

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800171

研究課題名(和文)ディラック電子系における磁性不純物および磁気的性質の理論的研究

研究課題名(英文)Theoretical studies of magnetic impurity effects in Dirac electron systems

研究代表者

白川 知功(Shirakawa, Tomonori)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究員

研究者番号：40571237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：任意の磁性不純物モデルを調べるための密度行列繰り込み群法(Impurity-DMRG)を開発し、これをグラフェン等における磁性不純物問題の研究に応用した。とくに、グラフェン上の吸着型磁性不純物、置換型磁性不純物、および格子欠陥の有効モデルをそれぞれ調べ、置換型と格子欠陥では常に不純物上のスピンの遮蔽されるが、吸着型では遮蔽されない場合があることを明らかにした。さらに、我々は吸着型不純物の場合の基底状態相図を調べ、この系で起こる不純物量子相転移と基底状態のエンタングルメント・スペクトルとの関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have introduced a numerical technique to study the general impurity problems using the density-matrix renormalization group method. The method has been applied to the effective models for (a) a single adatom on graphene, (b) a substitutional impurity in graphene, and (c) a single carbon vacancy in graphene. We have found that the ground state of the model (i) behaves as an isolated magnetic impurity in a parameter region, while the ground state of the other two models forms a spin-singlet state where the impurity moment is screened by the conduction electrons. We have also established the ground state phase diagram for model (a) in a wide parameter region including the particle-hole asymmetric case, and we have clarified the relation between the impurity quantum phase transition and the entanglement spectrum for the ground state in this system.

研究分野：数物系科学

キーワード：磁性不純物 ディラック電子系 密度行列繰り込み群法 電子相関 近藤効果

1. 研究開始当初の背景

グラフェン、*d*波超伝導体、およびトポロジカル絶縁体の界面などでは、フェルミ面付近のバンドが線形分散となる特異な電子状態が実現しており、これに起因したユニークな電氣的、磁氣的性質の発現が期待されている。これに関連して、グラフェンそのものは反磁性を示すが、これに水素もしくは窒素が吸着した場合には、スピン 1/2 の磁気モーメントが生じることが実験的に報告された [R. R. Nair et al., Nat. Phys. **8**, 199 (2012)]。また、他の実験グループは、グラフェンに格子欠陥が導入されると、電気抵抗に近藤効果のような振る舞いが見られる事を報告している [J.-H. Chen et al., Nat. Phys. **7**, 535 (2011)]。

これらの報告に関連する問題として、重要な点を二点あげたい。まず一つ目は、磁性不純物が導入される時、その不純物周りの電子状態も大きく変わるという事である。最も顕著な例として、格子欠陥が導入された場合を考えると、グラフェンはパイパータイト格子をしているので、これに格子欠陥が導入されると、必ずフェルミ面の位置にダングリングボンドが出現する。こうした実空間の格子構造に起因する電子状態の変化は、系の低エネルギー状態にだけ焦点を絞った数値繰り込み群法を用いる研究では見落とされがちな問題である。もう一つは、磁性不純物問題のより基礎的な問題として、実空間において近藤遮蔽はどのように見えるのか、という近藤問題の実空間描像(近藤雲)の問題である。これについては、例えば、**Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)** を用いた“近藤雲”の検証なども報告されており、理論と実験の両側面からこうした実空間で見る近藤問題も注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究課題の主要な目的は、グラフェンに代表されるような線形分散を持つ系において、磁性不純物が電子状態に及ぼす影響を理論的に調べることである。とくに、磁性不純物がどのように混入するかによって、どのような電子状態が実現するのかを調べることで、および、その磁性不純物が周りにどのような影響を及ぼしているのかを調べることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、まず、磁性不純物模型を解くための方法として、密度行列繰り込み群法を用いた計算方法 (Impurity-DMRG) を提案した。この方法は、任意の磁性不純物模型に対して、ブロックランチョス法を用いて 1 次元有効模型を導出し、これに 1 次元模型に対して有効である密度行列繰り込み群法を適用する方法である [図 1]。これにより、磁性不純物

周りの詳細な情報を加味した模型が数値的厳密に取り扱うことができるようになった。さらに、波動関数の実空間的な振る舞いを調べることも可能となった [詳細は発表論文④参照]。

