

## 第一原理的アプローチの進展とURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序

### Recent progress on the first-principles approach and hidden order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

池田浩章

京都大学大学院理学研究科，物理学・宇宙物理学専攻

H. Ikeda

Department of Physics, Kyoto University,

Recent progress on theoretical approaches based on the first-principles band-structure calculations provides us with efficient tools to investigate the itinerant electronic state in complex multi-orbital systems like the heavy-electron systems. Clarifying a complete set of multipole fluctuations of the itinerant 5f electrons, we successfully unveil the nature of the hidden-order phase transition in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, which is a long-standing mystery in condensed-matter physics.

#### 1. はじめに

相転移現象は、水が氷になるというごく身近なありふれた現象に始まり、金属の電気抵抗が消失する超伝導のようなミクロな世界、果ては宇宙創世の本質に至るまで、いろいろな場面に登場し、長きに渡り物理学の中心的な研究テーマである。固体物理においては、実験的に温度、圧力、磁場等を変化させることで、比熱のような熱力学量や輸送係数の大きな変化として観測される。それは、一つの均質な相（水）から別の均質な相（氷）への劇的な状態変化を意味し、その本質はそれら2つの相を区別するような秩序変数の存在によって記述される。したがって、ある物質で相転移が見つかったとき、何が秩序化したのか、その秩序変数を明らかにすることは、その相転移を理解する上で非常に重要である。固体において、低温でよく見られる相転移は、構造相転移や磁気転移、そして、超伝導転移などが挙げられる。前2つは、X線や中性子散乱実験から直接その秩序変数が観測される。超伝導では、その秩序変数を直接観測する手だてはいまの所存在しないが、ゼロ抵抗やマイスナー効果によって確認される。しかし、秩序変数が既存の実験手段で特定するのが困難な場合、その相転移の本質を捉えるのが非常に困難になる。例えば、超伝導転移もクーパーペアで記述できることが示されるまでに非常に長い時を要した。表題の隠れた秩序はURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>という特定の重い電子系物質でおこる相転移現象であるが、四半世紀もの間、未解決のままである。その秩序変数が何であるか、その解明に向けてのプロセスは、我々に相転移に関する新たな知見を与えうる。本稿では、最近の密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算の進展から、その電子状態に内在する情報を詳細に読み解くことで得られた自然な帰結について紹介したい。それはURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序を解決に導くとともに、その他の強相関電子系における未解決問題に対する、一つのブレークスルーを与えうる[1]。その大きな流れを感じ取って頂ければ幸いである。

#### 2. URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、鉄系高温超伝導体 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> で知られた体心正方晶 ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型(I4/mmm)の結晶構造を持

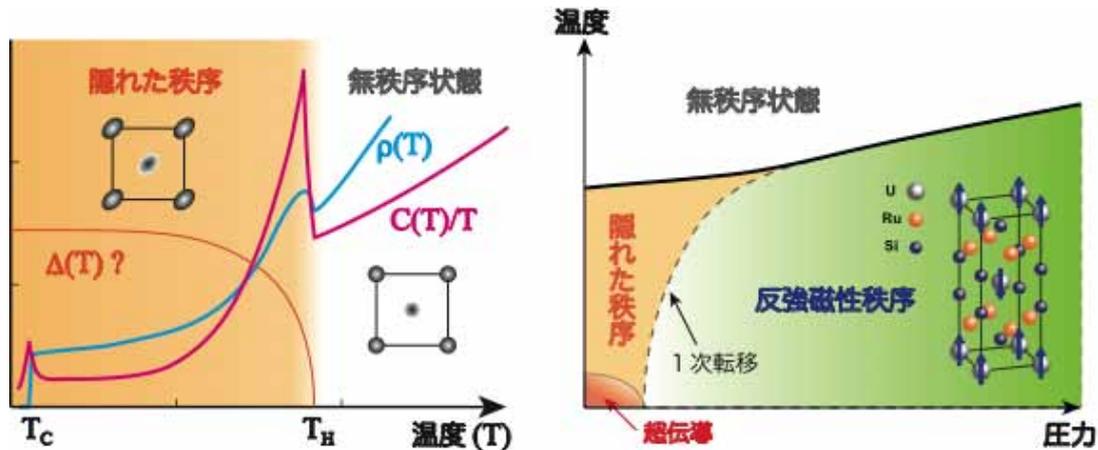


図1 (左) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の諸物性. 比熱C(T)と電気抵抗ρ(T), 隠れた秩序の秩序変数Δ(T). 隠れた秩序では面内の4回回転対称性が2回に落ちている. (右)URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の圧力温度相図. 挿入図はその結晶構造と反強磁性状態でのスピンの配置.

