

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654115

研究課題名（和文）強相関電子系のための全電子第一原理 GW Γ コードの開発研究課題名（英文）Development of all-electron first-principles GW Γ code for highly correlated systems

研究代表者

大野 かおる (OHNO KAORU)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40185343

研究成果の概要（和文）：全電子混合基底法を用いた第一原理計算プログラムに自己無撞着な GW 計算をインプリメントし、さらに分極関数および自己エネルギーに 1 次のバーテックス補正を取り込む改良を行い、本格的な GW Γ コードを完成させた。3 種類のプラズモン・ポールモデルと射影演算子の方法も導入することにより、計算量を大幅に短縮することにも成功した。プログラムは MPI + OpenMP ハイブリッド並列化され、分散メモリ化されている。

研究成果の概要（英文）：We have implemented a self-consistent GW calculation in the first-principles program using the all-electron mixed basis approach. We have further improved the program by including the 1st order vertex correction in polarization function and self-energy and succeeded in completing it as a true GW Γ code. We have also succeeded in reducing significantly the amount of computation by introducing three kinds of plasmon-pole model and the projection operator method. The program is hybrid parallelized with MPI + OpenMP and a distributed memory architecture.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

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：強相関系、計算物理

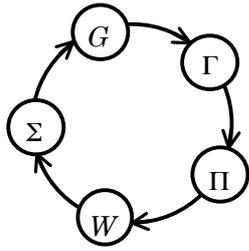
1. 研究開始当初の背景

強相関系の電子状態を第一原理から正確に扱うことは困難とされてきた。いわゆる Mott 絶縁体と呼ばれる種類の電子系に対しては既存の第一原理計算コードでは歯が立たない。多体摂動論に基づいて自己エネルギーの Fock 交換項に動的な遮蔽効果を取り入れる GW 近似は半導体のエネルギーギャップを正確に与えるものの、強相関電子系に対しては無効である。GW 近似をベースに 2 粒子グリーン関数に対する Bethe-Salpeter 方程式を解いて光吸収スペクトルを求める世界最先端の第一原理計算技術があるが、申請者は我が国で初めてこの計算コードを開発

し、2 電子イオン化エネルギースペクトル、on-site Coulomb energy U 、Auger スペクトルの計算にも世界で初めて応用した実績をもつ。

しかし、強相関電子系を扱うためには GW 近似にバーテックス補正を取り入れる GW Γ 計算が必要であるとされている。GW Γ 法の考え方は、多体摂動論に則り、自己エネルギー Σ から 1 粒子グリーン関数 G を計算し、 G からバーテックス Γ を計算し、 Γ から分極関数 Π を計算し、 Π から繰り込まれた Coulomb 相互作用 W を計算し、 W から自己エネルギー Σ を計算するというものである(図 1)。

図 1. GW Γ 法のフロー



しかし、この方法では毎回非常に重い Bethe-Salpeter 方程式を解く必要があり、全ての Feynman 図形を取り込むことは不可能である。GW Γ は Univ. of Wien の Kresse のグループや Ecole Polytechnique のグループが開発中であるが、何れもパーテックスを粗く近似しており、強相関系をターゲットにしていない。

2. 研究の目的

強相関電子系の（光電子）準粒子スペクトルと準粒子波動関数を一挙にまとめて精密に計算するための最高精度計算手法として、多体摂動論に基づいて主要な全ての Feynman 図形を無限次まで取り込む、誤差 1%以内の全電子第一原理 GW Γ 計算コードを開発し、強相関電子系に適用する。

申請者は 1 粒子グリーン関数に対する Dyson 方程式を解いて準粒子スペクトルを計算する GW 近似から出発し、2 粒子グリーン関数に対する Bethe-Salpeter 方程式 (BSE)を解いて光吸収スペクトルのみならず、2 電子イオン化スペクトル、Auger スペクトル、on-site Coulomb energy U を計算する全電子第一原理 GW-BSE 計算コードを世界で初めて開発した。このコードをベースに、世界最高精度全電子第一原理 GW Γ 計算コードを開発する。

