

## 論文の内容の要旨

論文題目 強相関電子系に対するGW近似による  
第一原理電子構造計算と遷移金属酸化物への応用

氏 名 山崎 敦嗣

### 1 序論

密度汎関数理論 (DFT) における局所密度近似 (LDA) は第一原理電子構造計算において最も広く用いられ、数多くの成功を収めてきた。また、それと同時に DFT-LDA の原理的な問題も知られるようになった。とくに酸化物高温超伝導体の発見により電子相関の重要性が再認識され、LDA を越える手法の発展が促された。DFT とは、電荷密度の汎関数に対する変分原理により基底状態を求める理論であり、基底状態の性質は実験をほぼ説明できる結果を得ることができる。だが、原理的に励起状態については記述していないので、半導体や絶縁体のバンドギャップなどを正しく評価することができない。また、遷移金属化合物などの強相関電子系について、基底状態を正しく記述できないことも知られている。

本論文では多電子系の摂動論に基づく GW 近似を用いて、動的遮蔽効果を最低次取り入れた第一原理計算を行う。本論文の目的は

- I. GW 近似の計算手法の改良とその進むべき方向を明かにすること
- II. 遷移金属化合物に対して GW 近似を適用し、その電子構造の理解における困難を取り除くこと

である。本論文の構成は次のようになっている。第 1 章は序論である。第 2 章は第一原理電子構造計算における DFT の成功と問題点、またそれを越える手法などについて GW 近似を含め述べている。第 3 章は強相関電子系に対する GW 近似を実現するための基底関数の選択、数値計算の上での工夫について述べている。第 4 章は GW 近似を半導体・絶縁体・遷移金属に対して適用し、電子構造を議論している。第 5 章は GW 近似を遷移金属酸化物に対して適用し、電子構造を議論している。第 6 章は本論文のまとめとこれからの課題、展望について述べている。

### 2 第一原理電子構造計算 — GW 近似 —

GW 近似は多電子系の摂動論により、体系的に定式化される。自己エネルギーは、以下のように動的に遮蔽された相互作用  $W$  によって展開された最低次のものをとる。

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2), \quad (1)$$

$$W(1, 2) = \int d(3) \varepsilon^{-1}(1, 3) v(3, 2) = v(1, 2) + \iint d(34) v(1, 3) \chi^0(3, 4) W(4, 2), \quad (2)$$

$$\chi^0(1, 2) = -iG(1, 2)G(2, 1). \quad (3)$$

$G$  は一粒子グリーン関数,  $\varepsilon$  は誘電関数,  $v$  はクーロン相互作用,  $\chi^0$  は分極伝搬関数,  $(1) = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$  である. このように動的に遮蔽された相互作用  $W$  は RPA (random-phase approximation) により取り扱われる. ここでは, 無摂動のハミルトニアンとして LDA のものを用いる.

$$H^0 = T + V^H + V_{LDA}^{xc}. \quad (4)$$

これにより, 準粒子のエネルギーは以下ようになる.

$$E_{\mathbf{k}n} = \varepsilon_{\mathbf{k}n}^{LDA} + Z_{\mathbf{k}n} \Delta \Sigma_{\mathbf{k}n}(\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{LDA}), \quad (5)$$

$$\Delta \Sigma_{\mathbf{k}n}(\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{LDA}) = \langle \psi_{\mathbf{k}n} | \Sigma^x + \Sigma^c(\varepsilon_{\mathbf{k}n}) - V_{LDA}^{xc} | \psi_{\mathbf{k}n} \rangle, \quad (6)$$

$$Z_{\mathbf{k}n} = \left[ 1 - \left. \frac{\partial \Delta \Sigma_{\mathbf{k}n}(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{LDA}} \right]^{-1}. \quad (7)$$

ここで,  $\Sigma^x$  はハートリー・フォック近似における交換項,  $\Sigma^c$  は動的相互作用の項,  $V_{LDA}^{xc}$  は, LDA の交換・相関ポテンシャルの項,  $Z_{\mathbf{k}n}$  は準粒子の繰り込み因子である.

### 3 強相関電子系に対する GW 近似 — 基底関数と計算の高速化 —

#### 3.1 基底関数の選択

強相関電子系は  $3d$  軌道などの局在した軌道を含む物質が多く, 平面波基底で波動関数を展開すると基底の数が多くなり過ぎて計算が破綻する. そこで, 局在した軌道を記述するのに適している線形化マフィンティン軌道 (linear muffin-tin orbital; LMTO) 法を, 複数の散乱チャンネルに対応させた以下のような multiple-LMTO 法を用いる.

$$\chi_{\mathbf{R}L\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{T}) = \phi_{\mathbf{R}L\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{T}) + \sum_{\mathbf{R}'\mathbf{T}'L'\nu'} \phi_{\mathbf{R}'L'\nu'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}'-\mathbf{T}') h_{\mathbf{R}+\mathbf{T}'L'\nu':\mathbf{R}+\mathbf{T}L\nu}. \quad (8)$$

ここで,  $\phi$  は MT 球内での波動関数,  $\phi$  はそのエネルギー微分,  $L$  は角運動量,  $\nu$  は主量子数に対応する散乱チャンネルである. 多チャンネル化により, GW 近似に必要な広いエネルギー範囲をカバーできる.

