

平成31年度/令和元年度 博士論文

多バンド電子正孔系における新奇な励起子秩序の理論

新潟大学大学院自然科学研究科  
数理物質科学専攻博士後期課程

F17J008B

土門 薫

## 概要

最近、超伝導と類似の機構で実現すると考えられてきた励起子絶縁体研究が盛り上がりを見せている。励起子絶縁体に関する研究の歴史は長く、BCS 理論誕生間もない 1960 年代前半に、N. F. Mott がその存在を予言したことに端を発する。そこでは絶縁体において励起子の束縛エネルギーがエネルギーバンドギャップを超えるとき、励起子が自発的に生成凝縮することで絶縁体が不安定になる可能性が指摘されている。励起子とは、クーロン相互作用により束縛状態にある電子と正孔の一对を指す。このような励起子絶縁体研究の舞台となるのは価電子バンドと伝導バンドがフェルミ準位近傍で僅かに重なる半金属や、小さなギャップを持つ半導体である。長い間、主に自由電子のような弱相関電子系を想定した議論がなされてきたが、近年報告されている候補物質のほとんどは強相関電子系として扱われる遷移金属化合物であり、予言からおよそ半世紀の時を経て励起子絶縁体研究は新たな局面を迎えている。

本論文では、メインの研究対象物質として遷移金属カルコゲナイド  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  を取り上げる。この物質は 2009 年に励起子相の有力な候補物質の一つとして提案され、その後、理論実験両面から盛んに研究が行われている。 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は常圧 328K において斜方晶から単斜晶への構造相転移を示し、角度分解光電子分光 (ARPES) 実験により転移温度以下で価電子バンド上端の平坦化が観測され、構造相転移の起源として励起子秩序の可能性が提案された。磁気的な秩序が見られないことも、励起子秩序を主張する根拠の一つとなっている。理論的には、常圧の  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  に対する第一原理計算を再現する  $\text{Ta}_2\text{Ni}$  鎖の 3 鎖 Hubbard 模型に基づいて、励起子秩序の BCS 型平均場近似により実験結果がよく説明されている。また、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は圧力の印加により半金属的になり、構造相転移は抑制され約 8GPa で消失するが、その近傍で超伝導が発見され、超伝導との関連からも圧力下の電子状態が注目されている。

そこで、我々は加圧下の半金属  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の電子状態の解明を目指す。先行研究では、転移温度以下で起こる一様な格子歪みを伴う構造相転移と整合する励起子秩序を議論するために、励起子の重心運動量をゼロと仮定している。常圧における半導体  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  においては、この定式化で実験を再現する一方、半金属では状況が異なると予想される。 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は  $\text{Ta}_2\text{Ni}$  鎖がそれぞれ強い 1 次元性を持ち、この 3 鎖に属する  $d$  電子が電子状態を決定に大きく寄与している。3 鎖の内、2 本の Ta 鎖と 1 本の Ni 鎖が存在することに由来して、エネルギーバンド構造としては 2 重縮退伝導バンドと 1 重縮退価電子バンドが形成されていることが第一原理計算からも示されている。加圧により 2 本の伝導バンドがフェルミ準位を横切ると、必然的に伝導バンドと価電子バンドの縮重度の違いから電子と正孔のインバランスが生じ、両者が異なるフェルミ波数を取るようになる。これは丁度、縮退していたエネルギーバンドが外部からの磁場の印加により、上下スピンバンドに Zeeman 分裂することで、超伝導の Cooper ペアが重心運動量を獲得する状況とよく似ている。このよ

うな超伝導は Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 超伝導と呼ばれ、代表的なエキゾチック超伝導の一種として現在でも盛んに議論されている。我々は半金属  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  と FFLO 超伝導が類似した状況にあることに着眼し、励起子が電子-正孔フェルミ面間のネスティングベクトルに対応する有限の重心運動量を持つ FFLO 励起子状態が実現する可能性を探ることにした。FFLO 励起子状態は電子-正孔 2 層系において理論的に提案されているが、現実には発見されていない。バルクの物質に対して FFLO 励起子状態を議論するのは本研究が初である。

はじめに、FFLO 励起子状態を議論可能な定式化を行い、平均場理論の範囲で解析を行う。ここでは、自由エネルギー最小を与える波数を探索することにより、系の最安定状態を特定する。まず純粋な 1 次元模型で議論を行うことから始め、その後 2 次元に模型を拡張する。価電子バンドの上端と伝導バンドの下端のエネルギーギャップを可変パラメータとして変化させ、圧力に対応する物理量と見なす。2 重縮退伝導バンドは、系の擬 1 次元性を考慮して鎖間に僅かなトランスファーを入れることで縮退を解き、電子状態に現れる変化を見る。また、3 鎖 Hubbard 模型に対する励起子相図の作成を行うことで、実験により得られている温度圧力相図との定性的な比較を行う。次に、超伝導とのアナロジーから、FFLO 超伝導でよく議論される Fulde-Ferrell (FF) 状態と Larkin-Ovchinnikov (LO) 状態の安定性の比較を行う。超伝導においては、単一の波数で Cooper ペアを形成する FF 状態と比較して、複数の波数を重ね合わせることで実現する LO 状態が安定化するケースが多いことが知られており、FFLO 励起子状態においても、いずれの状態が実現するかを議論する必要がある。 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は斜方晶から単斜晶への構造相転移で格子が一様に変形するが、FF 型励起子状態は単一の波数で秩序するため実験と整合しない。そこで、実験とコンシステントな秩序の可能性を調べるため、電子格子結合を加味した LO 型の励起子秩序の定式化を行う。各状態の自由エネルギーを比較し、転移温度以下でどのような励起子相が見られるかを数値計算により明らかにする。最後に、第一原理計算に基づく構築模型から出発した、より現実的な  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の励起子秩序について議論する。実験的に求められた  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の結晶構造パラメータを反映させた第一原理計算によりエネルギーバンドを得る。ここでは実験との整合性を鑑み、modified Becke-Johnson (mBJ) ポテンシャル法を採用することでエネルギーギャップの過小評価問題を解消する工夫を行う。得られたエネルギーバンドから  $\text{Ta}5d$  軌道、 $\text{Ni}3d$  軌道、 $\text{Se}4p$  軌道を選択して最局在 Wannier 模型を構築する。60 軌道  $d-d-p$  模型の  $\text{Ta}5d$ - $\text{Ni}3d$  軌道間のクーロン相互作用を取り入れ、平均場近似の範囲で自己無撞着方程式を解くことで励起子秩序の可能性について検討する。

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>6</b>
1.1	背景 . . . . .	6
1.2	Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> . . . . .	7
1.3	先行理論研究 . . . . .	11
1.4	本研究の目的 . . . . .	14
<b>第 2 章</b>	<b>3 鎖 Hubbard 模型</b>	<b>16</b>
2.1	平均場ハミルトニアン の導出 . . . . .	16
2.2	自己無撞着方程式 . . . . .	18
2.3	励起子相図と FFLO 励起子相 . . . . .	22
2.4	リエントラント転移 . . . . .	24
2.5	実空間表示 . . . . .	27
2.6	2次元模型への拡張 . . . . .	28
2.7	FFLO1-3 相 . . . . .	31
<b>第 3 章</b>	<b>LO 型励起子秩序</b>	<b>39</b>
3.1	LO 型励起子秩序の定式化 . . . . .	39
3.2	LO 型励起子状態 . . . . .	41
3.3	励起子秩序と CDW . . . . .	42
<b>第 4 章</b>	<b>第一原理計算に基づく構築模型に対する励起子秩序</b>	<b>44</b>
4.1	Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> の結晶構造パラメータ . . . . .	44
4.2	mBJ ポテンシャル法 . . . . .	45
4.3	60 軌道 <i>d-d-p</i> 模型 . . . . .	47
<b>第 5 章</b>	<b>結論と今後の課題</b>	<b>49</b>
5.1	結論 . . . . .	49
5.2	今後の課題 . . . . .	50
<b>付 録 A</b>	<b>非線形方程式の解法</b>	<b>52</b>
A.1	Newton 法 . . . . .	52
A.2	準 Newton 法 . . . . .	53
A.2.1	Secant 法 . . . . .	53
A.2.2	Broyden 法 . . . . .	54
	<b>謝辞</b>	<b>59</b>



