

課題名 (タイトル) :

大規模並列計算機を用いた強相関格子系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 : ○ 柚木 清司^{*,**,***}, 白川 知功^{*}, 渡部 洋^{***}, 佐藤 年裕^{*}, 関 和弘^{*}, 西口 和孝^{*},
曾田 繁利^{**}, 大塚 雄一^{**}, 段下 一平^{*}, 榊原 寛文^{*}, Qinfang Zhang^{*}, Wei Fang^{*},
Qing Xie^{*}, Robert Peters^{*}, Yan Sun^{*}, Shixun Zhang^{**}, Tao Li^{*}

所属 : *和光研究所 柚木計算物性物理研究室

**計算科学研究機構 量子系物質科学研究チーム

***創発物性科学研究センター 計算量子物性研究チーム

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

磁性・超伝導・金属-絶縁体転移など非自明で興味深い性質を示す固体物質や冷却原子気体は、粒子同士が強く相互作用しながら運動する強相関模型によって適切に記述されることが知られている。近年では電子が持つ電荷・スピン・軌道といった自由度が複雑に絡み合って引き起こされる現象が数多く発見されているが、その理論的な解明には複雑な強相関格子模型を扱う必要があり、大規模な数値シミュレーションを用いた解析が不可欠となっている。ただし、各々の計算手法には長所・短所があり、全ての問題に有効な万能な計算手法というものは存在しない。本研究ではメンバーがこれまで培ってきた計算手法をさらに発展させ、より詳細で信頼性の高い結果を得ると同時に、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理解を深めることを目指す。

2. 具体的な利用内容、計算方法

■ブロックランチョス密度行列繰り込み群

磁性不純物問題は、それ自身が物性物理学の重要な研究テーマの一つとなっているが、そのみならず、強相関電子系物質を調べるのに有効とされている動的平均場理論の中で有効場模型として現れる。したがって、これを精度良く解く方法を開発することは極めて重要である。他方、密度行列繰り込み群 (DMRG) 法は擬 1 次元系に対して良い精度を与えるが、高次元系や一般の有効不純物問題を解く事には向いていない。そこで、我々は、任意の磁性不純物模型を、ブロックランチョス法の基底を使ってユニタリ変換することで準 1 次元系へとマップし、これを密度行列繰り込み群法で解くという方法 (BL-DMRG) を開発した。本課題では、これを擬ギャップ近藤問題に応用し、密度行列

の固有値から定義されるエンタングルメントスペクトルという量の振る舞いについて調べた。

■並列化変分モンテカルロ法

変分モンテカルロ法は、強相関電子系の基底状態の解析に用いられる計算手法の一つである。この手法で用いられるモンテカルロサンプリングは効率的な並列化が可能であるため、RICC を用いて大規模な並列計算を行った。具体的には層状ダイカルコゲナイド物質 1T-TiSe₂ における電荷密度波とエキシトン凝縮の起源を明らかにするため、この物質をモデル化した二次元三角格子ハバード模型を構築し、クーロン相互作用と電子・フォノン相互作用をパラメータとして基底状態の性質を詳細に解析した。

■動的平均場理論+連続時間量子モンテカルロ法

動的平均場理論+強結合展開における連続時間量子モンテカルロ法の数値計算手法 (CDMFT+CTQMC 法) は、低温・強相関領域まで精度よく計算ができ、フラストレーション系や超伝導などの強相関電子系の理論的研究の強力な手段として適用され始めている。本研究では、電子密度 5 の (t_{2g})⁵ 電子配置を持つスピン軌道相互作用を含む 3 軌道ハバード模型に対し、CDMFT+CTQMC 法を適用し、大規模な数値計算を実行することで有限温度下での電子状態を調べた。CDMFT+CTQMC 法を用いて本研究で扱う模型の計算を実行する場合、負符号問題が深刻となる。本研究では、負符号問題の改善のための計算手法の開発を行うことで、フロント結合項やペアホッピング項を適切に取り扱えらるとともに低温・強相関、強いスピン軌道相互作用領域まで精度よく計算することが可能になった。実際の計算規模としては、計算を実行した最低温度一定下で軌道内クーロン相互作用とスピン軌道相互作用のパラメータ空間の 1 点について、256 コア×72 時間=17932 コア時間の演算時間を要し、得られた軌道内

