

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25800200

研究課題名(和文) 第一原理GW計算を用いた低密度キャリア系の電子構造研究

研究課題名(英文) Ab initio GW calculations for low-density carrier system

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題では、第一原理GW計算を用いて、物質の電子構造に対するプラズモン励起(集団電荷励起)の効果を調べる。プラズモンは長距離クーロン相互作用の下で相互作用する電子系の低キャリア濃度領域において発生するが、ドーピング量が小さいほど、励起エネルギーは低下し、低密度キャリア領域では、低エネルギー物性を支配する。固体表面・界面に対する電界誘起キャリアドーピング法、希薄磁性半導体合成技術の進展によって、極低密度キャリア系が実現・制御可能となっており、基礎理論構築が望まれる。大規模並列化された第一原理GWコードを用いて、この系の物質科学展開のための基礎的知見を得る。

研究成果の概要(英文)：We study an effect of the low-energy plasmon excitation (group electric charge excitation) on electronic structure of the material using ab initio GW calculations. We choose two benchmarks an organic compound (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> and a transition-metal oxide SrVO<sub>3</sub>, which exhibit characteristic low-energy band structures around the Fermi level, which bring about interesting low-energy properties; the low-energy bands near the Fermi level are isolated from the other bands, and, in the isolated bands, unusually low-energy plasmon excitations occur. To study the effect of this low-energy-plasmon fluctuation on the electronic structure, we calculate spectral functions and photoemission spectra using the ab initio GW calculation. We found that the low-energy plasmon fluctuation leads to an appreciable renormalization of the low-energy bands and a transfer of the spectral weight into the incoherent part, thus resulting in an agreement with experimental photoemission data.

研究分野：物性理論 第一原理計算

キーワード：第一原理計算 多体摂動計算 GW計算 遷移金属化合物 有機化合物 低エネルギープラズモン励起  
プラズマロン状態

## 1. 研究開始当初の背景

物質へのキャリア注入は母体構成元素を別元素へ置換すること(化学ドーピング)によりなされるが、「キャリア空間分布の不均一性」「濃度の定量的制御の難しさ」「乱れ効果」など、困難があった。電界効果トランジスタを用いた電場誘起キャリアドーピング(電界ドーピング)の開発により、電場印加によるキャリア注入が可能となった。電界ドーピングは、化学ドーピングの諸問題を克服できるので、申請課題提出当時、物性理解の新機軸として期待され、様々な応用例が報告されていた。たとえば、電界ドーピングのベンチマークである層状窒化物超伝導体  $ZrNiCl$  では、化学および電界ドーピングの各々によって超伝導転移温度が測定され、同ドーピング濃度でも電界ドーピングの方が約 20 % 高いこと、さらに、キャリア濃度を小さくすると転移温度が増加することが報告された。これは、通常の転移温度のキャリア濃度依存性と逆傾向であり、注目を集めた。申請者もこのテーマで論文を幾つか報告しており、低密度キャリア系の物性理解に興味があった。

現実物質の低密度キャリア系の理論研究では、大胆な仮定が用いられていた。密度汎関数理論(DFT)に基づくバンド計算では、人工的に仮想電荷を注入し、それを保証する一様背景電荷のもとで計算を行なわれた。このやり方は、注入電荷に起因する電子・スピン密度変化および交換相関ポテンシャル変化が小さいことを前提としており、中程度フィリング( $x \sim 0.5$ )を想定している( $x$ はフェルミ準位をよぎる低エネルギーバンド内フィリング)。低密度キャリア領域( $x \leq 0.2$ )で、このアプローチは破綻する。現実物質では、電子は長距離クーロン相互作用を通して相互作用するが、キャリア濃度を低下させると、プラズモン励起が低エネルギーで生じる。励起エネルギーの大きさは、キャリア濃度が希薄になるにつれて低下し、最終的には、このプラズモン励起が低エネルギー電子構造を支配する。この現象は周波数依存ポテンシャル、すなわち、「自己エネルギーの周波数依存性」によって記述されるものであり、静的取扱いを基調とした DFT 計算では記述されない。低密度キャリア系の特徴を反映した計算フレームワークを導入する必要があった。

## 2. 研究の目的

申請課題では、第一原理 GW 計算コード(G; グリーン関数, W; 遮蔽クーロン相互作用)の開発と、これを用いた現実の低密度キャリア系物性の基礎的知見を得ることを目的とした。プラズモン異常は、 $G(\omega)$  と  $W(\omega)$  の周波数  $\omega$  畳込み積分である GW 自己エネルギーの極構造として定量的に記述される。低キャリア濃度領域におけるプラズマ周波数の