# 第1章 序論

序論として、まずは励起子絶縁体研究の歴史的背景と実験的、理論的な先行研究を振り返る。その後、本研究のモチベーションと研究目的について述べる。

## 1.1 背景

膨大な数の電子が互いに影響を及ぼし合うことで、磁性や超伝導などの多彩な物理現象を引き起こす強相関電子系の各研究テーマは、物性物理学の中心的な一分野を形成している。現代物理学では、これらに対して量子統計力学に基づく微視的な発現機構の解明が試みられ、いくつもの輝かしい成功を収めている。例えば、超伝導のメカニズムについては1957年に J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer らによる BCS 理論と呼ばれる基礎理論が、電気抵抗の消失やマイスナー効果などの現象を見事に説明したことは有名である [1]。BCS 理論誕生間もない1960年代はじめ、絶縁体において励起子の束縛エネルギーがエネルギーバンドギャップを超えると励起子が自発的に生成し、絶縁体は不安定となる可能性が N.F.Mott によって指摘され、励起子絶縁体と呼ばれるようになった [2]。励起子とは、クーロン相互作用により束縛状態にある電子と正孔の一对を指す。一方、A.N.Kozlov は絶縁体に限らず、伝導バンドと価電子バンドの重なりが小さい半金属状態においても同様の励起子凝縮機構により励起子絶縁体が発現することを予言し、バンドギャップと温度による相図（概念図 1.1）を提案した [3]。半金属状態を含むバンドギャップの符号に依らない議論では「励起子絶縁体」という表現は適当でないと言われることもあるが、混乱がない限り本論文では以降も「励起子絶縁体」あるいは「励起子相」と呼ぶことにする。励起子絶縁体の定義を改めて書くと、電子と正孔がクーロン相互作用によって励起子を形成し、BCS あるいは Bose-Einstein 凝縮 (BEC) 的に量子凝縮した秩序状態を指す。超伝導で議論される以前から励起子相研究において BCS-BEC クロスオーバーの議論がなされていることは興味深く、このような観点に触発されて相図 1.1 を俯瞰すると、電子正孔系研究が多様性に満ち、全体理解への示唆に富むことが見て取れる。

1960年代に始まった励起子相の研究だが、R. Knox はこの新しい金属絶縁体転移の機構が BCS 理論の枠組みで記述できることを指摘し [4]、1965年に L. V. Keldysh [5] と J. Des Cloizeaux [6] がそれぞれ独立に定式化を行っている。その後、実験と理論の両面から盛んに研究が行われることで励起子相研究は進展してきた [2-22]。励起子絶縁体の候補物質としては 1T-TiSe<sub>2</sub> [23] や Tm(Se,Te) [24] などいくつか挙げられてきたが、CDW の起源として励起子相転移の可能性を提示しても、実験的に両者を区別することは難しく、励起子絶縁体の存在は理論的な予言の域を出ない。しかし、2000年代に入り有力な候補物質が次々と発見あるいは再注目されるようになった [23, 25-27]。長い間、励起子絶縁体研究は自由電子的なバンド分散を仮定する理論が主流であったが、近年提案された候補物質は

遷移金属化合物がほとんどであり、銅酸化物超伝導体研究が盛んであったことを背景に、強相関電子系の一分野としての取り扱いが重要視されるようになった [28-30]。

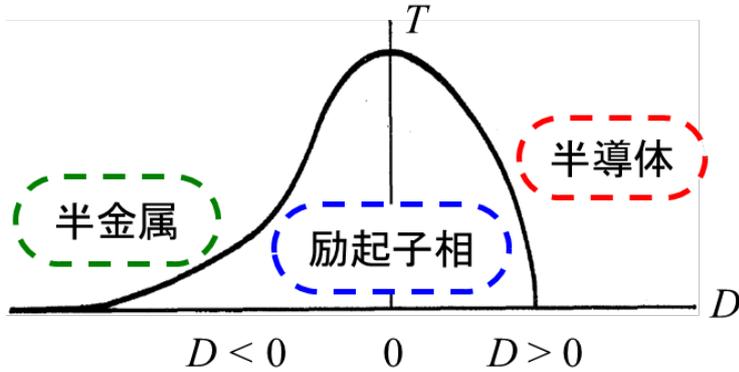


図 1.1 A.N.Kozlov が提案した励起子相の存在領域に関する相図（概念図） [9]。横軸はエネルギーギャップ、縦軸は温度を表す。半導体から半金属にわたる幅広い領域で励起子秩序が実現することが示唆されている。

## 1.2 Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub>

励起子相の有力な候補物質の一つに遷移金属カルコゲナイドの Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> がある [27,31]。Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> は各層が Van der Waals 力による弱い力で積層し、結晶構造としては図 1.2 のように Ta と Ni がそれぞれ一次元的に整列することで Se が Ni の周囲を四面体構造、Ta の周囲を八面体構造で取り囲むように配位している。この物質は常圧  $T_c = 328\text{K}$  において斜方晶から単斜晶への 2 次の構造相転移を示すとともに、角度分解光電子分光 (ARPES) 実験では図 1.3 のように低温で価電子バンドの上部の平坦化が観測された [32,33]。この振る舞いは低温での励起子凝縮を示唆しており、磁気的な秩序が見れないことも励起子秩序を主張する根拠の一つとなっている。 $\beta$  角の温度依存性を実験的に観測した図 1.4 を見ると、転移温度以下で  $\beta$  角が直角からずれて斜方晶から単斜晶に構造相転移していることが分かる [34]。また、電気抵抗の温度依存性を調べた結果、構造転移温度  $T_c = 328\text{K}$  では電気抵抗の温度微分にとびが現れ (図 1.5)、電気抵抗の値からこの転移が絶縁体から絶縁体への相転移であることが判明した [32]。最近の光学測定実験もまた  $T_c$  以下で励起子絶縁体転移を支持する結果を示している [35,36]。

Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> は圧力を印加すると半導体から徐々に半金属的性質を見せるようになる。約 3GPa の圧力下で積層構造の面がスライドする 1 次の構造相転移が起こり、さらに圧力を印加した 8GPa 程度の高圧下では低温で超伝導相に相転移することが実験的に明らかになった [37] (図 1.6)。励起子絶縁体転移と構造相転移の関係に加え、超伝導の発現メカニズムについても解明が求められる興味深い物質であると言える [37]。なお超伝導については、我々が励起子揺らぎを媒介とした超伝導の実現可能性を関連論文 [38] で議論しており、今後実験と理論の両面から解明が期待されている。理論的な先行研究としては 2 章で

述べるように、BCS 理論と類似の定式化を行うことで励起子絶縁体に特徴的な価電子バンドの平坦化が確認され [39,40]、図 1.7 のように拡張 Falicov-Kimball 模型と仮想結晶近似 (VCA) を用いた解析でも励起子秩序がよく説明されている [22,41]。