Green 関数の虚時間 $\tau=0$ における相対誤差はおよそ 5%の精度で計算ができています。

■変分クラスター近似

変分クラスター近似は、熱力学ポテンシャルに関する変分原理に基づき強相関格子系の熱力学的状態を解析する計算手法である。変分の試行関数となる自己エネルギーあるいは一粒子グリーン関数は、少数サイトの強相関格子モデルに対する厳密対角化法により計算する。変分クラスター近似で計算コストが大きいのは、少数サイト系の一粒子グリーン関数の計算である。今回、少数サイト系が持つ対称性を利用する等の工夫をして使用メモリ削減と計算速度向上を達成した。

■乱雑位相近似

乱雑位相近似 (Random phase approximation) は、保存近似の一種である揺らぎ交換近似 (Fluctuation exchange approximation) のワンショット計算であり、強相関系の超伝導に対する弱結合理論からのアプローチの一種である。本研究では、超伝導が期待されている $5d$ 遷移金属酸化物 Sr_2IrO_4 における超伝導の可能性を議論するために、 Sr_2IrO_4 の有効モデルである強いスピン軌道相互作用を有する 3 軌道ハバードモデルを乱雑位相近似で数値解析するコードを開発した。またこれによって、 Sr_2IrO_4 で発現し得る超伝導の対称性やクーパー対のペアリング機構を明らかにした。

■実空間動的な平均場近似

動的な平均場近似は格子モデルを一不純物問題に置き換える近似手法であるが、これをさらに格子状に並べ、各サイトでの自己エネルギーを独立に計算することで有限サイズのクラスターを取り扱うのが実空間動的な平均場近似である。この自己エネルギーの計算には並列化が適しており、RICC を用いることで大規模な計算が可能になると期待される。本研究では、三次元引力ハバードモデルに対して実空間動的な平均場近似を用い、有限温度で現れる非フェルミ液体相と擬ギャップについての解析を行った。

■第一原理電子状態シミュレーションによる物質設計

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態シミュレーションは、様々な物質の詳細な電子状態を解析するのに有効な計算手法である。本研究では、(1) 光触媒として用いられる TiO_2 に炭素、窒素、硫黄、フッ素を様々な形でドーピングすることによって電子状態を制御し、より有用な触媒材料の理論的開発を行った。計算

には RICC と第一原理計算ソフトウェアの WIEN2k を用いた。(2) 強いスピン軌道相互作用を有し新奇な物性を示すイリジウム酸化物 SrIrO_3 を用いた $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ という超格子構造における金属絶縁体転移) を解析した。実験では $m < 4$ において磁性絶縁体が観測されているが、その起源を理論的に明らかにするのが本研究の目的である。計算には RICC と第一原理計算ソフトウェアの VASP を用いた。(3) トポロジカル絶縁体の候補物質である NaBaBi の電子状態に関して、特にスピン状態に注目した解析を行った。また、その結果を元に \mathbf{k} - \mathbf{p} 模型と強束縛モデルを構築し、さらに詳細な解析を行った。計算には RICC と第一原理計算ソフトウェアの VASP、Wannier90、VASP2WANNIER90 を用いた。

3. 結果

■ブロックランチョス密度行列繰り込み群

擬ギャップ近藤問題では、ある特定のパラメータ領域において、基底状態が近藤遮蔽状態 (スピンが周りの伝導電子によって遮蔽される状態) から局在モーメント状態 (周りの伝導電子による遮蔽が起こらずスピンが残る状態) へと量子相転移する。この転移について、波動関数のエンタングルメントスペクトルを調べたところ、近藤遮蔽状態では最低準位のエンタングルメントスペクトルが 4 重に縮退すること、局在モーメント状態では 2 重縮退となることがわかった。さらに、この性質を利用すると転移点が決定できる事を数値繰り込み群の結果と比べることで数値的に示した。

■並列化変分モンテカルロ法

二次元三角格子ハバードモデルにおいて、クーロン相互作用と電子・フォノン相互作用が協力的に働くことでエキシトン凝縮とそれに伴う電荷密度波が安定化されることを示した。これはターゲットとした 1T-TiSe_2 の電子状態をよく記述していると考えられる。また、二次元正方格子ハバードモデルに対しても同様の計算を行い、前者との比較を通じて格子構造とフェルミ面のネスティングがエキシトン凝縮の安定性に大きな影響をもたらすことを示した。また、計算アルゴリズムの工夫と大規模な並列化によって大きな計算サイズの取り扱いを可能にし、電子・ホール対の BCS-BEC クロスオーバーを記述することにも成功した。

■動的な平均場理論+連続時間量子モンテカルロ法

温度一定下でスピン軌道相互作用の変化に伴う電子状態を解析すると、スピン軌道相互作用の増加により、金属から実験の先行研究で提案されている $j=1/2$ 反強磁性絶縁体への移り変わりが確認できた。さらに、軌道内クーロン相互作用の変化に伴う電子状態の変化についての解析を進めると、より強い軌道内クーロン相互作用を持つ領域において、金属と反強磁性絶縁体に加えて、 $j=1/2$ と $3/2$ 軌道間の電子・空孔ペアに起因する励起子絶縁体が新たに実現することが明らかになった。

■変分クラスター近似

電子相関効果により磁気的状態あるいはスピン液体が実現する可能性が先行研究により提案されている、片側水素吸着グラフェンの磁性について変分クラスター近似を用いた解析を行った。片側水素吸着グラフェンの有効モデルを構築し、変分クラスター近似により解析することで、その基底状態はフェリ磁性を示すことがわかった。さらに有限温度における一粒子励起の詳細を調べた。また、強相関格子系の典型であるハバードモデルの有限温度物性を解析した。今回、一軌道ハバードモデルならば、8 サイトまでのクラスターサイズを用いた計算は任意の温度で、10 サイトクラスターを用いた場合は絶対零度から温度 $T/t \sim 0.3$ 程度 (t : 隣接サイトへの電子のホッピング積分) まで有限温度物性を調べることができた。結果の一部は国際会議の予稿集に発表した。

■乱雑位相近似

$5d$ 遷移金属酸化物 Sr_2IrO_4 の超伝導性の可能性を明らかにするために、 Sr_2IrO_4 の有効モデルである強いスピン軌道相互作用を有する 3 軌道ハバードモデルを乱雑位相近似 (Random phase approximation) によって解析を行った。 Sr_2IrO_4 の $5d$ 電子は強いスピン軌道相互作用によってスピン (s) と軌道 (角運動量) (l) の自由度がエンタングルすることによって擬スピン $j_{\text{eff}} = |l+s|$ が良い量子数となり、フェルミ面の $j_{\text{eff}}=1/2$ バンドの 1 バンド系的な性質が支配的となる。超伝導性の数値計算においても、この $j_{\text{eff}}=1/2$ バンドの電子が反強磁性的な擬スピン揺らぎの媒介によってクーパ対を形成し、擬スピニングレット d 波超伝導が実現されることが示された。このことは、スピンを擬スピんで置き換えた銅酸化物超伝導体とのアナロジーから理解出来る。一方、 Sr_2IrO_4 と類似した物質の超伝導を

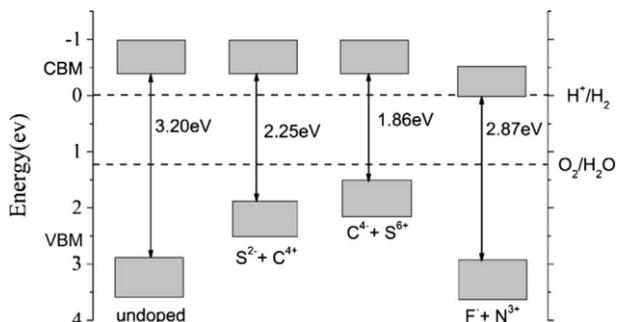
想定し、スピン軌道相互作用やフント結合の大きさを変化させて、超伝導性のパラメータ依存性を調べた。スピン軌道相互作用を小さくしていくと、フェルミ面には $j_{\text{eff}}=1/2$ バンドだけではなく $j_{\text{eff}}=3/2$ バンドも関与し、2 バンド系的な性質が支配的となる。また、フント結合を大きくすることによって 2 バンド間の相互作用が大きくなり、数値計算の結果、 $j_{\text{eff}}=1/2$ バンド内超伝導ギャップ関数と $j_{\text{eff}}=3/2$ バンド内超伝導ギャップ関数が異符号となる $s\pm$ 波超伝導が実現する。これは鉄系超伝導体とのアナロジーである。

■実空間動的平均場近似

三次元引力ハバードモデルに対して実空間動的平均場近似を用いた解析を行った結果、低温の超流動相から高温の通常相への転移が見られた。通常相はさらにフェルミ流体相と非フェルミ流体相に分けることが出来、後者では状態密度が擬ギャップ的な振る舞いを示した。従来の描像では、擬ギャップは超流動の前駆現象である "preformed pair" によって引き起こされると考えられてきたが、本研究では実空間における局所的な個別励起が起源であるという結論に至った。

