明した。また、電流密度汎関数理論(CDFT)の相関交換核を見直すことによって、金属の低速イオン阻止能の実測データを精度よく再現することに成功した。

(8) フォノン交換引力とクーロン斥力の両者を対等に取り扱った微視的な動的電子間有効相互作用から直接的に超伝導転移温度を評価する手法をグラファイト層間化合物(GIC)に適用し、実測されたアルカリ金属 GIC の転移温度を説明することに成功した。

(9) 結晶構造や相図を第一原理から予測する手法として、マルチオーダー・マルチサーマル法と熱力学的ダウンフォールディング法を提案・開発した。

#### 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 47 件)

Unified Model for Superconductivity in Graphite Intercalation Compounds: Prediction of Optimum T<sub>c</sub> and Suggestion for its Realization, Y. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 013703-1-4 (2009) 査読有。

New General Scheme for Improving Accuracy in Implementing Self-Consistent Iterative Calculations: Illustration in the STLS Theory, K. Yoshizawa and Y. Takada, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064204-1-5 (2009) 査読有。

Soft Hubbard Gaps in Disordered Itinerant Models with Short-Range Interaction, H.

Shinaoka and M. Imada, Phys. Rev. Lett. 102 016404 (1-4) (2009) 査読有。

Transcorrelated Method: Another Possible Way towards Electronic Structure Calculation of Solids, S. Tsuneyuki, Prog. Theo. Phys. Suppl. 176, 134-142 (2008) 査読有。

Optical absorption study by ab initio downfolding approach: Application to GaAs, K. Nakamura, Y. Yoshimoto, R. Arita, S. Tsuneyuki and M. Imada, Phys. Rev. B 77, 195126 (1-13) (2008) 査読有。

Variational Monte Carlo Method Combined with Quantum-Number Projection and Multi-Variable Optimization, D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 114701 (1-15) (2008) 査読有。

Ab initio Derivation of Low-Energy Model for Iron-Based Superconductors LaFeAsO and LaFePO, K. Nakamura, Y. Yoshimoto, R. Arita, S. Tsuneyuki and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 093711 (1-4) (2008) 査読有。

GW approximation with LSDA+U method and applications to NiO, MnO, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S. Kobayashi, Y. Nohara, S. Yamamoto and T. Fujiwara, Phys. Rev. B78, 155112-1-11 (2008) 査読有。

Electronic structure and effects of dynamical electron correlation in ferromagnetic bcc Fe, fcc Ni, and antiferromagnetic NiO, O. Miura and T. Fujiwara, Phys. Rev. B77, 195124-1-12 (2008) 査読有。

Theory on Crystal-Field Excitation of Paramagnetic Pr-Ion Systems with Degenerate Ground Levels and Multipolar Exchange Interactions: Origin of Two Spectral Components with Large and Small Dispersions, O. Sakai, H. Suzuki and H. Kitazawa, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 124714 (1-10) (2008) 査読有。

Gaussian-Basis Monte Carlo Method for Numerical Study on Ground States of Itinerant and Strongly Correlated Electron Systems, T. Aimi and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 084709 (1-22) 査読有。

Applications of path-integral renormalization group method combined with density functional theory, Y. Imai, Y. Otsuka and M. Imada, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 365230 (1-8) 査読有。

Two-stage formation model and helicity of gold nanowires, Y. Iguchi, T. Hoshi, and T. Fujiwara, Phys. Rev. Lett. 99, 125507(1-4) (2007) 査読有。

Band calculation for Ce-pnictides on the basis of dynamical mean field theory, Osamu Sakai and Yukihiko Shimizu, J. Phys. Soc. Jpn. 76 No.4 (2007) 044707(13pp) 査読有。

Magnetic form factor of elastic neutron

scattering expected for octupolar phases in Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub> and NpO<sub>2</sub>, Ryouosuke Shiina, Osamu Sakai and Hiroyuki Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 76 No.9 (2007) 094702 (11pp). 査読有.

Including nonlocality in the exchange-correlation kernel from time-dependent current density functional theory: Application to the stopping power of electron liquids, V. U. Nazarov, J. M. Pitarke, Y. Takada, G. Vignale, and Y.-C. Chang, Physcal Review B 76, 205103-1-6 (2007) 査読有.

Electronic Structure Calculations of Solids with a Similarity-Transformed Hamiltonian, R. Sakuma and S. Tsuneyuki, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 103705(1-4) (2006) 査読有.

First-principles calculation of effective onsite Coulomb interactions of 3d transition metals: Constrained local density functional approach with maximally localized Wannier functions, K. Nakamura, R. Arita, Y. Yoshimoto and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. B74, 235113 (2006) 査読有.

Electronic structure of A-type anti-ferromagnetic LaMnO<sub>3</sub> and the effects of charge polarization, Y. Nohara, A. Yamasaki, S. Kobayashi, T. Fujiwara, Phys. Rev. B 74 064417(2006) 査読有.

Ground State Properties and Optical Conductivity of the Transition Metal Oxide Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>, Y. Imai and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 75 094713(1-17) (2006) 査読有.

〔学会発表〕(計 176 件)

K. Sodeyama, R. Sakuma, S. Tsuneyuki: "Transcorrelated method applied to solids: numerical assessment of the SCF effect", APS March Meeting, March 16-20, 2009, Pennsylvania, Pittsburgh

T. Fujiwara: "GWA method with LSDA+U (U+GWA) and applications to transition metal oxide", Max-Planck Institute for Solid State Physics, Solid State Lecture, Jan. 9, 2009, Stuttgart, Germany

S. Tsuneyuki: 'A New Variational Approach to Strongly Correlated Electrons: from 1D Hubbard Model to the First-Principles Hamiltonian', YKIS2007 "Interaction and Nanostructural Effects in Low-Dimensional Systems", Symposium(invited), Nov 23, 2007, Kyoto, Japan

K. Sodeyama, S. Tsuneyuki, R. Sakuma: 'Transcorrelated method applied to covalent and ionic solids: total energy and band structure calculation', APS March Meeting, March 10-14, 2008 Louisiana, New Orleans

R. Sakuma, K. Sodeyama, S. Tsuneyuki: Bandstructure calculations using the

Transcorrelated method", 2007 APS March Meeting, March 5-9, 2007, Denver, Colorado

R. Sakuma, K. Sodeyama, S. Tsuneyuki: Transcorrelated method: Use of a Similarity Transformed Hamiltonian in Electronic Structure Calculations, International Conference on Quantum Simulators and Design, December 3-6, 2006, Hiroshima, Japan

T. Fujiwara: "Electronic Structure of LaMnO<sub>3</sub> by GW Approximation and the electron-electron interaction", "Telluride Workshop on Physics of Novel Oxides", August 01, 2005, Colorado, USA,

S. Tsuneyuki: Transcorrelated method: A new first-principles theory for solids, PACIFICHEM 2005, December 15-20, 2005, Honolulu, Hawaii

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

常行 真司 (TSUNEYUKI SHINJI)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号: 90197749

### (2) 研究分担者

藤原 毅夫 (FUJIWARA TAKEO)  
東京大学・大学総合教育研究センター  
・特任教授  
研究者番号: 90011113  
今田 正俊 (IMADA MASATOSHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号: 70143542  
酒井 治 (OSAMU SAKAI)  
独立行政法人 物質・材料研究機構・量子  
ビームセンター・特別研究員  
研究者番号: 60005957  
高田 康民 (TAKADA YASUTAMI)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 00126103  
吉本 芳英 (YOSHIMOTO YOSHIHIDE)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号: 80332584

### (3) 連携研究者

なし