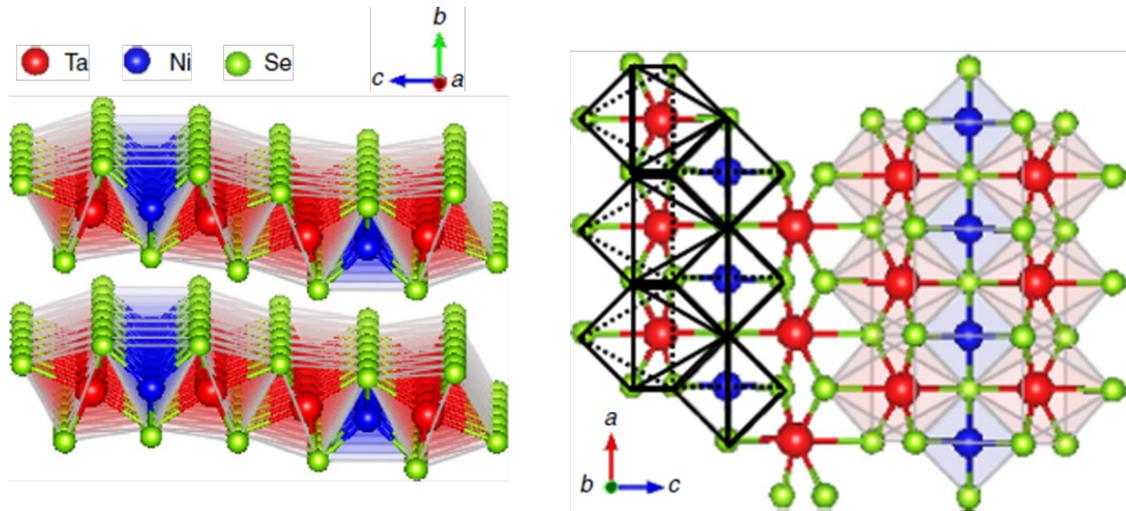


図 1.2  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の結晶構造 [35]。赤、青、緑の球はそれぞれ Ta, Ni, Se を表す。a 軸方向に Ta と Ni がそれぞれ一直線上に並ぶ擬一次元的な鎖構造を持つ。c 軸方向に鎖が並び、Se が Ni を四面体的、Ta を八面体的に取り囲むように配位している。Van der Waals 力により b 軸方向に鎖が作る面が積層構造を取る。

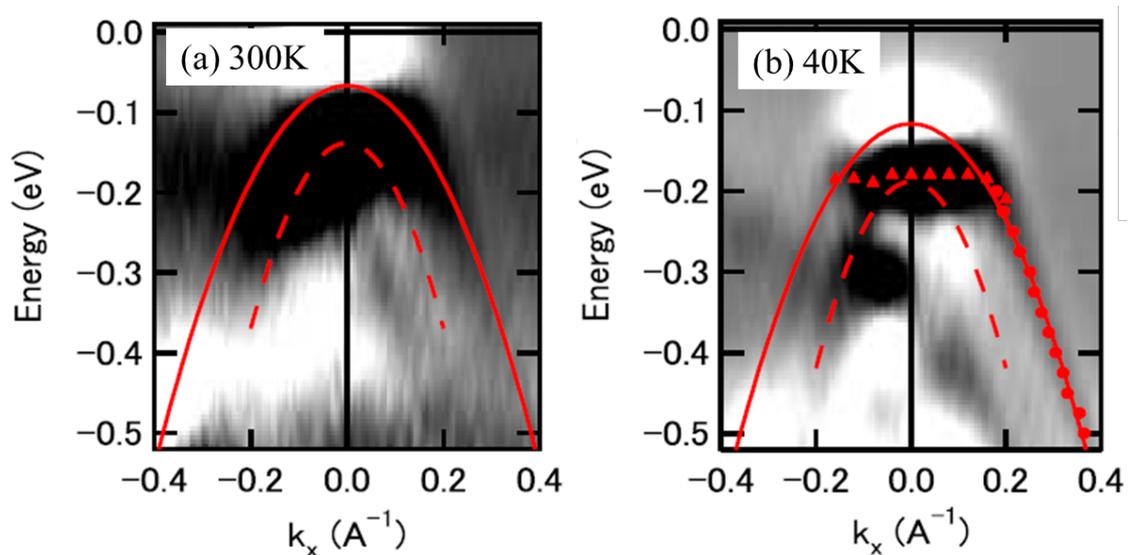


図 1.3  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の角度分解光電子分光 (ARPES) による実験結果 [32]。高温 300K(a) から温度を下げると、転移温度より十分低温の 40K(b) では励起子絶縁体の特徴的な価電子バンド上部の平坦化が確認出来る。

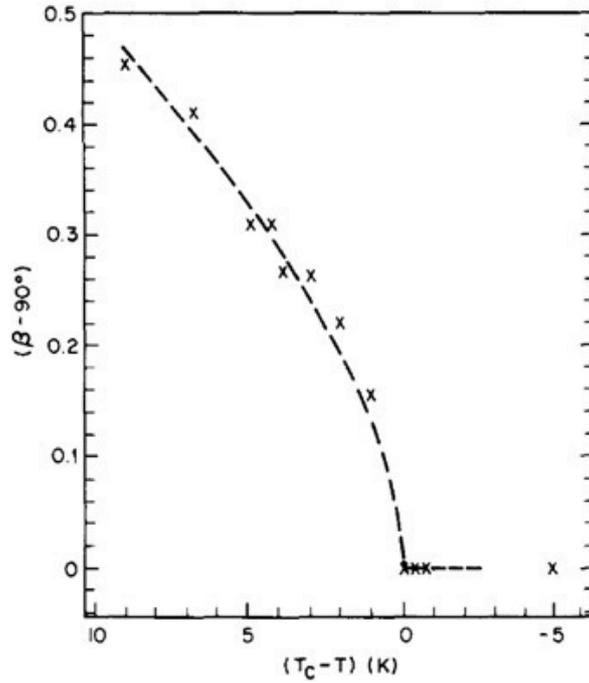


図 1.4  $\beta$  角の温度依存性 [34]。横軸は構造相転移温度  $T_c = 328\text{K}$  を基準とする温度  $T_c - T$ 、縦軸は  $\beta - 90^\circ$  を表す。  $T_c$  以下で  $\beta - 90^\circ$  が有限値を持ち、斜方晶から単斜晶への構造相転移を示している。

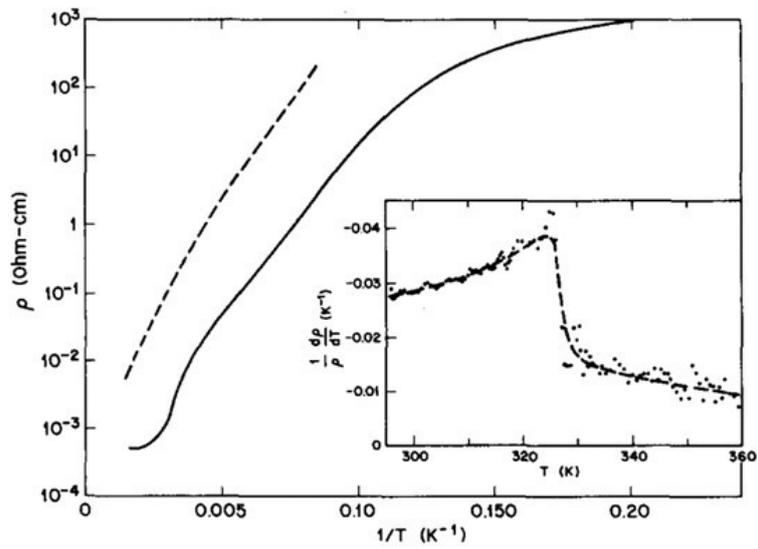


図 1.5  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の電気抵抗の逆温度依存性 [34]。構造相転移温度  $T_c = 328\text{K}$  で微分抵抗にとびが現れる。電気抵抗の値からこの相転移は絶縁体-絶縁体転移である。

