柚木計算物性物理研究室 Computational Condensed Matter Physics Laboratory

准主任研究員 柚木 清司(工博) YUNOKI, Seiji (D.Eng)

キーセンテンス:

数値シミュレーションによる固体物質の電子状態理論
量子多体系の基底状態および低エネルギー励起
新しい計算物理的手法の開発

3. 州巴区前并彻理的手运。

キーワード:

計算物性物理、理論物性物理、計算物理学的手法開発、量子多体系、遷移金属酸化物、ナノ物質科学、生物物質科学、酸化物へテロ接合体、界面・表面電子状態、スピントロニクス、物質設計、 強相関電子系、

研究概要

当研究室では、物質中で起こる多彩な量子現象を、電子状態をもとに理論的に解明するために、様々な 数値計算シミュレーションを行っている。特に、我々は、遷移金属酸化物や低次元有機物質などの電子間 クーロン相互作用の強い系(強相関電子系)を中心として、そこで現れる新奇な電子状態、集団現象とし て起こる量子多体現象、および量子輸送現象に興味をもっている。量子多体効果を正しく理解するために、 既存の数値計算手法を用いた様々なシミュレーションを用いるだけでなく、量子多体系一般に対する新し い計算物理学的手法開発にも積極的に取り組んでいる。最近は、遷移金属酸化物を中心とした様々な酸化 物を用いて作られたヘテロ構造体で起こる量子現象、特に、酸化物ヘテロ構造体界面での電子状態・量子 輸送現象の研究も行っている。この研究では、新しい機能を備えた遷移金属酸化物スピントロニクスデバ イスの数値計算シミュレーションによる物質設計を目指している。

その他にも、最近は、5d 遷移金属酸化物の電子状態に対する理論的研究も行っている。5d 遷移金属酸化物の物性は、5d 遷移元素の5d 電子の振る舞いにより決定される。5d 軌道は、3d あるいは4d 軌道に比べて、空間的に広がっており、したがって、電子間クーロン斥力と電子の運動エネルギーが同程度のスケールとなる。同時に、周りの酸素イオンからのクーロン力の影響を強く受けるため、結晶場効果も3d あるいは4d 遷移金属酸化物に比べてはるかに大きい。さらに、5d 遷移元素は~0.5-1.0eV 程度の非常に大きなスピン・軌道相互作用を持つ。つまり、5d 遷移金属酸化物では、すべての重要なエネルギースケールが同程度であり、それにともない様々なユニークな物性を示す。我々は、このような5d 遷移金属酸化物の多様な物性を理論的に解明し、5d 電子相の基礎学理構築を目指す

1. 変分モンテカルロ計算による Sr2IrO4 の基底状態の相図およびスピン・軌道相互作用誘起金属絶縁体転 移の解明(担当研究者:渡部、白川、柚木)

層状ペロブスカイト構造を有する 5d 遷移金属酸化物である Sr2IrO4 を記述する 3 軌道ハバード模型を構築し、変分モンテカルロ法を用いて基底状態の性質を解析した。スピン軌道相互作用を含んだ一体部分に グッツヴィラー因子と電荷に関するジャストロー因子を作用させた試行波動関数を用い、変分パラメータ を最適化することで基底状態の波動関数を決定した。これには数十個のパラメータを同時に最適化する必 要があり、一般には困難であるが、stochastic reconfiguration という計算手法を用いてこれを可能にした。 さらに、この波動関数を用いて軌道・スピン・電荷の構造因子、自発磁化などを計算することで電子状態 を明らかにし、実験結果との比較を行いながら理論の妥当性を検証した。

始めに、電子間のクーロン相互作用 U/t とスピン軌道相互作用λ/t をパラメータとした基底状態相図を得ることが出来た(図 1)。その結果、スピン軌道相互作用がクーロン相互作用と協力的に働いて、新たなタイプのモット転移(金属ー絶縁体転移)を引き起こすことがわかった。これにより、スピン軌道相互作用が大きい状況では電子間のクーロン相互作用が小さくても絶縁体になり得ることが示され、Sr₂IrO₄に対する実験結果とよく一致している。また、軌道由来の磁化の大きさがスピン由来の磁化の 5-6 倍という、従来の3d 金属ではまず見られないような計算値が得られたが、これも実験結果とよく一致しており、我々の計



