

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400377

研究課題名(和文)新奇軌道秩序の探索と高エネルギー分光スペクトルの計算手法の開発

研究課題名(英文) Development of new calculation techniques for the high-energy spectroscopy and search for novel orbital orders

研究代表者

田中 新 (Tanaka, Arata)

広島大学・先端物質科学研究科・助教

研究者番号：70253052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：電子間の相互作用が大きく、その効果を見逃すことができない系(強相関電子系)は高温超伝導や磁性などの興味深い物性により、古くから研究がなされている。近年、そのような系を正確に記述できる理論の一つとして、動的平均場理論が注目されている。本研究では、この理論をさらに発展させた理論である、デュアルフェルミオン法を用い、基底状態およびスペクトルの新たな計算手法とプログラムの開発を行い、強相関電子系の基本的モデルの一つであるハバードモデルにおける金属絶縁体転移について議論した。また、軌道秩序のある系において、これを検証する手段として、共鳴軟X線弾性散乱および高エネルギー分光の理論を展開し、実験の解析も行った。

研究成果の概要(英文)：Strongly correlated electron systems have long been studied because of their fascinating features such as high-temperature superconductance or magnetism. In recent years, the dynamical mean-field theory (DMFT) has attracted attentions as it can render accurate descriptions of such strongly correlated systems. In this study, we developed new calculation techniques and a computer program, which can calculate spectral functions as well as ground state properties of strongly correlated electron systems accurately, based on the dual-fermion method, an extension of DMFT. We investigated the metal-insulator transition in the Hubbard model, which is one of the fundamental models of strongly correlated electron systems. We also discussed soft x-ray resonant diffraction and high-energy spectroscopy as a means to observe orbital orders and conducted analyses of the spectra in materials with orbital orders.

研究分野：固体物理学

キーワード：強相関電子系 軌道秩序 高エネルギー分光 動的平均場理論 共鳴軟X線弾性散乱 デュアルフェルミオン法 金属絶縁体転移 ハバードモデル

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属化合物や希土類化合物のように、その価電子帯にdおよびf電子が関与する系では、電子間のクーロン相互作用が大きく、その効果を見逃すことができないことが多い(強相関電子系)。これら強相関電子系は高温超伝導や磁性などの様々な物性を示すため、基礎および応用の両方から興味をもたれ、古くから多くの研究がなされている。しかしながら、未だ強相関電子系の電子状態を統一的に記述できる理論は存在しない。近年、そのような系を正確に記述できる理論の一つとして、動的平均場理論が注目されている。この理論では、今までよく用いられてきた平均場理論をさらに発展させて、電子相関の効果を各々の原子内で正確に取り入れるようにする。このような強相関電子系の電子状態の精密計算は多体問題を解く必要があるため、従来は実行不可能であったが、近年のコンピューターの長足の進歩と新しい計算手法の開発に伴って急速に発展している。

## 2. 研究の目的

遷移金属化合物や希土類化合物では、価電子帯に軌道縮退のあるdおよびf軌道が関与しており、しばしば軌道の自由度を持っている。電子のスピンがそろったことにより、強磁性のような磁気秩序が発生するように、各原子で特定の種類の軌道を電子が占有することが、温度や圧力といった条件を変えることにより起こることがあり、このような占有軌道の規則的な配列を軌道秩序と呼ぶ。

本研究では、従来から知られている軌道秩序とは異なった種類の軌道秩序があるか調べることが目的の一つとする。さらに理論で予測される秩序状態を検証する方法として、高エネルギー分光、共鳴軟X線弾性散乱は有効な手段である。本研究のもう一つの目的は原子内多重項を取り入れた動的平均場理論に基づき、秩序状態と共に高エネルギー分光スペクトルの計算を行うプログラムを開発

することである。

## 3. 研究の方法

この研究では、動的平均場理論およびその拡張理論を用いることを前提にしている。これらの理論では、多体問題を数値的に解く必要があり、膨大な量の計算を行う。よって、まず、それらの数値計算を効率良く行うアルゴリズムおよびプログラムの開発を行う。また、これと並行して、高エネルギー分光および共鳴軟X線弾性散乱の実験を行う研究者と協力して、軌道秩序のある系において、これを検証するための理論および実験の解析も行う。

## 4. 研究成果

(1)本研究の当初の目的の一つは動的平均場理論を用いてスペクトル関数の計算を行うプログラムを作成することであったが、これをさらに発展させた理論である、デュアルフェルミオン法を用いてスペクトル関数の計算を行うプログラムを開発した。動的平均場理論では電子相関による時間揺らぎを原子内で正確に取り入れることができるが、デュアルフェルミオン法は動的平均場理論の解を摂動的に改良し、異なる原子間の相関効果を取り入れる。この効果を取り入れることにより、スペクトルの低エネルギー励起をより正確に計算できるようになった。