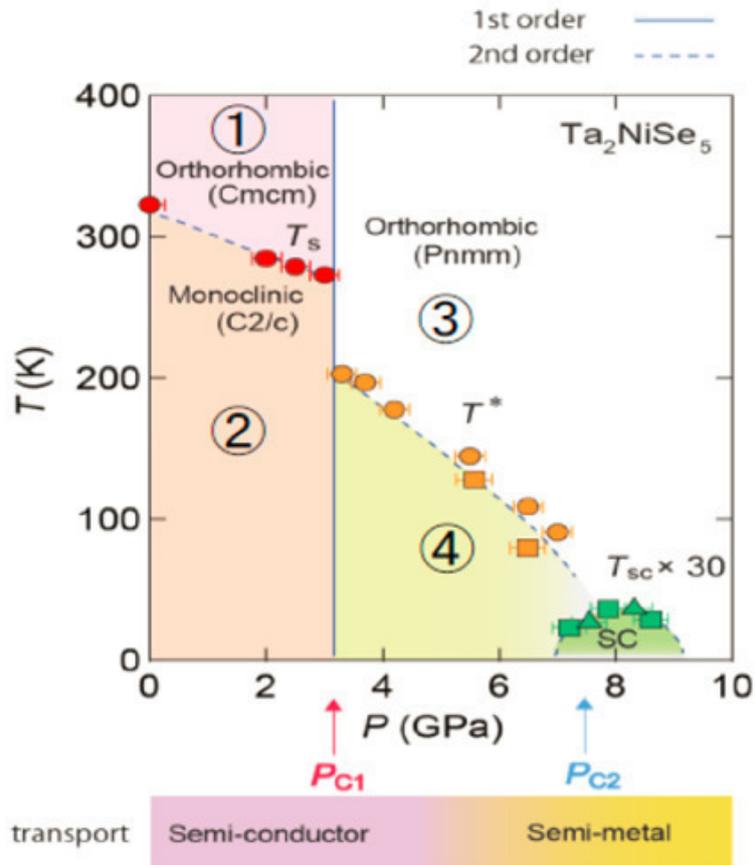


図 1.6  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の圧力相図 [37]。横軸は圧力、縦軸は温度を表す。斜方晶 (Orthorhombic) から単斜晶 (Monoclinic) への相転移は常圧では  $T_c = 328\text{K}$  で起こり、この相転移は絶縁体から絶縁体への 2 次の構造相転移である。 $P_{c1} = 3\text{GPa}$  付近で積層構造における面のスライドによる 1 次の構造相転移が生じ、 $P_{c2} = 8\text{GPa}$  付近では低温で超伝導が観測された。

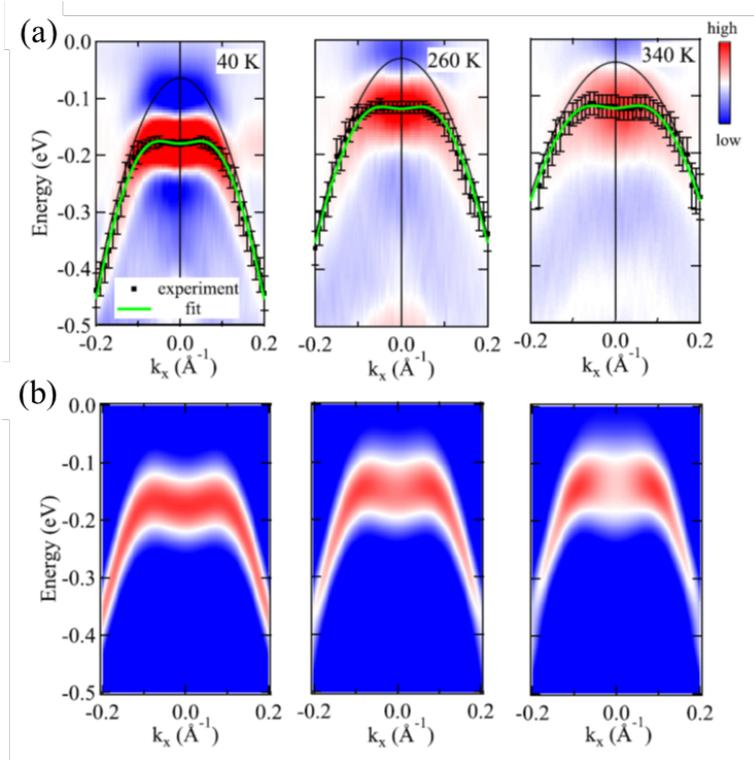


図 1.7 (a)Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> に対する ARPES 実験により得られたエネルギーバンドと、(b) 仮想結晶近似 (VCA) を用いて解析した結果 [41]。各温度で ARPES 実験の結果をよく再現した 1 粒子スペクトルが得られている。

### 1.3 先行理論研究

Kaneko らは WIEN2K を用いた第一原理計算によるエネルギーバンド図 1.8 から、一次元性が強い Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> に対して 3 鎖 Hubbard 模型を仮定し (図 1.9)、*c-f* 混成項に対する平均場近似を適用することで常圧の半導体 Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> における励起子秩序を調べた [39]。定式化の詳細は 2 章で述べることにする。この研究ではサイト内、サイト間クーロン相互作用  $U, V$  と電子格子相互作用  $\lambda$  による結晶の歪み  $\delta$  を考慮し、励起子秩序と構造相転移の関係について議論している。結果としては、低温で励起子絶縁体転移の特徴である価電子バンド上部の平坦化が確認され (図 1.10)、実験事実をよく説明していると言える。また、図 1.11 に示すように  $V$ - $\lambda$  平面の励起子相図において斜方晶 (Orthorhombic) から単斜晶 (Monoclinic) への励起子絶縁体転移が示された。

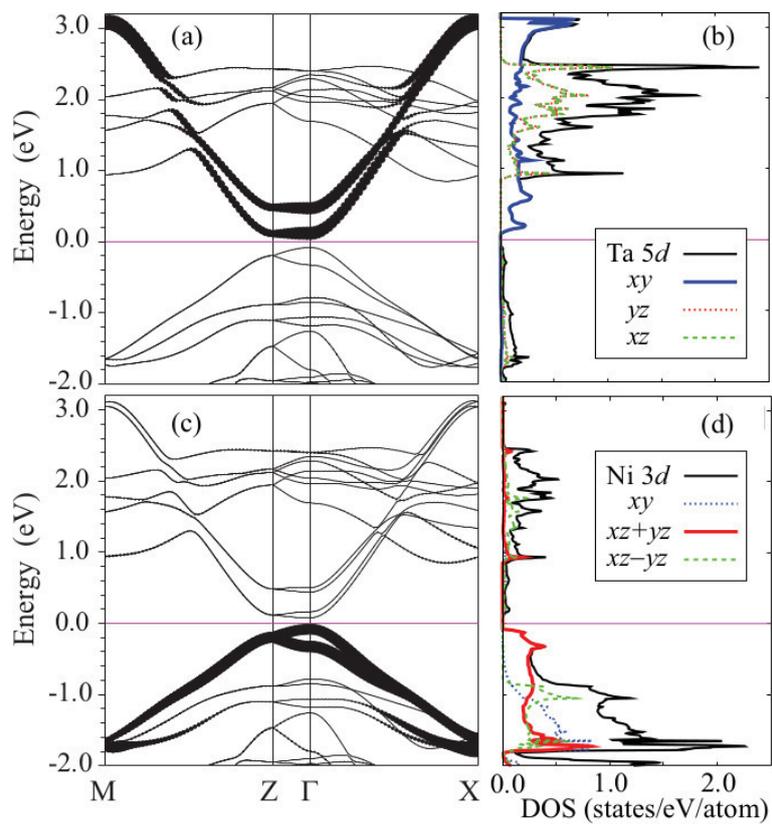


図 1.8 第一原理計算パッケージ WIEN2k による  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  のエネルギーバンド [39]。(a)(b) は Ta-5d 軌道、(c)(d) は Ni-3d 軌道の重みと状態密度をそれぞれ表す。

