

課題名 (タイトル) :

大規模並列計算機を用いた強相関量子多体数値シミュレーションコードの開発とその応用
利用者氏名 :

白川知功**、柚木清司*,**,***、正木晶子*、Beom Hyun Kim*、Qing Xie*、佐藤年裕*、榊原寛史*、
野田数人*、関和弘*、Qinfang Zhang*、Robert Peters*

理研での所属研究室名 :

*柚木計算物性物理研究室

**創発物性科学研究センター 計算量子物性研究チーム

***計算科学研究機構 量子系物質科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

遷移金属酸化物、希土類-アクチノイドを含む f 電子系化合物、および、分子性固体に代表される強相関電子系は、トンネル効果を利用して電子が飛び回る運動項と、電子間同士の斥力に起因する多体相互作用項の両者の拮抗によって、電子の集団的振る舞いを誘発し、個々の電子の振る舞いからは想像しなかったような、多彩な性質の発現が期待される物質群である。この集団的振る舞いの本質を理解するためには、平均場計算などの一体近似を超えた範囲での取り扱いが重要となる。解析的に解ける問題は限られており、従って、こうした系の理論的解明には大規模な数値計算シミュレーションが大きな役割を果たしている。ただし、これまでに提案されている計算手法はそれぞれに一長一短があり、すべての問題に対して有効な手法というのは存在していない。

そこで、本研究課題では、それぞれの量子多体系計算手法を専門として研究を行ってきたものを集め、メンバーがこれまでに培ってきた計算手法をさらに発展させると同時に、一つの計算手法では不十分な点を補い合うことで統一的な物性の解明を目指してきた。

特に、本年度は、昨年度までに発展させてきた時間発展や動的物理量計算の手法の応用を試みることを主要な目標とした。動的物理量や時間発展計算は各実験で外場を与えた後の波動関数の振る舞いを調べる方法であり、物性理論的・実験的研究の両面から見ても重要である。

2. 具体的な利用内容、計算方法

■厳密対角化法を用いた 4d, 5d 遷移金属酸化物のスペクトル解析

4d, 5d 遷移金属酸化物では、大きなスピン軌道相互作用のために、相対論的モット絶縁体相など、スピンと軌道がエンタングルした一風変わった状態が実現すると期待され、新しい物質相開拓の場として注目を集めている。特に、これらの系では共鳴 X 線散乱 (RIXS) を用いた実験的解析が、電子状態解明に大きな貢献を果たしている。そこで我々は、この共鳴 X 線散乱に対応するスペクトル関数の厳密対角化を用いて計算することで、予想される実験結果の理論的理解を進めており、昨年度の利用では、 α RuCl₃ や Na₂IrO₃ の有効模型について調べ、RIXS スペクトルに相対論的モット相にみられる特徴的励起が現れることを報告した。

今年度は、同じ方法を lacunar スピネル物質である GaTa₄Se₈ の RIXS スペクトルの理論解析に応用し、実験グループの結果と比較した。

■infinite-DMRG を用いた 1 次元分子性導体における電荷秩序-ダイマーモット相転移の数値解析

infinite-DMRG とは、DMRG 法における infinite system method と呼ばれる方法を行列積状態が収束するまで繰り返し行うことにより、系の熱力学極限 (サイト数が無限大の極限) の振る舞いに直截アクセスする方法である [図 1 参照]。

本課題では、この方法を使い、1 次元分子性導体の有効模型と考えられている拡張ハバード模型の 1/4 フィリングにおける dimer Mott 相と電荷秩序相間の転移点付近におけるエンタングルメント・スペクトルの振る舞いを調べ、この量子相転移に関する理論を展開した。

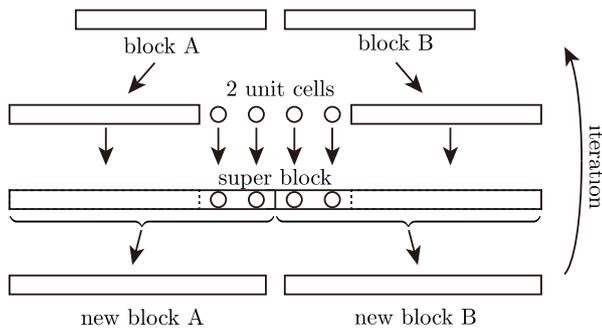


図 1 : infinite-DMRG 法。2つの block A, B の間に、ユニットセルの二倍のサイトを挟みこんで superblock を作り、superblock の波動関数（行列積状態）を表すために適している基底を選択することで、ユニットセル分大きくなった新しいブロックを構成する。この操作を行列積状態が収束するまで繰り返すことで、熱力学極限に対応する行列積状態の波動関数を求める。

