

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*, 正木 晶子*, 関 和弘**, 西口 和孝*, 曾田 繁利**, 大塚 雄一**, 榊原 寛史*, 西本 理*, Shixun Zhang**, Ahmad Ranjbar**, Kim Beom Hyun*, Qinfang Zhang*, Tao Li*, Robert Peters*, Sandro Sorella*, Qing Xie*

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

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、有機化合物、および光学格子系に代表される強相関量子多体系は、トンネル効果を通して電子がサイト間を飛び回る運動項と、電子間同士の斥力に起因する多体相互作用項の両者を含む多体格子模型を精密に取り扱う事が要請されるため、その量子状態の理論的解明には大規模な数値計算シミュレーションを用いた解析が不可欠となっている。これまでに、量子モンテカルロ法や数値的な繰り込み群法、クラスター近似法などの、様々な多体格子模型計算手法が提案され、発展してきた。しかしながら、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。対比して、より現実的な物質科学の計算手法として、最も成功しているものに、密度汎関数理論に基づく第一原理バンド計算手法が挙げられる。ただし、第一原理バンド計算手法では、コーンシャム方程式を解いて得られる単一スレーター行列式で表現できる状態のみを扱うため、物質の個性を反映した詳細な運動項が得られるが、多体相互作用項の効果を精密に取り扱う事ができない。

そこで、本課題では、多体格子模型計算手法の専門とする研究者と第一原理計算手法と最局在ワニエ軌道法を専門として研究を行ってきた者を集め、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。各人の努力、工夫と HOKUSAI の能力を如何なく発揮することで、この困難な問題に立ち向かうのが本研究の意義である。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究課題では、多体格子模型に対する直接解法である、各種量子モンテカルロ法、厳密対角化法、密度行列繰り込み群法などの各手法を強相関量子系の諸問題に応用した。また、直接解法の他に、自己エネルギー汎関数理論に基づくクラスター近似法の開発も行い、開発した直接解法をさらにクラスターソルバーに用いる等の手法開発も行った。

以下に、それぞれの手法およびその適用例について、問題ごとにまとめる。

■並列化変分モンテカルロ法を用いた κ 型分子性導体の解析

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、HOKUSAI を用いて大規模な並列計算を行った。本研究では κ 型分子性導体においてクーロン相互作用・電子格子相互作用・プロトン振動の絡み合いから誘起される磁性・超伝導・電荷秩序の起源を明らかにするため、この物質群をモデル化した二次元ハバード模型を構築し、基底状態の性質を詳細に

解析した。これまで広く用いられてきたダイマー近似を用いず、より物質に即した $1/4$ 電子フィリングの模型を導入することで、 κ 型分子性導体全般に対するより深い理解を目指した。

■実空間依存動的平均場理論を用いた超伝導中の近藤不純物による乱れの効果の解析

強相関電子系の数値シミュレーションは、多くの場合、クリーンな系においてなされているが、現実の系においては見られる不純物による乱れの効果については未だ未解明な部分が多い。

近藤効果は、局在電子のスピンが金属の価電子と結合することによって引き起こされる現象であり、この機構は超伝導形成の妨げになる事が予想される。本研究では、この状況をシミュレートするために、実空間依存動的平均場理論を用いて、引力型ハバード模型中に近藤不純物をランダムに配置した乱れのある系を調べた。実空間動的平均場法では、各サイトの電子相関問題を有効的な磁性不純物問題へとマップして、そこで得られた自己エネルギーを自己無撞着に決定する方法であり、相互作用の動的量子効果を精度よく評価できる。また、この手法のメリットは、各磁性不純物問題は、独立に解く事ができるため、HOKUSAI 上で MPI 並列を行うことで効率的に計算を行うことができるようになる点である。

■ 4d、5d 遷移金属化合物の電子状態と共鳴非弾性 X 線散乱に関する数値的研究

5d 遷移金属酸化物では、電子相関とスピン軌道相互作用の効果が競合し合う舞台として様々な興味深い電子状態の実現が期待され、注目を浴びている。例えば、 $(t_{2g})^5$ 電子配置 Sr_2IrO_4 での反強磁性絶縁体や $(t_{2g})^4$ 電子配置 ABO_3 ($AB=NaIr, CaOs, BaOs$) の非磁性絶縁体などが挙げられる。前者は、スピン軌道相互作用の効果により、 t_{2g} 軌道が 4 電子占有した 4 重縮退した有効全角運動量 $j=3/2$ バンドと 1 電子占有した 2 重縮退した $j=1/2$ バンドへの分裂を起こし、この $j=1/2$ バンドにおいて電子相関の効果によりギャップが開いた絶縁体であることが理論的・実験的両面から提案されている。

5d 遷移金属酸化物 Na_2IrO_3 と 4d 遷移金属化合物 α - $RuCl_3$ は、ハニカム構造をもつ絶縁体であるが、その絶縁体の性質について、それがモット型絶縁体なのか、スレーター型絶縁体なのかという議論がなされている。そこで、本研究では、スピン軌道相互作用を含む 3 軌

道ハバード模型について厳密対角化法を用いた解析を行った。とくに、励起状態の計算から、両者の特徴について議論を行った。

さらに、本研究では、 $(t_{2g})^4$ 電子配置を持つ系についての、スピン軌道相互作用とクーロン斥力によって起因される特異な電子状態について調べるために、スピン軌道相互作用を含む 3 軌道ハバード模型に対し、連続時間量子モンテカルロ法を併用した多軌道動的平均場理論を適用し、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。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真面目に取り扱えらると共に、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可能となった。

■第一原理バンド計算と平均場近似を用いたオスミウム酸化物超格子の研究

薄膜や超格子と言った人工物質は物性を人為的にチューニングできるという点で理学的側面だけでなく工学的側面からも興味深い研究対象である。近年バルクのペロブスカイト型オスミウム酸化物 $BaOsO_3$ の合成が実現したが、これは原子極限ではバンド絶縁体になるような電子配置を持つ。実際の物質には遍歴性（バンド効果）があるため金属になる。一般には金属-バンド絶縁体の境界には半金属相があるが、そのような半金属相で電子間相互作用が働くとエキシトニックな揺らぎや、それを起源とした金属絶縁体転移が起こることがある。そこで、このバルクの酸化物を絶縁物質 $BaTiO_3$ との超格子にすることで電子構造を変化させ、エキシトニックな相を安定化させられるかどうかを調べた。具体的な方法としては、まず超格子構造の結晶構造を VASP コードによるエネルギー最適化計算によって決定した。格子定数はバルクの値とほぼ等しい $a=4.03\text{\AA}$ であることが分かった。このように求めた電子構造を元にホッピング積分の値を最大局在ワニエ軌道法に基づいて決定し、電子間相互作用をパラメータとして追加することで有効ハミルトニアンを導出した。模型導出には WIEN2K, WIEN2WANNIER, WANNIER90 パッケージを用いた。導出したハミルトニアンに対し平均場近似を適用し、基底状態相図を描いた。

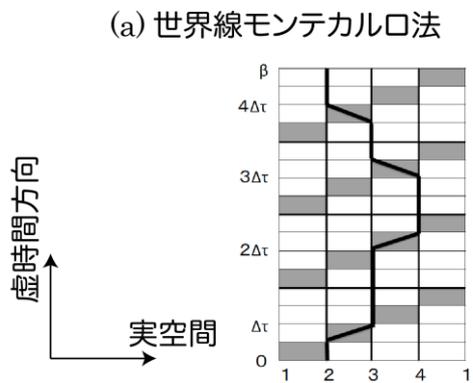
■乱雑位相近似によるスピン軌道相互作用の強い強相

関物質のナイトシフト

乱雑位相近似は強相関係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 の超伝導を理論的に明らかにするために、その有効模型である強いスピン軌道相互作用を取り入れた 3 軌道バンド模型を乱雑位相近似で数値解析するコードを開発した。これを用いて、 Sr_2IrO_4 で発現し得る超伝導の対称性を考慮し、核磁気共鳴実験で観測されるナイトシフトの振る舞いを計算した。

■フラストレーションのない量子磁性体における分数励起

ハイゼンベルク模型は最も基本的な磁性体を記述できる模型の一つで、古くから研究されてきた。しかし励起構造など未だに正確に理解されていない問題が多く残されている非常に興味深い模型である。近年 Ronnow らがスピン 1/2 正方格子反強磁性ハイゼンベルク模型を再現する結晶構造を持つ物質 $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ に対して中性子散乱実験により詳細な励起スペクトルを調べた。その結果、特定の波数でのみスピン液体相的な分数励起の構造を持つことが示唆された。これはこの模



(b) ワームアルゴリズム

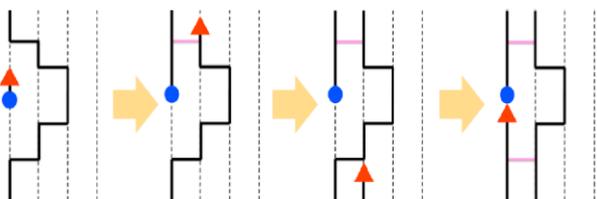


図 1 : (a)本研究で用いた世界線量子モンテカルロ法では、d 次元量子スピン系を、虚時間軸を加えた d+1 次元古典スピン系へとマップし、古典スピンの配置平均をモンテカルロ法によって生成する。(b)本研究では用いた“ワームアルゴリズム”では、ワームを

型の基底状態から予想されるスピン波動的な励起構造とは異なる新しい発見であり、そのメカニズムについては未解明となっている。

そこで、本課題ではこの問題を背景に、量子モンテカルロ法 (図 1) を用いた反強磁性ハイゼンベルク模型の高精度計算を実行し、さらに、得られた虚時間相関関数のデータに対して確率的最適化法を用いたスペクトル推定による解析接続を行うことによって、励起スペクトルを求めた。スペクトル推定にはできるだけ精密な虚時間相関関数が必要となり、その精度を上げるために、できるだけ長い CPU 時間で量子モンテカルロシミュレーションをする必要がある。HOKUSAI 及び RICC を用いて長時間の大規模並列でシミュレーションの精度を上げることができた。

■密度汎関数法とグラントカノニカルモンテカルロ法による COF 上の CO_2 吸着等温線の評価

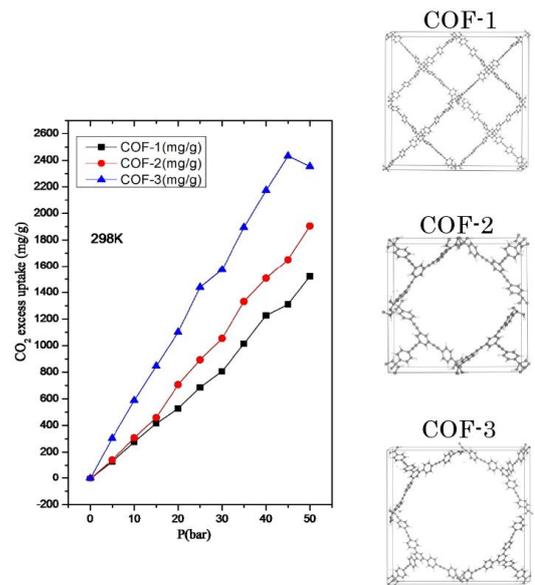


図 2 : (a) 本研究で得られた CO_2 吸着等温線。第一原理計算による最適化を行って得られた 3 次元共有結合性有機構造体 (b) COF-1, (c) COF-2, (d) COF-3 の結晶構造。

二酸化炭素 (CO_2) 収集法は空気を浄化するという側面から工業的に重要であり、近年では、こうして捕獲した二酸化炭素を新しい代替エネルギー源として利用するという試みも進んでいる。これに関連して、ゼロライト、金属有機構造体などの微孔性物質をガス分離に利用しようという研究が進んでいる。中でも、最近発見された 3 次元共有結合性有機構造体 (Covalent-Organic Framework, COF) は、大きな境

界面をもち、低密度な構造を取ることから、二酸化炭素捕獲法のための理想的な物質になることが予想される。

そこで、本研究では三つの異なる COF (図 2 参照) 上での二酸化炭素吸着特性について調べた。

まず、COF の結晶構造は X 線回折実験のデータを参考にし、さらに密度汎関数法を用いた力場法によって最適化を行った (図 2 参照)。

さらに、COF 上の CO₂ 吸着等温線をシミュレーションするための Dreiding 力場について、グランドカノニカルモンテカルロ法を用いた。シミュレーションは温度を 298K に固定し、圧力については 1~50 bar までの幅広い領域にわたって実行し、その特性を評価した。各圧力下で平衡状態に落ち着くまでの 10⁶ 回モンテカルロステップを行い、その後、配置空間のサンプリングするために 10⁷ 回モンテカルロステップを実行した。

CO₂ 分子の弱いファンデルワールス吸着は、基本的な Lennard-Jones ポテンシャル

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

を用いた。

■量子クラスター法の開発とその応用

結晶中の多電子状態を調べるのに、一体近似が正当化できる場合は第一原理バンド計算が有力な計算手法である。一体近似では説明ができない物性の研究には電子相関を取り扱う必要がある。

電子相関を取り入れたハミルトニアン行列はその次元がシステムサイズに関して指数関数的に増大するので、結晶中電子の電子相関効果を扱うのは一般に困難である。そこで近似的手法が必要となる。結晶中の一粒子励起スペクトル関数 (電子相関の入ったバンド分散) など計算する目的では、短距離の電子相関を特徴づける少数サイトシステムの自己エネルギーと結晶を特徴付ける飛び移り積分等 (バンドパラメタ) を組み合わせる 1 電子グリーン関数を計算する、量子クラスター法と呼ばれる一連の計算物理学的手法が用いられる。

本研究では量子クラスター法のなかでもシンプルなクラスター摂動理論と第一原理バンド計算から導出されたバンドパラメタを組み合わせる物質の電子状態を研究するためのコードを開発する。

クラスター摂動理論で必要になる自己エネルギーあるいは一粒子グリーン関数は、少数サイトシステムの強相関格子模型に対する厳密対角化法により計算する。第一原理バンド計算によるバンドパラメタの導出はクラスター摂動理論計算とは独立な計算である。

■銅酸化物高温超伝導体への第一原理計算+クラスター摂動論

全ての銅酸化物高温超伝導体の母物質はモット絶縁体と呼ばれる、電子相関効果が本質的な役割を果たす絶縁体であると長らく信じられてきた。しかしながら、近年の先進的合成法を用いた実験研究において、電子ドープ系と呼ばれる一部の銅酸化物母物質が金属的になるという報告が為された。これは電子ドープ系とホールドープ系の違いを物質科学的な観点から再考する必要性を示唆する。これについて、第一原理バンド計算結果を有効模型にダウンフォールドすることで研究を行った。具体的には、d-p 模型と呼ばれる、銅の d 軌道と酸素の p 軌道に対応するワニエ軌道を露わに基底として設定した模型のホッピング積分の値を評価した。対象物質としては、ホールドープ系 La₂CuO₄ (超伝導 T_c ~ 40K、以下 La 系) HgBa₂CuO₄ (T_c 100K、以下 Hg 系) 及び電子ドープ系 Nd₂CuO₄ (T_c 30K、以下 Nd 系)らを選択した。このとき VASP, VASP2WANNIER90, WANNIER90 のパッケージを用いた。その模型に対しクラスター摂動論と呼ばれる、近接距離の電子相関効果を厳密に取り込める手法を用いて、母物質相の非磁性状態を仮定した場合の絶対零度の 1 粒子スペクトルを求めた。

■2次元密度行列繰り込み群法を用いた三角格子ハバード模型の解析

フラストレーションのある強相関電子系の数値計算は、フラストレーションとフェルミオン符号に起因する負符号問題などのために量子モンテカルロ法が適用できないことから、数値的にチャレンジングな問題の一つとされている。このなかでも、最も基礎的な模型が、量子スピン液体を示す有機導体の有効模型とされている三角格子ハバード模型であり、その基底状態相図は未だ解明されていない。

そこで、本研究では、三角格子ハバード模型に対する大規模な 2 次元密度行列繰り込み群法計算を実行することで、この模型の基底状態相図を明らかにすることを目的とした。

3. 結果

■並列化変分モンテカルロ法を用いた κ 型分子性導体の解析

プロトン振動をフォノンとして量子力学的に取り扱うことで、 κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ で見られる特異な電荷秩序相を記述し、その起源を明らかにすることができた。クーロン相互作用に加えて、電子格子相互作用・プロトン振動に対応する二種類のフォノンを導入した計算は他に例がなく、本研究の独創的で先進的な点であると言える。また、 κ -(ET)₂X で見られる反強磁性相の再現と、超伝導相に対する新たな描像を与えることができた。これらの結果は従来のダイマー近似ではカバーできないものであり、 κ 型分子性導体の理解に大きく貢献すると期待される。

■実空間依存動的な平均場理論を用いた超伝導中の近藤不純物による乱れの効果の解析

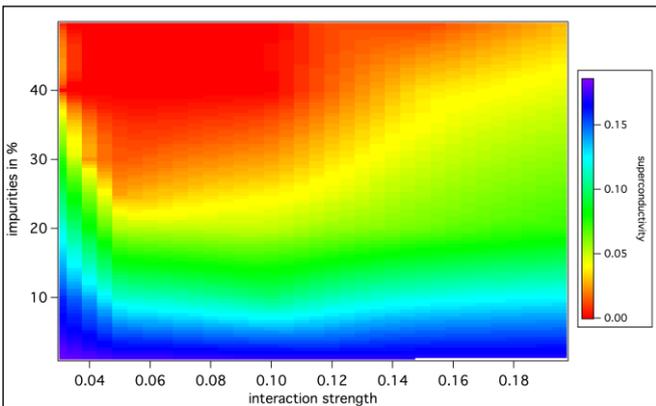


図 3 : 実空間動的な平均場理論によって得られた近藤不純物を含む引力型ハバード模型の相図。

図 3 に実空間動的な平均場理論を用いて計算した近藤不純物を含む引力型ハバード模型の相図を示す。図の縦軸は近藤不純物の数、横軸は近藤結合の強さであり、色は超伝導の強度を示している。引力型ハバード模型はクリーンな極限で超伝導を示す。系の近藤不純物が増えると、超伝導が弱くなっていくことがわかる。近藤結合の大きさが 0.06 あたりの時はもっとも早く超伝導が破壊され、30 パーセントでほぼ超伝導は消失している。もっとも興味深い点は、近藤結合がとても弱いか、強いときに、それより多く不純物をドーピングしても超伝導が壊れない点である。すなわち、この結果は近藤結合の強さに対して、超伝導-絶縁体転移のリエン

トラントを示している。これは、0.06 で与えられる近藤効果のエネルギースケールが超伝導を特徴付けるエネルギースケールと拮抗したときに、両者の効果がコンピートして、超伝導が早く消失するものと考えられる。

■ 4 d、5 d 遷移金属化合物の電子状態と共鳴非弾性 X 線散乱に関する数値的研究

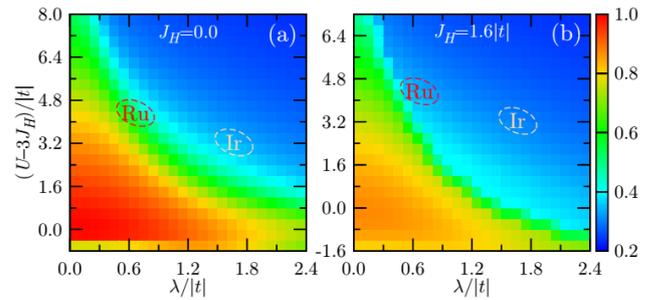


図 4 : ランチョス厳密対角化法によって得られたハニカム格子 t_{2g}^5 ハバード模型の相図。

まず、Na₂IrO₃ や α -RuCl₃ などを念頭にした、ハニカム構造上のスピン軌道相互作用を含む t_{2g}^5 電子配置の 3 軌道ハバード模型に対して厳密対角化法を用いた解析を行った結果、スピン軌道相互作用とクーロン斥力が十分大きくなると、分子軌道を局所的に形成することによって起こるバンド絶縁体から、モット絶縁体へと相転移することがわかった (図 4 参照)。さらに、光学伝導度と非弾性共鳴 X 線散乱スペクトルの計算を行った結果、各相に現れる特徴的なスペクトル構造を発見した。したがって、これらの実験を行えば、バンド絶縁体的であるかモット絶縁体的であるかの区別ができると期待される。

他方、 t_{2g}^4 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て、量子モンテカルロ法を用いた多軌道動的な平均場計算を行った結果、温度一定下において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、弱相関領域では、スピン軌道相互作用の増加により金属とバンド絶縁体の間に非磁性の $j=1/2$ バンドと $j=3/2$ バンド間の電子・ホール対による励起子絶縁体が発見することを発見した。さらに、強相関領域では、局在模型を用いた先行研究で期待される Van Vleck-type 絶縁体に加えて、磁性を伴った励起子絶縁体もスピン軌道相互の変化に伴って実現することを発見した。さらに、一粒子励起スペクトルの解析

も進めることで、それぞれの絶縁体の特徴も明らかにした (図 5)。

上記の結果を得るのに、連続時間モンテカルロ法を併用した多軌道動的平均場の計算規模としては、計算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、128 コア×144 時間=18000 コア時間の演算時間を要し、得られた軌道内の一粒子 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。

■第一原理バンド計算と平均場近似を用いたオスミウム酸化物超格子の研究

バルク及び超格子構造の基底状態の比較において、超格子の場合は次元性の低下により、電子のバンド幅が狭まることが分かった。この差が、金属絶縁体転移の臨界相互作用 U_c の値を低下させることが分かった。つまり超格子化はこの場合、絶縁転移を手助けしているとも解釈できる。また、絶縁相の秩序変数の性質を調べた結果、エキシトニックなスピン密度波が生じていることが分かったが、特にその中でも、スピンの向きが逆になった電子同士でカップルする、スピン軌道密度波状態が実現する可能性が示された。これは、オスミウム等 5d 電子特有の強いスピン軌道相互作用を必要とする珍しい基底状態である。

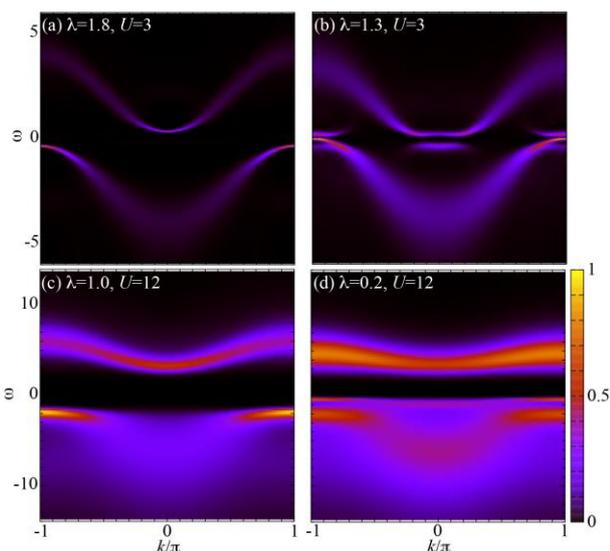


図 5: 一粒子励起スペクトル. (a)バンド絶縁体、(b)非磁性励起子絶縁体、(c) Van Vleck-typ絶縁体、(d)磁性励起子絶縁体. U は軌道内クーロン相互作用、 λ はスピン軌道相互作用の大きさを示す。

■第一原理バンド計算と平均場近似を用いたオスミウム酸化物超格子の研究

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エネルギーバンドは擬スピン $j_{\text{eff}}=|l+s|$ が良い量子数となる。これを反映して、 Sr_2IrO_4 では擬スピンシングレット超伝導の可能性が提唱され、電子ドーピング側で $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導、正孔ドーピング側では s_{\pm} 波超伝導が発現することが数値計算によって示されている。

これに対して、今まであまり触れられてこなかったスピン軌道相互作用が強い状況下でのナイトシフトの表式を導出し、それに対応する動的相関関数を超伝導状態に拡張した乱雑位相近似を用いて計算した。その結果、擬スピンシングレット超伝導状態のナイトシフトは、通常のシングレット超伝導のように温度の低下と共に減少する項と、スピン軌道相互作用の効果によって絶対零度でも有限に残る項に分けられることを示した。一方で、温度とともに減少する項の振る舞いは通常のシングレット超伝導と同様に、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導では温度に関して線形、 s_{\pm} 波超伝導では指数関数的になることを示した。

■フラストレーションのない量子磁性体における分数励起

量子モンテカルロ法と確率的最適化法の 2 つのハイブラスのない数値計算手法を組み合わせることで、 $S=1/2$ 正方格子反強磁性ハイゼンベルク模型の励起構造を調べた。その結果、特定の波数でのみこれまで近似理論で予想されてきたものとは異なる励起構造を持つことがわかった。この効果は 1 次元の励起構造との繋がりによって起こることを示せた。

■密度汎関数法とグランドカノニカルモンテカルロ法による COF 上の CO_2 吸着等温線の評価

図 2 に示すように、どの COF も似た吸着等温線を示した。これは、異なる COF においても、同じ吸着メカニズムが働いているを示唆している。今回調べた COF の中では、COF-3 が最も大きな CO_2 の過度吸収量を示した。これは、他に比べ COF-3 が最も大きな表面積と等配電子吸着熱を持ったためであると考えられる。今回の計算では、圧力 45bar 下で、COF-3 は最も高い吸着容量 2433mm/g に達しており、ついで COF-2 が 50bar で 1651 mm/g、COF-1 が 50bar で 1310 mm/g となった。

COF-3 の CO_2 吸着優位性は CO_2 収集技術への応用が

見込まれる。そこで、本研究ではさらに密度汎関数法を用いて COF-3 を元にした物質探索についても行った。

■量子クラスター法の開発とその応用

クラスター摂動論計算と第一原理バンド計算を組み合わせることができた。電子相関効果を取り入れた計算では、一粒子励起スペクトル関数は温度とキャリアドーピングに関して著しい依存性を示すことは計算前から予期できるが、その通りだった。種々の物質について調べた結果は学会等で発表しているが、その詳細は論文として取りまとめた後から報告したい。

■銅酸化物高温超伝導体への第一原理計算＋クラスター摂動論

La 系では磁性転移を必要条件としない絶縁体、つまりモット絶縁体になるパラメータ領域が広いという結論が得られた。一方において、Hg 系及び Nd 系においてはかなり大きな電子間相互作用を仮定したとしても、金属的なスペクトル密度が得られる可能性があるという結果が得られた。この結果は、Hg 及び Nd 系らが、磁性転移が絶縁体転移に必要な、所謂スレーター磁性絶縁体である可能性を示唆する。また、計算で得られたスペクトル密度の分布は La 系と Nd 系、Hg 系で定性的には似通っている。つまり、母物質金属状態においても、電子相関効果で大規模に再構成されたスペクトルが観測されることが分かった。

■2次元密度行列繰り込み群法を用いた三角格子ハバードモデルの解析

3 6 サイトクラスターの 2 次元三角格子ハバードモデルに対して大規模な 2 次元密度行列繰り込み群法を実行した結果、 $U \sim 7.5t$ (U はクーロン斥力の大きさ、 t は飛び移り積分の大きさ) と $U \sim 10t$ 付近に二重占有率に飛びが見られること、すなわち、この二つの U で系が 1 次転移を起していることがわかった。 $U < 7.5t$ の相は $U = 0$ と連続的につながっていることから、金属相であり、 $U \sim 7.5t$ で金属絶縁体転移を起していると考えられる。また、 $U > 10t$ の相のスピンの構造を調べた結果、2 次元三角格子スピン $1/2$ ハイゼンベルグモデルのスピンの構造と同一になることがわかり、2 次元三角格子スピン $1/2$ ハイゼンベルグモデルが磁気秩序を示すことから、この相は磁気秩序相と見なせることがわかった。残る $7.5t < U < 10t$ の絶縁相について、スピン相関の相関長を他の二つの相と比べた結果、金属相の相関長より長く、磁気秩序相の相関長よりも短くなること

わかった。クリーンな金属相は熱力学極限においてべき的に減衰することを考慮すると、 $7.5t < U < 10t$ の絶縁相の相関長は非常に長く、ギャップレス (あるいは、ギャップレスに非常に近い) 量子スピン液体になっている事を強く示唆する結果となった。

4. まとめ

本研究の主な成果を以下に列挙する。

(1) 前年度までに開発した電子・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用いて κ -D₈(Cat·EDT·TTF)₂ で見られる特異な電荷秩序相を記述し、その起源を明らかにすることができた。

(2) 実空間依存動的平均場理論を用いた大規模並列計算コードを開発し、これを用いて、ランダムに近藤不純物が配置する 2 次元引力型ハバードモデルの相図を得た。その結果、近藤結合の大きさに対するリエントラント効果を発見した。

(3) 厳密対角化法を用いて、スピン軌道相互作用を含む $(t_2g)^4$ 電子配置のハニカム格子系の相図を調べ、バンド絶縁体かモット絶縁体かについて考察した。とくに、解析結果から光学伝導度や共鳴非弾性 X 線散乱スペクトルによってどちらの相に属するのかを調べられることを提案した。

(4) スピン軌道相互作用を含む 3 軌道ハバードモデルに対する多軌道動的平均場計算での負符号問題の改善に成功し、これを用いて、 $(t_2g)^4$ 電子配置における電子状態を調べた。その結果、様々な絶縁体がスピン軌道相互と電子相関の競合により実現することを明らかにした。

(5) BaOsO₃ 及びその超格子 BaOsO₃ の安定な結晶構造と電子状態を求めた。更に、第一原理バンド計算＋平均場近似の組み合わせによりエキシトニック転移やスピン軌道密度波状態の実現可能性を示した。

(6) 今後の 5d 遷移金属酸化物 Sr₂IrO₄ に対する核磁気共鳴実験を想定し、スピン軌道相互作用が強い状況下でのナイトシフトの表式を導出した。また、強相関系に対する弱結合理論からのアプローチの一種である乱雑位相近似を適用し、5d 遷移金属酸化物 Sr₂IrO₄ の超伝導状態におけるナイトシフトを計算した。これらの成果は、核磁気共鳴実験の解釈を通じて強いスピン軌道相互作用下での超伝導状態の解明に大きく貢献す

ると期待される。

(7) 量子モンテカルロ法と確率的最適化法の2つのバイアスのない数値計算手法を組み合わせることで、 $S=1/2$ 正方格子反強磁性ハイゼンベルク模型の励起構造を明らかにした。とくに、特定の波数で、これまでの近似理論（スピン波理論）で予想されてきたものとは異なる励起構造を持つことがわかった。この効果は1次元の励起構造との繋がりによって起こることを示せた。

(8) 密度汎関数理論を用いて COF 上の CO_2 吸着等温線の評価を行った。とくに、3つの COF について調べた結果、図2に示す COF-3 が室温下で最も高い CO_2 吸着特性を示した。このことは、 CO_2 収集のための材料として、COF-3 は非常に高い優位性をもっている事を示しており、今後の CO_2 収集技術の進展が大いに期待される。

(9) La 系と Nd 系、Hg 系について第一原理バンド計算とクラスター摂動論を組み合わせる事により、母物質の強相関効果を取り入れた一粒子励起スペクトルを比較した。その結果、La 系がモット絶縁体、Nd 系と Hg 系がスレーター絶縁体である可能性が高いことが示された。

(10) 大規模な2次元密度行列繰り込み群法計算を実行し、三角格子ハバード模型の基底状態相図を決定した。その結果、磁気秩序相と金属相の間に、量子スピン液体相が実現していることが明らかになった。また、有限サイズのクラスター計算においては、この量子スピン液体相の相関長は金属相の相関長より長く、このことはこの量子スピン液体相が熱力学極限において代数的量子スピン液体（相関がべき的に減衰する量子スピン液体）であることを示唆する結果となった。

5. 今後の計画・展望

・ランダムに近藤不純物が配置する2次元引力型ハバード模型の解析については、転移のより詳細を明らかにしていきたい。とくに、実験的検証を念頭に、各スペクトル関数や、さらに他の物理量の計算も行いたい。

・4d、5d 遷移金属化合物で形成されるハニカム格子系の重要課題の一つは、トポロジカルな性質についてである。そこで、我々はこの系におけるトポロジカルな性質についても明らかにしたいと思っている。その

ためには、量子クラスター法を用いた新しい計算手法の開発が必要である。

・乱雑位相近似は自己エネルギーを無視する簡便な近似であるので、多軌道スピン依存系においても比較的計算時間が少なく済むが、フェルミ面の効果が過大評価され、超伝導転移も現実の温度よりも高温になる。今後の課題としては、自己エネルギーを考慮するより精度の高い数値計算手法として、揺らぎ交換近似や TPSC 法 (Two-particle self-consistent method) のコードの実装を目指す。それにより、強いスピン軌道相互作用を持つ強相関係の超伝導のより精密な数値解析を行っていきたい。

・本年度は、フラストレーションのない正方格子量子スピン模型においても分数励起と見られる励起構造が現れる事を強く示唆する結果を得た。このことから、分数励起はより一般的に量子スピン系に見られる性質であるように思われる。そこで、正方格子よりも隣接格子数が少ない格子やスピンの大きさが異なる模型における励起構造についても計算を行い、励起構造の次元の効果などについても議論したい。

・本年度開発を行ったクラスター摂動理論は自己無撞着な方法ではない。そこで量子クラスター法部分として自己無撞着な方法を導入したい。

・銅酸化物高温超伝導体については、今後、変分クラスター近似などを用いて、第一原理バンド計算から導出された現実的なパラメータ領域における、磁性状態・超伝導状態の安定性を議論したい。また、電子間相互作用の値を第一原理的方法論に基づいて決定し、そのような値を仮定した場合のモデル計算の結果を議論する。それを通じて、銅酸化物高温超伝導体の物質科学的な分類を明確にし、且つ、高温超伝導現象そのものへの物理的な理解をも深めていきたい。

・密度汎関数法からのダウンフォールディングを行って相関格子系を導出し、それをさらに量子多体模型を解くという試みも行ったが、軌道が多いときに重要となってくるダブルカウンティングの問題について、より一般的な取り扱い方法等を提案していきたい。

平成 27 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] H. Watanabe, K. Seki, and S. Yunoki, "Charge-density wave induced by combined electron-electron and electron-phonon interactions in 1T-TiSe₂: A variational Monte Carlo study", Phys. Rev. B **91**, 205135 (2015).
- [2] R. Peters and J. Bauer, "Local origin of the pseudogap in the attractive Hubbard model", Phys. Rev. B **92**, 014511 (2015).
- [3] R. Peters and N. Kawakami, "Large and small Fermi-surface spin density waves in the Kondo lattice model", Phys. Rev. B **92**, 075103 (2015).
- [4] Y. Otsuka, S. Yunoki, and S. Sorella, "Universal quantum criticality in the metal-insulator transition of two-dimensional interacting Dirac electrons", to be published in Phys. Rev. X.

【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", J. Phys.: Conf. Ser. 592, 012097 (2015).

【国際会議、学会などでの口頭発表】

- [1] 渡部洋, 関和弘, 柚木清司, "半金属におけるエキシトン凝縮と BCS-BEC クロスオーバー", 京大基研研究会「多自由度と相関効果が生み出す超伝導の新潮流」, 京都大学基礎物理学研究所, 2015 年 6 月.
- [2] 渡部洋, 関和弘, 柚木清司, " κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂におけるダイマーモット・電荷秩序転移の理論的研究", 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月.
- [3] 渡部洋, 関和弘, 柚木清司, " κ 型分子性導体におけるダイマー自由度とプロトン振動の効果", 第 5 回強相関電子系理論の最前線, 勝浦観光ホテル, 2015 年 12 月.
- [4] 渡部洋, 妹尾仁嗣, 柚木清司, " κ 型分子性導体におけるダイマー内電荷自由度と磁性及び超伝導の解析", 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月.
- [5] R. Peters, "Large Fermi-surface antiferromagnetism in the Kondo lattice model", International conference on magnetism (ICM), Barcelona.
- [6] T. Sato and H. Tsunetsugu : "Dynamical Characteristics of the Mott Transition: Examination of Doublon Dynamics in a Triangular-lattice Hubbard Model", International Conference on Magnetism, Barcelona, Jun (2015)
- [7] T. Sato, T. Shirakawa, and S. Yunoki : "Exotic insulating states of (t₂g)⁴ Hubbard model with spin-orbit coupling", APS march meeting 2016, Baltimore, March (2016)
- [8] 佐藤年裕, "強相関電子系における金属絶縁体転移近傍の動的相関", 「分子システム研究」第 4 回春合宿, 神奈川, 2015 年 5 月.
- [9] 佐藤年裕, 常次宏一, "強相関電子系の電気伝導における磁気揺らぎの影響", 日本物理学会 2015 年秋分大会, 関西大学、大阪, 2015 年 9 月.
- [10] 正木 晶子 "量子ハイゼンベルグ模型の励起スペクトル", 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学 (仙台), 2016 年 3 月.
- [11] 関 和弘 「副格子対称性の破れたグラフェンにおける電子相関効果の理論的研究」分子システム研究 第 4 回研究会 伊東 2015 年 5 月
- [12] 柚木 清司 「副格子対称性が破れたグラフェンにおける Dirac 準粒子：クラスタ近似による解析」分子シ

STEM研究 研究報告会 和光 2016年2月

- [13] 榊原寛史、“第一原理計算に基づく多体効果モデル計算と物質設計”、第一原理多体摂動ワークショップ、東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト、2015年8月（招待講演）
- [14] H. Sakakibara, “Superconductivity in transition metal alloys: multi-orbital view on iron-pnictides and cuprates”, EMN Qingdao Meeting, Qingdao, China (invited), 16 June 2015,
- [15] H. Sakakibara, “First-principles-derivation of effective model for material design in strongly correlated system”, Presenter: 25th of annual meeting of MRS-J (2015), Yokohama, Japan, 8 December 2015 (invited)
- [16] H. Sakakibara, T. Kotani, “Recent analyses of strongly correlated materials by model derivation and a possible improvement of cRPA”, International USMM & CMSI Workshop: Frontiers of Materials and Correlated Electron Science -from Bulk to Thin Films and Interfaces, Koshiba hall (Univ. Tokyo), Hongo (Tokyo), Japan 7 December 2015
- [17] 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実験での強いスピン軌道相互作用の効果の理論的研究”、日本物理学会、大阪、2015年9月。
- [18] T. Shirakawa, “Ground state phase diagram of the Hubbard model on the triangular lattice at half-filling”, 1st International Conference on Computational Design and Simulation of Materials, Shenyang, China, Aug. 2015. (invited)
- [19] 白川知功、“密度行列繰り込み群法を用いた2次元強相関電子系の解析”、理化学研究所計算科学研究機構、神戸、2015年8月（招待講演）

【その他（プレスリリース、学術会議以外の一般向けの講演など）】

ポスター発表

- [1] Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, and Seiji Yunoki, “Novel insulating and superconducting states with a large spin-orbit coupling in iridium oxides”, 理研-産総研量子技術イノベーションコア Workshop, 2015年6月。
- [2] Hiroshi Watanabe, Kazuhiro Seki, and Seiji Yunoki, “Charge-density wave and exciton condensation induced by Coulomb interaction and electron-phonon interaction in 1T-TiSe₂”, 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain, July, 2015.
- [3] Hiroshi Watanabe, Kazuhiro Seki, and Seiji Yunoki, “Theory for charge-density wave and exciton condensation in transition metal dichalcogenides”, 3rd CEMS Topical Research Camp on ‘Nano-Interface Sciences’, Nikko, Japan, October, 2015.
- [4] 渡部 洋, 関 和弘, 柚木清司, “1T-TiSe₂における CDW とエキシトン凝縮の理論的研究: クーロン相互作用と電子格子相互作用”, 物性研短期研究会「低次元電子系におけるエキシトニック相の新展開」, 物性研究所, 2015年11月。
- [5] Hiroshi Watanabe, Kazuhiro Seki, and Seiji Yunoki, “Charge-density wave and exciton condensation in 1T-TiSe₂”, APW-CEMS Joint Workshop, RIKEN, Japan, January, 2016.
- [6] 榊原寛史、関和弘、白川知功、黒木和彦、柚木清司 “第一原理バンド計算とクラスター摂動論を用いた銅酸化物高温超伝導体の状態密度の研究（ポスター発表）”、日本物理学会2016年秋季大会、早稲田大学、東京、2015年8月
- [7] T. Shirakawa and S. Yunoki, “Density-matrix renormalization group method studies of impurity problems in graphene”, Workshop and Symposium on DMRG technique for Strongly Correlated Systems in Physics and Chemistry, Natal, Brazil, Jun. 2015.