算が定量的にも妥当であることを示している。

このようにして我々は 5d 電子系 Sr2IrO4 の特異な性質を明らかにすることが出来た。この成果はスピン・軌道相互作用によってもたらされる新たな物理を切り開く端緒となると期待される。



図1:クーロン相互作用 U/t とスピン軌道相互作用λ/t をパラメータとした基底状態相図

2. 変分クラスター近似による Sr2IrO4 の低エネルギー一粒子励起スペクトルおよび有効角運動量 Jeff=1/2 モット絶縁体の解明(担当研究者:白川、渡部、柚木)



図 2:変分クラスター近似を用いて得られた(左)運動量依存一粒子スペクトル関数と(右)それを $J_{eff}=1/2$ 状態へと射影したスペクトル。縦軸はエネルギー、横軸は反強磁性ブリリュアンゾーンの運 動量空間を表す。縦軸原点はフェルミ準位に対応している。横軸の Γ , M, X はそれぞれ第一ブリリュ アンゾーンの (0,0), ($\pi/2, \pi/2$), ($\pi, 0$) に対応している。

Sr₂IrO₄の強いスピン軌道相互作用に起因した電子状態に関連して、近年、共鳴 x 線散乱実験により、一粒子励起状態のホール状態は *dxy: dyz: dzx*=1:1:1 となっている事が確認された。これはホールの電子状態が

Jeff=S-L=1/2 状態となっている事を示唆している。そこで、本研究では、電子相関の効果を、平均場を超える範囲で取り込む事の出来る変分クラスター近似法を用いて、一粒子励起スペクトルを調べることにより、 実際に観測されるべきスペクトルを理論計算の立場から立証した。具体的な計算結果を図に示す。図2(左) を見ると、ω>0 にホール状態が確認できる。この積分値は ホール濃度 n=2 (全体で n=12)となっている。 一方、スペクトルを Jeff=1/2 状態へと射影したものが図2(右) であり、とりわけのω>0 の状態、すなわち ホール状態はこの Jeff=1/2 状態で記述できている事が確認できる。他方、ω<0 の電子状態は Jeff=3/2 の状 態と混成しており、明確に区別はできない。この系のスピン自由度を考える際には、系全体の電子数を考 えると、ホール状態のみが重要となってくるため、有効模型としてはおおむね、Jeff=1/2 の2 次元ハイゼン ベルグ模型で記述できる事がわかる。事実、我々の計算結果によれば、変分パラメータとして最適な反強 磁性オーダーパラメータは Jeff=1/2 に非常に近い値を取っており、これらの性質は変分モンテカルロ法計算 の結果とも良い一致を見せている。

3. 超伝導体-金属接合体におけるスピンホール伝導度の異常増大(担当研究者: 挽野、柚木)

本研究では、大きなスピンホール効果を示すスピンホールデバイスとして、図3のような超伝導体-金属 接合体(SN 接合体)を提案した。Side jump と skew scatteringの両者を考慮して、SN 接合体の金属に おけるスピンホール伝導度を計算した。その結果、超伝導体と金属間の電圧 V が超伝導体の超伝導ギャッ プに近づくにしたがって、異常に増大することが分かった。さらに、この増大は、金属においてフェルミ レベル近傍での状態密度が共鳴的に増大することによって説明できることを示した。我々の結果は、外部 直流電圧によってスピンホール伝導度を制御しさらに増大させる新たな方法を示しており、SN 接合体が、 大きなスピンホール効果を示す新しいタイプのスピントロニクスデバイスとして将来応用できることを示 唆している。



図3:巨大スピンホール効果を示す超伝導体(S) -金属(N) 接合体の模式図。 V_{bias} はNの両端にかけられた電圧、VはS-N間にかけられた電圧。SとN間には絶縁体バリアが挟まれている。