3. 研究の方法

申請者らが作成した我が国が世界に誇ることのできる完全オリジナルな全電子混合基底法の spin-polarized GW 計算コードにまずパーテックス Γ を入れてセルフコンシステントに計算できるプログラムを開発する。このプログラムは $\Gamma=1$ とした場合に通常の self-consistent GW 法に帰着する。一方、 Γ に対しては Bethe-Salpeter 方程式を解くプログラムを開発する。 Γ から W を計算すると同時に、GW Γ に戻して、全体を self-consistent に計算するようにプログラムをコーディングする。プログラムは可能な限り厳密な式に則って計算を行うことができるように作成するが、同時に、計算量の節約のために数カ所に妥当な近似を導入することもできるように作成する。研究期間内に

研究協力者（大学院生）の力を借りて、2 年かけてプログラムを完成し、NiO 結晶や TTTA ラジカル Mott 絶縁体結晶で誤差 1% 以内の精度を目指す。

【平成 23 年度】

GW Γ の解き方として、 $\Sigma \rightarrow G \rightarrow \Gamma \rightarrow \Pi \rightarrow W \rightarrow \Sigma$ を繰り返す方法は、毎回非常に重い Bethe-Salpeter 方程式を解く必要があり、非能率的である。これに対して、本研究では高速計算フローを用いる。毎回のループは Γ を取り入れた Dyson 方程式を self-consistent に解くだけのものであり、Bethe-Salpeter 方程式は何回かに 1 度だけ解けばよいことになる。Dyson 方程式を self-consistent に解く部分では、自己エネルギー $\Sigma = iGW\Gamma$ を全電子混合基底法のベースである平面波と原子軌道関数に対する行列要素として計算するので、Dyson 方程式は行列の対角化と同じ手続きで計算でき、高速計算が可能となる。

【平成 24 年度】

平成 24 年度は積分核 $I_{ij;kl} = d\Sigma/dG$ の計算ルーチンを作成する。このために安原・高田方程式を用いる。の解を self-consistent に解くことは極めて難しいと思われるが、同一点 r のグリーン関数 $G(r, r)$ が電子密度 $\rho(r)$ に関係しており、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) によれば、 $I_{ij;kl} = d\Sigma/d\rho$ とも近似できることから、この関係式を用いて単純化する工夫を行う。平成 24 年度は、研究協力者として、2 名の大学院学生にプログラム開発補助を依頼し、協力して本研究を推進する。

平成 24 年度内にプログラムを完成させ、NiO 結晶や TTTA ラジカル Mott 絶縁体結晶などの系に適用する。NiO 結晶の計算では、反強磁性基底状態が正しく計算できて、正しいエネルギー・ギャップが得られるかどうかは鍵になる。TTTA ラジカル Mott 絶縁体結晶でも、反強磁性的な磁性秩序と正しいエネルギー・ギャップが生ずるかどうかは鍵になる（密度汎関数理論に基づく単純な LSDA 計算ではエネルギー・ギャップは生じない）。この他、フェルミ面付近の全ての（光電子分光）準粒子スペクトルと準粒子波動関数を計算し、実験を再現しているかどうかを詳細に検討する。プログラムで各種の近似を導入した場合と導入しない場合とで、計算結果ならびに計算時間の比較を行い、実現可能な計算時間の範囲内で超大規模な精密計算を行って、最終的な目標計算精度である誤差 1% 以内を実現することを目指す。