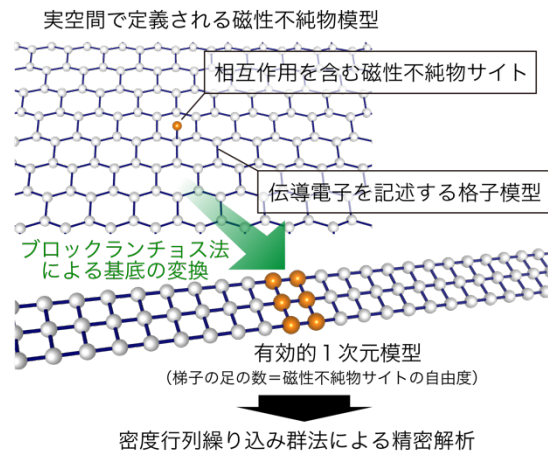


図 1 : Impurity-DMRG の概略。実空間で定義される磁性不純物模型は相互作用を含む磁性不純物サイトと、伝導電子を記述する格子模型から構成される。Impurity-DMRG では、この任意の次元で構成される磁性不純物模型に対して、ブロックランチョス法で定義される基底を導入し、擬 1 次元梯子模型へとマップする。この時構成される梯子の足の数は、磁性不純物サイトの自由度、つまり、(磁性不純物サイトの軌道数) × (磁性不純物サイトの個数) となる。これに 1 次元模型に対して非常に有効な密度行列繰り込み群法を用いることで、磁性不純物模型の精密計算が可能となる。

4. 研究成果

以下の (1) ~ (6) を本研究課題で得られた成果として記す。

(1) Impurity-DMRG の提案

研究方法に示したように、任意の磁性不純物を解くための方法として、ブロックランチョス法で定義される基底変換によって 1 次元模型を求め、それを密度行列繰り込み群法で解く方法 (Impurity-DMRG) を提案した。

(2) グラフェン磁性不純物問題への応用

Impurity-DMRG は実空間表示の磁性不純物模型を直接厳密に取り扱うことができる。そこで、本研究では、図 2 に示すような、(a) 磁性不純物がグラフェンの一つのサイトに吸着した場合の有効模型 (吸着模型)、(b) グラフェン上の一つの炭素サイトが磁性不純物と入れ替わった模型 (置換模型)、および、(c) 炭素欠陥の有効模型 (欠陥模型) [T. Kanao, H. Matsuura, and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn.

81, 063709 (2012)]の3つの場合の電子状態について調べた。ただし、ここでの比較は、単純化のため、系に電子-ホール対称性がある場合を仮定した。

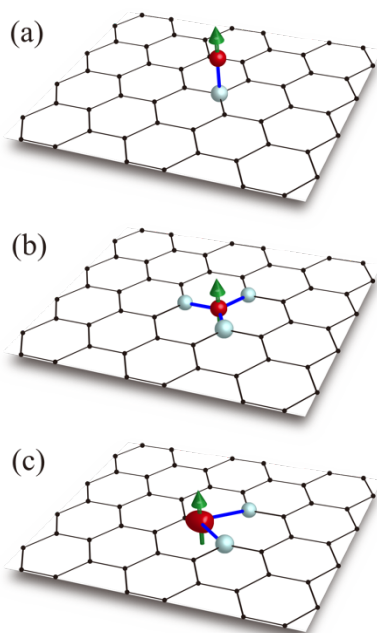


図2 : (a)吸着模型、(b)置換模型、(c)欠陥模型の模式図。赤と緑の矢印で記されているものは磁性不純物サイト、シアン色の球は磁性サイトが結合しているグラフェン上の炭素の π 軌道、青線はその結合 V を表す。(c)の欠陥模型では、格子欠陥周りの炭素 sp^2 ダングリングボンドが磁性不純物サイトとみなされており、格子歪みのために反対側の π 軌道と結合している。

我々はまず、磁性不純物サイトの動的帯磁率の計算を行った。計算には動的密度行列繰り込み群法を用いた[E. Jeckelmann, Phys. Rev. B **66**, 045114 (2002)]。その結果、吸着模型ではゼロエネルギー励起に発散が見られること、および、その他の模型ではゼロエネルギー励起のウェイトが消失する事がわかった。この結果は、吸着模型では磁性不純物サイトの磁気モーメントが絶対零度においても消失せず自由モーメントとして残る事、および、その他の模型では磁性不純物サイトの磁気モーメントが周りの伝導電子によって遮蔽されてしまうことを示している。