4. HfO2における d 強磁性表面の可能性 (担当研究者: Zhang、柚木)

密度汎関数理論にもとづく第一原理バンド計算により、我々は、遷移元素などの磁性イオンを全く含ま ない、比較的単純な金属酸化物の表面において強磁性-*d* 強磁性表面--が出現することを提案した。HfO2 を例として取り上げ、その表面電子状態を調べた。その結果、表面電子状態は、どの面で切られた表面か におおきく依存し、酸素リッチな nonstoichiometric 表面において強磁性が出現することを明らかにした (図4参照)。ハフニウムリッチな nonstoichiometric 表面、stoichiometric 表面など様々な表面に対する 表面電子状態を系統的に調べることによって、ここで現れた表面強磁性の起源は、酸素 2p の大きなスピン 交換エネルギーによる表面酸素の酸素 2p ホールのスピン分極によるものであることを明らかにした(図4 参照)。つまり、*d* 強磁性表面の起源はしごく一般的であり、SrO2 などのその他の単純金属酸化物でも同



図 4:酸素リッチな nonstoichiometric 表面(cubic HfO₂ with (111) surface terminated with O atoms)における状態密度(DOS)(states/eV cell)。 (a) スピン up と down 電子 に体する全 DOS。 (b) 酸素 $2s \ge 2p$ に射影された部分 DOS。(c) ハフニウム 5d, 6s, $\ge 6p$ に射影された部分 DOS。フェルミレベルは破線で示している。

5. Haldane-Anderson 模型を用いたヘムタンパク質中の鉄イオンのスピン状態と価数 (担当研究者: Badaut、白川、柚木)



図 5: Fig.: FeP(Im) (黒色) および FeP(Im)(O₂) (灰色) 中の鉄イオンのスピン状態および価数 の局所クーロン相互作用 (*U*および *J*) 依存性。

ミオグロビンなどのヘムタンパク質中の鉄イオンのスピン状態および価数変化を理解するため、本研究 では、活性中心を記述する Haldene-Anderson 模型を提案した。まず、密度汎関数理論にもとづいた第一 原理量子化学計算により、鉄イオンの周りのポリフィリン分子の電子状態、および、それらと鉄の d 軌道 との混成を評価し、これらを用いて、鉄イオンを含んだ活性中心を記述する Haldene-Anderson 模型を構 築した。本研究では、鉄イオンの多重項効果を正しく考慮するため、鉄の3d 電子間相互作用(*Uと J*)を 取り入れている。例として、ミオグロビンの活性中心、鉄-ポリフィリン-イミダゾール FeP(Im)を取り上 げ、それに酸素分子(O₂)が吸着した場合 FeP(Im)(O₂)としていない場合 FeP(Im)での鉄イオン電子状態 の違いを、平均場近似を用いて調べた。その結果、FeP(Im)の鉄イオン電子状態は、FeP(Im)(O₂)に比べて、 局所クーロン相互作用に対して非常に敏感であることが分かった(図 5)。今後、平均場近似を超えたでレ ベルで模型を調べ、電子相関効果を明らかにする予定である。

6. 逆ペロブスカイト構造を持つ3次元トポロジカル絶縁体物質の提案(担当研究者: 柚木)



図 6:(Ca₃N)Bi の(001)表面におけるバンド構造。左:圧力を加えていない場合。右:7%の 圧力を *ab* 面に加えた場合(ただし *c* 軸格子定数は一定)。比較のため、バルク電子状態をシ ャドウで示してある。図から明らかなように、圧力をかけられた場合、フェルミレベルを横 切るバンド数が奇数(5個)であることが分かる。つまり、この系は3次元トポロジカル絶 縁体であることを意味している。