キャリア濃度依存性、自己エネルギー、準粒子バンド構造への影響を解析し、低エネルギープラズモン励起が電子構造をどのように繰り返し込むか、そのメカニズムを明らかにすることに焦点を当てた。こうした解析は、希薄キャリア系を舞台とする物質科学のみならず、先の電界誘起型超伝導体のペ어링引力の起源、低エネルギープラズモン量子揺らぎの性質を明らかにするための有益な基礎的知見を与えると考え、申請課題を構想した。

## 3. 研究の方法

この問題を取り扱う為に、大規模並列対応の第一原理 GW コードを開発し、これを用いて、低密度キャリア系のベンチマークである遷移金属化合物  $SrVO_3$  と有機化合物  $(TMTSF)_2PF_6$  に焦点を当て研究を遂行した。GW 低エネルギー電子構造を計算し、プラズモン励起による低エネルギー電子構造への繰り返し込み効果を微視的かつ定量的に解析した。また、低密度キャリア系特有の「プラズモン由来量子揺らぎ」の性質について考察し、これら二種の物質群の結果比較により「揺らぎ」の類似点・相違点を明確化した。

GW 計算のコストは膨大なので、超並列環境(たとえば東京大学物性研究所 SystemB)での稼働を想定してプログラムを製作した。GW 計算は、計算コストは膨大であるが、長大な並列自由度があるので、並列化により計算時間を大幅に縮減できた。申請者は、研究開始当時の平成 24 年 10 月、東京大学から九州工業大学に異動した状況であり、早急に異動大学内でプログラム制作のための並列計算機環境を整える必要があった。環境整備には、新規並列計算機システム導入だけでなく、計算機室確保・電源および空調工事など、様々なインフラ整備を行う必要があった。本申請課題にて支給された科学研究費の大部分は、このインフラ整備に充てられ、本研究室の計算機環境構築に大いに役立った。

## 4. 研究成果

## 4.1 ベンチマーク

GW 計算コードのベンチマークとして、半導体 Si と単純金属 Al の計算結果を図 1 および図 2 にそれぞれ示す。青線が DFT バンド構造であり、背景カラーマップが GW スペクトル関数である。Si ではバンドギャップが約 2 倍になること、Al では DFT バンド構造と GW バンド構造がよく一致していることから、局所密度近似が単純金属 Al でよく成立することが分かる。作成プログラムは、対称性考慮や、ワニ関数を用いた内挿も導入されており、世界的に見ても性能・安定性について遜色ないものが作成できたと考えている。

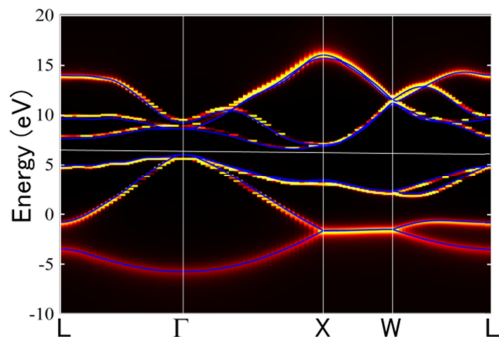


図1: Si のGW スペクトル関数 (青線がDFT バンド構造, 白水平線がフェルミ準位.)

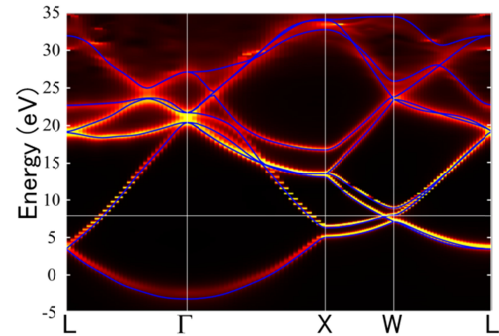


図2: Al のGW スペクトル関数 (青線がDFT バンド構造, 白水平線がフェルミ準位.)

