

研究課題別評価

1 研究課題名：相関電子系の新しい大規模計算アルゴリズム

2 研究者氏名：今田正俊

研究員：Igor Solovyev (研究期間 H.15.4～H.17.3)

研究員：今井 剛樹 (研究期間 H.15.4～H.16.10)

研究員：大塚 雄一 (研究期間 H.16.11～H.18.1)

3 研究のねらい：

現実の物質中の電子が示す挙動をミクロなレベルから解明し、さまざまな物質の性質を第一原理的に予測できるような、信頼できる計算手法が開発できれば大きな波及効果が期待できる。基礎物理学上の新しい概念を発見し、未知の現象のメカニズムを解明することに貢献できる一方、次世代のエレクトロニクスの開発指針を得るうえでも役立つと期待できるからである。特に電子間のクーロン相互作用の効果が大きな、強相関電子系や強相関物質とよばれる物質群は、高温超伝導や巨大磁気抵抗などの目をみはるような未解明な現象によって、研究のフロンティアが次々に広がり、21世紀の物理学の基礎と応用にとって大きな魅力を提供しており、信頼のできる電子状態計算法が待ち望まれている。ところが、従来のすべての第一原理的な計算手法では、ある電子の挙動を計算するときに、他の電子は個々のふるまいをならしてしまった平均的な影響しか与えないとする近似を行ってきた。この近似は強相関電子系の物質群では定性的にも誤った結果を与えることが知られており、信頼できる計算手法は知られていなかった。

しかし、最近になって、本プロジェクト代表者を中心として、経路積分繰り込み群法と呼ばれる計算手法が開発され、強相関電子理論モデルにおいて新しい物質相の存在を理論的にはじめて見つけて予測するなど、基礎科学の観点で成果をあげてきた。

戦略的創造研究推進事業の我々のプロジェクトでは、新しく開発した経路積分繰り込み群法と従来の計算手法とをハイブリッド的に組み合わせた DFT-PIRG 法という方法によって、現実物質のハイブリッド型大規模計算が可能になるような第一原理計算手法とシミュレーション技術を開発し、強相関物質での精度の高い計算手法を手にすることが研究の目標である。

4 研究成果：

I. 要素計算手法の整備

このプロジェクトは強相関効果をバイアスのかからない形で考慮する数値計算アルゴリズムを開発応用するとともに現実物質の第一原理電子状態計算に組み込める形に持ってゆくことを目標としている。このためにまず経路積分繰り込み群計算と、密度汎関数法の計算をそれぞれルーチン化して行えるような計算コードの整備が行われた。

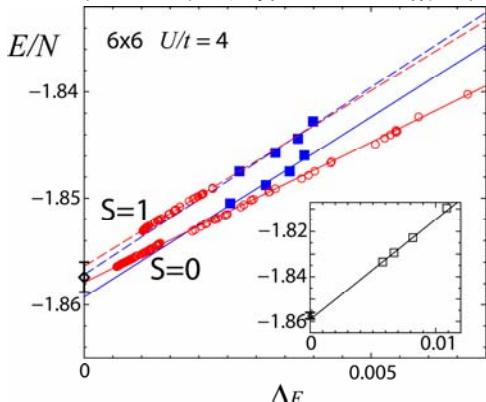


図 1：ハバード模型と呼ばれる系で運動量とスピノの量子数射影により、エネルギー分散(横軸)を 0 に外挿して得られる基底状態のエネルギー精度が向上する。(インセットが量子数射影のない場合の外挿であり、青のデータ点が経路積分繰り込み群計算のあとに量子数射影を行つたもの、赤いデータ点は同時並行して射影したもの。また全スピン $S=1$ のような励起状態も求められることがわかる。)

特に経路積分繰り込み群計算に対して、量子数射影法を組み込んで、計算精度を向上させるとともに、特定の量子数を持った状態の計算や、励起状態の計算が図 1 のように可能になった。当初の経路積分繰り込み群法は基底状態の計算のためのアルゴリズムであったが、運動量やス

ピンのような量子数をえた上で最もエネルギーの低い状態を求めるこによって励起状態の計算が可能になったわけである。このアルゴリズムを用いて、幾何学的フラストレーション効果のある系での新しい相である非磁性絶縁相がギャップのない量子スピン液体としての性質を持つことを解明した。遷移金属酸化物、有機物などに実験的に広く見られる未知の性質を解明したものと位置付けられる。

II. ダウンフォールディングの定式化

高エネルギー(フェルミ面から離れたエネルギーを指す)での密度汎関数法によるバンド計算の結果を用いて、高エネルギー自由度を消去して繰り込みながら、フェルミ面近くの低エネルギーの電子だけの自由度を残したときに得られる有効模型の導出法を定式化した。定式化された具体的な計算の手続きを表わすと以下のようなステップで構成されている。