吸着模型における自由モーメントの存在を示す我々の結果は、フッ素吸着グラフェンで極低温まで常磁性を示すことを観測した実験結果[R. Nair et al., Nat. Phys. **8**, 199 (2012)]と一致する。他方、欠陥模型において磁気モーメントが遮蔽されることは、近藤効果を示唆する実験[J.-H. Chen et al., Nat. Phys. **7**, 535 (2011)]と矛盾はない。ただし、上記の実験における近藤温度のゲート電圧依存性については上手く説明できないことが予期されるため、実験の説明には

他の要因も重要となる事が示唆される。

(3) 伝導電子-磁性不純物間のスピン相関の実空間依存性

磁性不純物が混入したことによって、どのような磁気的構造が現れるだろうか。本研究では、その実空間的な描像を明らかにするために、Impurity-DMRGを用いて伝導電子-磁性不純物間のスピン相関の振る舞いを調べた。結果を図3に示す。

まず、図3を全体的に眺めると、吸着模型は他の模型に比べて赤い(強磁性相関が強い)ことがわかる。このことは、吸着模型においてスピンが消失せずに残っていること、および、その他の模型ではスピンが遮蔽されるために全体として反強磁性(スピン1重項)的な状態が実現していることを反映している。

さらに、距離依存性について数百サイト遠方まで詳しく調べてみると、吸着模型では磁性不純物-伝導電子間の距離 r に対して、 r が十分大きいときには r^{-3} に比例して強度が減衰することがわかった。これは、他の模型では r^{-4} に比例して強度が減衰することと対照的である。

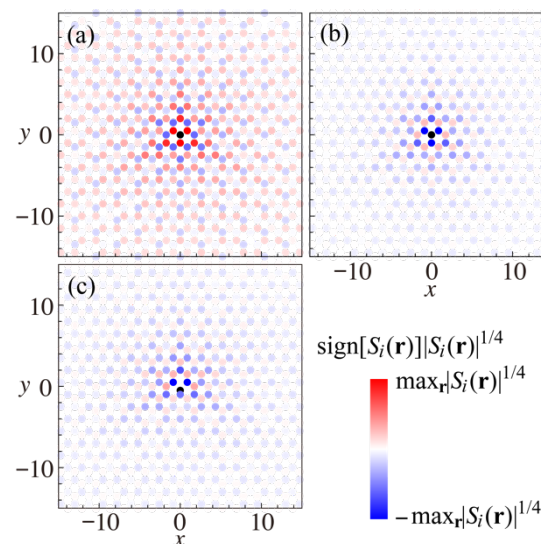


図3 : (a)吸着模型、(b)置換模型、および(c)欠陥模型における、磁性不純物-伝導電子間のスピン相関の実空間でみた場合のカラープロット。黒丸は磁性不純物サイトの位置、色の濃淡はスピン相関の強さを表す。赤色は強磁性的、青色は反強磁性的の相関を示す。

(4) 吸着模型の相図の決定

吸着模型では、電子ホール対称性のある場合、磁性不純物サイトの磁気モーメントが絶対零度においても消失せずに残ることがわかったが、電子ホール対称性を破った場合にまでパラメータを広げると、どのような相が実現するかについて調べた。

得られた相図は図4のように、自由モーメ

ントが残る相 (LM 相) と、主に磁性不純物サイトで構成される軌道を二つの粒子 (電子、またはホール) が占有することで磁気モーメントが消失してしまう相 (ASC 相) の二つが実現することがわかった。ちなみに、二つの相の境界では、磁性不純物サイトの局所電荷感受率と帯磁率の両方が発散することを数値的に示した。これは、相境界が **valence fluctuating point (VFp)** となっている事を示している。

さらに、吸着模型の相図と、その低エネルギー有効模型と考えられる擬ギャップアンダーソン模型の相図と比較した結果、両者の相図が定量的に一致することを確認した。すなわち、吸着模型の低エネルギー有効模型が擬ギャップである事が確認された。