つ (図1右 挿入図). 1984年, その多結晶試料の電気抵抗や比熱において,  $T_H=17.5\text{K}$  と  $T_C=1.4\text{K}$  付近に2つの相転移が観測された[2,3]. その増強された比熱係数から電子間相互作用が重要な重い電子系物質に分類される. 低温側の相転移は非従来型の超伝導によるものであることが同定され, カイラルd波超伝導の可能性が濃厚であることが示唆されている[4]. この珍しい超伝導状態自身, 非常に興味深い研究対象である. 一方,  $T_H$ における相転移では, 2次相転移の平均場理論でおなじみの教科書的な比熱の飛びが観測されており, 電気抵抗ではスピン密度波の相転移で見られるようなこぶ構造が見られる(図1左). これは, 秩序化に伴ってフェルミ面の一部にギャップが開いたと考えられるが, 実際, ホール係数の測定から, この転移以下キャリア数が一桁近く減少することが分かっている[4,5]. 発見当初の中性子散乱実験で反強磁性秩序が観測されたが, 見積もられた秩序モーメントの値は  $0.03\mu_B$  と非常に小さく, 副次的な効果と考えられた[6]. 逆に, 加圧下では  $0.4\mu_B$  とより明確な反強磁性に転移することや NMR によるミクロな測定の結果などから, 現在, この弱い反強磁性は, 試料の不均一性からくる小さな反強磁性のドメインによるものであり, 隠れた秩序そのものの本質を特徴づけるものではないと考えられている[7,8] (図1右). こうして  $T_H$ での相転移を記述する秩序変数何なのか謎のままとなり, いわゆる「隠れた秩序」と呼ばれるようになった. その後, 30を超えるさまざまな理論提案, 500を超える実験的研究が行われてきたが, ベールにつつまれたまま四半世紀が過ぎた[9]. しかし, ごく最近, 光電子分光技術の発達に伴って, その秩序が反強磁性と同じ倍周期の折りたたみをもつことが分かってきた[10]. また新しい実験的な切り口として, 高精度磁気トルクの測定が行われ, 面内の4回回転対称性が破れている可能性が指摘された[11] (図1左). これまで面内の4回回転対称性は大前提であったので, この発見が外因的要素によるものでないなら, これまでに提案されてきたほぼすべての理論は排除されることになる. こうして現在, 「隠れた秩序」の議論が再び活発になっているのである[9,12].

### 3. 第一原理的アプローチの進展

重い電子系化合物は, f 電子の持つスピン自由度と軌道自由度が複雑に絡み合った多自由度系であり, 多種多様な興味深い物性を示す宝庫である. しかし, その複雑さ故, その電子状態を記述するバンド構造そのものも非常に複雑であり, 個々の物性を微視的な立場から深く理解する上での大きな障

害となっている。加えて、f電子間の強い相関効果も問題で、第一原理的バンド計算に強相関効果をどのように取り込むかは、長らく重要な研究テーマであった[13]。重い電子系の物性を理解するためには、複雑なバンド構造に対する理解と電子相関という2つの困難を克服する必要がある。この事はしかし、重い電子系の多彩さそのものの現れでもあり、そのバラエティ豊かな物性と表裏をなす。最近の第一原理的な計算手法の発達は、この状況を改善しつつある。先人のたゆまぬ努力に計算機の急速な発達も手伝って、第一原理的なアプローチが最近飛躍的に進展しているのである。例えば、DFT+U法は少なくとも強相関極限での描像を与え、DFT+DMFT(動的平均場近似)は、局所近似ながら強相関と弱相関の間をうまく内挿する[13]。また、ここで紹介するワニエ関数による方法は、バンド計算から実空間表示における多軌道の有効模型を導出することで、複雑に絡まったバンドを各軌道成分に解きほぐすと共に、様々な計算手法との結合を容易にする[14]。これら第一原理に基づく研究手法の発展は、いまや実験結果との定量的な比較を可能にしつつある。実際、海外においては、DFT+DMFTによって具体的な系の一粒子スペクトルを計算し、角度分解光電子分光と比較するという研究が盛んである[15]。このように、第一原理計算に基づいた理論アプローチはますます重要になってきている。