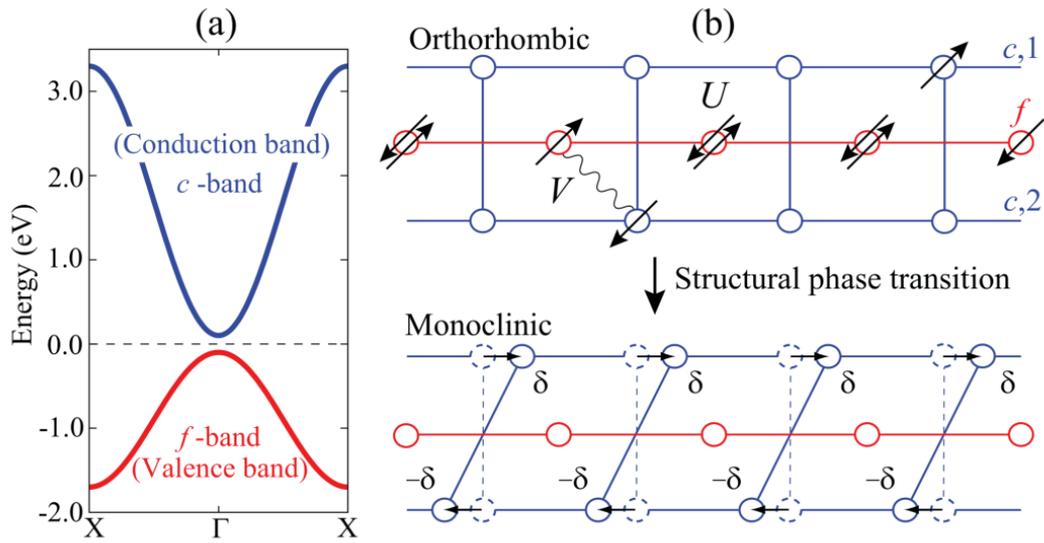


図 1.9  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  に対する 3 鎖 Hubbard 模型 [39]。相互作用のないバンド分散 (a) では伝導バンドが 2 重に縮退し、価電子バンドは非縮退状態を取る。 $U$  はオンサイトクーロン相互作用、 $V$  はサイト間クーロン相互作用を表し、電子格子相互作用による結晶の一様な歪み  $\delta$  を考慮することで斜方晶から単斜晶への構造相転移する (b)。

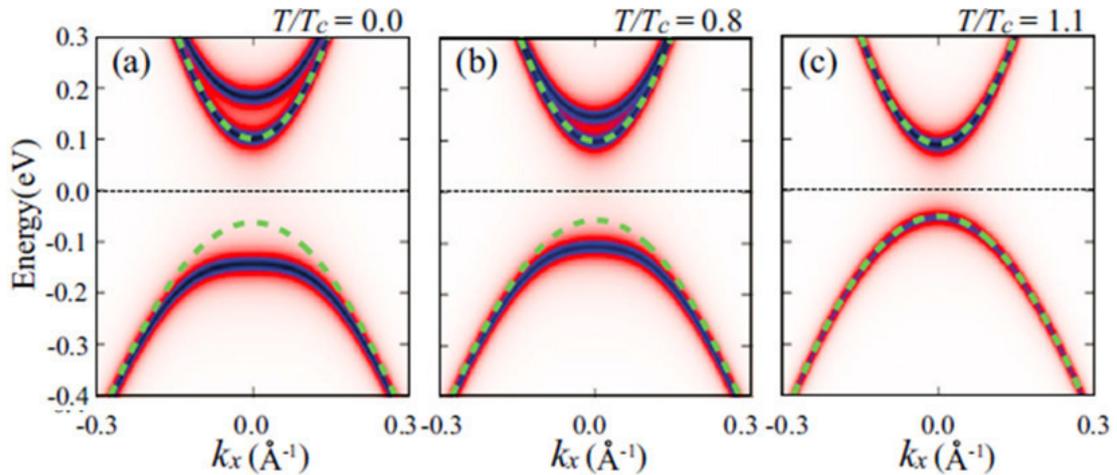


図 1.10 3 鎖 Hubbard 模型による 1 粒子スペクトル [39]。転移温度  $T_c$  より高温の正常相 (c) から温度を下げ、転移温度以下で励起子凝縮すると価電子バンドの上部が平坦化する (a,b)。破線は無秩序状態のバンド分散を表す。

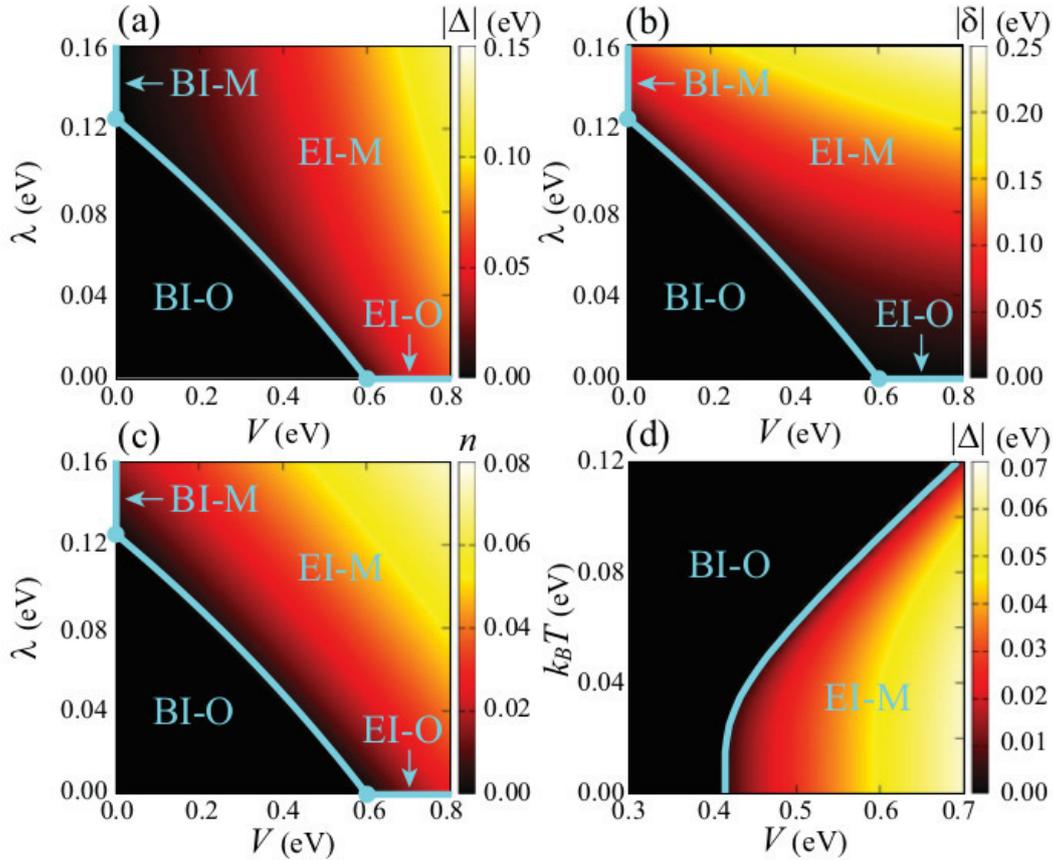


図 1.11 3 鎖 Hubbard 模型の励起子相図 [39]。横軸にサイト間クーロン相互作用  $V$ 、縦軸に電子格子相互作用  $\lambda$  をとり、(a) 秩序変数の大きさ  $|\Delta|$ 、(b) 格子歪みの大きさ  $\delta$ 、(c) 励起電子数  $n$  をカラープロットしている。(d) は縦軸に温度を示す。BI はバンド絶縁体 (Band Insulator)、EI は励起子絶縁体 (Excitonic Insulator)、O は斜方晶 (Orthorhombic)、M は単斜晶 (Monoclinic) の略。