■t-DMRG によるモット絶縁体の光励起シミュレーション

モット絶縁体に光を照射した際にどのような状態が実現するかということを調べるために、時間依存密度行列繰り込み群法による 1 次元ハバード模型の時間発展シミュレーションを行った。

本課題の時間依存密度行列繰り込み群法では、鈴木トロッター分解を行った局所ボルツマン因子を逐次的にかけていく方法を採用した。光照射の効果は、サイト間ホッピングの位相として与えられ、これが時間に依存して変化するものとして取り入れた。

■変分クラスター近似に基づく有機モット絶縁体の電子状態解析

変分クラスター近似計算を用いて有機モット絶縁体をモデル化した格子模型の基底状態を調べるために HOKUSAI を利用した。変分クラスター近似計算では格子模型のグラントポテンシャルを近似的に計算する。そのためには電子の自己エネルギーの汎関数としてのグラントポテンシャル汎関数の停留点を求める必要がある。グラントポテンシャル汎関数は、変分クラスター近似計算においては実際的には幾つかの変分パラメータに関する多変数関数であり、与えられた変分パラメータの組についてグラントポテンシャル汎関数の値を計算するためには、変分パラメータに対応する場（磁場など）を加えた少数電子系（クラスター）のハミルトニ

アの厳密なエネルギー固有値と厳密な一電子グリーン関数の計算が必要となる。すなわち、変分クラスター近似計算では、対象とするハミルトニアンよりも対称性の低い少数電子系に対する厳密対角化計算を行い、得られたエネルギー固有値及び一電子グリーン関数をもとにグラントポテンシャル汎関数を計算し、その停留点が得られるまで計算を繰り返す。周期的境界条件の元での一様な少数電子系を扱う場合に比べて対称性の低い電子系を扱うことから、ハミルトニアンを行列表示したときの次元が大きくなり、グリーン関数行列にも多数の非対角要素が現れる。計算時間短縮のためには、ハミルトニアン行列やいくつかのベクトルを保持することが有効であり、大きなメモリが確保できる計算機で使いやすい手法といえる。クラスターのサイズすなわち必要なメモリに応じて HOKUSAI GW と HOKUSAI BW を利用した。

■実空間依存動的平均場法を用いた近藤効果と超伝導、乱れの効果の相互関係

超伝導と近藤効果間の相互関係は、強相関量子ドット系や超伝導と結合したメゾスコピックな系などにおける電子状態を理解するための理論の構成要素として重要であり、通常は超伝導ギャップないにインギャップ状態を作る。ところで、超伝導体は通常、なんかの散乱を生む不純物を含んでいるが、この乱れの効果を考慮するとどうなるかという事についてはよくわかっていない。

そこで、我々は数値繰り込み群法を用いた実空間動的平均場理論を用いて、この問題を解析している。実空間動的平均場理論では、多数の原子から構成される大きなクラスターの多体問題を、各原子の有効的単一不純物問題へとマップし相互作用効果を取り入れる方法である。各有効不純物問題は独立に定義されるため、本件のような不純物のような乱れのある系を取り扱うことができる。

■第一原理計算を用いたモデル構築法計算手法の提案

ハバード模型に用いる相互作用パラメータ U を第一原理的に求める新手法（mRPA 法）を開発し、従来手法（cRPA 法）による計算をも実行し、結果の比較を行った。前年度までに単一のバンドからなる模型の U を導出することでベンチマークを行っているが、今年度

は拡張性を増すために多軌道模型でのベンチマークを行った。その際、第一原理バンド計算は ecalj (<https://github.com/tkotani/ecalj>) を用いて局所密度近似(LDA)の範囲で行った。mRPA 法はタイトバインディングモデルで求めた $W_m=U/(1-2U\chi)$ の値とバンド計算により求めた電子間有効相互作用 $W_{FP}=v/(1-2v\chi)$ (但し v はベアクーロン相互作用、 χ はバブルダイアグラムで表される感受率) の静的部分を一致させる方程式を導出し、その解から U を求める手法である。一般に多軌道模型はクーロン積分のみならず交換積分を要素に含む行列 U で表現される。従って、この U を用いて $W_m=W_{FP}$ の等式を行列で表現し、解けば良い。尚、 W は波数の自由度を積分した(フーリエ変換した)ものになるため、積分を含む方程式を数値的に解く必要がある。4, 5 元系化合物の W_{FP} を求めるためには bwmpe の 4 ノード並列の計算で 48 時間程度を要する。上記の方程式 $W_m=W_{FP}$ を解くのにかかる時間は 2 軌道模型であれば一時間に満たず、5 軌道模型等であれば十時間程度である(1-4 程度のプロセス数の場合)。