本稿では、ワニエ関数を用いた発展的方法を $\text{URu}_2\text{Si}_2$ に適用した結果を紹介する[1]。一般に、2次相転移では、転移点において秩序変数に対応する相関関数が発散する。したがって、無秩序状態における2体相関の発達を調べる事で、系がどのような秩序状態に転移しそうかについての情報を得る事ができる。実際、d電子系では、相転移の種類を調べる第一ステップとして、バンド計算に基づく(多軌道)ハバード模型において、電荷やスピンの相関関数を乱雑位相近似(RPA)などで評価し、電子相関の効果については、随時、導入して行くという手順で研究が進められる[16,17]。これまで、f電子系では第一原理計算に則した有効模型を構築するのが大変であったため、その重要なステップは今日まで、なおざりにされてきたのである。こうして、f電子が遍歴しているという立場に立った時、その遍歴バンド構造に内包された揺らぎに関する情報は、重い電子系研究における長年のミッシングリンクとなっていた。この点をなんとかしようというのが、本稿で紹介する試みである。それは、重い電子系化合物において、その遍歴バンド構造が内包する揺らぎ(2体相関)の構造を具体的に明らかにした初めての例となる。

#### 4. $\text{URu}_2\text{Si}_2$ の電子状態

ご存知のように、結晶中の電子状態はブロッホ波動関数で記述され、そのフーリエ変換としてワニエ関数が定義される。このワニエ関数は原子サイトに比較的好く局在しており、これを基底として系のハミルトニアンはタイトバインディング模型として実空間表示することができる。多軌道系の場合、軌道の本数だけエネルギーバンドが現れる。この表示の違いは一つのユニタリー変換で結びついている。バンド計算では、各k点におけるエネルギー固有値とその基底ブロッホ波動関数が得られる。ワニエ関数の方法では、注目する軌道成分で構成されるバンドを抽出し、それを実空間表示に変換する事で、多軌道のタイトバインディング模型を構築することができる。原理的には簡単に見えるが、実際に多くの絡まったバンドを解きほぐして必要な軌道のワニエ基底を構築する方法論が確立したのはごく最近である。現在では、それをコードしたプログラム Wannier90 が一般公開されている[14]。このような有効模型を得る為に、まず、第一原理バンド計算を実行する必要がある。格子定数、空間群(14/mmm)の情報を基に、ここでは WIEN2k を用いてバンド構造の計算を実行する[18]。スピン軌道相互作用は変分的に求められ、今の場合は0.24eV くらいである。次に、有効模型を構築するために、構成軌道を選ぶ必要があるが、ここでは、U(5f)、U(6d)、Ru(4d)、Si(3p)の56軌道を用いる。