また、デュアルフェルミオン法のほとんどの先行研究では、連続時間モンテカルロ法と呼ばれる方法が用いられている。この方法は多体波動関数の膨大な基底関数のうち、重要なもののみを統計論的に取り入れる計算方法である。しかし、統計誤差の問題があり、この方法でスペクトル関数を精度良く計算するのは難しい。そこで、この問題を回避し、さらに効率良くスペクトル計算を行うための方法として、本研究ではランチョス厳密対角化法を採用した。この方法を用いて、2体グリーン関数を正確に求める計算手法、虚軸で得られた1体グリーン関数を正確に解析

接続する方法などを考案し、これらをプログラムに実装した。

(2)(1)で開発した、デュアルフェルミオン法の計算プログラムを用いて、2次元正方格子ハバードモデルにおける金属絶縁体転移について議論した。このモデルについては、銅酸化物高温超伝導体の関連で多くの研究があるが、十分に理解されているとは言いがたい。本研究では、この系で原子(サイト)当たり1つの電子がいる場合に起こる金属絶縁体転移について議論した。

このモデルには、格子を電子が渡り歩く、(あるいはホップする)確率振幅  $t$  と同じ原子に電子が2ついるときのクーロン反発エネルギー  $U$ 、サイトあたりの電子数、という3つのパラメーターがある。特に、サイトあたり1つ電子がいるときは、 $U$ が大きいと電子間のクーロン反発によって、電子が動けなくなり、系は絶縁体になる。この絶縁体はフェルミレベルにバンドギャップ(禁制帯)がある通常の絶縁体と異なっており、電子相関によって起こるものであり、モット絶縁体と呼ばれている。一方、この系は電子のスピンのサイトごとに交替的に向きをそろえて整列する、反強磁性状態を形成することによっても絶縁体になることができる(スレーター機構)。

これらの二種類の機構のどちらによって金属から絶縁体への転移が起こるのかというのは難しい問題であり、この問題を解くためには、両方の効果を正確に取り入れた理論が必要である。特に2次元系では、有限温度で長距離の秩序が安定でないことが分かっているため、いっそう問題は微妙である。このため、原子間の長距離のスピンの相関を正確に取り入れる必要があり、動的平均場理論や、これを複数だが有限個の原子間の相関を取り入れるように拡張した、クラスター動的平均場理論のみの議論では不十分である。本

研究では、上述の動的平均場理論を改良して原子間の相関を取り入れたデュアルフェルミオン法を用い、状態密度(スペクトル関数)を直接計算し、金属から絶縁体への転移によって起こる絶縁体ギャップあるいはスピン揺らぎによる擬ギャップの形成について議論した。

(3)マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )はおよそ 120K で結晶構造の変化を伴った、金属絶縁体転移をする。その低温相の絶縁体相では何らかの電荷および軌道の秩序があると考えられているものの詳細は明らかになっていない。特に低温相の結晶構造は複雑であり、その解析は容易ではない。低温相での軌道秩序状態を従来の方法よりも直接的な方法で調べるため、ドイツの Helmholtz Zentrum(ベルリン)の C. Schuessler-Langeheine らの実験グループとの共同研究で共鳴軟 X 線弾性散乱(あるいは共鳴軟 X 線回折ともいう)の実験の解析を行った。この手法は通常の X 線回折と異なり、入射する X 線のエネルギーとして、Fe 原子の 2p 内殻から、軌道あるいは電荷の秩序が起こっていると考えられている 3d 軌道への励起に対応するエネルギーを用いる。そのため、秩序に対応するブラッグ反射から、Fe の 3d 軌道の情報を選択的に抽出ことができ、それから、その秩序がスピンによるものか、あるいは軌道や電荷によるものなのか、といった秩序の性格を知ることができる。さらに、入射光の直線偏光の方向と散乱面の散乱ベクトル回りの角度依存性を調べることで、軌道秩序の対称性に関する詳細な情報を得ることができた。得られた情報は、以前筆者らが提案した複素数軌道秩序で予測される結果とよく一致する。