3. 結果

■ 厳密対角化法を用いた 4d, 5d 遷移金属酸化物のスペクトル解析

Lanczos 厳密対角化法と連分数展開法を用いることで GaTa₄Se₈ に対する RIXS スペクトルの理論計算を行い、実験グループの結果と比較した。その結果、GaTa₄Se₈ の基底状態が、 $J_{\text{eff}}=3/2$ 軌道から構成される分子軌道型の絶縁体であることを明らかにした[利用成果 1]。

■ infinite-DMRG を用いた 1 次元分子性導体における電荷秩序-ダイマーモット相転移の数値解析

本課題では、1 次元分子性導体の有効模型と考えられている dimerization とサイト間クーロン斥力の拮抗が起こる 1 次元拡張ハバード模型に対して、infinite-DMRG を適用し、そのエンタングルメント・スペクトルについて、一粒子励起に対応する Schmidt gap $\Delta \xi_p$ の振る舞いを調べた結果を図 2 に示す。

図 2 のパラメータで、dimerization がない場合には、サイト間クーロン斥力によって電子が一つ置きに配置する電荷秩序相(charge-order 相)が実現する。他方、

dimerization の強度を強くしていくと、ある強度で転移を起し、2 サイトで作る bonding 軌道を電子が 1 つ占有する dimer-Mott 相が実現する。この時、一粒子励起に対応する Schmidt gap $\Delta \xi_p$ は切り方によって二つ定義される。dimerization がない時には、両者の $\Delta \xi_p$ は一致しているが、dimerization を強くしていくと二つの $\Delta \xi_p$ は徐々に値を変えていき、転移点で片方のギャップが閉じる様子がわかった。この結果は、この系の電荷に対応する低エネルギー有効理論と考えられる 2 coupled transverse Ising model の二つの Ising model に対応したギャップが現れる様子をうまく説明している。

また、我々はこの他にも、エンタングルメント・エントロピーが転移点上で $c=1/2$ のギャップレスモードが出現することから、この転移が 2 coupled transverse Ising model から予想されるイジング転移であることがわかった。これらの結果は学術論文として発表する予定である。

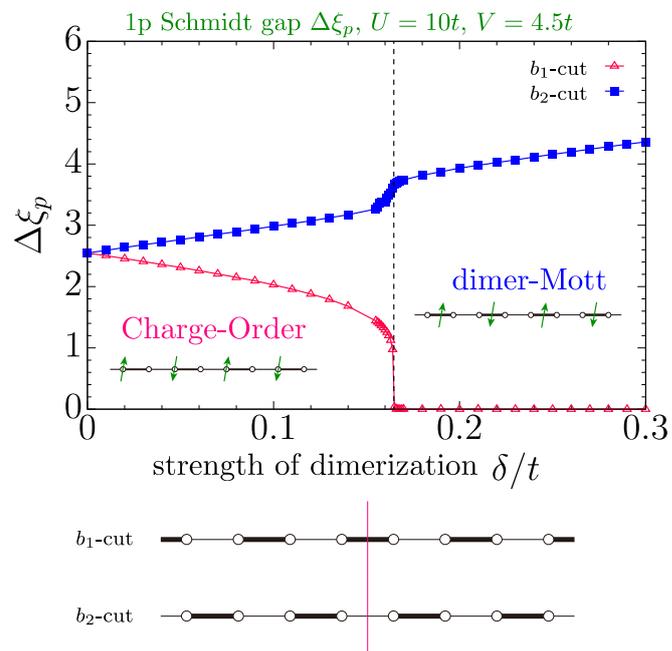


図 2 : infinite-DMRG で計算された dimerization のある 1 次元拡張ハバード模型の一粒子励起に対応する Schmidt gap $\Delta \xi_p$ 。四角、三角のデータはそれぞれ、下に示す切り方で系を分割したときに定義される $\Delta \xi_p$ に対応している。点線は電荷秩序相-ダイマーモット相の転移点。