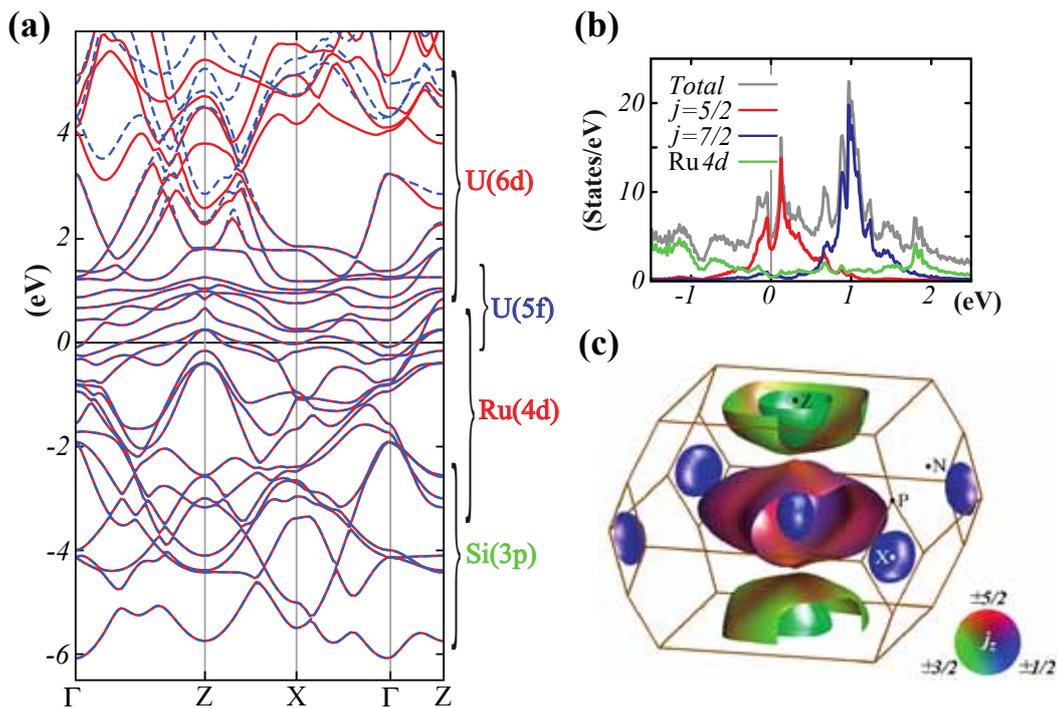


図2 (a) 高い対称性を持つ波数に沿ってのエネルギー分散関係. 第一原理計算の結果 (赤線)とワニエ関数によるフィット(青線).  $0(\text{eV})$ がフェルミ準位. (b) 部分状態密度. フェルミ準位付近は  $U(5f)$ の全角運動量 $j=5/2$ の状態に占められている. 大きなスピン軌道相互作用のため,  $j=7/2$ の状態は  $1\text{eV}$ 程度以上に大きな重みをもつ. (c)第一ブリルアンゾーン内のフェルミ面.  $j_z$ 成分の重みによって色分けされている.

Wien2wannier[19]によって, Wannier90 の計算に必要な波動関数の重なり積分を計算する. Wannier90 では, その行列要素を元にして WIEN2k で得られたブロッホ関数からワニエ関数への変換を行う. この一連の作業によって第一原理計算で得られたバンド構造から, その注目するバンドを構成するワニエ軌道による実空間表示, つまり, タイトバインディング模型が手に入る[1,12,20] (図 2a). その利点の一つは, 電子状態の情報を引き出し易いことである. たとえば今の場合, フェルミ準位付近のバンドは, 主として,  $U$  の  $5f$  軌道, 全角運動量が  $j=l+s=5/2$  の成分から構成されている (図 2b). この  $j_z$  成分を重みとしてフェルミ面を描けば, これまでの白黒フェルミ面に比べ, 格段にその情報は増える. よくご存知のように, フェルミ面は「金属の顔」と呼ばれるが, このような解析は「顔の輪郭」だけでなく「顔色」や「厚み」の情報が分かるようになったと言える (図 2c). もちろん同様の情報はこれまでのバンド計算においても得られていたはずであるが, このように比較的容易に手に入れられるようになったのは, 最近の進展の一つであろう.

## 5. 多極子相関関数と隠れた秩序

得られたタイトバインディング模型に  $f$  電子間のオンサイト相互作用を考慮した有効模型 (多軌道の周期的アンダーソン模型) を考えよう. この第一原理計算に則した理論模型に基づいて各種相関関数の情報を引き出すのが, 次のステップである. 単一バンド系では, 通常, 電荷ゆらぎと磁気揺らぎが主たる相関関数である. しかし, 多軌道系においては, その自由度の多さから軌道揺らぎやスピンと軌道が絡み合った多極子の揺らぎが存在しうる. 多極子とは, 簡単にいうと大きな角運動量の変化