自己エネルギーは以下のように波動関数の積で書ける.

$$\Sigma_{\mathbf{k}n} = \langle \psi_{\mathbf{k}n} | iGW | \psi_{\mathbf{k}n} \rangle = \sum_{\mathbf{k}'n'} \langle \psi_{\mathbf{k}n} \psi_{\mathbf{k}'n'} | W | \psi_{\mathbf{k}'n'} \psi_{\mathbf{k}n} \rangle. \quad (9)$$

今は LMTO で展開しているのので, 以下のように  $\mathbf{k}$  点に依存しない MT 球内の波動関数の積で自己エネルギーの空間を張ることができる. (product-basis method)

$$\{\Sigma\} = \{\psi\psi\} = \{\chi\chi\} = \{\phi\phi\} + \{\phi\phi h\} + \{\phi\phi h^2\}. \quad (10)$$

係数  $h$  は小さいので, ここでは無視することになると, 結局, 以下のような基底で自己エネルギーを再構成することができる.

$$\tilde{B}_{\mathbf{R}l'\nu';l''m''}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \phi_{l'\nu'}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{T}|) \phi_{l''m''}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{T}|) Y_{l''m''}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{T}}). \quad (11)$$

$\mathbf{k}$  点の依存性は基底の係数にすべて取り込まれる. また, この基底から正規直交基底を構成することはたやすい. 合成された角運動量  $l'', m''$  を制限することにより基底の数を減らし, 計算時間を短縮することができる. このとき誤差を系統的にコントロールでき, 容易に基底の数の最適化できる. これにより, 計算する行列の次元が劇的に少なくなり, 現実的な時間での計算が可能になる.

## 3.2 MPI による並列化

この計算において、各  $\mathbf{k}$  点での計算は独立に行うことができ、並列化の効率も非常に高い。MPI (message passing interface) を用いることにより各  $\mathbf{k}$  点での計算を並列化し、計算を高速化した。

# 4 GW 近似による電子構造 — 半導体, 遷移金属, 酸化物絶縁体 —

## 4.1 半導体 Si, 遷移金属 Cu, Ni, Fe

典型的な半導体である Si へ適用した。LDA の問題点はバンドギャップを過小評価することであり、またハートリー・フォック近似では過大評価してしまう。バンドギャップ、占有軌道のバンド幅など GW 近似により実験値とほぼ同じ結果を得た。

遷移金属 Cu, 及び強磁性遷移金属 Ni, Fe について適用した。これらの物質は、占有  $3d$  バンドの幅の過大評価、exchange splitting の過大評価、光電子分光でのサテライト・ピークが再現されないなどが LDA での主な問題点である。GW 近似においては、バンド幅については改善が見られた。その他 exchange splitting, サテライト・ピークの問題は解決しなかったが、これらは GW 近似で用いるダイアグラムでは記述できない現象である。高次のダイアグラムまで含める必要があるが、これは非常に計算量が必要であり第一原理的な計算は非常に困難である。

## 4.2 酸化物絶縁体 MgO, CaO

典型的な酸化物絶縁体 MgO, CaO について適用した。これらの物質での LDA の問題点は、バンドギャップの過小評価である。GW 近似により実験値とほぼ同じバンドギャップを得た。また、LDA では一般的に深いレベルをその自己相互作用のために浅く見積もる問題点がある。ここでは、酸素の  $2s$  レベルが実験と比較して浅く見積もられているが、GW 近似により実験値に近いレベルへと押し下げられた。

# 5 GW 近似による電子構造 — 遷移金属酸化物 —

## 5.1 常磁性金属 TiO, VO

遷移金属酸化物 TiO, VO について適用した。これらの物質は、常磁性の金属であり、LDA で比較的良く記述される。しかし、Ti, V は  $3d$  軌道のオンサイトクーロンにより強相関電子系では重要な物質であり、帯磁率の温度依存性などをみると TiO や VO においても電子相関が重要になってくると思われる系である。しかし、自己相互作用を補正した SIC-LDA やオンサイトクーロンの効果をハートリー・フォックタイプの形式で導入した LDA+U などの計算では基底状態が反強磁性絶縁体となり、実験と合わない。GW 近似においては、 $3d$  バンド幅の減少、 $e_g$  と  $t_{2g}$  それぞれのレベルがわずかにひらくことなどが見られた。そこで、クラスター計算から提案されているオンサイトクーロンの値を用い、また非磁性の制限を課した LDA+U の計算を行ない、GW 近似と比較した。その結果、制限された LDA+U の計算では LDA に比べてあまりバンド幅の減少はなかったが、 $e_g$  と  $t_{2g}$  のレベル間にオンサイトクーロンによるわずかな開きを確認され、GW 近似と似た結果となった。また、系は金属のままであった。LDA, LDA+U, GW 近似それぞれの電子構造、状態密度を図 1 に示す。これより、GW 近似は適当なオンサイトクーロンが考慮された計算になっていると考えられる。