(1) 密度汎関数計算により、バンド計算を行う。

(2) フェルミ面から離れた高エネルギー側の電子自由度を消去して、フェルミ面近くの低エネルギー電子が満たすべき有効ハミルトニアンを導くために、運動エネルギーの繰り込みと相互作用の繰り込みを行う。

より具体的には、

(2-1) クーロン相互作用に対して、電子相関の強いバンドの遮蔽された動的クーロン相互作用の大きさを GW 近似や制限された局所密度近似によって求める。

(2-2) バンド構造に対して、GW 近似により波数に依存する自己エネルギーを求めて、バンド幅(運動エネルギー)に対する繰りこみを計算する。

(3) (2)で求めた遮蔽されたクーロン相互作用と繰り込まれたバンド構造を用いて、低エネルギーでの有効ハミルトニアンを導出する。

(4) この有効ハミルトニアンに対して、経路積分繰り込み群法、および相関射影法による計算を行い、ゆらぎの効果を正確に取り込み、低エネルギー部分での電子状態を明らかにするとともに、磁気相関、電荷相関、その他の物理量を計算する。

この計算プロセスを実現できれば、電子相関の強い系で、時間的空間的ゆらぎの効果も含めた精度の高い計算手法がはじめて実現することになる。

これらの4段階のうち、第 1 段階の手続きは要素としてはすでに存在していたが、このプロジェクトで初めて第 2-第4段階の手続きと統合的に全体のアルゴリズムの一部として組み込まれた。第 2 段階での遮蔽されたクーロン相互作用は、このプロジェクトで新たに効率的な手法が開発された。これは制限された局所密度近似と GW 近似を組み合わせて、計算速度を速めた手法である。フェルミ面から遠く離れたバンドに対しては制限された局所密度近似によって計算の高速化を行い、中間的なエネルギー領域のバンドに対してはより詳細な制御が可能な GW 近似を採用する。

III. 現実の強相関物質の有効模型の導出

低エネルギー有効模型を導く定式化は実際に多くの遷移金属化合物の有効ハミルトニアンの導出に応用された。特にペロブスカイト型の遷移金属酸化物である LaTiO_3 , YTiO_3 , Sr_2VO_4 , SrVO_3 , YVO_3 などの多数の系で第一原理的な有効模型を導くことに成功した。求められた遮蔽クーロン相互作用は数eVの範囲で振動数にあまり依存しない結果が得られ、この手法で有効ハミルトニアンが正しく求められることが示されている。またダウンフォールディングの過程で高エネルギー側(フェルミ面から離れた側)の自由度を消去して、フェルミ面に近い低エネルギーのバンドだけからなる有効模型を構成するが、このような自由度の消去によっても、低エネルギー側のバンド構造がもととほぼ同じ形で再現されることが図2の水色と茶色のバンド構造の比較から読み取ることが出来る。これはダウンフォールディングによる自由度の消去によっても低エネルギーの有効模型が正しく構成されることを意味している。

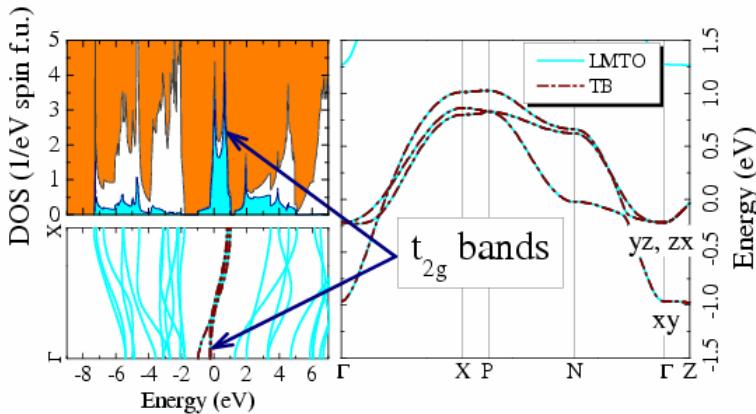


図2:
左図:LDAによる電子状態密度(上)とその分散(上図の青い部分が3d電子の寄与。白い部分がその他の電子の寄与。金属を予測する。
右図:LMTOによるバンド分散(水色の実線)とdownfoldして求められた少数バンドの分散(茶色の一点鎖線)

IV. 強相関物質への応用と、手法の有効性の実証

多くの遷移金属酸化物の中でも特にストロンチウム・バナジウム酸化物(Sr_2VO_4)はLMTO局所密度近似では図2のように良い金属を予測し、ハートレーフォック近似では強磁性絶縁体が予測されるが、実際の物性は金属絶縁体転移に極めて近い反強磁性的な絶縁体であり、いずれの予測とも合致しない。すなわち電子間相互作用の効果と強い量子ゆらぎの効果が顕著である。このことから、この物質は強相関電子系の電子状態計算の精度を試すベンチマークとなる物質であることがわかる。