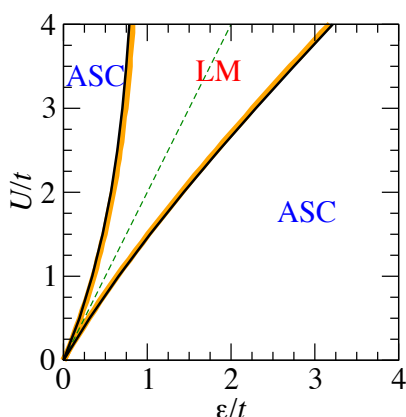


図4 : Impurity-DMRG を用いて得られた吸着模型 (橙色の太線) と擬ギャップアンダーソン模型 (黒線) の相図。横軸 ϵ は磁性不純物サイトのポテンシャル、縦軸 U は磁性不純物サイトのクーロン斥力の大きさ、 t はグラフェン格子模型のホッピングの大きさを示す。LM、ASC はそれぞれ、自由モーメントが残る相、主に磁性不純物サイトで構成される軌道に二つの電子 (またはホール) が入ることで磁気モーメントが消失する相。緑の点線上は電子ホール対称性がある。

(5) 磁性不純物模型におけるエンタングルメント・スペクトルと量子相転移点の関係

波動関数を二つの領域に分割すると、各領域の波動関数がどれくらい量子的に絡み合っているかを示す指標にフォン・ノイマンエントロピー S_E がある。 S_E は、二つの領域に分割する際に波動関数から定義される密度行列 ρ を用いて、

$$S_E = -\text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

と表される。そこで、熱力学におけるエントロピーとの対応を考え、密度行列を

$$\rho = \exp(-H_E)$$

と表したとする。このとき、 H_E はエンタングルメント・ハミルトニアンと呼ばれている。このエンタングルメント・ハミルトニアンの固有値のことをエンタングルメント・スペク

トルと呼ぶ。近年、このエンタングルメント・スペクトルと実際の物理系が切断されたときのハミルトニアンを示すスペクトルとの対応関係について議論が活発になされている。

そこで、本研究課題では、図4の相図をもとに、それぞれの相におけるエンタングルメント・スペクトルの振る舞いについて調べた。その結果、偶数個のサイトから構成される系全体を、二つの奇数個のブロックに分割した場合、LM 相では自由モーメントの縮退を反映して、エンタングルメント・スペクトルの最低準位が2重に縮退することがわかった。また、同じ条件でASC相を計算すると、エンタングルメント・スペクトルの最低準位は非縮退となることがわかった。さらに、転移点直上 (VFp) では、この二つの準位がレベルクロスしていることがわかった。したがって、吸着模型における量子相転移点は、エンタングルメント・スペクトルを調べることで決定できる事がわかった。

(6) 磁性不純物が周期的に吸着した場合の電子状態

最後に磁性不純物がたくさん吸着した場合にはどのような電子状態が実現するのか、というのは興味深い問題である。そこで、我々は、図5(a)に示すような、グラフェンの副格子の片側にだけ水素がついた場合を想定し、これの有効模型として、電子-ホール対称性のある周期アンダーソン模型を考え、変分クラスター法を用いて調べた。

この模型は水素サイトの電子間クーロン斥力を無視すると、フェルミ準位のところにフラットバンドが現れる [図5(b)]。これを反映し、基底状態においては無限小のクーロン斥力で強磁性状態が安定となった。この結果は、フェリ磁性に対する Lieb の定理 (厳密には、基底状態のうちの一つは必ず強磁性状態となること) から予想される結果と一致している。ただし、純粋な2次元系であるこの系では、長距離秩序は絶対零度のみで許されることを考慮すると、有限温度においては非磁性相となることが予期される。事実、この系の有限温度における RKKY 相互作用の長波長の振る舞いとスピン波理論を考えると、この強磁性状態は有限温度では不安定となることが議論できる。

そこで、我々は変分クラスター法を用い、有限温度における非磁性状態の一粒子スペクトルの計算を行った。その結果、相互作用がないときにフラットバンドだった分散が、相互作用によって分裂を起こし、フェルミ準位に線形分散が現れることがわかった。また、この線形分散を再現する最も簡単な近似は、Hubbard-I 近似である事も指摘した [図5(b)(c)]。このことは、この有限温度で出現する線形分散が、電子間のクーロン斥力によって生じる自己エネルギーの動的効果として説明できることを示唆している。