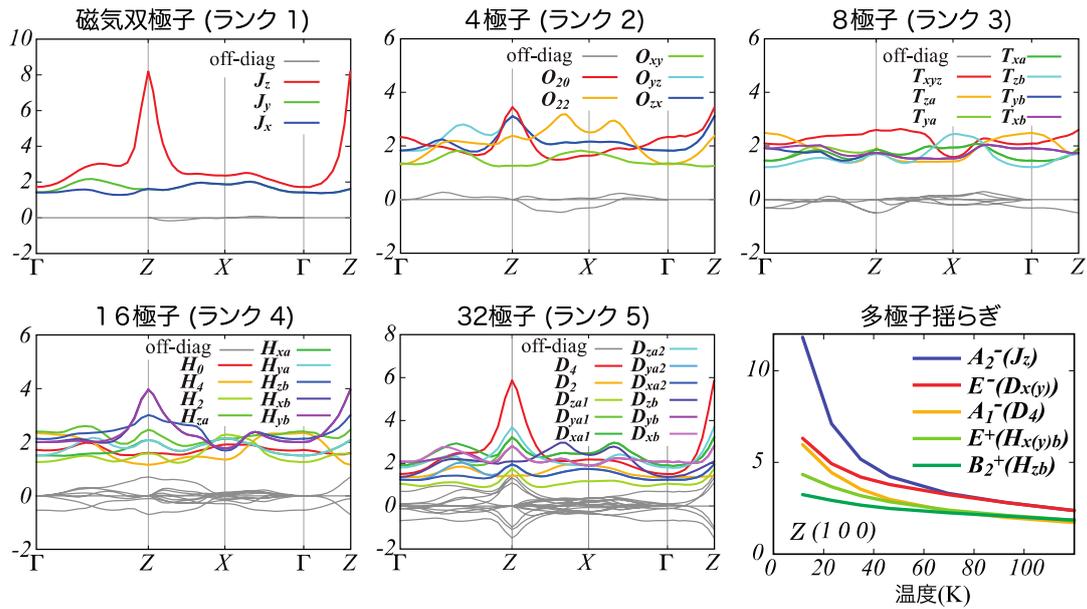


図3 U(5f)  $j=5/2$  の状態空間で考える、あらゆる多極子相関関数(RPA)の波数依存性と Z 点において発散の強いいくつかの揺らぎの温度変化(右下)．磁気双極子、16 極子、32 極子において Z 点にピーク構造を示す揺らぎが存在する．磁気双極子  $J_z$  を主成分とする  $A_2^-$  状態は加圧下で観測される反強磁性秩序に対応するので、次の 32 極子  $D_{x(y)}$  を主成分とする E 状態が隠れた秩序の第一候補となる．(パーテックス補正を考慮した計算では、これら 2 つの揺らぎは、ほぼ縮退して増強することが分かっている)

を伴う高次のモーメントで、一般に  $Q = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} (f_{\ell}^{\dagger} f_m)$  で定義される．ここで  $f_{\ell}^{\dagger} (f_m)$  は軌道  $\ell$  ( $m$ ) の電子の生成(消滅)演算子であり、 $Q_{\ell m}$  はその基底における多極子  $Q$  の表現行列を与える．

簡単なケースとしてスピン縮退のない p 軌道系について考えてみよう．この時の基底は、 $|x\rangle$ ,  $|y\rangle$ ,  $|z\rangle$  の 3 つの自由度を持つ．したがって、上の行列  $Q_{\ell m}$  の成分は  $3 \times 3 = 9$  つとなる．これはちょうど角運動量の合成の場合のように、1 つの電気単極子、3 つの磁気双極子、5 つの電気 4 極子に分類される．これらは通常いう所の電荷、磁気、軌道の自由度に対応する．前 2 つの表現行列は、単位行列と  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  の 3 つの行列である．軌道自由度に対応する電気 4 極子は、等価演算子法により  $Q_{xy} = (L_x L_y + L_y L_x)/2$  など生成できる 5 つの行列である．ちょうど水素原子様中心力ポテンシャル場中の波動関数のように、s 波、p 波、d 波になぞらえる事ができる．このとき、角運動量  $l$  に対応するものを多極子のランクという．各多極子はランクに対応する角運動量の変化を伴う．電気単極子は単位行列であり角運動量の変化を伴わないランク 0、磁気双極子は角運動量 1 の変化を伴うランク 1、電気 4 極子ではランク 2 という具合である．一般に、基底の数が  $n$  個のとき、その最大ランクは  $n-1$  である[21,22,23]．

