

令和元年5月29日現在

機関番号：32503

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17752

研究課題名(和文)変分モンテカルロ法を用いた励起子凝縮状態の研究

研究課題名(英文)Variational Monte Carlo study on an excitonic condensation state

研究代表者

渡邊 努 (WATANABE, Tsutomu)

千葉工業大学・先進工学部・准教授

研究者番号：20402555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：新奇光学デバイスとしての応用化が期待される励起子絶縁体の実現性を明らかにするため、変分モンテカルロ法を用いた数値解析を行った。励起子絶縁体に対する格子模型として、物質に応じて相関強度と軌道間準位差を自由に変えることができる一般的な2軌道ハバード模型を採用した。励起子絶縁体の実現については未だ実験的な確証が得られていないが、本研究の計算結果はコバルト系酸化物をはじめとする強相関系物質において、励起子絶縁体が広いパラメータ領域で普遍的に安定化することを明らかにした。今後、多くの物質で励起子絶縁体が実験的に観測されることが期待され、その応用化も十分可能であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で調査した励起子絶縁体は、従来の半導体に代わる新奇スイッチング電子デバイスとしての応用化が期待されている。励起子絶縁体の存在については50年以上前から理論的に認識されてきたが、私たちの研究は変分モンテカルロ法という非摂動計算を用いることで、より現実の物質に近い格子模型で励起子絶縁体の実現性を明らかにした。この手法は現代の高速計算機を利用しており、50年以上前にはできなかった高精度の計算手法である。実際に、本研究結果は励起子絶縁体に相当する秩序状態が、これまで計算が困難であった強相関系で十分な安定性を持つことを示しており、今後実験的に多くの物質で発見される可能性が高いことを示唆している。

研究成果の概要(英文)：To study the possibility of an excitonic insulator which application is expected as a novel optical device, we investigated the stability using a variational Monte Carlo calculation. As a lattice model for the excitonic state, we adopted a general two-orbital Hubbard model, in which the strength of electron correlation and potential between orbitals on a site can be changed depending on the materials. Although the appearance of the excitonic insulator is not determinately observed, our calculation results indicated that such an excitonic order is universally stabilized in a wide range of parameters. Thus, the excitonic insulator should be detected in many materials, and its application should be also achieved with sufficient possibility.

研究分野：固体物理学

キーワード：励起子絶縁体 変分モンテカルロ法 2軌道ハバード模型

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体や半金属のように伝導電子の密度が小さい物質では、熱励起した電子とホール(励起子対)が低温下で秩序化し、束縛エネルギーをもつことで絶縁体(励起子絶縁体)となることが、50年以上前の理論で提唱されている。このような絶縁体は、従来の半導体や絶縁体に比べて電荷ギャップが小さいことが予想されるため、光照射などの弱い刺激で簡単に金属化を起こすことが期待されており、新奇の電子デバイスとしての応用化の観点から広く注目を集めている。このような励起子絶縁体の実現性は理論的には広く認識されていたが、実験的な検証はこれまで得られていなかった。しかし近年、層状型半導体や半金属における角度光電子分光測定が、励起子秩序に特有の価電子バンドを観測した。この実験をきっかけとして、多くの研究者が再び励起子絶縁体の研究に着手し始めており、その注目が再燃している。

本研究を始めた前後の2・3年で、多くの理論研究が励起子絶縁体の実現性とメカニズムの解明に乗り出した。しかし、これらの研究の多くが、電子間クーロン相互作用が弱い場合に成り立つ摂動計算であり、磁性や超伝導を伴う強相関系物質(電子間クーロン相互作用が強い系をもつ物質)にはその適用が困難である。今後、多くの物質で励起子絶縁体が観測されることを想定すれば、50年以上前では不可能であった非摂動計算を用いて、励起子絶縁体について統一した理解を得ることは必須の課題である。

### 2. 研究の目的

(1) 励起子絶縁体の実現性とメカニズムについて理論的に明らかにするため、電子相関(電子間クーロン相互作用)の強さによらない非摂動的な数値解析である変分モンテカルロ法と、2軌道ハバード模型と呼ばれる格子模型を用いた理論研究を行う。

(2) 励起子絶縁体を説明するために用いる格子模型は多数の電子の自由度を持つため、変分モンテカルロ法で用いる変分関数は多数(数十から数百)の変分パラメータを必要とする。これらのパラメータを同時最適化するために、準ニュートン法とSR(Stochastic Reconfiguration)法を用いた最適化アルゴリズムの改良を並列して行う。

(3) 励起子絶縁体の研究と数値計算の改良に伴い、励起子絶縁体と似た構造を持ち光誘起デバイスとしての応用化が注目される層状有機物質 $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の理論研究を行う。この物質における金属-絶縁体転移のメカニズムと磁性へのフラストレーション効果を明らかにするため、従来の研究では行われなかった格子欠損を含むより現実的な格子模型での解析を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 励起子絶縁体の実現条件と応用化の可能性を明らかにするため、電子相関強度によらない任意の物質に対して適用可能な、一般的な多体電子モデルである2軌道ハバード模型を用いた解析を行う。この模型で実現し得る最も安定な電子状態を知るために、変分原理とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた非摂動的な計算手法である変分モンテカルロ法を用いる。