現在までに実験的に知られているあるいは理論的に提案されたトポロジカル絶縁体はすべて、1)反転対称性を持たない立方晶でいわゆるzinc-blende HgTeタイプか、2)反転対称性を持つ六方晶でいわゆるBi2Se3 タイプのどちらかに属する。本研究では、逆ペロブスカイト構造を持つ新しい3次元トポロジカル絶縁体 を提案した。密度汎関数理論にもとづく第一原理計算により、反転対称性を持つ立方晶で逆ペロブスカイ ト構造の(MaN)Bi (M=Ca, Sr, Ba)は、一軸方向に圧力を加えれば3次元トポロジカル絶縁体になることを 示した(図6参照)。その他の物質群に対しても系統的に調べた結果、上述の物質群の他、(MaN)Pb (M=Ca, Sr, Ba)も3次元トポロジカル絶縁体であることを明らかにした。本研究で提案した物質群は、これまで知 られている物質と比べて、化学的に不活性でありかつ結晶構造も広く用いられている半導体物質とマッチ する。つまり、ここで提案された物質群は、将来、エレクトロニクスデバイスとしても期待できる。

Key Sentence :

- 1. Numerical simulations for electronic structures of solid state materials.
- 2. Ground state and low-lying excitations of quantum many-body systems
- 3. Development of new numerical methods

Key Word :

computational condensed matter physics, theoretical condensed matter physics, new numerical methods, quantum many body system, transition metal oxides, nano materials science, biomaterials science, oxide hetero junction, surface • interface electronic structure, spintronics, materials design, strongly correlated electronic systems,

Outline

Our aim is to theoretically understand various novel quantum phases and phenomena in a wide range of materials by microscopically studying electronic structures. Our main interests include strongly interacting electronic systems such as different kinds of transition metal oxides (cuprates, manganites, etc) and low-dimensional organic compounds, where novel ground states, low-lying collective quantum excitations, and quantum transport properties are studied using various state-of-the-art numerical methods. Oxide heterostructures, mainly based on transition metal oxides, are one of our recent focused projects to theoretically propose a new functionality for strongly correlated electronic devises. We are also devoted to develop new numerical methods for quantum many-body systems in general.

In this fiscal year, we have also focused on a theoretical study of the electronic states of 5d transition metal oxides. Physical properties of 5d transition metal oxides are determined by the behavior of 5d electrons in the 5d transition elements. The electronic wave function of 5d atomic orbital in 5d transition metal is rather extended compared to those in 3d and 4d transition metals. Thereby, the Coulomb repulsion between electrons and the electronic kinetic energy are in a similar order in energy. At the same time, because of the wider extension of wave function, 5d electrons are affected by larger crystalline field effect due to the surrounding oxygen. Moreover, 5d transition elements have a large relativistic spin-orbit interaction, which is as large as 0.5-1.0 eV, even larger than f electron systems. Therefore, in 5d transition metal oxides, all the relevant energy scales are approximately the same, which induces a variety of unique features. Our main purpose of this project is to theoretically understand those properties of 5d transition metal oxides, and to reveal the fundamental principles of 5d electron systems.

1. A variational Monte Carlo study for the ground state phase diagram of Sr₂IrO₄ and spin-orbit-induced metal insulator transition (Researchers: Watanabe, Shirakawa, and Yunoki)

An effective three-band Hubbard model is derived to describe Sr₂IrO4 in a layered Perovskite structure and the ground state phase diagram is established using variational Monte Carlo simulations. A variational wave function used in this study consists of a single Slater determinant part, which includes spin-orbit interaction, orbital dependent Gutzwiller factors, and long ranged charge Jastrow factors. The variational parameters are as many as several dozens, and they are optimized using the newly developed stochastic optimization method to minimize the total energy. Taking the optimized wave function, we have calculated various physical quantities including spin, orbital, and charge structure factors and magnetization to understand the electronic structure. We found that the obtained results are in good agreement with the experimental observations.



Fig. 1: The ground state phase diagram for an effective three orbital Hubbard model for Sr_2IrO_4 as functions of the spin-orbit interaction λ/t and the local Coulomb interaction U/t.

