

令和元年6月6日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04021

研究課題名(和文) 重い電子系化合物に対する第一原理的理論アプローチの開発

研究課題名(英文) Development of the first-principles approach in heavy-fermion compounds

研究代表者

池田 浩章 (Ikeda, Hiroaki)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：90311737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,700,000円

研究成果の概要(和文)：f電子系化合物に見られる多彩な磁気秩序や軌道秩序などの多極子秩序、および、非従来型超伝導が出現する機構を解明するため、以下の4つの研究に携わった。(1)単体CeやCeB6などの典型的な重い電子系化合物を対象とした第一原理的有効モデルの構築とその乱雑位相近似による解析。(2)多軌道系超伝導体の群論的な考察とノンシンモルフィック磁気空間群における対称性によって守られたノード構造。(3)LDA+DMFT法のオリジナルコードの開発。(4)QSGW法によるLDA+DMFT法とは相補的な計算。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性材料・超伝導材料など新物質探索のため、あるいは、その多彩で奇妙な秩序状態を理解するため、現実の物質の基礎的物性データを第一原理的に正しく与えることは非常に重要である。しかし、現状、これらに関する第一原理計算の計算能力はまだ発展途上である。ここでは、研究対象として、極端に複雑なバンド構造をもったf電子系化合物を対象として、LDA+DMFT法のオリジナルコードの作成を行った。その発展は当該分野の未解決問題への切り口を与えると同時に、物性予測という工学的な観点からも意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：We have performed the following projects to clarify a variety of multipolar ordering like magnetic/orbital ordering in f-electron compounds, and the pairing mechanism of non-BCS superconductors.

(1) Construction and analysis of effective band structures by the first-principles downfolding, (2) Group-theoretical consideration of multi-orbital superconductors, and symmetry-protected nodal structure in non-symmorphic space group. (3) Development of the original code of LDA+DMFT. (4) QSGW analysis complementary to a LDA+DMFT method.

研究分野：物性理論

キーワード：物性理論 第一原理計算 重い電子系 超伝導

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究対象とする重い電子系化合物は、スピンと軌道が結合した多自由度系であり、多極子秩序や非従来型超伝導、奇妙な臨界現象など数多くの興味深い研究テーマが存在する。例えば、 $UPt_3$  のスピン三重項超伝導、 $URu_2Si_2$  の隠れた秩序とカイラル超伝導、 $UCoGe$  の強磁性超伝導、 $CeCoIn_5$  の FFLO 状態など。その多彩な物理は、f 電子の軌道自由度の多さやスピン軌道相互作用、強い電子相関から生じていると考えられるが、一方で、これらの要素は、その電子状態を非常に複雑にし、理論的な進展を妨げている。重い電子系を記述する f 電子の局在性と遍歴性の普遍的な性質については、アンダーソン模型や近藤模型に対するモデル計算の蓄積から、ずいぶん理解が進んでいるが、現実の物質において、重い電子状態がどのように形成され、その過程でどのような揺らぎが発達するのか、なぜ多彩な超伝導ペア状態が出現するのか、磁気異方性はどうか等を明らかにするためには、個々の物質の複雑な電子状態を正確に理解する必要がある。

f 電子の局在性が強い場合には、f 電子を局在スピンとして扱うことで概ね物質に即した理解も進むが、遍歴性の強い場合には、複雑なバンド構造を紐解いて、そのまま、その電子状態のもつ情報を引き出す必要があるため、重い電子系物質では長年の未解決問題も多い。これまで、実直に複雑な電子構造を読み解いて、物質個々の多様な物性を理解することは、ほぼ不可能であると考えられてきたが、同様に多軌道系強相関物質であると考えられる鉄系超伝導体の研究を中心として、第一原理計算に基づいて構築した微視的な模型に対して量子多体計算を適用することで、物質に即した半定量的な解析が可能となってきた。そこで、2012 年、研究代表者らを中心として、この新しい研究手法が重い電子系化合物の解析にも有効であることが初めて示された。その先駆的な研究は  $URu_2Si_2$  の隠れた秩序を皮切りに、 $CeCu_2Si_2$  の s 波超伝導や  $UPt_3$  のスピン三重項超伝導の解析に利用された。これらの解析は、第一原理計算で得られた電子状態が有する多極子ゆらぎなどに関する有益な情報を引き出すことに成功し、重い電子系の個々の化合物に対する理解を深めたが、一方で、これらの物質における電子相関効果の重要性を浮き彫りにした。