4. 研究成果

強相関系の電子状態を第一原理から正確に扱うことは困難とされてきた。いわゆる

Mott 絶縁体と呼ばれる種類の電子系に対しては既存の第一原理計算コードでは歯が立たない。多体摂動論に基づいて自己エネルギーの Fock 交換項に動的な遮蔽効果を取り入れる GW 近似は半導体のエネルギーギャップを正確に与えるものの、強相関電子系に対しては無効である。GW 近似をベースに 2 粒子グリーン関数に対する Bethe-Salpeter 方程式を解いて光吸収スペクトルを求める世界最先端の第一原理計算技術があるが、研究代表者は我が国で初めてこの計算コードを開発し、2 電子イオン化エネルギースペクトル、on-site Coulomb energy U 、Auger スペクトルの計算にも世界で初めて応用した実績をもつ。本研究では、我々が開発してきたこの全電子混合基底 GW+Bethe-Salpeter 計算プログラムをまず自己無撞着計算ができるように改良することに成功した。Na クラスタなどで one-shot G_0W_0 近似、グリーン関数 G のみを繰り込む GW_0 近似、 G も W も繰り込む GW 近似の試験計算を行い、日本物理学会などで発表した。GW 自己エネルギーの ω 積分を回避するために、Hybertsen-Louie の GPP モデルだけでなく、von der Linden-Horsch のプラズモンポールモデル (PPM)、Engel-Farid の PPM をインストールすることに成功した。これにより、格段の計算スピードの高速化を図ることができた。さらに、分極関数および自己エネルギーの評価において多数の空状態の和を評価するのを回避するために、射影演算子の方法を取り入れ、このようにしても計算結果が変わらないことを確かめた。これによりプログラムの大幅な改良に成功した。

この成果は The 7th General Meeting of Asian Consortium of Computational Materials Science –Virtual Organization (ACCMS –V07) (2012 年 11 月仙台) で発表し、研究協力者 (D3) の桑原理一氏が Best Poster Presenter Award を受賞した。さらに、分極関数および自己エネルギーに 1 次のパーテックス補正を取り込むプログラムの改良を行い、本格的な GW Γ プログラムを完成させることに成功した。

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 5 件)

1. Shota Ono, Riichi Kuwahara, Tsuguo Morisato, and Kaoru Ohno, “Sensitive electron capture decay rate of 7Be encapsulated in carbon nanotubes: A density functional study”, *Chem. Phys. Lett.* **561-562**, 137-141 (2013). (査読有)
2. Y. Noguchi, O. Sugino, M. Nagaoka, S. Ishii, and K. Ohno, “A GW +Bethe-Salpeter

calculation on photoabsorption spectra of $(\text{CdSe})_3$ and $(\text{CdSe})_6$ clusters”, *J. Chem. Phys.* **137**, 024306;1-5 (2012). (査読有)

3. 野田祐輔、大野かおる、「6員環の幾何学的構造に依存する1次元ピーナツ型フラーレンポリマーの電子状態」、*ナノ学会会報 (受賞記事)*, Vol.11 (1) 21-25 (2012). (査読無)
4. Y. Noda and K. Ohno, “Metallic and non-metallic properties of one-dimensional peanut-shaped fullerene polymers”, *Synthetic Metals* **161**, 1546-1551 (2011). (査読有)
5. R. Kuwahara, Y. Kudo, T. Morisato, and K. Ohno, “Encapsulation of Carbon Chain Molecules in Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5147-5156 (2011). (査読有) [学会発表] (計 3 5 件) (学会)
1. 野田祐輔、大野かおる、「孤立 8 員環欠陥による 1 次元ピーナツ型フラーレンポリマーと非平面状グラフェンの傾斜 Dirac コーン形成」、*日本物理学会 (広島大学、2013 年 3 月 26 日～29 日: 発表 3 月 28 日) 28pXP-10*.
2. 小野頌太、張明、野田祐輔、大野かおる、「ステップ型周期ポテンシャルが印加されたグラフェン超格子のゼーベック係数評価」、*日本物理学会 (広島大学、2013 年 3 月 26 日～29 日: 発表 3 月 28 日) 28pXP-8*.
3. 小野頌太、桑原理一、大野かおる、「カーボンナノ構造に内包されたベリリウム同位元素の半減期減少の可能性」*日本物理学会秋季大会 (横浜、2012.9.18-21) 18pAJ-14*.
4. Nu Thi Pham and Kaoru Ohno, “Adiabatic and non-adiabatic quantum molecular dynamics approaches to chemical reaction”, *日本物理学会秋季大会 (横浜、2012.9.18-21) 21aAJ-5*.
5. 野田祐輔、大野かおる、「1 次元ピーナツ型フラーレンポリマーにおける Dirac コーンの計算科学研究」*日本物理学会秋季大会 (横浜、2012.9.18-21) 21aEC-13*.
6. 野田祐輔、大野かおる、「1 次元ピーナツ型フラーレンポリマーのディラックコーン」*ナノ学会第 10 回大会 (大阪、2012.6.14-16) P2-51*.
7. 佐原亮二、水関博志、Marcel Sluiter、大野かおる、川添良幸、「全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と水素貯蔵材料への応用」*ナノ学会第 10 回大会 (大阪、2012.6.14-16) P2-66*.
8. 野田祐輔、大野かおる、「1 次元ピーナツ型フラーレンポリマーのディラックコーン」*ナノ学会第 10 回大会 (大阪、2012.6.14-16) P2-51*.
9. 野田祐輔、大野かおる、「幾何学的特徴