First, we have established the ground state phase diagram for the effective three band Hubbard model as functions of spin-orbit interaction λ/t and local Coulomb interaction U/t, as shown in figure 1. We found that with an appreciable value of the local Coulomb interaction, the spin-orbit interaction can induce a new type of Mott insulator (spin-orbit-induced Mott insulator), where Mott insulator-metal transition occurs at the smaller critical value of U when the spin-orbit interaction is strong. We also found that the magnetic moment originated from orbital angular momentum is 5-6 times larger than the one originated from spin moment, which is strikingly contrast to what happens in 3d transition metal oxides. These results are consistent with the experimental observations, indicating that our model calculations are reliable even quantitatively to understand the physics of Sr₂IrO₄.

Our numerical results obtained so far indicate that a variational Monte Carlo study is promising to reveal a new aspect of physics in 5d electronic systems, especially the ones induced by a strong spin-orbit interaction.

2. A variational cluster approximation study for low-lying single-particle excitations and an effective angular momentum $J_{eff}=1/2$ Mott insulator (Researchers: Sirakawa, Watanabe, and Yunoki)

Very recently, resonant X-ray scattering experiments for Sr₂IrO₄ have revealed that the low-lying single particle excitations in the upper Hubbard band consist of a electronic states of $d_{xy:} d_{yz:} d_{zx}$ =1:1:1, which strongly indicates that the electron-unoccupied states of the lowest single-particle excited states are described by an effective angular momentum J_{eff} =*S*-*L*=1/2. To understand the nature of the spin-orbit induced Mott insulator, beyond the framework of single-particle description, we have employed a variational cluster approximation and calculated the single-particle excitation spectra. The obtained results are shown in figure 2 for the Mott insulating phase. From the left panel of the figure, we can see that there exists a gap for the low-energy excitations at around the Fermi energy (ω =0), indicating that the system is indeed insulating. The single-particle excitation spectra projected onto J_{eff} =1/2 is shown in the right panel of the figure. Comparing the both figures, it is clearly observed that while the lower Hubbard band consists of a mixture of J_{eff} =1/2 and J_{eff} =3/2 states, the upper Hubbard band is mostly originated from J_{eff} =1/2 states. This is the direct numerical evidence that indeed a J_{eff} =1/2 Mott insulator appears in Sr₂IrO₄.



Fig. 2: (left) the single-particle excitation spectra for an effective three band Hubbard model and (right) the single-particle excitation spectra projected onto $J_{\text{eff}}=1/2$ states. These calculations are done using a variational cluster approximation. The vertical axis is the excitation energy and the horizontal axis is the momentum. The Fermi energy corresponds to $\omega=0$. Γ , M, and X indicate (0,0), ($\pi/2,\pi/2$), and ($\pi,0$), respectively.

3. Anomalous enhancement of spin Hall conductivity in superconductor/normal metal junction (Researchers: Hikino and Yunoki)



Fig. 3: Schematic configuration of a superconductor/normal metal (SN) junction proposed to induce a large spin Hall effect. *V*_{bias} is an applied dc voltage at the opposite edges of the N. *V* is a voltage applied between S and N. An insulating barrier (I) is introduced between S and N.

We have proposed a spin Hall device to induce a large spin Hall effect in a superconductor/normal metal (SN) junction (figure. 3). The side jump and skew scattering mechanisms have been both taken

into account to calculate the extrinsic spin Hall conductivity in the normal metal. We have found that both contributions are anomalously enhanced when the voltage between the superconductor and the normal metal approaches to the superconducting gap. This enhancement was attributed to the resonant increase of the density of states in the normal metal at the Fermi level. Our results have clearly demonstrated a novel way to control and amplify the spin Hall conductivity by applying an external dc electric field, suggesting that a SN junction has a potential application for a spintronic device with a large spin Hall effect.

4. *d*⁰ ferromagnetic surface in HfO₂ (Researchers: Zhang and Yunoki)

Using first-principles simulations based on density functional theory, we have demonstrated that surfaces of simple oxides can be ferromagnetic without involving magnetic transition metal ions, thus called d^0 ferromagnetic surface. We have taken cubic HfO₂ as an example to show that the surface electronic states depend critically on the surface termination and only O rich non-stoichiometric surfaces are ferromagnetic (figure 4). Systematic studies of various surfaces with different surface indexes and terminations have indicated that the O surface electronic states are spin polarized due to the large O 2p spin exchange energy (figure 4). We have argued that the mechanism proposed here is rather general and can be applied to other simple oxides such as SrO.