我々は実際にこのプロジェクトで開発したDFT-PIRGの方法をこの物質に対して適用した。結果は、図3のように Sr_2VO_4 が反強磁性絶縁体と金属の相境界の近傍にあることを示しており、現実の物性と大変良い一致を示した。さらに、実験的には解明されていないスピン、軌道秩序についても図4のように予測が可能になった。

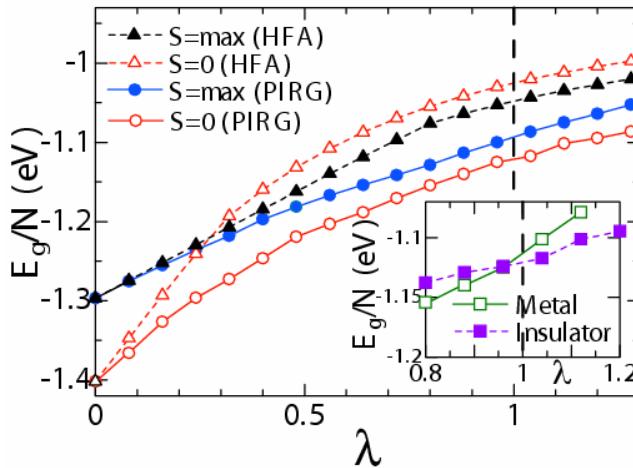


図3:
相互作用パラメタ λ を変えたときの基底エネルギー。(HFA はハートレーフォック近似、PIRG は今回の計算の経路積分繰り込み群法による結果)
 $S=0$ は反強磁性状態、 $S=\text{max}$ は強磁性状態を表す。
PIRG による真の基底状態が現実の相互作用値 $\lambda = 1$ で金属への転移点に近い反強磁性絶縁体であることがわかる。
inset: 経路積分繰り込み群法での金属状態と絶縁体状態のエネルギーの比較

さらに YVO_3 や $LaVO_3$ の電子状態の計算もすすめ、従来の電子状態計算でギャップの大きさが正しく求められなかったのに対して、実験結果との定量的な比較に耐える精度の高い計算手法であることを実証した。特に YVO_3 は従来の局所密度近似では金属を予測するが、ハートレーフォック近似では 3eV以上のギャップを持つ絶縁体であると予測されていた。今回の我々の計算結果での絶縁体ギャップの大きさは 0.9eVであり、実験結果の 1eV程度と定量的にも良い一致を示している。また磁気秩序と軌道秩序についても実験を正しく再現した。

強相関電子系の第一原理計算によって、絶縁体ギャップが定量的にも正しく求められるようになったのはこの手法が初めてである。このように、密度汎関数法と経路積分繰り込み群法を組み合わせた新たなアルゴリズムは、強い電子間相互作用の効果の大きな強相関電子系に有効な電子状態計算手法であることが実証されたと判断でき、電子相関の大きな物質群のための精度の高い第一原理電子状態計算法として汎用性が確立された。今後この手法を用いて、従来の手法

では困難の大きかった、強相関電子系の電子状態の解明のための幅広い研究展開が可能になつた。

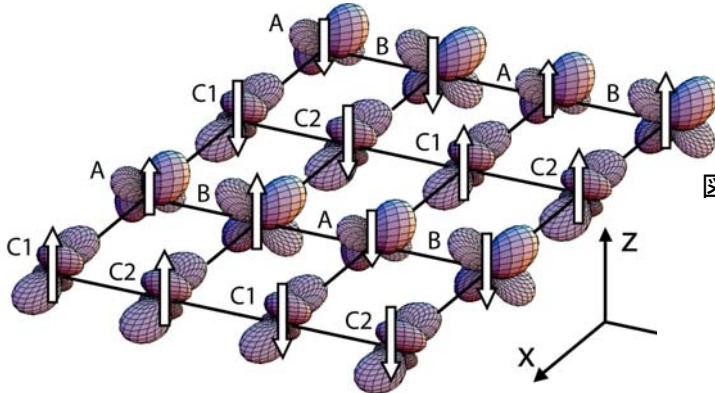


図4:

現実的な相互作用パラメタ $\lambda = 1$ のときに予測されるスピンと軌道の秩序構造

以上、このプロジェクトの成果を要約すると、以下のようにまとめられる。

- (1) フェルミ面から離れたバンドの自由度消去によるダウンフォールディングの手法の確立
- (2) ダウンフォールディング手法を用いた遷移金属および遷移金属化合物の有効ハミルトニアンの導出
- (3) ハイブリッド手法としての DFT-PIRG 法の確立
- (4) 現実の強相関電子系での DFT-PIRG 法の有効性の検証と電子状態の確定

5 自己評価:

最近独自に開発した経路積分繰り込み群法と従来の密度汎関数法に依拠した計算手法とをハイブリッド的に組み合わせた DFT-PIRG 法という方法を開発し、現実物質のハイブリッド型大規模計算が可能になるような第一原理計算手法とシミュレーション技術を開発し、強相関物質での精度の高い計算手法を手にするという当初の目標は実現された。特にハイブリッドとなる二つの手法をつなぐダウンフォールディングの定式化は、低エネルギー側の解法に何を採用するかには依らない一般的なものである。またこの手法を実際に応用して得られた強相関電子系の物性は、複雑なスピン軌道秩序の予測が可能であることや、絶縁体ギャップが正確に求められることなど、予想以上に精度が高いものであることが実証された。

これらの成果を得る上で、ポスドク研究員の参加は決定的に重要であった。ダウンフォールディングのプロセスの定式化と実行、および低エネルギー有効模型の経路積分繰り込み群法による計算がポスドク研究員によって着実に遂行された。

これから手にした手法を用いて、多くの解決困難な強相関電子系の問題解決に取り組むことが出来ると考えている。ただし、低エネルギー部分の解法として採用している経路積分繰り込み群計算が、現在計算の全体の中での律速段階となっており、今後、広範な応用を広げるために、この部分のより効率的な計算手法の開発を進めていく必要がある。また、このプロジェクトは、物質の構造がすでに与えられているときに、その構造の電子状態を計算するためのものであった。しかし、計算の高速化が進み、京速計算機のように計算機の高速化も進んだ段階で、このプロジェクトで達成された手法を物質の構造最適化にもつなげて、真の第一原理手法を手にしていくことは将来に課せられた課題であろう。

6 研究総括の見解:

今田研究者は新しく開発した経路積分繰り込み群法と従来の計算手法とをハイブリッド的に組み合わせた DFT-PIRG 法という方法を開発し、強相関物質での精度の高いシミュレーション手法を確立した。本手法により、今までシミュレーションでは解析できなかった金属と絶縁体の境目にある強相関物質の電子状態を定量的に正しく証明した。さらにまだ実験的に分かっていない電子スピンと電子軌道の秩序状態を予測することに成功するなど大変高い研究成果が出たと評価できる。

7 主な論文等:

(1) 論文発表

件数 11 件

1. T. Mizusaki, and M. Imada,
“Quantum–Number Projection in the Path–Integral Renormalization Group Method”
Phys. Rev. B 69, 125110 (2004).
2. F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, A. I. Lichtenstein
“Frequency–dependent local interactions and low–energy effective models from electronic
structure calculations”
Phys. Rev. B70, 195104 (2004)
3. I.V. Solovyev and M. Imada
“Screening of Coulomb interactions in transition metals”
Phys. Rev. B71 045103 (2005)
4. K. Hanasaki and M. Imada
“Charge Ordered Insulator without Magnetic Order Studied by Correlator Projection Method”
J. Phys. Soc. Jpn. 74, 2769 (2005).
5. Y. Imai, I. Solovyev, and M. Imada
“Electronic structure of strongly correlated systems emerging from combining path–integral
renormalization group with the density–functional approach”
Phys. Rev. Lett. 95 176405 (2005).

(2) 特許

なし

(3) 受賞

なし

(4) 招待講演

10 件

1. M. Imada,
Path–Integral Renormalization Group Method,
International Conference on the Monte Carlo Method in the Physical Sciences Celebrating
the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm, Los Alamos, USA, June 9–11, 2003.
2. M. Imada,
Competing Phases and Optical Properties
4th International Conference on Low Energy Electrodynamics in Solids
(LEES 04), July 18–23, 2004, Kloster Banz, Germany
3. 今田正俊、強相関電子系の第一原理シミュレーション手法の開発と電子状態予測
日本物理学会 2004 年秋季大会シンポジウム(領域4)「計算機ナノマテリアルデザイン・量子
シミュレーション手法の開発と応用」2004 年 9 月 青森大学
4. M. Imada,
Electronic structure calculation with new tools for realistic correlated electron systems
Second International Workshop on Ordering Phenomena in Transition Metal Oxides
September 26–29, 2004, Wildbad Kreuth, Germany
5. M. Imada,
First–principles method for strongly correlated electrons: PIRG+CLDA–GW
NAREGI Workshop on Electronic Transport, Excitation and Correlation in Nanoscale, October
4–6, 2004, Sapporo