#### 4.2 低密度キャリア系

図3に遷移金属酸化物 SrVO<sub>3</sub> (上) および有機化合物 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (下) の反射率の実験 (点) と計算 (実線) の比較を示す。両物質とも低密度キャリア系特有の低エネルギープラズモン励起が見て取れる (SrVO<sub>3</sub> では 1.5 eV, (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> では 0.2 eV および 0.8 eV)。計算はこれをよく再現している。

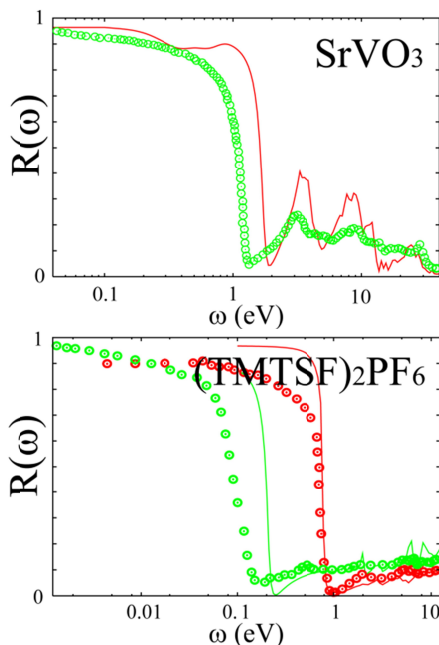


図3: 反射率 (点: 実験, 実線: 計算). 上: 遷移金属酸化物 SrVO<sub>3</sub>, 下: 有機化合物 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (赤: E<sub>a</sub>, 緑: E<sub>||a</sub>)

SrVO<sub>3</sub> では、フェルミ準位近傍に約 2 eV の幅の孤立バンドが、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> では、約 1 eV の孤立バンドが存在する。図3で見出された低エネルギープラズモン励起は、バンド幅エネルギースケールに匹敵するので、この低エネルギー励起により、電子構造は大きく繰り込まれることが期待される。

図4に SrVO<sub>3</sub> (1/6 フィリング) の GW スペクトル関数を示す。-8 eV から -3 eV にわたる部分が酸素 p バンドに由来するスペクトルで、-1 eV から +1 eV にわたる部分が t<sub>2g</sub> バンド由来である。Γ 点の -3 eV 付近や R 点および M 点の +2 eV 付近に現れた弱い強度がプラズマロン状態形成 (プラズモンと電子の結合状態) に由来するスペクトルである。

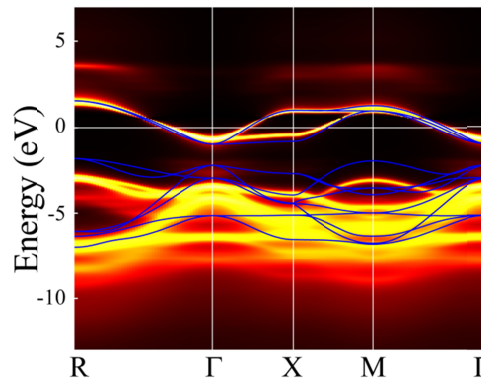


図4: SrVO<sub>3</sub> のGW スペクトル関数 (青線がDFT バンド構造, 白水平線がフェルミ準位.)

図5に計算状態密度と角度積算分光より得られた実験スペクトルの比較を示す。DFT スペクトル (黒線) は低エネルギープラズモン励起を繰り込むことで大きく修正され (赤線), 実験 (緑点) を再現する。このことから、低密度キャリア金属でプラズモン励起は実験を再現するうえで重要であることが分かる。

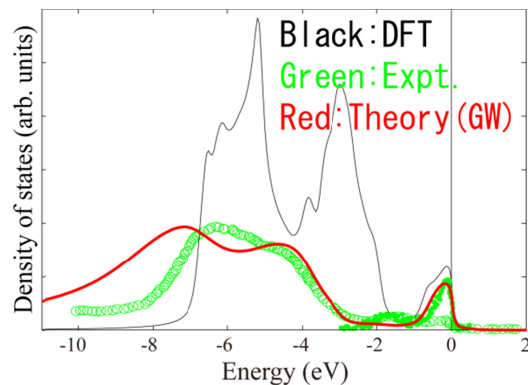


図5: SrVO<sub>3</sub> の状態密度 (黒線がDFT, 赤線がGW, 緑点が角度積算光電子分光スペクトル)

図6に有機化合物 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (1/4 フィリング) の GW スペクトル関数を示す。この物質は大規模なので、フェルミ準位近傍の低エネルギー孤立バンドについてのみGW自己エネ

ルギー補正を考慮している。Y 点から  $\Gamma$  点にかけて、-2 eV 付近および +1 eV 付近に明確なプラズマロン状態に由来する強度を見てとれる。準粒子バンドの強度が小さくなり、その強度がプラズマロン状態に移動していることが見て取れる。これはいわゆる「電子の分化傾向」として理解できる。