通常、高次のモーメント間の相互作用は小さいと考えられており、多極子といっても 4 極子か、せいぜい 8 極子までがその主たる研究対象であった．しかし、軌道縮重度の多い多軌道系では必然的に高次の多極子が現れうる．磁気双極子など低次のモーメントに比べて出にくい理由は特になく、条件によっては、より安定になりうるのである．一方で、高次の多極子を直接観測する実験手段がないため、もしそのような高次の多極子が秩序化した場合は、それを同定することはかなり困難になる．こうして、このような高次の多極子は隠れた秩序のもっともらしい候補になっている．

さて、今の場合には5f電子の $j=5/2$ 成分がフェルミ準位付近での重要な自由度である。この状態空間を考えると、そのz成分 $j_z=+5/2,+3/2,+1/2,-1/2,-3/2,-5/2$ の6つが重要な軌道であり、このときは、ランク5までの多極子が活性となる。実際、角運動量の変化の最大値は、 $5/2$ と $-5/2$ の遷移に対応して5である。多極子モーメントは全部で $6 \times 6 = 36$ 個あり、これらすべてが隠れた秩序の候補となる。ここで注意すべきなのは、このようなランクによる分類が可能なのは、球対称場のときに限られるという事である。立方対称場中のd軌道が $e_g$ と $t_{2g}$ に分離するように、実際の結晶中では、対応する結晶場を考慮して、その既約群で分類する必要がある。今の場合、U原子は正方対称場中にあるので、時間反転に対するパリティを $\pm$ で表して、 $A_1^\pm, A_2^\pm, B_1^\pm, B_2^\pm, E^\pm$ のように分類される[23]。ただし、同じ対称性に分類される多極子は異なるランク間でも互いに混成しうることには注意する必要がある。これらの全自由度を群論的に分類し、その相関関数を計算したのが、図3である。Z点(100)で磁気双極子( $J_z$ )揺らぎが増強しているのが分かる。これは、ちょうど加圧下で出現する反強磁性秩序に対応している。また、同じZ点において、ランク4や5のような高次の多極子揺らぎが増強されている事が図から読み取れる。先に指摘したように、高次の多極子は出現しにくいように思われがちであるが、ここでの結果は、多軌道系においては高次の多極子が自然に出現しうるという事を示唆している。これら高次の多極子は隠れた秩序の候補となるが、その増強の強さから第一候補はランク5(32極子)を主成分とする $E^-(D_x, D_y)$ 状態である。電子相関に対応してバーテックス補正を含めた詳しい計算から、このランク5の $E^-$ と先の磁気双極子 $J_z$ が拮抗して出現し、図4のような相図が得られる。これは、実験的に得られる圧力温度相図(図1右)に酷似しており、それが第一原理的なアプローチに基づく理論計算の自然な帰結として得られるのである。

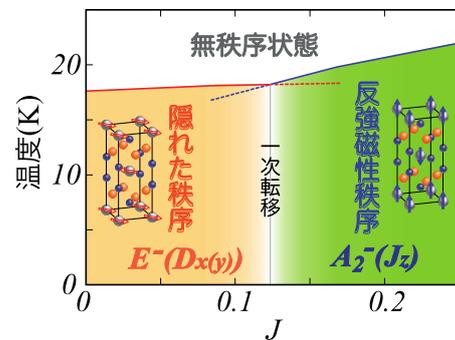


図4 相互作用パラメータ(J)を変化させて得られた可能な相図。実験的に得られた圧力温度相図をよく説明している。

このランク5の $E^-$ 状態をもう少し直感的に捉える為に、擬スピン表示を導入しよう。 $j_z=\pm 5/2$ の状態がこれらの秩序の主成分なので、 $j_z=+5/2$ と $-5/2$ を擬スピンの $\uparrow$ と $\downarrow$ で表す事にすると、多極子 $D_x, D_y, J_z$ の3状態はそれぞれ擬スピンの $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ (擬スピン空間でのパウリ行列)に対応する。このとき、 $J_z(\sigma_z)$ の秩序は(擬)スピンのc軸を向いた状態であり、 $D_x, D_y$ ( $\sigma_x, \sigma_y$ )の秩序は擬スピンの面内を向いた状態である。この状態は面内の4重回転対称性と時間反転対称性を破る。これらの事実は、最近観測された磁気トルク実験のネマチックな振る舞い[11]やNMRで昔から観測されてきたわずかな内部磁場の発現[24]とも整合する。こうしてランク5の $E^-$ 状態は、これまでに観測されている実験結果を網羅的に説明する尤もらしい秩序変数なのである。ようやく隠れた秩序の本質が垣間見えてきたように感じられる。