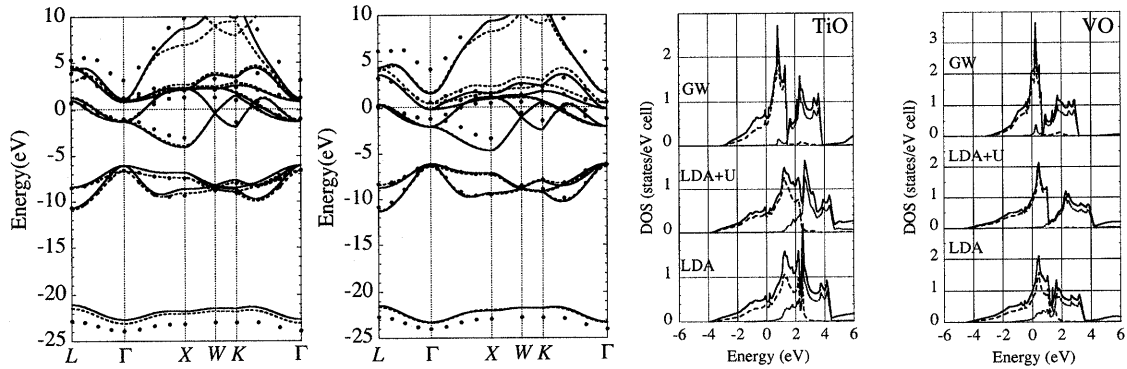


図 1: 左から TiO の電子構造, VO の電子構造, TiO の状態密度, VO の状態密度. 電子構造はそれぞれ実線: LDA, 点線: LDA+U, 黒丸: GW 近似. また  $L=(1/2,1/2,1/2)$ ,  $\Gamma=(0,0,0)$ ,  $X=(1,0,0)$ ,  $W=(1,1/2,0)$ ,  $K=(3/4,3/4,0)$ . 状態密度はそれぞれ上段: GW 近似, 中段: LDA+U, 下段: LDA. また, それぞれ実線: 全状態密度, 破線:  $t_{2g}$  軌道の部分状態密度, 点線:  $e_g$  軌道の部分状態密度.

## 5.2 反強磁性絶縁体 MnO, NiO

遷移金属酸化物 MnO, NiO について適用した. これらの物質は, 反強磁性の絶縁体である. バンドギャップは実験値 MnO 3.6 eV, NiO 4.0 eV に対し LDA では MnO 約 1 eV, NiO 約 0.2 eV と過小評価する. 磁気モーメントは MnO は実験値 約  $4.6 \mu_B$  に対して LDA  $4.5 \mu_B$  であるが, NiO は実験値 約  $1.7 \mu_B$  に対して LDA  $1.0 \mu_B$  と NiO の磁気モーメントを過小評価する. また, 実験的には NiO は酸素 2p バンドの下に Ni 3d 準位がくる電荷移動型絶縁体であり, MnO では酸素 2p バンドと Mn 3d 準位がほぼ同じエネルギー領域に現れる. しかし, LDA ではどちらの物質も酸素 2p バンドの上に Ni 3d 準位がくるモット型絶縁体となってしまう.

GW 近似を適用した結果, どちらの物質も約 1 eV ほどギャップが開いた. また, 酸素 2p バンドが上に押し上げられ, フェルミ準位のすぐ下の遷移金属 3d 準位のウエイトが減少した. しかし, 依然モット型絶縁体のままであった.

これらは, LDA の波動関数がよくないことに起因している. しかし, 一回の摂動計算では十分ではないが, GW 近似は LDA の結果を実験に合う方向に補正することがいえる.

## 6 まとめと今後の展望

強相関電子系に対する GW 近似を, multiple-LMTO 法と product-basis を用いることにより, また MPI による並列化も使い, 現実的な計算時間内で実現した. 半導体, 遷移金属, 遷移金属酸化物など広範囲にわたり適用し, LDA と比較して実験値に近い結果を得た. 広範囲にわたる物質への適用に成功を取めたことは, この手法の汎用性の高さを示している. GW 近似はオンサイトクーロンの値を適切に取り込んだ形になっていることを遷移金属酸化物 TiO, VO で確認した.

今後の課題として, 一回の摂動計算では十分ではない場合, 波動関数の更新をどのように取り扱うかということがあげられる. 基底状態が良くない LDA の波動関数から出発するのではなく LDA+U などの波動関数などから出発することも考えられる. また, さらに大規模な系への適用が考えられる. それらのためには, 対称性を有効に使うなど計算アルゴリズムを改善し, さらに計算を高速化する必要がある.