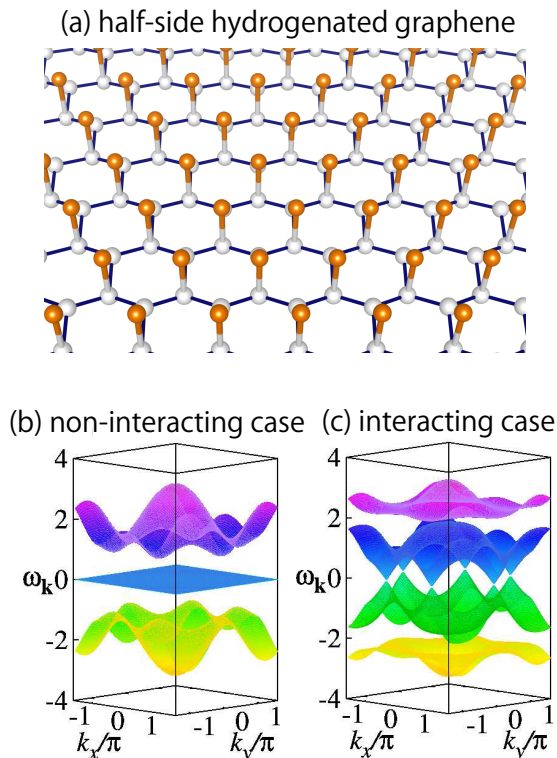


図5 : (a) 副格子の片側のサイトすべてに水素が吸着した模型。(b) 模型(a)の相互作用がないときのバンド分散、(c) 相互作用の効果を Hubbard I 近似で取り入れた場合に得られる 1 粒子スペクトルのポールの位置。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Shirakawa and S. Yunoki, “Density matrix renormalization group study in energy space for a single-impurity Anderson model and an impurity quantum phase transition”, Phys. Rev. B. in press (2016), 査読あり。
- ② K. Seki, T. Shirakawa, Q. Zhang, T. Li, and S. Yunoki, “Emergence of massless Dirac quasiparticles in correlated hydrogenated graphene with broken sublattice symmetry”, Phys. Rev. B **93**, 155419 (2016), 査読あり。
- 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”, J. Phys.: Conf. Ser. **603**, 012024 (2015), 査読あり。
- ④ 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), 査読あり。

[学会発表] (計 9 件)

- ① 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”, 密度行列繰り込み群法における最近の展開 (招待講演), 計算科学研究機構 (兵庫県・神戸市), 2015年8月25~26日
- ② T. Shirakawa, T. Tohyama, S. Sota, and S. Yunoki, “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 (招待講演), IMR, Shenyang, China, Aug. 17-20 (2015).
- ③ 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, Prajamar Hotel, Natal, Brazil, Jul. 22-27 (2015).
- ④ T. Shirakawa, “Magnetic impurity problems in graphene”, International Workshop on Dirac Electrons in Solids, Koshiba Hall, University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo, Japan, Jan. 14-15 (2015).
- ⑤ T. Shirakawa, “Density-Matrix Renormalization Group Method for Pseudogap Kondo Problems”, Workshop on Recent Developments in the Kondo Problems (招待講演), The Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba, Japan, Jan. 9-10 (2015).
- ⑥ 白川知功, “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—若手によるオープン・イノベーション—, 勝浦観光ホテル (和歌山県・東牟婁郡), 2014年12月19~21日
- ⑦ T. Shirakawa, “Application of density-matrix renormalization group method to quantum impurity problems”, Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2014) (招待講演), Hainan International Convention and Exhibition Center, Haikou, China, Oct. 24-29 (2014).
- ⑧ 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, University Campus Saint Martin d’Heres, Grenoble, France, Jul. 7-11

(2014).

- ⑨ T. Shirakawa, “Numerical Studies of Anderson Impurity Models on the Honeycomb Lattice”, Energy Materials Nanotechnology Summer Meeting (EMN2014), The Westin Resort & Spa, Cancun, Mexico, Jun. 9-12 (2014).

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：<http://www.riken.jp/ccmp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白川 知功 (SHIRAKAWA, Tomonori)
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性
科学研究センター・研究員
研究者番号：4 0 5 7 1 2 3 7