Fig. 4: Density of states (DOS) (states/eV cell) for O-rich nonstoichiometric surface (cubic HfO₂ with (111) surface terminated with O atoms). (a) Total DOS for spin up and spin down electrons. (b) O 2*s* and 2*p* partial DOS for spin up and spin down electrons. (c) Hf 5*d*, 6*s*, and 6*p* partial DOS for spin up and spin down electrons. Fermi level is denoted by vertical dashed lines.

5. A Haldane-Anderson impurity model study for the spin- and charge-states of iron in heme proteins (Researchers: Badaut, Shirakawa, and Yunoki)

To understand the spin and charge properties of iron(II) hemo-proteins like myoglobin, we have formulated a Haldane-Anderson impurity model within the closed-shell DFT-hybrid-GGA approximation. We have employed a mean-field approximation to solve a simple model of myoglobin active site, the iron porphyin-imidazol complex FeP(Im), which was found to reproduce some of the known spin-charge states of myoglobin. We have also computed the spin-charge phase diagram of iron in FeP(Im) with and without O₂ attached to the central iron (figure 5), and found that the spin-charge states for FeP(Im) is much more sensitive to the local correlations than that for FeP(Im)(O₂).



Fig. 5: Spin-charge phase diagram of iron in FeP(Im) (in black) and FeP(Im)(O₂) (in grey). The lines indicate the boundaries of each phase, whose nature is indicated in the delimited area. U(direct) and J(exchange) are local Coulomb interactions.

6. New family of three-dimensional topological insulators with antiperovskite structure (Researcher: Yunoki)

Up to now, all known topological insulators found experimentally and theoretically are related to two families with distinct crystal structures, i.e., one being a cubic non-centrosymmetric zinc-blende HgTe type and the other being a hexagonal centrosymmetric Bi_2Se_3 type. In this study, we have proposed a new family of materials for topological insulators in the antiperovskite structure. Through first-principles calculations, we have shown evidences that under a proper uniaxial strain, cubic ternary centrosymmetric antiperovskite compounds (M_3N)Bi (M = Ca, Sr, and Ba) are three-dimensional (3D) topological insulators (figure 6). We have also discussed other related materials of the same antiperovskite structure, which are good candidates for 3D topological insulators. This proposed family of materials is chemically inert and the lattice structure is well matched to important semiconductors, which provides a rich platform to easily integrate with electronic devices



Fig. 6: Electronic band structures for (001) surface of $(Ca_3N)Bi$ with spin-orbit interaction. Left: no strain applied. Right: 7% stretching strain applied in *ab*-plane while keeping the *c*-lattice constant fixed. The shaded regions indicate bulk energy bands. It is clear from these figures that the number of bands crossing Fermi level is odd for stretched (Ca₃N)Bi, indicating that the system is a 3D topological insulator.

Principal Investigator

柚木 清司 Seiji Yunoki

Research Staff

渡部 洋		Hiroshi Watanabe
張 勤芳		Qinfang Zhang
王 利華		Lihua Wang
白川 知功		Tomonari Shirakawa
挽野 真一		Shin-ichi Hikino
Vivien Bad	laut	Vivien Badaut
段下 一平		Ippei Danshita
奥村 雅彦		Masahiko Okumura

Assistant and Part-timer

網代 雅代 Masayo Ajiro

Visiting Members

前川	禎通	Sadamichi Maekawa
大西	弘明	Hiroaki Oonishi
市村	雅彦	Masahiko Ichimura
菅野	量子	Ryouko Sugano
Guoł	nong Chen	Guohong Chen
Xing	qiu Chen	Xingqiu Chen
筒井	健二	Kenji Tsutsui
Shua	i Dong	Shuai Dong
濱田	智之	Tomoyuki Hamada
山際	伸一	Shinichi Yamagiwa
Andr	ivo Rusydi	Andrivo Rusydi
Jose	Riera	Jose Riera
張 士勛		Shixun Zhang