一般に、重い電子系化合物においては、多くの場合、第一原理計算で得られるバンド構造、特に、フェルミ準位近傍の f 電子由来のバンド構造は実際の観測との食い違いも大きく、しばしば、フェルミ面の構造を説明することができない。このため、重い電子状態の完全な解決には、電子相関の効果は避けては通れない問題である。この点に関しては、海外を中心として、量子多体計算の一つである動的平均場理論(DMFT)を第一原理計算と組み合わせるような研究(LDA+DMFT 法)が進んでおり、鉄系超伝導体に対して、フェルミ面の形状が改善されるという報告が相次いだ。このため、LDA+DMFT 法をスピン軌道相互作用を考慮したバンド計算に一般化し、重い電子系化合物を含む様々な物質において、基礎的物性データの定量的な議論を可能にすること、さらに、将来の発展を見据えて、国内でのオリジナルコードを開発することは優先事項であると考えられた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究成果に基づいて、典型的な重い電子化合物の第一原理計算から有効模型を構築し、多極子ゆらぎや異方的超伝導の可能性を探るとともに、様々な重い電子系化合物を対象として、LDA+DMFT 法のオリジナルコードを開発することを目的とした。第一原理計算はフルポテンシャル LAPW 法をベースとし、DMFT のソルバーとしては連続時間モンテカルロ法(CTQMC)を用いた。

多軌道系のモデル計算においては、CTQMC を用いた 2 粒子相関の計算が可能であり、また、手に入る第一原理計算では空間群で対称化した密度行列を用いて LDA+U 法を実行できるため、+U の項を DMFT で得られた局所自己エネルギーで置き換えることで、スピン軌道相互作用を考慮した LDA+DMFT 法への移行が可能である。このため、まずは、海外で進んでいる LDA+DMFT 法の大枠をコーディングすることを目指した。

### 3. 研究の方法

典型的な f 電子系化合物として、単体セリウム Ce や  $CeB_6$ 、 $UPt_3$  等を取り上げ、相対論的な第一原理計算から有効模型を構築、その複雑な模型が含有する多極子ゆらぎの構造を乱雑位相近似(RPA)の範囲で評価することで、多極子秩序や異方的超伝導についての情報を得た。また、LDA+DMFT のオリジナルコードのベンチマークとして、 $CeRu_2Si_2$  を取り上げ、重い電子状態の形成過程や多極子ゆらぎの発達、磁気異方性の計算を行った。最終的に、LDA+DMFT の枠組みで得られた局所自己エネルギーから電荷密度を再計算することで、強相関効果の格子系へのフィードバックを評価し、第一原理計算と動的平均場理論の完全な融合を目指した。また、研究過程で大きく進展した多軌道超伝導体の分類学では、多軌道超伝導体におけるノード構造のテーブルの作成やノンシンモルフィックな磁気空間群における対称性で保護されたノード構造についての研究なども行った。

### 4. 研究成果

(1) 単体セリウム Ce や  $CeB_6$  といった重い電子系化合物の代表物質に対して、第一原理計算に基づいて有効模型を構築し、RPA の範囲でスピン・電荷・軌道の各種相関関数(多極子相関関数)

の計算を行った。その結果、例えば、CeB6 の場合には、LDA+U によるバンド構造において、フント結合の符号をマイナスに取ることで、実験で観測される反強的四極子秩序の発達が見られた。この兆候は、鉄系超伝導体で議論されたように、軌道ゆらぎが発達した場合の振る舞いとよく対応することから、CeB6 における反強的四極子秩序の出現には、電子相関によるバンド構造の再構成と縮退する軌道間の揺らぎが重要であることが示唆された。

