

# 第一原理計算と量子多体計算による複雑な多バンド系の 電子状態と超伝導

## First-principles and quantum many-body calculations for electronic states and superconductivity in the complicated multi-band systems

大野 義章

新潟大学理学部

### 1. 研究目的

複雑に絡み合ったエネルギーバンドや多数のフェルミ面をもつ多バンド系では、単一バンド系には見られない特異な電子状態や新規超伝導を含む多様な秩序相の可能性が期待される。本申請課題では、これまで申請者が鉄系超伝導や重い電子系などの研究を通して構築してきた多バンド系に対する理論手法（第一原理計算+量子多体計算）を、スパコンを利用することによりさらに軌道（バンド）数の多い場合に発展させる。具体的には2. に示すように、①  $\text{WO}_3$  表面および  $\text{WO}_3$  ナノワイヤにおける特異な電子状態と高温超伝導の可能性、②  $\text{Pr}_{1-2}\text{-20}$  系  $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T=\text{Ti, V}$ ) における多極子秩序と多極子揺らぎによる超伝導、③ 鉄系超伝導体 111 系と同じ構造をもつ新規超伝導体  $\text{LaCoSi}$  の電子・フォノン状態と超伝導転移温度について明らかにする。

### 2. 研究成果の内容

① 約 3eV のバンドギャップをもつ絶縁体  $\text{WO}_3$  にアルカリ金属（電子）をドーブしたタングステンブロンズ  $\text{A}_x\text{WO}_3$  は、 $x$  が 0.15~0.3 のとき超伝導を示し、その  $T_c$  は  $x$  の減少とともに急増することが知られていたが、希薄 ( $x\sim 0.05$ ) にドーブされた  $\text{A}_x\text{WO}_3$  の固体表面で  $T_c$  が 91K ( $\text{A}=\text{Na}$ ) や 120K ( $\text{A}=\text{H}$ ) の表面高温超伝導が報告され、さらに注目を集めている。昨年度のスパコン共同利用により、バルクの  $T_c$  の  $x$  依存性は第一原理計算（Quantum ESPRESSO）に基づいてプラズモン効果を考慮に入れた McMillan の式を用いて良く再現されたが、表面の電子状態や表面超伝導については未だ議論されていない。そこで今年度は、第一原理計算（OpenMX）に基づいて、14 層スラブモデルを用いて  $\text{WO}_3$  表面の電子状態を調べた。その結果、伝導バンドより約 1 eV 下方に銅酸化物高温超伝導体と同様の in-gap バンドが出現することが示された。この in-gap バンドは主に表面の 1~2 層の軌道で構成されており、希薄な電子ドーブを rigid band shift で考慮すると、表面高温超伝導の発現に主要な役割を果たしていると考えられる。また、 $\text{WO}_3$  ナノチューブに対して同様の第一原理計算（OpenMX）を行った結果、高性能吸着剤として医療応用が期待される特徴的な表面状態が得られた。

② 近年、立方晶  $\text{Pr}_{1-2}\text{-20}$  系における膨大な研究によって、Pr の非クラマース二重項結晶場基底状態が示す四極子秩序と超伝導との密接な関係が明らかにされつつある。この中で、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  は強的な四極子秩序(FQ)、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ 、 $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$  は反

強的な四極子秩序(AFQ)を示すと報告されているが、FQ と AFQ の物質依存性の起源については未解明である。またこれらの物質は四極子秩序相から更なる降温によって超伝導を発現することから、四極子揺らぎを媒介とする超伝導機構の可能性が期待されている。本研究では、第一原理計算 (WIEN2k) から導出した有効 196 軌道模型に基づいて Pr の四極子モーメント間に働く Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用を計算し、実験と整合する四極子秩序の結果を得た。さらに、四極子秩序状態において一般化したスピン波理論を拡張して四極子波分散を求め、四極子揺らぎを媒介とする超伝導状態のギャップ関数とその転移温度を計算した。

③ 最近、鉄系超伝導体 111 系の LiFeAs と同じ構造をもつ LaCoSi で転移温度  $T_c=4\text{K}$  の超伝導が発見され、鉄系超伝導との関連でも注目を集めている。第一原理計算の先行研究によれば、フェルミ準位付近には主に Co の 3d 軌道からなる複数のエネルギーバンドが複雑に絡み合っており、複数の電子とホールフェルミ面が存在する点は鉄系超伝導体と共通しているが、電子とホールフェルミ面がともに円筒状でその間のネスティングの良い鉄系とは異なり、LaCoSi ではフラットに近いバンド分散を反映してフェルミ面の形状は複雑で、電子とホールフェルミ面間にも明確なネスティングは見られない。鉄系超伝導体では、第一原理計算に基づいて BCS フォノン機構により計算された  $T_c$  が実験値よりも大幅に小さく非従来型のスピン揺らぎや軌道揺らぎによる超伝導機構が議論されてきたが、LaCoSi では第一原理計算に基づく BCS フォノン機構による  $T_c$  の計算は未だ行われていない。そこで本研究では、第一原理計算 (Quantum ESPRESSO) を用いて LaCoSi の電子状態とフォノン状態を調べ、BCS フォノン機構による  $T_c$  を McMillan の式を用いて計算した結果、 $T_c$  は実験値の約 100 分の 1 以下となった。このことから、LaCoSi の超伝導機構は非従来型と考えられるが、鉄系超伝導とはバンド分散やフェルミ面が大きく異なることから、鉄系とは異なる新規超伝導機構の可能性も期待される。

### 3. 学際共同利用が果たした役割と意義

本研究が対象とする複雑な多バンド系では、第一原理計算は物質の複雑な構造を正確に記述する唯一の方法であり大規模計算が必要不可欠となる。大規模計算機を有しない大学の研究者にとって、学際共同利用はこのような大規模計算を実現するための貴重なプログラムである。また、プロジェクトメンバーの博士課程 (3名) および修士課程 (4名) の大学院生にとっても、学際共同利用によって学位論文の主要な内容となる研究成果をあげることができた。

### 4. 今後の展望

本年度の研究で得られた  $\text{WO}_3$  表面における in-gap バンドや LaCoSi のフェルミ準位近傍のバンドに基づいて、最局在ワニエ関数を用いて低エネルギー有効模型を構築し、電子間クーロン相互作用および電子フォノン相互作用の効果を量子多体計算 (RPA や DMFT) により考慮して、これらの系において増強される揺らぎを調べる。また、それ

らの揺らぎを媒介とする有効ペアリング相互作用を求め、Eliashberg 方程式を用いて超伝導の対称性や転移温度を調べ、高温超伝導発現の可能性を議論する。

## 5. 成果発表

### (1) 学術論文

1. Phase diagram of the three-orbital Hubbard-Holstein model simulating Superconducting Tungsten Bronze  $A_x\text{WO}_3$ : Takuya Sekikawa and Yoshiaki Ōno, *Journal of Physics: Conference Series* 2164, 012012/1-4 (2022)
2. Temperature and doping dependence of the singlet and triplet pair susceptibilities in the one-band Hubbard model based on the dynamical mean-field theory: Yusuke Inokuma and Yoshiaki Ōno, *Journal of Physics: Conference Series* 2164, 012017/1-4 (2022)
3. Surface electronic structure of possible high- $T_c$  surface superconductor  $\text{WO}_3$  based on the first-principles calculation: Takuya Sekikawa and Yoshiaki Ōno, *Journal of Physics: Conference Series*, in press
4. First-Principles Study of the RKKY Interaction and the Quadrupole Order in the Pr 1-2-20 Systems  $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T=\text{Ti, V}$ ), Yuto Iizuka, Takemi Yamada, Katsunori Hanzawa and Yoshiaki Ōno, *Journal of the Physical Society of Japan*, in press

### (2) 学会発表

1. Effect of carrier doping on the uniform and FFLO excitonic phases in the three-chain Hubbard model for  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$ , *The International Conference in Strongly Correlated Electrons systems*, 2021.9.27~2021.10.1 Online (Brazil), Gen Imano and Yoshiaki Ōno
2. 第一原理計算に基づく遷移金属硫化物  $\text{WS}_2$  の電子状態と超伝導性研究：王宇, 関川卓也, 大野義章, 佐野和博、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年 9 月 20 日～23 日
3. 第一原理計算を用いた  $\text{SrTiO}_3$  の電子状態と超伝導 伊海田陸, 関川卓也, 大野義章, 佐野和博, 柘田佳美、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年 9 月 20 日～23 日
4. 第一原理計算に基づく単層  $1\text{T}'\text{-WTe}_2$  の電子状態：長谷川巧, 関川卓也, 中村康晴, 大野義章、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年 9 月 20 日～23 日
5.  $\text{SmS}$  における励起子秩序と強誘電転移の理論模型：高野真一, 飯塚優人, 関川卓也, 大野義章、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年 9 月 20 日～23 日
6. 動的平均場理論によるドーパされたハバード模型のスピン三重項と三重項の超伝導感受率：猪熊祐輔, 大野義章、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年 9 月 20 日～23 日
7. 第一原理計算による  $\text{Al-Zn-Mg}$  近似結晶の電子状態と輸送係数 II：齋藤雅樹, 関川卓也, 大野義章、日本物理学会 2022 年第 77 回年次大会 2022 年 3 月 15 日～19 日

8. 有効 196 軌道模型に基づく PrT<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> (T=Ti, V)の多極子揺らぎと超伝導 II : 飯塚優人, 山田武見, 半澤克郎, 大野義章
9. 鉄系超伝導体 111 系と同じ構造をもつ新規超伝導体 LaCoSi の第一原理計算 : 川井弘之, 飯塚優人, 大野義章, 佐野和博
10. 22 バンド d-p 模型に基づく単層 1T'-WTe<sub>2</sub> の電子状態と励起子秩序 : 長谷川巧, 関川卓也, 飯塚優人, 中村康晴, 大野義章
11. タングステンブロンズ AxWO<sub>3</sub> に対する 3 軌道ハバード・ホルスタイン模型の超伝導相図 : 関川卓也, 大野義章
12. 22 バンド d-p 模型に基づく遷移金属硫化物 WS<sub>2</sub> の電子状態と超伝導 : 王宇, 関川卓也, 大野義章, 佐野和博
13. 13 バンド f-d-s 模型に基づく SmS の励起子秩序と強誘電転移 : 高野真一, 関川卓也, 飯塚優人, 大野義章
14. 第一原理計算に基づく表面高温超伝導の候補物質 AxWO<sub>3</sub> 表面の電子状態 : 関川卓也, 川井弘之, 大野義章、第 69 回応用物理学会春季学術講演会 2022 年 3 月 22 日～26 日その他

使用計算機	使用計算機 に○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	8,000	
Oakforest-PACS	○	170,000	
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			