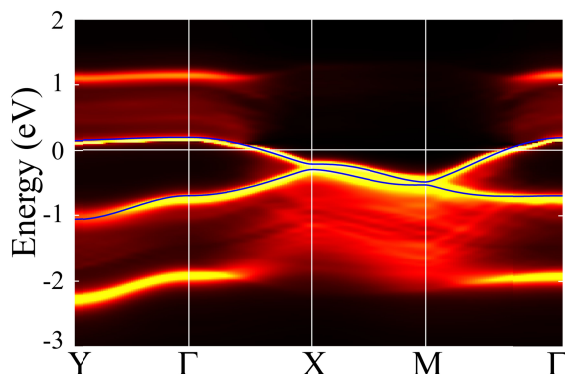


図 6:  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の GW スペクトル関数 (青線が DFT バンド構造, 白水平線がフェルミ単位.)

図 7 にスペクトル状態密度の結果を示す。 $\text{SrVO}_3$  の場合 (図 5) と同様、DFT スペクトル (黒線) は低エネルギープラズモン励起を繰り返すことで大きく修正され (赤線), 実験 (緑点) を再現する。低密度キャリア金属で生じる低エネルギープラズモン励起が重要であることが見て取れる。 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  では、プラズマロン状態形成が  $\text{SrVO}_3$  よりも顕著であり、フェルミ準位近傍の繰り返しは非常に大きい。これは、有機化合物の方が、電子がプラズモン励起により散乱されやすいことを意味している。

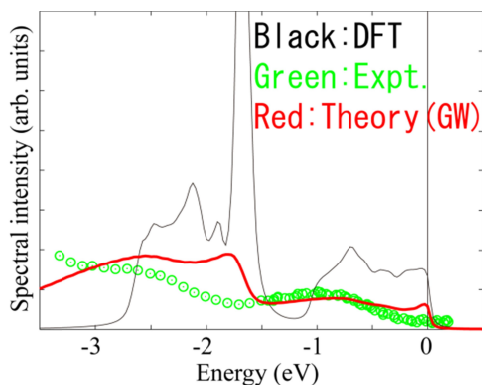


図 7:  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の状態密度 (黒線が DFT, 赤線が GW, 緑点が角度積分光電子分光スペクトル)

これまで、 $\text{SrVO}_3$  や  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の孤立狭バンド系では、運動エネルギーと相互作用エネルギーの拮抗が集中的に議論され、局所相互作用に起因する強相関効果の観点から物性を議論することが多かった。実際、今回取り上げた物質などは、ともに代表的強相関物質として有名である。しかし、本研究では、図 3 にあるように、これらの物質で低エネルギー

プラズモン励起が実際に観測されていることを重視し、GW 計算を用いたプラズマ励起繰り返し込みとして物性理解を展開した。

プログラムの製作と検証に多くの時間を要したが、かなり完成度のあるプログラムを作成できた。現在、製作コードの汎用公開に向けた準備を進めている。汎用公開では、単なるプログラム提供だけでは不十分であり、不必要な計算部の削除・整理、入力パラメータ整理 (デフォルト設定含む)、必要ファイル整理、加えて、できるだけユーザがストレスフリーで取り扱えるような実装等、様々な工夫が必要である。こうした整備を着実に進め、物性コミュニティに成果を還元したい。

## 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] M. Mito, K. Ogata, H. Goto, K. Tsuruta, K. Nakamura, H. Deguchi, T. Horide, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya, Y. Takano, “Uniaxial strain effects on superconducting transition in Re-doped Hg-1223 cuprate superconductors”, Phys. Rev. B 95, 064503/1-10 (2017) (査読有).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064503>

[2] M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, T. Yamaguchi, K. Nakamura, H. Deguchi, N. Shirakawa, H. Adachi, T. Yamasaki, H. Iwaoka, Y. Ikoma, Z. Horita, “Large enhancement of superconducting transition temperature in single-element superconducting rhenium by shear strain”, Scientific reports 6, 36337/1-8 (2016) (査読有).

DOI:[10.1038/srep36337](https://doi.org/10.1038/srep36337)

[3] K. Nakamura, Y. Nohara, Y. Yosimoto, Y. Nomura, “Ab initio GW plus cumulant calculation for isolated band systems: Application to organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  and transition-metal oxide  $\text{SrVO}_3$ ”, Physical Review. B 93, 085124/1-13 (2016) (査読有).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.085124>

[4] Y. Nomura, K. Nakamura, R. Arita, “Effect of Electron-Phonon Interactions on Orbital Fluctuations in Iron-Based Superconductors”, Phys. Rev. Lett. 112, 027002/1-5 (2014) (査読有).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.027002>

[5] K. Nakamura, S. Sakai, R. Arita, K. Kuroki, “GW calculation of plasmon excitations in the

quasi-one-dimensional organic compound (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, Phys. Rev. B 88, 125128/1-5 (2013) (査読有).  
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125128>

〔学会発表〕(計 17 件)

#### 招待講演(国際会議)

[1] Kazuma Nakamura, “Recent progress in ab initio many-body perturbation theory for correlated materials” International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlation, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo), 2015.2.18-21 (招待講演)

[2] Kazuma Nakamura, “Ab initio GW analysis for low-energy plasmaron states”, The 2nd International Symposium on Computing: Quantum Simulation and Design, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo), 2014.12.1-3 (招待講演)

#### 招待講演(国内会議)

[3] 中村和磨, “第一原理計算を用いた超伝導物性研究”, 「超伝導分科会 第 53 回研究会『新奇超伝導の進展』」東北大学東京分室会議室 A&B (東京都千代田区), 2016.6.13 (招待講演)

[4] 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: constrained RPA and constrained GW”, 「トポロジカル物性と計算物質科学が創出する新物質科学に関する研究会」東京大学物性研究所 (千葉県柏市), 2016.3.8 (招待講演)

[5] 中村和磨, “第一原理多体摂動計算を用いた物性研究”, 「物性研究所短期研究会『量子物質研究の最前線』」, 東京大学物性研究所 (千葉県柏市), 2015.12.8-9 (招待講演)

[6] 中村和磨, “強相関金属の第一原理多体摂動計算”, 「第一原理多体摂動論ワークショップ—多体摂動計算手法の現状と展望」東京大学柏フューチャーセンター (千葉県柏市), 2015.8.18 (招待講演)

[7] 中村和磨, “第一原理多体摂動論の前線”, 「日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年)」早稲田大学 (東京都新宿区), 2015.3.21-24 (招待講演)

[8] 中村和磨, “金属系の第一原理多体摂動計算”, 「実験と計算科学の協奏が拓く物質科学・物質開発のフロンティア—超伝導とトポロジカル物質の新展開」東京大学理学部 (東京都文京区), 2015.3.18-19 (招待講演)

[9] 中村和磨, “TAPP-GW コード開発の進捗”, 「xTAPP Developers Meeting 2014」東京大学理学部 (東京都文京区), 2014.8.27 (招待講演)

[10] 中村和磨, “低エネルギープラズモン状態の GW 解析: 有機導体および遷移金属酸化物への応用”, 「フロンティア物理講演会 in 山形」山形大学理学部先端棟 4 階 S401 (山形県山形市), 2014.1.30 (招待講演)

[11] 中村和磨, “低エネルギープラズマロン状態の GW 解析”, 「第 3 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」勝浦観光ホテル (和歌山県東牟婁郡那智勝浦町), 2013.12.16-18 (招待講演)

#### 集中講義

[12] 中村和磨, “多体摂動論”, 山形大学理学部物理学科 (山形県山形市), 2015.9.28-10.1.

#### 一般講演

[13] 中村和磨, “(x)TAPP および post-TAPP コードを用いた超伝導パラメータ評価”, 「日本物理学会 2016 秋季大会」金沢大学 (石川県金沢市), 2016.9.13-16.

[14] 中村和磨, “第一原理 GW+cumulant 展開法を用いた物質のスペクトル関数計算”, 「日本物理学会 2015 秋季大会」関西大学 (大阪府吹田市), 2015.9.16-19.

[15] 中村和磨, “SrVO<sub>3</sub> および SrRuO<sub>3</sub> の第一原理 GW スペクトル関数計算”, 「日本物理学会 2014 秋季大会」中部大学 (愛知県春日井市), 2014.9.7-10.

[16] 中村和磨, “第一原理 GW 計算による低エネルギープラズマロン状態の解析”, 「日本物理学会第 69 回年次大会」東海大学 (神奈川県平塚市), 2014.3.27-30.

[17] 中村和磨, “有機導体 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> に対する第一原理 GW 計算”, 「日本物理学会 2013 秋季大会」徳島大学 (徳島県徳島市), 2013.9.25-28.

〔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

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：6 0 5 2 5 2 3 6