■第一原理電子状態シミュレーションによる物質設計

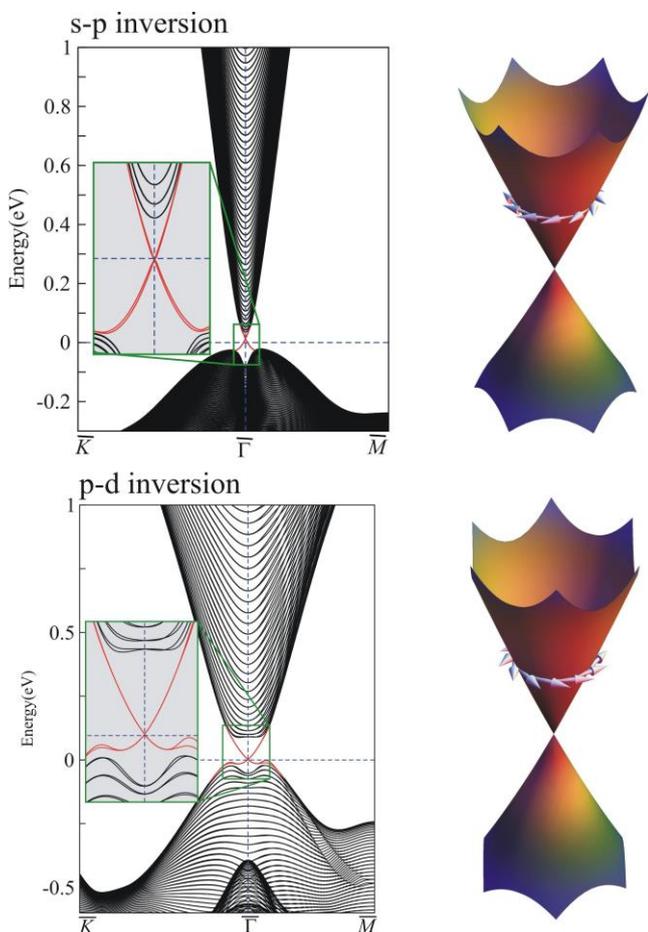
(1) TiO_2 において、酸素を別の 4 つの元素 (炭素、窒素、硫黄、フッ素) で置換すると、バンドギャップ内に局在した状態が誘起されることが分かった。これにより、光触媒活性を紫外領域から可視光領域に移すことが可能になり、応用面で有用な結果を提供出来たと考えられる。また、同様にチタンを別の元素で置換したところ、やはりギャップ内状態が誘起されるものの、酸素の場合に比べて形成エネルギーが高く、実現はしにくいことが分かった。また、異なる元素を組み合わせで置換するパターンを検証した結果、炭素と硫黄の組み合わせが最も適していることが分かった (下図)。



(2) まずはバルクの $SrIrO_3$ に対するバンド計算を行い、基底状態において結晶の対称性によって保護され

た半金属が、クーロン相互作用の大小に関わらず安定化することが分かった。これは実験結果とよく一致している。また、 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ という構造の超格子を構成し、 $m=1,2$ において磁性を伴った絶縁体が安定化することを示した。さらに、磁気構造は IrO_6 の正八面体構造の歪みの程度に強く依存することが分かった。

(3) NaBaBi の基底状態において、 Bi の p バンドと Na の s バンドが反転した (s - p inversion) トポロジカル絶縁体相を見出した。また、圧力下では Bi の p バンドと Ba の d バンドが反転した (p - d inversion) トポロジカル絶縁体相を見出した。両者はいずれもディラック・コーン型の表面状態を持つ一方、反対向きのスピン・テクスチャーを示す (下図)。



4. まとめ

本研究の主な成果は、(1) ブロックランチョス密度行列繰り込み群を開発し、任意の磁性不純物模型を取り扱える汎用性の広い計算手法を確立した。(2) 電子・フォノン相互作用を取り入れた並列化変分モンテカルロ法を開発し、特に二次元電子系における電荷密度波の適切な記述を可能にした。(3) スピン軌道

相互作用を取り入れた動的平均場理論+連続時間量子モンテカルロ法を開発し、イリジウム酸化物で見られる特異な磁気・励起子秩序状態の詳細な解析を行った。

(4) 有限温度に拡張した変分クラスター近似を開発し、片側吸着グラフェンで期待されるフェリ磁性と特異な有限温度物性を提案した。(5) スピン軌道相互作用を取り入れたハバード模型に対して乱雑位相近似を適用し、 Sr_2IrO_4 において期待される特異な超伝導状態を解析した。(6) 三次元引力ハバード模型に対して実空間動的平均場近似を適用し、擬ギャップの記述とその起源に対して新たな描像を提案した。(7) 第一原理電子状態シミュレーションによって、 TiO_2 の元素置換による光触媒活性の制御、 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超構造における金属絶縁体転移と磁気構造の解析、 NaBaBi におけるスピン・テクスチャーの異なる二種類のトポロジカル絶縁相の提案を行った。以上のように、本研究では複数の数値計算手法を開発・改良し、RICC の性能を最大限活かすことで強相関格子系の種々の問題に取り組み、多くの事象を明らかにすることが出来た。

5. 今後の計画・展望

これまで開発してきた計算手法の改良、あるいはそれらを発展させた新たな計算手法の開発を通じてより正確で、広範な対象を扱える枠組みを構築していきたい。また、一つの問題に対して複数の計算手法を適用し、不十分な点を補い合うことで統一的な理解を目指す。例として、今年度はイリジウム酸化物に対して4種類の計算手法を適用することでその電子状態に対する理解が大きく深まり、既存の物質の詳細な解析に加えて新物質の創製に対する示唆も得ることが出来た。このような方針で今後も進めていく予定である。さらに次年度から導入される RICC の後継のマシンの性能を如何なく発揮出来るようなコードの開発も積極的に進めていきたい。

平成 26 年度 RICC 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] H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, “Theoretical study of insulating mechanism in multiorbital Hubbard models with a large spin-orbit coupling: Slater versus Mott scenario in Sr_2IrO_4 ”, *Phys. Rev. B* **89**, 165115 (2014).
- [2] T. Shirakawa and S. Yunoki, “Block Lanczos density-matrix renormalization group method for general Anderson impurity models: Application to magnetic impurity problems in graphene”, *Phys. Rev. B* **90**, 195109 (2014).
- [3] T. Sato, T. Shirakawa, and S. Yunoki, “Spin-orbit-induced exotic insulators in a three-orbital Hubbard model with $(t_{2g})^5$ electrons”, to be published in *Phys. Rev. B*.
- [4] T. Sato and H. Tsunetsugu, “Doublon dynamics of the Hubbard model on a triangular lattice”, *Phys. Rev. B* **90**, 115114 (2014).
- [5] X. Xi, P. Dong, H. Pei, G. Hou, Q. Zhang, R. Guan, N. Xu, Y. Wang, “Density functional study of X monodoped and codoped ($X = \text{C}, \text{N}, \text{S}, \text{F}$) anatase TiO_2 ”, *Computational Materials Science*, **93**, 1 (2014).

【国際会議などの予稿集、proceeding】

- [1] H. Watanabe, K. Seki, and S. Yunoki, “A variational Monte Carlo study of exciton condensation”, to be published in *J. Phys.: Conf. Ser.*
- [2] K. Seki, T. Shirakawa, Y. Sun, and S. Yunoki, “Temperature dependence of the optical conductivity in a half-filled Hubbard model: Mott-type Insulator vs Slater-type insulator”, *JPS Conf. Proc.* **3**, 014026 (2014).
- [3] K. Seki, T. Shirakawa, Q. Zhang, T. Li, and S. Yunoki, “Ferrimagnetism and single-particle excitations in a periodic Anderson model on the honeycomb lattice”, to be published in *J. Phys.: Conf. Ser.*
- [4] K. Nishiguchi, H. Watanabe, S. Yunoki, “Magnetism in Sr_2IrO_4 : a Weak Coupling Study”, *JPS Conf. Proc.* **3**, 015037 (2014).
- [5] W. Fan and S. Yunoki, “Electronic and Magnetic Structure Under Lattice Distortion in $\text{SrIrO}_3/\text{SrTiO}_3$ Superlattice: A First-Principles Study”, to be published in *J. Phys.: Conf. Ser.*

【国際会議、学会などでの口頭発表】

- [1] 渡部洋, 白川知功, 西口和孝, 柚木清司, “ Sr_2IrO_4 における超伝導の可能性”, 京大基研研究会「多自由度電子状態と電子相関が生み出す新奇超伝導の物理」, 京都大学基礎物理学研究所, 2014年10月.
- [2] 渡部洋, 関和弘, 柚木清司, “クーロン相互作用と電子-フォノン相互作用の協力によるエキシトン凝縮とCDW”, 第4回強相関電子系理論の最前線, 勝浦観光ホテル, 2014年12月.
- [3] 渡部洋, 関和弘, 柚木清司, “クーロン相互作用と電子格子相互作用の協力によるエキシトン凝縮とCDW”, 日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学, 2015年3月.
- [4] T. Shirakawa, “Application of density-matrix renormalization group method to quantum impurity problems”, Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2014), Hainan, China, October 2014.
- [5] T. Shirakawa, “Density-Matrix Renormalization Group Method for Pseudogap Kondo Problems”,

Workshop on Recent Developments in the Kondo Problems, ISSP, Kashiwa, Japan, January 2015.

- [6] 白川知功, 柚木清司, “水素吸着グラフェンに関連する有効模型の解析”, 第 4 回強相関電子系理論の最前線, 勝浦観光ホテル, 2014 年 12 月.
- [7] T. Sato, “Dynamics change at the Mott transition: examination of doublon dynamics in a triangular-lattice Hubbard model”, New Horizon of Strongly Correlated Physics (NHSCP2014), ISSP, Kashiwa, Japan, June 2014.
- [8] 佐藤年裕, “三角格子構造を持つ強相関電子系における電気伝導特性の研究”, 「分子システム研究」第 3 回春合宿, 滋賀, 2014 年 4 月.
- [9] 佐藤年裕, 白川知功, 柚木清司, “ $(t_{2g})^4$ 電子配置を持つ 5d 遷移金属酸化物における電子状態の数値的研究”, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学, 2014 年 9 月.
- [10] 佐藤年裕, 常次宏一, “正方格子ハバード模型における磁気転移近傍の光学伝導度の数値的研究”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学, 2015 年 3 月.
- [11] 西口和孝, “イリジウム酸化物における超伝導 -弱結合理論からのアプローチ”, 京大基研研究会「多自由度電子状態と電子相関が生み出す新奇超伝導の物理」, 京都大学基礎物理学研究所, 2014 年 10 月.
- [12] Q. Zhang, Special lecture, the 8th International Conference on Multi-functional Materials and Application (ICMMA 2014), Hoseo University, Asan, Korea, November 2014.

【その他】

ポスター発表

- [1] H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, “Superconductivity and metal-insulator transition in Sr_2IrO_4 ”, New Horizon of Strongly Correlated Physics (NHSCP2014), ISSP, Kashiwa, Japan, June 2014.
- [2] H. Watanabe, K. Seki, and S. Yunoki, “A variational Monte Carlo study of exciton condensation and superconductivity in semimetal and semiconductor”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), Grenoble, France, July 2014.
- [3] 渡部洋, 関和弘, 柚木清司, “エキシトニック絶縁体における BCS-BEC クロスオーバーとキャリアドーピングの効果”, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学, 2014 年 9 月.
- [4] H. Watanabe, K. Seki, and S. Yunoki, “Theoretical study of exciton condensation and competing phases”, 2nd CEMS Topical Research Camp on ‘spin’, Minakami, Japan, October 2014.
- [5] T. Shirakawa, “Spatially Dependent Static Magnetic Properties of the Anderson Impurity Model in Two and Three Spatial Dimensions”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), Grenoble, France, July 2014.
- [6] T. Shirakawa, “Magnetic impurity problems in graphene”, International Workshop on Dirac Electrons in Solids, Koshiba Hall, Tokyo, Japan, January 2015.
- [7] T. Sato, T. Shirakawa, and S. Yunoki, “Exotic insulating states of multi-orbital electronic systems with a spin-orbit coupling”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), Grenoble, France, July 2014.
- [8] K. Seki, T. Shirakawa, Q. Zhang, T. Li, and S. Yunoki, “Correlation induced massless Dirac quasi-particles in graphone”, International Workshop on Dirac Electrons in Solids, Koshiba Hall, Tokyo, Japan, January 2015.
- [9] 西口和孝, 白川知功, 渡部洋, 有田亮太郎, 柚木清司, “イリジウム酸化物における核磁気共鳴の乱雑位相近似による理論的解析”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学, 2015 年 3 月.
- [10] W. Fan and S. Yunoki, “Theoretical study of $\text{SrIrO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice based on first principles

平成 26 年度 RICC 利用報告書

calculations”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), Grenoble, France, July 2014.

解説記事

[1] 渡部洋, 白川知功, 柚木清司, “5d 電子系イリジウム酸化物における新奇な絶縁体と超伝導”, 日本物理学会誌, Vol. 70, No.1, p31-35, 2015 年 1 月.