(2) 2軌道ハバード模型において電子間の相関強度とバンド分散の形状をモデル内で変化させながら励起子秩序状態の安定性を調査し、励起子絶縁体状態が実際の物質で実現するパラメータ条件を明らかにする。また、バンド分散の形状を変化させるバンド繰り込みパラメータと格子欠損の効果を変分関数に導入するため、SR法と準ニュートン法を用いた多変数パラメータの最適化を用いた計算を行う。

(3) 層状有機化合物 $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の電子状態を調べるために、BEDT-TTF分子からなる伝導面をダイマー模型で近似した1軌道の異方的三角格子ハバード模型と、ダイマー内の電荷の自由度を考慮した拡張型三角格子ハバード模型でモデル化する。双方の格子模型に対して改良した変分モンテカルロ法を適用し数値解析を行う。

### 4. 研究成果

(1) 励起子絶縁体は2軌道ハバード模型の広いパラメータ領域において普遍的に安定化し、その実現性が高いことがわかった。以下にその詳細を記述する。

2軌道ハバード模型の各サイトは正方格子を形成しており、同一サイト内の軌道間準位差( $\Delta$ )と同一軌道内の電子相関強度( $U$ )は物質に応じて自由に変えることができる。(最隣接軌道間の電子の飛び移り積分をエネルギー単位としている)図1は、最適化された様々な試行状態の変分エネルギーと軌道間準位差( $\Delta$ )との関係を示したグラフである。いま、電子相関強度 $U$ は8で固定しており、このパラメータ値は固体物理学で最も研究されているペロブスカイト型遷移金属酸化物に典型的な値である。ここで、縦軸の $\Delta E$ は、励起子秩序や磁気秩序の平均場がゼロの、無秩序状態(ノーマル状態)でのエネルギーを基準にした変分エネルギーであり、 $\Delta E$ が有限であれば何らかの秩序状態がノーマル状態に対して安定化することを意味している。すなわち、 $\Delta E$ が最も小さい試行状態が、基底状態(最安定状態)として実現性が高い電子状態である。

図1より、軌道間準位差 $\Delta$ が小さい場合に、高スピン反強磁性秩序と呼ばれる磁性状態が最も安定な状態として現れるのがわかる。これは、同一サイト内の2軌道間でスピンの揃い、サイト間ではスピンの反転した磁性絶縁体であり、ペロブスカイト型のコバルト酸化物では古くから観測されている。しかし、 $\Delta$ をさらに大きくすると、同一サイト内の軌道間でスピンを揃えるフント結合が相対的に弱くなるために反強磁性が不安定化するが、その代わりにスピン3重項の対称性をもつ励起子秩序状態が、最も安定な状態として実現しているのがわかる。 $\Delta$ がこれ以上大きくなるとバンド絶縁体を実現するが、これは従来から知られている通常の絶縁体状態である。このように、これまで認識されていた高スピン反強磁性絶縁体と従来のバンド絶縁体の間の広いパラメータ領域で、励起子絶縁体が十分な安定性を持って実現することがわかった。

以上の結果は、今後励起子絶縁体がペロブスカイト型遷移金属酸化物をはじめとする、より一般的な物質で見つかる可能性が十分高いことを明らかにしており、その応用化の可能性も十分期待できることを示している（〔雑誌論文〕①参照）。