(4)準1次元系である  $\text{BaVS}_3$  では、およそ 70K で結晶構造の変化を伴った金属絶縁体転移が起こる。絶縁体相では何らかの軌道秩序が

あると考えられているが明らかではない。そのため、V イオンの 3d 軌道の占有軌道の対称性とその占有数の変化を調べるため、広島大学および京都大学の実験グループとの共同研究で、V  $L_{2,3}$  端 X 線吸収スペクトルの線二色性の解析を行った。この実験では、先に述べた共鳴軟 X 線弾性散乱と同様に V 原子の 2p 内殻電子を 3d 軌道へ励起し、その遷移確率より、3d 電子状態を探る。さらに、偏光方向を変化させることで、縮退した 3d 軌道の軌道ごとの遷移確率の割合を変化させることができ、それにより、占有軌道の種類と占有数を見積もった。その結果、金属絶縁体転移の前後での平均的な軌道占有数の変化は小さいと分かった。また、低温相での結晶格子の変形から、低温相で予測される軌道秩序について議論した。

(5)近年、高エネルギーの入射光を用いた内殻光電子分光が可能になった。この実験では、入射光の偏光方向および入射角を変化させることにより、基底状態の軌道の詳細な情報を得ることができ、実際、この方法で希土類化合物  $\text{YbB}_{12}$  の基底状態の 4f 軌道の波動関数の対称性についての情報が得られた。この実験は、大阪大学の関山らの実験グループとの共同研究である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Yuina Kanai, Takeo Mori, Sho Naimen, Kohei Yamagami, Hidenori Fujiwara, Atsushi Higashiya, Toshiharu Kadono, Shin Imada, Takayuki Kiss, Arata Tanaka, Kenji Tamasaku, Makina Yabashi, Tetsuya Ishikawa, Fumitoshi Iga, and Akira Sekiyama, "Evidence for  $\text{O}_h$  ground-state symmetry of cubic  $\text{YbB}_{12}$  probed by linear dichroism in core-level photoemission", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読あり, Vol. 84, 2015, pp. 073705/1-6  
DOI: 10.7566/JPSJ.84.073705

2. Arata Tanaka, Hitoshi Sato and Hiroyuki Nakamura, "Orbital Order in

Quasi-One-Dimensional Compound  $\text{BaVS}_3$ ", *JPS Conf. Proc.*, 査読あり, Vol. 3, 2014, pp. 013016/1-6  
DOI: 10.7566/JPSCP.3.013016

3. Arata Tanaka, F. Chang, M. Buchholz, C. Trabant, E. Schierle, J. Schlappa, D. Schmitz, H. Ott, P. Metcalfe, L. H. Tjeng, and C. Schuessler-Langeheine, "Analysis of charge and orbital order in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by Fe  $L_{2,3}$  resonant x-ray diffraction", *Phys. Rev. B*, 査読あり, Vol. 88, 2013, pp. 195110/1-15  
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195110

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 田中新, 「デュアルフェルミオン法による二次元ハバードモデルにおける擬ギャップ形成について」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 18 日~3 月 22 日, 東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)

2. 田中新, "Metal-insulator transition in the two-dimensional Hubbard model investigated using the dual fermion method", 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Dynamical Mean-Field Approach for Strongly Correlated Materials, 2015 年 9 月 29 日~10 月 2 日, ドレスデン(ドイツ)

3. 田中新, 「正方格子ハバードモデルの金属絶縁体転移とスペクトル関数」, 2015 年 9 月 17 日~9 月 19 日, 関西大学北千里キャンパス(大阪府・吹田市), 日本物理学会 2015 年秋季大会

4. 田中新, "Metal-insulator transition in the two-dimensional Hubbard model studied by the dual fermion method", 国際磁気学会(ICM 2015), 2015 年 7 月 5 日~7 月 11 日, バルセロナ(スペイン)

5. 田中新, 「デュアルフェルミオン法による二次元ハバードモデルの金属絶縁体転移」, 2015 年 3 月 20 日~3 月 24 日, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都), 日本物理学会第 70 回年次大会

6. 田中新, "Efficient method to calculate two-particle Green's function for the dual fermion approach with exact diagonalization method", Int. Conf. on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2014), 2014 年 7 月 7 日~7 月 11 日, グルノーブル(フランス)

7. 田中新, 「共鳴 X 線回折の解析による電子状態の対称性の理論」, 2014 年 3 月 27 日~3 月 30 日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市), 日本物理学会第 69 回年次大会

8.田中新, "Orbital and magnetic order in quasi-one-dimensional compound  $\text{BaVS}_3$ ", Int. Conf. on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2013), 2013年8月5日~8月9日, 東京大学本郷キャンパス(東京都)

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中新 (TANAKA, Arata)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教

研究者番号：70253052