■ t-DMRG によるモット絶縁体の光励起シミュレーション

シミュレーションではモット絶縁体を表す模型として 1 次元ハバード模型を採用し、光照射の影響はホッピング項の位相として取り入れた。この位相はちょうどベクトルポテンシャルに対応しており、シミュレーションでは $\omega_p \sim U$ (U はオンサイトのクーロン斥力) で振動する光を全体にガウシアンをかけて与えた。その結果、超伝導相関が徐々に成長していき、最終的には長距離秩序を示す事を見出した (図 3)。この超伝導相関はサイトごとに位相を変えており、ちょうどハバード模型の保存量である η -pairing に対応している。

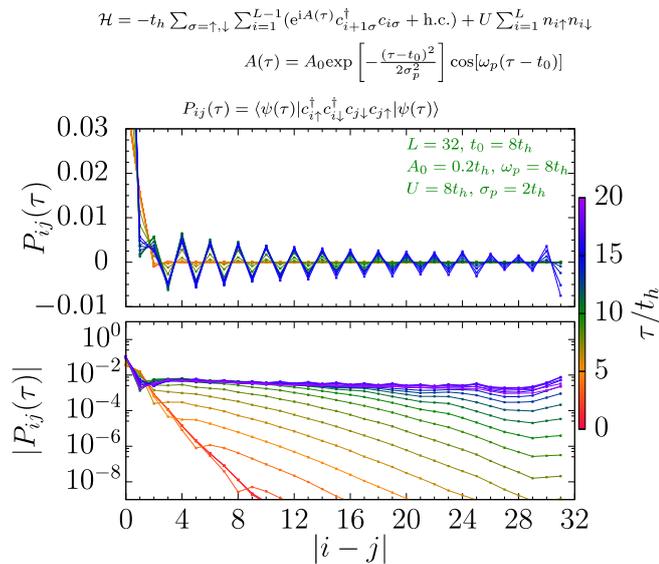


図 3 : 時間依存密度行列繰り込み群法で得られた光照射による超伝導相関関数の増加。横軸はサイト間距離、縦軸はオンサイトの超伝導相関を示す。このシミュレーションでは超伝導相関が近距離から徐々に長距離秩序を示すまで成長している。

■変分クラスター近似に基づく有機モット絶縁体の電子状態解析

新しく導入された HOKUSAI BW で十分な並列数とメモリを確保できることが判明したため、熱力学ポテンシャル汎関数の最適化に必要となるヘッセ行列の行列要素計算をプロセス並列化することで計算の効率を向上させ、結果として広いパラメタ領域で有機モット絶縁体の格子模型の基底状態相図を調べることができた。

■実空間依存動的平均場法を用いた近藤効果と超伝導、乱れの効果の相互関係

本年度の利用では、我々は s 波超伝導内にある近藤

不純物に関する計算を行った。この試みは、近藤効果と超伝導、乱れの効果を動的平均場理論の枠組みないで同等に扱った初めての計算である。我々は、この結果をこれまでに行われているコヒーレントポテンシャル近似を用いた計算と比べた結果、コヒーレントポテンシャル近似では近藤効果の大きい極限において間違った結果を導びいており、実際には近藤不純物によって超伝導の破壊が起こりうる事を見出した。また、我々は超伝導体中の 2 つの近藤不純物間の相互作用と、それらがインギャップ状態に与える影響についても調べた。その結果、近藤不純物上のインギャップ状態としてノーマル状態にある電子 (ノーマル電子) は、近藤効果に影響を及ぼしながら別の近藤不純物上のノーマル電子に遷移できる事がわかった。さらに、インギャップ状態がない場合には近藤効果はないが、もし超伝導ギャップよりも近藤カップリングが小さいとしてもインギャップ状態としてのノーマル電子の存在すれば、どんなに結合強度が小さくても絶対零度で必ず近藤効果を引き起こす事がわかった。

■Sm₂CuO₄ のバルクの欠陥および(001)界面における電子状態の第一原理計算

密度汎関数法に基づく第一原理バンド計算を使い、Sm₂CuO₄ のバルクにおける欠陥と (001) 界面の電子状態を調べた。その結果、Sm の欠陥を作るエネルギーコストが非常に高い事から、Sm 欠陥はできにくい事が分かった。また、酸素過剰の時に起きやすい Cu 欠損は低いアクセプタとなるが、酸素が少ない時には酸素欠損がドナーとなる事が分かった。(001) 界面については、CuOO と CuO、Cu で切断されてできる界面が異なる実験状況下においてそれぞれ起こりうる事がわかった。安定な界面構造は常に多大な原子再配置と電荷分布の再分配を伴っており、それらは密接に関係しあっている事がわかった [利用成果 3]。