## 6. おわりに

本稿では、第一原理計算に基づいて $URu_2Si_2$ の有効モデルを構築、その遍歴モデルに基づいてあらゆる多極子相関関数を定量的に評価した最新の大規模数値計算の結果について駆け足で紹介した。その自然な帰結として、隠れた秩序の秩序変数がランク5の $E^-$ 状態である可能性が提案された。この状態は、

これまでに得られている実験結果を矛盾なく説明する。今後の詳細な検証によって、この新奇な電子状態の直接的な証拠が確認される事が期待される。遍歴 f 電子系における揺らぎの定量的な評価は、この研究領域において、なおざりにされてきた点である。ここに、その長年欠けていたパズルのピースをようやく埋めることができたのではないかと考えている。

同様のアプローチは、重い電子系化合物を始めとする他の強相関電子系における未解決問題に対しても有効であり、重要な情報を含む。それは、これまでに培われてきた強相関電子系における数値計算手法と組み合わせることで、より定量的な理解を可能にするはずである。実験との定量的な比較は、問題点をより浮き彫りにし、さらなる発展を促すであろう。物質依存性などが定量的に理解できるようになれば、マテリアルデザインの可能性を視野に入れて研究できることになる。現在、第一原理的な理論アプローチに基づく研究は、海外にやや遅れを取っているようであるが、今後、ここで紹介した切り口をさらに発展させて、世界に先んじて新しい研究成果を発信して行ければ幸いである。

## 謝辞

本研究は、鈴木通人、有田亮太郎、瀧本哲也、芝内孝禎、松田祐司ら各氏との共同研究の成果によります。また、上田和夫、M. Sigrist, T.M. Rice, 青木大, J. Flouquet, G. Knebel の各氏には有益なコメント頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。この研究は科学研究費補助金、基盤研究、およびグローバル COE プログラム「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」の援助を受けて行なわれました。

## 参考文献

- [1] H. Ikeda et al., *Nature Phys.* **8**, 528 (2012).
- [2] T.T.M.Palstra et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2727 (1985).
- [3] M.B.Maple et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 185 (1986).
- [4] Y. Kasahara et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 116402 (2007).
- [5] K. Behnia et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 156405 (2005).
- [6] C. Broholm et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1467 (1987).
- [7] H. Amitsuka et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 214 (2007).
- [8] E. Hassinger et al., *Phys. Rev. B* **77**, 115117 (2008).
- [9] J. Mydosh & P.M. Oppeneer, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1301 (2011).
- [10] R. Yoshida et al., *Phys. Rev. B* **82**, 205108 (2010).
- [11] R. Okazaki et al., *Science* **331**, 439 (2011).
- [12] 池田浩章, *固体物理* **47**, 693 (2012), および, その関連記事.
- [13] G. Kotliar et al., *Rev. Mod. Phys.* **78**, 000865 (2006).
- [14] N. Marzari & D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997); I. Souza et al., *Phys. Rev. B* **65**, 035109 (2001); A.A.Mostofi et al., *Comput. Phys. Commun.* **178**, 685 (2008).  
<http://www.wannier.org/>.
- [15] J.H.Shim et al., *Science* **318**, 1615 (2007).
- [16] K. Kuroki et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [17] H. Ikeda et al., *Phys. Rev. B* **81**, 054502 (2010).
- [18] P. Blaha et al., WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [19] J. Kunes et al., *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1888 (2010).  
<http://www.wien2k.at/reg user/unsupported/wien2wannier>.

- [20] 池田浩章, 重い電子系の形成と秩序化 ニュースレター **4**, 28 (2012).  
[21] 松村武, スクッテルダイト夏の学校 講義ノート 273 (2006).  
[22] 楠瀬博明, 物性研究 **97**, 730 (2012).  
[23] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝著, 応用群論 (裳華房).  
[24] S. Takagi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114710 (2012).

## 著者略歴



池田浩章 (Hiroaki IKEDA)  
京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助教

略歴 1997年 大阪大学大学院基礎工学研究科 博士後期課程修了  
1997年 オンゲストロームテクノロジー研究機構(JRCAT)研究員  
1998年 京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助手  
2007年より現職.