- に対するピーナッツ型フラーレンポリマーの電子物性依存性」、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム(横浜市開港記念会館他、2011 年 12 月 19-21 日)、F-17-M.
10. 桑原理一、野口良史、大野かおる、「全電子混合基底法による自己無撞着 GW 計算プログラムの開発」日本物理学会秋季大会(富山、2011.9.21-24) 22pPSA-65.
 11. 野田祐輔、大野かおる、「第一原理計算によるピーナッツ型フラーレンポリマーの電子状態解析」、日本物理学会秋季大会(富山、2011.9.21-24) 21aTG-1.
 12. 佐原亮二、水関博志、Marcel Sluiter、大野かおる、川添良幸、「全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と水素貯蔵材料への応用」、ナノ学会第 9 会大会(北海道大学、2011 年 6 月 2 日～4 日：発表は 6 月 2 日)ポスターセッション 1、P64
 13. 池岡幹裕、大野かおる、「水素原子と二酸化炭素の全電子混合基底第一原理分子動力学シミュレーション」、ナノ学会第 9 会大会(北海道大学、2011 年 6 月 2 日～4 日：発表は 6 月 2 日)ポスターセッション 1、P68.
 14. 野田祐輔、大野かおる、「1 次元ピーナッツ型フラーレンポリマーの電子状態」、ナノ学会第 9 会大会(北海道大学、2011 年 6 月 2 日～4 日：発表は 6 月 2 日)ポスターセッション 1、P03.
(国際会議)
 15. Kaoru Ohno, “Linear-dispersive and flat bands near the Fermi level in fused fullerene polymers”, ACCMS-WGM (Taipei, Jan. 2013) [INVITED TALK].
 16. Mikihiro Ikeoka and Kaoru Ohno, “First-principles molecular dynamics simulations using parallelized TOMBO: 2H + CO₂ yielding HCOOH”, ACCMS-VO7 (Sendai, 23-25 Nov. 2012).
 17. Shota Ono, Riichi Kuwahara and Kaoru Ohno, “Half-life of the ⁷Be atom encapsulated in carbon nanotubes: A first-principles study”, ACCMS-VO7 (Sendai, 23-25 Nov. 2012).
 18. Riichi Kuwahara, Yoshifumi Noguchi, and Kaoru Ohno, “Efficient self-consistent GW program based on the all-electron mixed basis approach”, ACCMS-VO7 (Sendai, 23-25 Nov. 2012).(Best Poster Presenter Award 受賞)
 19. Ming Zang, Kaoru Ohno, and Lei Miao, “Carrier concentration-dependent thermoelectric properties of titanium dioxide from Boltzmann transport calculations”, ACCMS-VO7 (Sendai, 23-25 Nov. 2012).
 20. Yusuke Noda and Kaoru Ohno, “Linear-dispersive and flat bands in band structures of one-dimensional peanut-shaped fullerene polymers”, ACCMS-VO7 (Sendai, 23-25 Nov. 2012).[INVITED TALK]
 21. Kaoru Ohno, “All-electron Mixed Basis Approach as An Accurate First-Principles Method”, KIM-JIM Conference (Changwon, Korea, 25 Oct. 2012) [INVITED TALK].
 22. Kaoru Ohno, “Monte Carlo Simulations for Real Materials”, 6th Int. Conf. on Multiscale Materials Modeling, MMM2012 (Singapore, 15-19 October 2012) E4-1. [INVITED TALK]
 23. Ming Zhang, Kaoru Ohno, and Lei Miao, “First-principles Study of Geometrical and Electronic Structures of Oxygen Vacancies in TiO₂” IUMRS-ICEM2012 (Yokohama, 23-28 Sep. 2012) A-4-O26-002.
 24. Nu Thi Pham and Kaoru Ohno, “Adiabatic and non-adiabatic quantum molecular dynamics approaches to chemical reactions”, IUMRS-ICEM2012 (Yokohama, 23-28 Sep. 2012) D-5-P25-040.
 25. Shota Ono and Kaoru Ohno, “A systematic investigation of electron capture decay rate of ⁷Be encapsulated in carbon nanostructures”, IUMRS-ICEM (Yokohama, 23-28 Sep. 2012) D-5-P24-005.
 26. Yusuke Noda and Kaoru Ohno, “Electronic properties of one-dimensional peanut-shaped fullerene polymers with generalized Stone-Wales transformation”, ACCMS-VO6 (Sendai, 10 (10-12) Feb. 2012), PS36.
 27. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Marcel Sluiter, Kaoru Ohno, and Yoshiyuki Kawazoe, “Development of all-electron mixed-basis ab initio program TOMBO and application for hydrogen storage materials”, ACCMS-VO6 (Sendai, 10 (10-12) Feb. 2012), PS27.
 28. Yoshifumi Noguchi, Osamu Sugino, Momoko Nagaoka, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, “Optical absorption spectra of CdSe clusters by all-electron first-principles GW+Bethe-Salpeter method”, ACCMS-VO6 (Sendai, 10 (10-12) Feb. 2012), PS24.
 29. Kaoru Ohno, “All-electron Mixed Basis Approach For Accurate First Principles Calculations”, ACCMS-VO6 (Sendai, 10 (10-12) Feb. 2012), 19 [Invited Talk].
 30. Yuto Toriumi and Kaoru Ohno, “Monte Carlo Simulation of Rubber Elasticity”, ACCMS6, 7 (6-9) Sept. 2011 Singapore (P076).
 31. Yusuke Noda and Kaoru Ohno, “First-Principles Calculations of One-Dimensional Peanut-Shaped Fullerene Polymers”, ACCMS6, 7 (6-9) Sept. 2011 Singapore (P031)
 32. Mikihiro Ikeoka and Kaoru Ohno, “First-Principles Molecular Dynamics