■第一原理計算を用いたモデル構築法の提案

La₂CuO₄ と呼ばれる銅酸化物高温超伝導体について mRPA による U の計算を行った。このとき e_g 軌道全体を考えた 2 軌道模型を設定した。mRPA の結果は cRPA による結果 [S.W. Jang et al., Sci. Rep. 6 33397 (2016)] の値と比べ 10-20% 程度異なった。

この差は、mRPA 法がハバード模型では原理的に再現

不可能な実空間的な軌道の分極の違いを取り込まない事が原因であると解釈される。また、以前報告した論文[H. Sakakibara et al., JPSJ **86**, 044714 (2017)]で述べている様に、一般のタイトバインディング模型によるシミュレーションではこの効果は入らない。故に、mRPA 法の値のほうが cRPA の値よりもタイトバインディング模型による計算用のモデルパラメータとしては妥当であると言える。

4. まとめ

本年度はこれまでに開発した変分クラスター近似法や実空間依存動的平均場理論を有機モット絶縁体をモデル化した格子模型の基底状態相図や近藤効果-超伝導-乱れの効果の競合など、実際の物性物理の諸問題に応用し、新たな知見が得られた。

これまでに開発してきた方法についても、HOKUSAI BW で十分な並列数とメモリを確保できることに合わせて、並列化の方針を変更し、計算機プログラムを修正した。結果として計算の効率が向上し、広いパラメタ領域で計算が行えるようになった。

また、tDMRG や infinite-DMRG などこれまでの利用では使っていなかった計算手法や模型導出のための新しい方法についても導入し、その利点を十分に活かした研究課題に取り組む事ができた。

5. 今後の計画・展望

本年度の利用を通して、時間発展計算についての研鑽を得ることができたので、今後はこうした時間依存手法を応用することで、強相関係における新たな現象の探索や実験を解釈するための理論構築に役立てていきたい。

平成 29 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

- [1] Min Yong Jeong, Seo Hyoung Chang, Beom Hyun Kim, Jae-Hoon Sim, Ayman Said, Diego Casa, Thomas Gog, Etienne Janod, L. Cario, Seiji Yunoki, Myung Joon Han, and Jungho Kim, “Direct experimental observation of the molecular $J_{\text{eff}} = 3/2$ ground state in the lacunar spinel GaTa_4Se_8 ,” *Nat. Commun.* **8**, 782 (2017).
- [2] K. Seki and S. Yunoki, “Topological interpretation of Luttinger theorem”, *Phys. Rev. B* **96**, 085124 (2017).
- [3] F. Zheng, Q. Zhang, Q. Meng, B. Wang, F. Song, S. Yunoki, and G. Wang, “First-principles study of native defects in bulk Sm_2CuO_4 and its (001) surface structure,” *J. Appl. Phys.* **123**, 161504 (2018).
- [4] T. Shirakawa, T. Tohyama, J. Kokalj, S. Sota, and S. Yunoki, “Ground-state phase diagram of the triangular lattice Hubbard model by the density-matrix renormalization group method”. *Phys. Rev. B* **96**, 205130 (2017).
- [5] I. Santoso, W. Ku, T. Shirakawa, G. Neuber, X. Yin, M. Enoki, M. Fujita, R. Liang, T. Venkatesan, G. A. Sawatzky, A. Kotlov, S. Yunoki, M. Rübhausen, A. Rusydi, “Unravelling local spin polalization of Zhang-Rice singlet in lightly hole-doped cuprates using high-energy optical conductivity”, *Phys. Rev. B* **95**, 165108 (2017).
- [6] H. Sakakibara, S.W. Jang, H. Kino, M.J. Han, K. Kuroki, T. Kotani, “Model-mapped RPA for determining the effective Coulomb interaction”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 044714 (2017).

【国際会議、学会などでの口頭発表】

- [1] 白川知功、「大規模数値計算を用いた強相関量子系のシミュレーション、フラストレーションとダイナミクス」、Top Runner’s Lecture Collection of Science 「分子性導体研究の最前線：クーロン相互作用と分子自由度が生み出す新たな展開」、早稲田大学高等研究所 2018 年 1 月 11 日（招待講演）