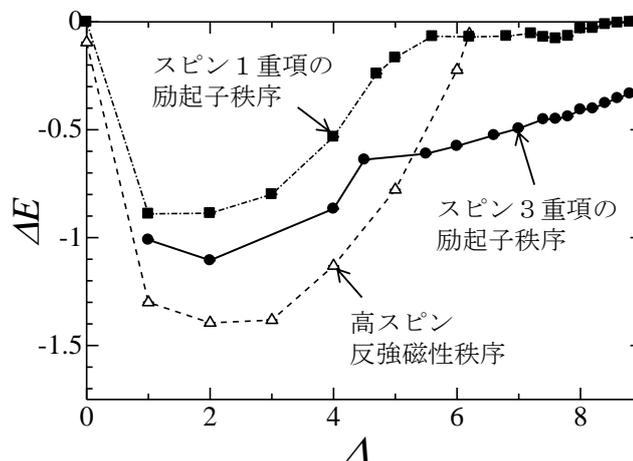


図1 励起子秩序と磁気秩序の安定性の比較

(2) (1)の研究の後、励起子絶縁体の実現性とメカニズムをより現実に近い格子模型で計算するために、バンド形状の繰り込みパラメータと格子欠損を導入した、新たな2軌道ハバード模型の計算に着手した。このようなハバード模型は従来の格子模型に対して多くの変分パラメータを必要とするため、変分モンテカルロ法の最適化アルゴリズムを準ニュートン法とSR (Stochastic Reconfiguration) 法を用いて高速化を行った。結果として、2軌道模型に対しては期間内にアルゴリズムの改良を完了することができず、本計算結果を論文や学会発表で報告するまでには至らなかったが、1軌道模型に対しては期間内に改良を行うことができた。この1軌道模型は励起子絶縁体に近い格子構造をもつ、層状有機化合物 $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の伝導面に適合するため、本研究は従来から多くの研究者によって調べられてきた $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の電子状態について、バンド形状繰り込み効果と格子欠損効果についての計算を先行して行った。(3)で後述するように、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の計算については一定の成果が得られており、この計算を2軌道に拡張することで励起子絶縁体の研究へと繋げる予定である。

(1)で述べたように、励起子絶縁体については定性的な結果がすでに得られているが、より定量的で信頼性の高い結果を得るため、期間終了後も本計算の改良を継続し、励起子絶縁体の電子状態についての研究を継続する。

(3) 励起子絶縁体と似た格子構造をもち、励起子絶縁体と同様に光学デバイスとしての応用化が期待されている層状有機化合物 $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の電子状態を明らかにするため、2つの1軌道三角格子拡張ハバード模型を用いた数値解析を行った。この物質は元素置換や加圧により、金属-絶縁体転移や超伝導、非磁性絶縁体などの多彩な電子状態を示すことが知られているが、それぞれの電子状態の起源については未だ不明な部分が多い。そこで本研究では(2)で高速化した変分モンテカルロ法を用いて計算を行った。この物質については本研究の主たるテーマからは少し外れるが、研究期間内に一定の成果を上げることができたので報告する。

・ $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩は反強磁性や非磁性などの磁気状態を示すことが昔から知られていたが、近年この物質で誘電状態が実現している可能性が指摘された。その可能性を調べるために、本研究では従来 $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩に用いられてきた1軌道三角格子ハバード模型に対して、ダイマー内の電荷自由度を導入した拡張ハバード模型を提案し、この格子模型を(2)で改良した変分モンテカルロ法を用いて解析を行った。結果として、ダイマー内で電荷が偏った誘電状態が金属-絶縁体転移に近いパラメータ領域で大きく安定化し、その実現性が高いことがわかった。この計算結果は学会発表と論文で報告することができた（〔雑誌論文〕②参照）。

・ $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩の特定の物質では、大気圧下で非磁性絶縁体を実現することが知られているが、その起源については様々な方向から議論されており、大きな注目を集めている。そこで本研究では非磁性絶縁体の起源として格子欠損を考慮し、(2)で開発した格子欠損効果とバンドの繰り込み効果を導入した変分モンテカルロ法を用いて、1軌道の異方的三角格子ハバード模型の計算を行った。その結果、フラストレーション効果が高い $\kappa$ -(BEDT-TTF)塩ほど、磁気状態の安定性は格子欠損密度と不純物ポテンシャルに敏感であり、反強磁性の磁気モーメントが格子欠損効果でどのように弱められるかが明らかになった。本研究結果を研究期間内に報告す

ることはできなかったが、次年度に開催される国際学会 (International Conference of Strongly Correlated Electron Systems 2019) にて報告する予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① 渡邊 努、那須譲治、中 惇、石原 純夫、  
変分モンテカルロ法を用いた励起子絶縁体の研究、千葉工業大学 プロジェクト研究年報、  
査読無、14巻、2017、p.63-64
- ② 佐藤 直道、渡邊 努、中 惇、石原 純夫、  
Spin and Charge Fluctuations near Metal-Insulator Transition in Dimer-Type Molecular  
Solid、  
Journal of the Physical Society of Japan、査読有、Vol.86、2017、pp.53701-1-53701-5  
DOI: 10.7566/JPSJ.86.053701

[学会発表] (計4件)

- ① 渡邊 努、変分モンテカルロ法を用いた励起子絶縁体の研究、  
千葉工業大学附属研究所 研究活動報告会、2017年
- ② 佐藤 直道、渡邊 努、中 惇、石原 純夫、  
ダイマーモット系の金属-絶縁体転移近傍における電荷・磁気ゆらぎ、  
日本物理学会 2017年年次大会、2017年
- ③ 佐藤 直道、渡邊 努、中 惇、石原 純夫、  
有機導体  $\kappa$ -(ET) $_2$ X における電荷相関と磁気相関、  
日本物理学会 2016年秋季大会、2016年
- ④ 佐藤 直道、渡邊 努、中 惇、石原 純夫、  
有機導体  $\kappa$ -(ET) $_2$ X における電荷相関とスピン相関、  
物性研究所短期研究会 パイ電子系物性科学の最前線、2016年

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名：那須 譲治  
ローマ字氏名：(NASU, Joji)

研究協力者氏名：宮田 考史  
ローマ字氏名：(MIYATA, Takafumi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。