Simulations of 2H + CO₂ Yielding HCOOH”, ACCMS6, 7 (6-9) Sept. 2011 Singapore (P006).

33. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Marcel Sluiter, Kaoru Ohno, and Yoshiyuki Kawazoe, “Development of All-Electron Mixed-Basis ab initio Program TOMBO and Application for Developing Hydrogen Storage Materials”, ACCMS6, 9 (6-9) Sept. 2011 Singapore (11B.2).
34. Ryoji Sahara, Marcel F. Sluiter, Kaoru Ohno, Hiroshi Mizuseki, and Yoshiyuki Kawazoe, “Tohoku Mixed Basis Orbitals ab initio Program (TOMBO)”, ACCMS6 6 Sept. 2011 Singapore (Short Course II). [**Invited Lecture**]
35. Kaoru Ohno, “All-Electron Mixed Basis Approach – DFT and Beyond”, ACCMS6, 9 (6-9) Sept. 2011 Singapore (11B.3). [**Invited Talk**]

[図書] (計2件)

1. 押山淳、天能精一郎、杉野修、大野かおる、今田正俊、高田康民、岩波講座「計算科学」第3巻『計算と物質』(岩波書店、2012) 第6章「光励起と物質応答の量子論」 pp.141-173, 付録D pp.280-283 担当.
2. 大野かおる、他 18 名、『密度汎関数法の発展—マテリアルデザインへの応用』赤井久純、白井光雲 編 (丸善、2012) 「GW 近似」の後半と「GW 近似の展開」 pp.96-103 担当.

[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.ohno.vnu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 かおる (OHNO KAORU)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：40185343

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし