

# 第一原理強相関手法により明らかにした量子スピン液体候補物質 Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の性質

物質設計評価施設 大型計算機室 井戸 康太、吉見 一慶

## 1. はじめに

我々が暮らしている社会は、金属や半導体・絶縁体などの様々な物質科学研究の上で成り立っている。こうした物質の性質を理論的に解明し、より高性能な新物質を提案するためには、物質中の結晶構造の情報から電子構造を理解できる第一原理計算が有用である。第一原理計算手法として最も確立している手法として、密度汎関数理論(DFT)が挙げられる。DFT では、電子間相互作用を一体の局所ポテンシャルに効率よく近似することで、電子の多体問題を一体問題として表現している。近年のコンピュータ性能の向上やソフトウェア開発の進展に伴い、DFT は理論家だけでなく実験家にも利用されてきている。しかし、電子の多体相互作用を近似的に取り扱っているため、高温超伝導体や量子スピン液体などの量子もつれの強い強相関物質へ DFT を適用すると定性的にも間違った結果を得てしまう。そのため、強相関物質にも適用できる汎用的な第一原理計算手法は、現在も世界中で開発が進んでいる。

第一原理強相関手法の一つとして、階層的な第一原理強相関電子状態計算手法(MACE)が挙げられる[1]。本手法では、DFT により得られた大域的な電子構造をもとに、フェルミエネルギー付近の低エネルギー自由度を記述する有効ハミルトニアンを導出する。この有効ハミルトニアンを DFT を超えて高精度に電子相関を取り込める計算手法で解析することで、強相関物質の電子状態や性質を明らかに

することができる。この手法は鉄系超伝導体や銅酸化物超伝導体に適用されており、それぞれの実験相図を再現したうえで、超伝導発現の微視的機構を明らかにしてきた[2, 3]。

MACE のアプローチは、高温超伝導体だけでなくスピン液体が発現すると考えられている有機固体にも適用され始めている。例えば、有機固体の代表例として、カチオン分子 X と Pd(dmit)<sub>2</sub> 分子で構成される有機固体 β'-X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> が挙げられる[4]。β'-X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> はカチオン分子 X により様々な基底状態を示すことで知られており、特に X=EtMe<sub>3</sub>Sb の場合には極低温まで磁性を示さない絶縁体であることからスピン液体候補物質としても注目されている[5]。しかしながら、スピンギャップの有無などといった基本的な性質については未だ議論が続いていた。そこで我々は、上述の MACE を用いて、5 つの典型的な有機固体 β'-X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を第一原理的に解析することで、X=EtMe<sub>3</sub>Sb の場合に量子スピン液体が基底状態となるのか、そしてその量子スピン液体はどのような性質を示すのかを明らかにするために、本研究を行なった[6, 7]。

## 2. 研究結果

β'-X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の低エネルギー有効ハミルトニアンは、最局在ワニエ関数法および制限乱雑位相近似により第一原理的に導出した。導出されたハミルトニアンは、図 1 のように金属錯体[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の二量体が二次元三角格子状に

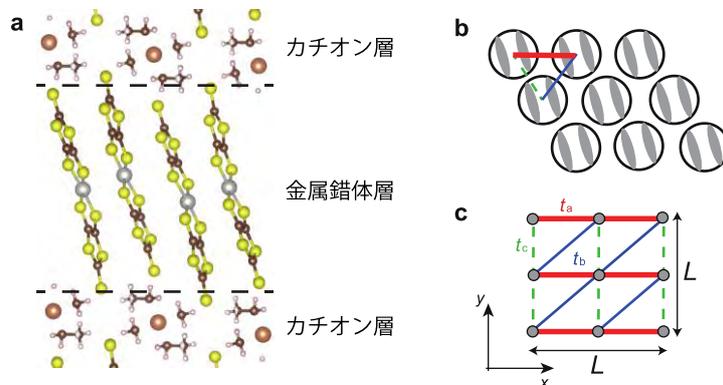


図 1: 有機固体 β'-EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の結晶構造と金属錯体層の模式図[6, 7]。パネル a の結晶構造図は、結晶構造ファイル[8]を可視化ソフトウェア VESTA[9]を利用して作成した。金属錯体層では、パネル b のように、三角格子を組んでいる灰色の Pd(dmit)<sub>2</sub> の二量体(黒丸)に電子が束縛されている。計算ではパネル c のように正方格子として取り扱っている。



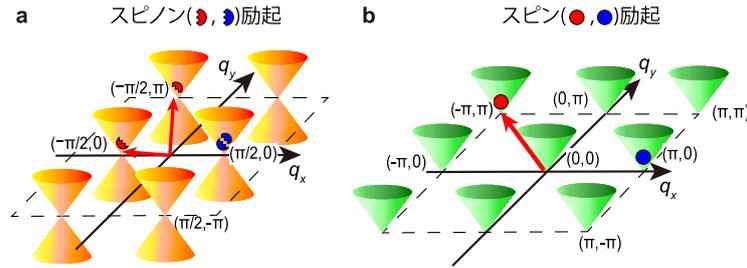


図 5: 基底状態から予測したスピノン(パネル a)とスピン(パネル b)の励起構造の模式図[6, 7]。実験では観測できないスピノン(ギザギザ模様のある半円)の複合励起が、実験で観測可能なスピン励起を生み出している。

### 3. 終わりに

本研究では、人工ニューラルネットワークを活用した強相関第一原理計算により、 $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の低エネルギー有効ハミルトニアンを解析した。これまでの研究でも、フラストレーションによる量子スピン液体の安定化が議論されてきたが、複数の $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を対象とした網羅的な第一原理計算をすることで、一次元的になるようなフラストレーションが量子スピン液体を実現させていることをより明確にした。さらに、量子スピン液体の安定性だけでなく、実験での基底状態を再現できる量子多体ソルバーを用いることで、 $\beta'$ -EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の有効ハミルトニアンで発現する量子スピン液体の性質を明らかにした。今後は、本研究のように、他のスピン液体候補物質や高温超伝導体、未だ合成されていない仮想物質へMACEを網羅的に適用することで、量子もつれの強い量子物質で発現する特異な性質の微視的機構を包括的に理解するだけでなく、新奇機能物性を有する強相関物質をデザインしていくことも期待される。

こうしたMACEによる解析をスムーズに実行するために、物性研究所のソフトウェア開発・高度化プロジェクトによる支援のもと、有効ハミルトニアンを導出するRESPACK[12]、有効ハミルトニアンを解析できるHΦ[13]やmVMC[14]といったソフトウェアの整備が進んでいる。全てオープンソースのソフトウェアとして公開されているため、無料で利用することができる。また、LinuxシステムであるMateriApps LIVE![15]や物性研究所の提供する共同利用スーパーコンピュータにプリインストールされているため、これらの環境ではインストール作業をせずに利用できる。読者の中に興味を持たれた方がいたら、ぜひ一度試してみたい。

### 4. 謝辞

本研究は、三澤 貴宏氏(北京量子情報科学研究院 副研究員)、今田 正俊氏(早稲田大 研究院教授/ 豊田理研 フェ

ロー)との共同研究として実施した。本研究では、東京大学物性研究所「Ohtaka」や東京大学情報基盤センター「Oakbridge-CX」、理化学研究所「富岳」といったスーパーコンピュータを計算資源として利用した。本研究は日本学術振興会 科学研究費助成事業(16H06345, 19K14645)と文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム「量子物質の創発と機能のための基礎科学—「富岳」と最先端実験の密連携による革新的強相関電子科学」(JPMXP1020200104)の一環として実施された。また、本研究の一部は、スーパーコンピュータ「富岳」の計算資源の提供を受け実施した(課題番号: hp200132, hp210163)。

### 5. 参考文献

- [1] M. Imada and T. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 112001 (2010).
- [2] T. Misawa and M. Imada, *Nat. Commun.* **5**, 5738 (2014).
- [3] T. Ohgoe et al., *Phys. Rev. B* **101**, 045124 (2020).
- [4] T. Misawa, K. Yoshimi, and T. Tsumuraya, *Phys. Rev. Research* **2**, 032072(R) (2020).
- [5] K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 167 (2011).
- [6] K. Ido, K. Yoshimi, T. Misawa and M. Imada, *npj Quantum Materials* **7**, 48 (2022).
- [7] <https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=15512>
- [8] R. Kato and C. Hengbo, *Crystals* **2**, 861 (2012).
- [9] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [10] G. Carleo and M. Troyer, *Science* **355**, 602 (2017).
- [11] Y. Nomura et al., *Phys. Rev. B* **96**, 205152 (2017).
- [12] <https://sites.google.com/view/kazuma7k6r>
- [13] <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/hphi/>
- [14] <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/mvmc/>
- [15] <https://cmsi.github.io/MateriAppsLive/>