(2) 本プロジェクトの中心課題である LDA+DMFT のオリジナルコードの開発に関しては、現状、格子系へのフィードバックも含め、手作業ではあるが、完全な自己無撞着ループを構成することができた。ベンチマークテストとして、その電子状態が実験的によく理解されている典型的な重い電子物質として CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> を取り上げ、その電子状態の計算、および、磁気異方性や多極子ゆらぎの評価を LDA+DMFT のコードを用いて行った。これまでの LDA+U の計算とは違い、初期状態によらず、 $j_z = \pm 5/2$  の  $f_1$  状態が優位に安定化されることが分かった。また、この状態における多極子相関関数も計算し、磁気異方性については実験と整合するイジング異方性を確認することができた。さらに、一般ユーザー向けに ソースコードと入力ファイル、ヘルプファイルを充実するなど、ユーザーインターフェースの改善も行った。一般公開するまでにはまだしばらく時間が必要であるが、当初の計画通り、海外勢と肩を並べる程度にはコード開発が進んだと思われる。また、電荷密度の自己無撞着計算を考慮しない範囲であれば、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の 2 粒子相関において、通常の磁気ゆらぎに加えて、四極子のような電氣的軌道ゆらぎが増強されていることや、Yb 系における価数転移の可能性が、その予備計算に現れていることを示した。

(3) 群論的な考察から、多軌道系超伝導体におけるギャップ構造に対する一般的なテーブルを作成することで、多軌道系超伝導体がこれまで考えられてきた以上に多彩なギャップ構造を持つことが明らかとなった。特に、縮退軌道をもつ系では、異方的 s 波超伝導が出現しやすいことが分かった。また、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> や UCoGe のようなノンシンモルフィックな磁気空間群におけるギャップ構造では 点を含む面やブリルアンゾーン境界など特徴的な面上においてラインノードが不可避となり、特に、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> では、通常のフルギャップ s 波超伝導状態は群論的に禁止されることが分かった。さらに、UBe<sub>13</sub> や PrOsSb<sub>12</sub>、Pr<sub>1-2</sub>-20 系において発現している超伝導が、その結晶場基底状態を反映した局所ペアからなる異方的超伝導である可能性についても研究した。

(4) 動的平均場近似とは相補的な準粒子自己無撞着 GW (QSGW)法を用いて、一連の鉄系超伝導体を対象に電子状態の研究を行った。鉄系超伝導体では、重い電子系ほど深刻ではないが、LDA や GGA によるバンド構造やフェルミ面、および、その軌道成分が実験結果から微妙にずれており、超伝導のギャップ構造などを議論する上で問題となっている。ここで用いた QSGW 法は半導体などのバンドギャップが LDA/GGA から大きく改善されるため、鉄系のような半金属でも有効に働くと考えられる。実際、QSGW 法の適用により、鉄系のバンド構造は改善され、超伝導ギャップ構造に対しても有意な影響があることが示された。さらに、FeS の電子状態を計算し、通常利用される LDA や GGA といった交換相関ポテンシャルで問題となっている電子構造の有意なずれが改善されること、そして、dHvA 測定の結果などを解析する上で非常に役立つことを示した。また、この QSGW 法で得られた FeSe の有効模型に対してゆらぎ交換 (FLEX) 近似を適用することで、そのフェルミ面が実験で観測されているような形に変形することを示した。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, T. Nomoto, K. Hattori, H. Ikeda, Electronic Structure and Superconducting Gap Structure in BiS<sub>2</sub>-based Layered Superconductors, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 041008 (1-13) (2019), DOI: 10.7566/JPSJ.88.041008. (査読有)

T. Terashima, H. Hirose, D. Graf, Y. Ma, G. Mu, T. Hu, K. Suzuki, S. Uji, H. Ikeda, Fermi Surface with Dirac Fermions in CaFeAsF Determined via Quantum Oscillation Measurements, Phys. Rev. X 8, 011014 (1-11) (2018), DOI: 10.1103/PhysRevX.8.011014. (査読有)

M.-T. Suzuki, H. Ikeda, P.M. Oppeneer, First-principles Theory of Magnetic Multipoles in Condensed Matter Systems, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 041008 (1-24) (2018), DOI: 10.7566/JPSJ.87.041008. (査読有)

K. Hattori, T. Nomoto, T. Hotta, H. Ikeda, Local Nodal Cooper Pairs in Multiorbital Systems, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 113702 (1-5) (2017), DOI: 10.7566/JPSJ.86.113702. (査読有)

M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, R. Arita, Cluster multipole theory for anomalous Hall effect in antiferromagnets, Phys. Rev. B 95, 094406 (1-11) (2017), DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094406. (査読有)

T. Nomoto, H. Ikeda, Symmetry protected line nodes in non-symmorphic magnetic space groups: Applications to UCoGe and UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 023703 (1-5)

(2017), DOI: 10.7566/JPSJ.86.023703. (査読有)

S. Hoshino, P. Werner, Electronic orders in multi-orbital Hubbard models with lifted orbital degeneracy, Phys. Rev. B 93, 155161 (1-12) (2016), DOI: 10.1103/PhysRevB.93.155161. (査読有)

T. Nomoto, H. Ikeda, Exotic multi-gap structure in UPt3 unveiled by the first-principles analysis, Phys. Rev. Lett. 117, 217002 (1-6) (2016), DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.217002. (査読有)

T. Nomoto, K. Hattori, H. Ikeda, Classification of multipole superconductivity in multi-orbital systems and its implications, Phys. Rev. B 94, 174513 (1-16) (2016), DOI: 10.1103/PhysRevB.94.174513. (査読有)

S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, Y. Tsutsumi, H. Ikeda, K. Machida, Thermodynamic study of gap structure and pair-breaking effect by magnetic field in the heavy-fermion superconductor CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Phys. Rev. B 94, 2016 054514 (1-9) (2016), DOI: 10.1103/PhysRevB.94.054514. (査読有)

[学会発表](計 10 件)

鈴木通人, 星野晋太郎, 池田浩章, Charge Self-Consistent LDA+DMFT 法の重い電子系への適用, 日本物理学会 第 74 回年次大会, 2019

星野晋太郎, 鈴木通人, 池田浩章, LDA+DMFT 法による重い電子系の多極子感受率, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018

池田浩章, 星野晋太郎, 鈴木通人, セリウム系重い電子化合物に対する LDA+DMFT の適用, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018

鈴木通人, 星野晋太郎, 池田浩章, LDA+DMFT 法による Yb 系化合物の価数状態と準粒子スペクトル, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018

鈴木通人, 固体中の多極子自由度の第一原理計算による研究, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 (受賞講演)

M.-T. Suzuki, Cluster multipole theory for anomalous Hall effect in antiferromagnets, Spin-orbit interaction and G-factor (SOIG2017), 2017 (招待講演)

H. Ikeda, Hidden Order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> unveiled?, J-Physics 2017: International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena, 2017 (招待講演)

S. Hoshino, Unconventional superconductivities from local electronic correlations, International conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2017

H. Ikeda, Ab initio calculations of superconducting gap structure in heavy-fermion superconductors CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and UPt<sub>3</sub>, Eastmag 2016, 2016 (招待講演)

H. Ikeda, Superconducting gap structure in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and similarities to Fe-based superconductors, EMN Prague Meeting, Prague, 2016 (招待講演)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

[その他]

該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 鈴木 通人

ローマ字氏名: (Michi-To Suzuki)

所属研究機関名: 東北大学

部局名: 金属材料研究所

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 10596547

研究分担者氏名: 星野 晋太郎

ローマ字氏名: (Shintaro Hoshino)

所属研究機関名: 埼玉大学

部局名：理工学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁)：90748394

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。