## 1.4 本研究の目的

以上のような先行理論研究から、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の常圧における半導体-半導体相転移が励起子相への相転移として実験を良く説明されることが分かった。これに対して我々が注目したのは 3 鎖 Hubbard 模型の伝導バンドと価電子バンドの縮重度の違いである。過去に議論されてきた物質では伝導バンドと価電子バンドの縮重度が 1 : 1 であるのに対して、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  のバンド構造は Ta-5d 軌道由来の 2 本の縮退した伝導バンドと Ni-3d, Se-4p 軌道由来の 1 本の価電子バンドが存在するため 2 : 1 になっており、この縮重度の違いは圧力を印加して半金属状態にしたときにフェルミ波数のインバランスを生むことになる。外部磁場下の超伝導では、上下スピンのフェルミ波数の差に起因する重心運動量が有限の Cooper 対が凝縮した Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態が知られており [42, 43]、圧力

下の半金属  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  でも、有限の重心運動量をもつ励起子が凝縮した FFLO 状態が期待される。励起子の FFLO 状態は、電子と正孔の密度を外部から変化させる 2 層系 [44–47] で議論されているが、バルクの系での指摘はなされていない。そこで我々は、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  における FFLO 励起子状態の実現可能性を検証することを目的として研究を行う。

## 第2章 3鎖Hubbard模型

### 2.1 平均場ハミルトニアン の 導出

先行研究 [39] と同様に、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  に対して 2 本の Ta 鎖と 1 本の Ni-Se 鎖からなる 3 鎖 Hubbard 模型を考える。この模型では電子の運動エネルギーと結晶の周期ポテンシャルからなる  $H_0$  と、サイト間クーロン相互作用  $H_V$  を用いて記述される電子のハミルトニアン  $H = H_0 + H_V$  は次のように与えられる。

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \sum_{\alpha=1,2} \varepsilon_k^c c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k^f f_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} \quad (2.1)$$

$$= \sum_{k\sigma} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k\sigma} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \varepsilon_k^c & & \\ & \varepsilon_k^c & \\ & & \varepsilon_k^f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$H_V = V \sum_{i\alpha} \sum_{\sigma\sigma'} (n_{i\alpha\sigma}^c + n_{i-1,\alpha\sigma}^c) n_{i\sigma'}^f \quad (2.3)$$

ここで、 $c_{k\alpha\sigma}$  ( $c_{i\alpha\sigma}$ ) は波数  $k$  (サイト  $i$ )、スピン  $\sigma$ 、鎖番号  $\alpha$  を持つ  $c$  電子、 $f_{k\sigma}$  ( $f_{i\sigma}$ ) は波数  $k$  (サイト  $i$ )、スピン  $\sigma$  の  $f$  電子の消滅演算子、 $V = 0.40\text{eV}$  は  $c$ - $f$  サイト間のクーロン相互作用を表す。鎖番号  $\alpha = 1, 2$  は図 2.1 に示す 2 本の Ta 鎖に付けた番号である。また、強束縛近似によりエネルギー  $\varepsilon_k^c$ 、 $\varepsilon_k^f$  は

$$\varepsilon_k^c = 2t_c (\cos k - 1) + D/2 - \mu_0 \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_k^f = 2t_f (\cos k - 1) - D/2 - \mu_0 \quad (2.5)$$

となる。ただし  $\mu_0$  は無秩序状態の化学ポテンシャル、 $t_c, t_f$  はそれぞれ  $c, f$  電子のトランスファーを表し、先行研究の  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  に対する第一原理計算によるエネルギーバンドを再現するように  $t_c = -0.8\text{eV}$ ,  $t_f = 0.4\text{eV}$  とした。また、 $D$  は伝導バンドと価電子バンドのエネルギーギャップであり、 $D > 0$  のときは半導体状態、 $D < 0$  のときは半金属状態を意味する。言い換えると、圧力を印加して半金属にしたときは  $|D|$  が伝導バンドと価電子バンドの重なりを表す。今後バンドギャップ  $D$  と温度  $T$  をパラメータとして変化させて励起子秩序の様子を調べていく。

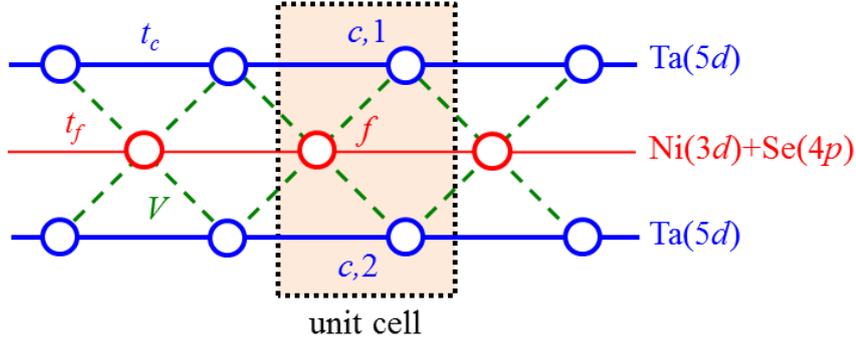


図 2.1  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の 3 鎖 Hubbard 模型。2 本の  $\text{Ta}(5d)$  鎖と 1 本の  $\text{Ni}(3d)+\text{Se}(4p)$  鎖からなり、 $\text{Ni}, \text{Ta}$  間のサイト間クーロン相互作用  $V$  を考慮する。また、図に示すユニットセルが一次元的に周期的に並ぶ構造を取る。

本研究においては、実験により観測されていない電磁気的な秩序の発現を無視し、電子間に働くクーロン相互作用の中で励起子秩序の起源と考えられる  $\text{Ta}-\text{Ni}$  サイト間クーロン相互作用  $V$  のみを考慮し、次のハミルトニアン  $H_V$  に対して平均場近似を行う。

$$H_V = V \sum_{i\alpha} \sum_{\sigma\sigma'} (n_{i\alpha\sigma}^c + n_{i-1,\alpha\sigma}^c) n_{i\sigma'}^f \quad (2.6)$$

$$= V \sum_{i\alpha} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} f_{i\sigma'}^\dagger f_{i\sigma'} + V \sum_{i\alpha} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i-1,\alpha\sigma}^\dagger c_{i-1,\alpha\sigma} f_{i\sigma'}^\dagger f_{i\sigma'} \quad (2.7)$$

$$\sim -V \sum_{i\alpha\sigma} \left( \langle f_{i\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle c_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \langle f_{i\sigma}^\dagger c_{i-1,\alpha\sigma} \rangle c_{i-1,\alpha\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \right) + \text{H.c.} \quad (2.8)$$

$$= \sum_{kq\alpha\sigma} \left( -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left( 1 + e^{-i(k'-k)} \right) \langle f_{k'+q,\sigma}^\dagger c_{k'\alpha\sigma} \rangle \right) c_{k\alpha\sigma}^\dagger f_{k+q,\sigma} + \text{H.c.} \quad (2.9)$$

$$\therefore H_V^{\text{MF}} = \sum_{kq\alpha\sigma} \Delta_{\alpha\sigma}(k, q) c_{k\alpha\sigma}^\dagger f_{k+q,\sigma} + \text{H.c.} \quad (2.10)$$

式 (2.8) において  $c$ - $f$  混成項に関して平均からの揺らぎの 2 次以上の項を無視した。このとき定数項  $H_{\text{con}}$  が残ることになるが、この項は 2.2 節で自己無撞着方程式を導く際に現れるため、その表式を次に示す。

$$H_{\text{con}} = \frac{V}{N} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\sigma} \left( 1 + e^{i(k'-k)} \right) \langle c_{k'\alpha\sigma}^\dagger f_{k'+q,\sigma} \rangle \langle f_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \rangle \quad (2.11)$$

平均場近似の中で導入した励起子秩序変数  $\Delta_{\alpha\sigma}(k, q)$  は次のように定義される。

$$\Delta_{\alpha\sigma}(k, q) = -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left( 1 + e^{-i(k'-k)} \right) \langle f_{k'+q,\sigma}^\dagger c_{k'\alpha\sigma} \rangle \quad (2.12)$$

以上より、平均場ハミルトニアン  $H_q^{\text{MF}}$  を行列表示すると

$$H_q^{\text{MF}} = \sum_{k\sigma} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k+q,\sigma} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \varepsilon_k^c & & \Delta_{1\sigma}(k,q) \\ & \varepsilon_k^c & \Delta_{2\sigma}(k,q) \\ \Delta_{1\sigma}^*(k,q) & \Delta_{2\sigma}^*(k,q) & \varepsilon_{k+q}^f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k+q,\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$= \sum_{k\sigma} \vec{c}_{kq\sigma}^\dagger \hat{H}_{kq\sigma} \vec{c}_{kq\sigma} \quad (2.14)$$

となる。ただし、

$$\vec{c}_{kq\sigma} = \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k+q,\sigma} \end{pmatrix}, \hat{H}_{kq\sigma} = \begin{pmatrix} \varepsilon_k^c & & \Delta_{1\sigma}(k,q) \\ & \varepsilon_k^c & \Delta_{2\sigma}(k,q) \\ \Delta_{1\sigma}^*(k,q) & \Delta_{2\sigma}^*(k,q) & \varepsilon_{k+q}^f \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

と定義した。

## 2.2 自己無撞着方程式

式 (2.14) の  $\hat{H}_{kq\sigma}$  を対角化して自己無撞着方程式を導く。エネルギー固有値方程式

$$\det(\hat{H}_{kq\sigma} - E\hat{I}) = 0 \quad (2.16)$$

から、エネルギー固有値は

$$E = \varepsilon_k^c, E_{kq}^\pm \quad (2.17)$$

$$E_{kq}^\pm = \varepsilon_{kq}^\pm \pm \sqrt{\varepsilon^- + \sum_{\alpha} |\Delta_{\alpha\sigma}(k,q)|^2} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_{kq}^\pm = \frac{\varepsilon_k^c + \varepsilon_{k+q}^f}{2} \quad (2.19)$$

で与えられる。各固有値に属する固有ベクトルから得られるユニタリ行列は解析的に得られ次の形を取る。

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} +\frac{\Delta_{2\sigma}^*(k,q)}{\Delta} & +\frac{\Delta_{1\sigma}(k,q)}{\sqrt{(\eta-\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & -\frac{\Delta_{1\sigma}(k,q)}{\sqrt{(\eta+\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} \\ -\frac{\Delta_{1\sigma}^*(k,q)}{\Delta} & +\frac{\Delta_{2\sigma}(k,q)}{\sqrt{(\eta-\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & -\frac{\Delta_{2\sigma}(k,q)}{\sqrt{(\eta+\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} \\ 0 & +\frac{\eta-\varepsilon_{kq}^-}{\sqrt{(\eta-\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & +\frac{\eta-\varepsilon_{kq}^-}{\sqrt{(\eta+\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

$$\hat{U}^\dagger = \begin{pmatrix} +\frac{\Delta_{2\sigma}(k,q)}{\Delta} & -\frac{\Delta_{1\sigma}(k,q)}{\Delta} & 0 \\ +\frac{\Delta_{1\sigma}^*(k,q)}{\sqrt{(\eta-\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & +\frac{\Delta_{2\sigma}^*(k,q)}{\sqrt{(\eta-\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & +\frac{\eta-\varepsilon_{kq}^-}{\sqrt{(\eta-\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} \\ -\frac{\Delta_{1\sigma}^*(k,q)}{\sqrt{(\eta+\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & -\frac{\Delta_{2\sigma}^*(k,q)}{\sqrt{(\eta+\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} & +\frac{\eta-\varepsilon_{kq}^-}{\sqrt{(\eta+\varepsilon_{kq}^-)^2+\Delta^2}} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

簡単のため  $\Delta = \sqrt{\sum_{\alpha} |\Delta_{\alpha\sigma}(k, q)|^2}$ ,  $\eta = \sqrt{\varepsilon^- + \Delta^2}$  と置き換えている。このユニタリ行列を用いて、ハミルトニアンを対角化する。

$$H_q^{\text{MF}} = \sum_{k\sigma} \vec{c}_{kq\sigma}^{\dagger} \hat{H}_{kq\sigma} \vec{c}_{kq\sigma} \quad (2.22)$$

$$= \sum_{k\sigma} \vec{c}_{kq\sigma}^{\dagger} \hat{U} \hat{U}^{\dagger} \hat{H}_{kq\sigma} \hat{U} \hat{U}^{\dagger} \vec{c}_{kq\sigma} \quad (2.23)$$

$$= \sum_{k\sigma} \vec{\gamma}_{kq\sigma}^{\dagger} \hat{H}_{kq\sigma}^{\text{MF}} \vec{\gamma}_{kq\sigma} \quad (2.24)$$

ここで、 $\vec{\gamma}_{kq\sigma}$ ,  $\hat{H}_{kq\sigma}^{\text{MF}}$  は

$$\vec{\gamma}_{kq\sigma} = \begin{pmatrix} \gamma_{kq\sigma}^c \\ \gamma_{kq\sigma}^+ \\ \gamma_{kq\sigma}^- \end{pmatrix}, \hat{H}_{kq\sigma}^{\text{MF}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_k^c & & \\ & E_{kq}^+ & \\ & & E_{kq}^- \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

というベクトルと行列の置き換えであり、その成分は励起子秩序した準粒子の消滅演算子  $\gamma_{kqs\sigma}$  と秩序後のエネルギーバンド  $E_{kqs}^{\text{MF}}$  である。ハミルトニアンの対角化が出来たため、励起子秩序変数  $\Delta_{\alpha\sigma}(k, q)$  の具体的な表式を導出する。

$$\Delta_{\alpha\sigma}(k, q) = -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left(1 + e^{-i(k'-k)}\right) \left\langle f_{k'+q, \sigma}^{\dagger} c_{k' \alpha \sigma} \right\rangle \quad (2.26)$$

$$= -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left(1 + e^{-i(k'-k)}\right) \Delta_{\alpha\sigma}(k', q) \frac{f(E_{k'q}^+ - \mu) - f(E_{k'q}^- - \mu)}{2\sqrt{\varepsilon_{k'q}^{-2} + \Delta^2}} \quad (2.27)$$

$$= \frac{V}{N} \sum_{k'} \Delta_{\alpha\sigma}(k', q) g(k', q) + e^{ik} \frac{V}{N} \sum_{k'} e^{-ik'} \Delta_{\alpha\sigma}(k', q) g(k', q) \quad (2.28)$$

$$= \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) + e^{ik} \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \quad (2.29)$$

ここで、フェルミ分布関数  $f(E - \mu) = 1/(1 + e^{\beta(E - \mu)})$  を用いて

$$g(k, q) = -\frac{f(E_{kq}^+ - \mu) - f(E_{kq}^- - \mu)}{2\sqrt{\varepsilon_{kq}^{-2} + \Delta^2}} \quad (2.30)$$

と、波数  $k$  に依らない

$$\Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) = \frac{V}{N} \sum_k \Delta_{\alpha\sigma}(k, q) g(k, q) \quad (2.31)$$

$$\Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) = \frac{V}{N} \sum_k e^{-ik} \Delta_{\alpha\sigma}(k, q) g(k, q) \quad (2.32)$$

を定義した。式 (2.29) を式 (2.31),(2.32) に代入して相境界条件を求める。

$$\Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) = \frac{V}{N} \sum_k \left( \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) + e^{ik} \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \right) g(k, q) \quad (2.33)$$

$$= V \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) \frac{1}{N} \sum_k g(k, q) + V \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \frac{1}{N} \sum_k e^{ik} g(k, q) \quad (2.34)$$

$$= V \chi_0(q) \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) + V \chi_1(q) \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \quad (2.35)$$

$$\Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) = \frac{V}{N} \sum_k e^{-ik} \left( \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) + e^{ik} \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \right) g(k, q) \quad (2.36)$$

$$= V \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \frac{1}{N} \sum_k e^{-ik} g(k, q) + V \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) \frac{1}{N} \sum_k g(k, q) \quad (2.37)$$

$$= V \chi_1^*(q) \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) + V \chi_0(q) \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \quad (2.38)$$

ここで、 $\chi_0(q), \chi_1(q)$  は次のように定義している。

$$\chi_0(q) = \frac{1}{N} \sum_k g(k, q) \quad (2.39)$$

$$\chi_1(q) = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik} g(k, q) \quad (2.40)$$

以上をまとめて行列形式で表現すると次のようになる。

$$\begin{pmatrix} V \chi_0(q) & V \chi_1(q) \\ V \chi_1^*(q) & V \chi_0(q) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) \\ \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) \\ \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

正常相（無秩序相）と励起子相（秩序相）の相境界状態は、式 (2.41) で励起子秩序変数をゼロの極限にとったときに実現される。したがって、式 (2.41) の左辺に対する固有値方程式を  $\Delta \rightarrow 0$  の条件下で解き、最大固有値  $\alpha_{\max}$  が 1 を超えたときに励起子秩序すると解釈出来る。

$$\begin{aligned} (V \chi_0(q) - \alpha)^2 - V^2 |\chi_1(q)|^2 &= 0 \\ \alpha &= V (\chi_0(q) \pm |\chi_1(q)|) \end{aligned} \quad (2.42)$$

よって次の最大固有値  $\alpha_{\max}$  が 1 のとき、相境界条件を満たす。

$$\alpha_{\max} = V (\chi_0(q) \pm |\chi_1(q)|) \quad (2.43)$$

なお、 $\Delta \rightarrow 0$  の相境界では

$$\chi_0(q) \rightarrow \frac{1}{N} \sum_k \frac{f(\varepsilon_{k+q}^f - \mu) - f(\varepsilon_k^c - \mu)}{\varepsilon_k^c - \varepsilon_{k+q}^f} \quad (2.44)$$

$$\chi_1(q) \rightarrow \frac{1}{N} \sum_k e^{ik} \frac{f(\varepsilon_{k+q}^f - \mu) - f(\varepsilon_k^c - \mu)}{\varepsilon_k^c - \varepsilon_{k+q}^f} \quad (2.45)$$

となる。励起子秩序変数は次のように鎖番号  $\alpha$  とスピン  $\sigma$  に依存しないことを仮定するが、今回の模型では対称性の観点から物理的に自然であると言える。

$$\Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) = \Delta_q \quad (2.46)$$

$$\Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) = \Delta_q e^{-i\phi_q} \quad (2.47)$$

$\Delta_q$  は励起子秩序変数の振幅、 $\phi_q$  は相対位相差で、今後2つの秩序変数を決定していくことになる。なお、先行研究 [39] では励起子秩序変数の  $q$  依存性と  $\phi_q$  を無視している。位相差  $\phi_q$  の物理的意味に関しては後で述べることにして、この仮定のもとでの励起子秩序変数を改めて書くと

$$\Delta_{\alpha\sigma}(k, q) = \Delta_q \left(1 + e^{ik} e^{-i\phi_q}\right) \quad (2.48)$$

となる。ここで、2.1 節で触れた平均場ハミルトニアンにおける定数項 (2.11) を、仮定した励起子秩序変数を使って書き直す。

$$H_{\text{con}} = \frac{V}{N} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\sigma} \left(1 + e^{i(k'-k)}\right) \left\langle c_{k'\alpha\sigma}^\dagger f_{k'+q,\sigma} \right\rangle \left\langle f_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \right\rangle \quad (2.49)$$

$$= \frac{V}{N} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\sigma} \left( \left\langle c_{k'\alpha\sigma}^\dagger f_{k'+q,\sigma} \right\rangle \left\langle f_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \right\rangle + e^{ik'} \left\langle c_{k'\alpha\sigma}^\dagger f_{k'+q,\sigma} \right\rangle e^{-ik} \left\langle f_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \right\rangle \right) \quad (2.50)$$

$$= \frac{N}{V} \sum_{\alpha\sigma} \left\{ \left( -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left\langle c_{k'\alpha\sigma}^\dagger f_{k'+q,\sigma} \right\rangle \right) \left( -\frac{V}{N} \sum_k \left\langle f_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \right\rangle \right) + \left( -\frac{V}{N} \sum_{k'} e^{ik'} \left\langle c_{k'\alpha\sigma}^\dagger f_{k'+q,\sigma} \right\rangle \right) \left( -\frac{V}{N} \sum_k e^{-ik} \left\langle f_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \right\rangle \right) \right\} \quad (2.51)$$

$$= \frac{N}{V} \sum_{\alpha\sigma} \left( \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)*}(q) \Delta_{\alpha\sigma}^{(0)}(q) + \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)*}(q) \Delta_{\alpha\sigma}^{(1)}(q) \right) \quad (2.52)$$

$$= \frac{8N}{V} \Delta_q^2 \quad (2.53)$$

励起子秩序状態におけるユニットセルあたりの Helmholtz の自由エネルギー  $F_q$  は、この定数項を用いて一般に

$$F_q = -\frac{T}{N} \sum_{ks\sigma} \ln \left(1 + e^{-\beta(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu)}\right) + \mu n + H_{\text{con}} \quad (2.54)$$

と表すことが出来る。ただし、 $E_{kqs}^{\text{MF}}$  は励起子秩序状態のエネルギー固有値である。 $F_q$  を励起子秩序変数  $\Delta_q, \phi_q$  それぞれで微分してゼロになる解、すなわち Helmholtz の自由エネルギーを最小化するパラメータが基底状態を決定する。

$$\frac{\partial F_q}{\partial \Delta_q} = 0, \quad \frac{\partial F_q}{\partial \phi_q} = 0 \quad (2.55)$$

これらの条件式から以下の自己無撞着方程式が導かれる。

$$V(\chi_0(q) + |\chi_1(q)|) = 1 \quad (2.56)$$

$$\tan \phi_q = \frac{\text{Im} |\chi_1(q)|}{\text{Re} |\chi_0(q)|} \quad (2.57)$$

なお、上式は先に導いた相境界条件 (2.43) と一致することが分かる。これらの自己無撞着方程式を、ユニットセルあたりの電子数  $n = 2$  に固定して数値計算によって解く。すなわち

$$\frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \sum_l f(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu) u_{ls}^* u_{ls} = 2 \quad (2.58)$$

を加えた 3 本の自己無撞着方程式を満たす解を、温度  $T$  とバンドギャップ  $D$  の平面内で探索することで励起子相図の決定を目指す。 $l$  は軌道、 $s$  はバンドを表し、 $u_{ls}$  は対角化に用いたユニタリ行列の行列要素に対応する。与えられた自己無撞着方程式は励起子秩序変数と化学ポテンシャルを変数に持つ非線形の連立方程式の解を求める問題と等価であり、数値計算では Broyden 法を用いるがアルゴリズムの詳細は付録 A に記述する。

## 2.3 励起子相図と FFLO 励起子相

図 2.2 に、2.2 節で定式化を説明した 3 鎖 Hubbard 模型に対する平均場近似による励起子相図を示す [48]。これらの相図は横軸にバンドギャップ  $D$ 、縦軸に温度  $T$  を取っている。まず、図 2.2(a) には励起子秩序変数の振幅の大きさ  $\Delta_q$  をカラープロットしており、半導体から半金属にかけて幅広い領域で励起子相が見られた。次に、圧力下で期待される FFLO 励起子相について図 2.2(b) のように  $D < 0$  の半金属領域で励起子の重心運動量  $q \neq 0$  の FFLO 励起子状態が実現することが明らかになった。図 2.2(a)(b) を通して、常圧半導体状態においては励起子相転移を示すものの、励起子は重心運動量を持たず、先行研究 [39] と一致する。図 2.3 には励起子相におけるエネルギーバンド構造を示す。半導体から励起子絶縁体への相転移が起こる  $D = 0.03\text{eV}$  では価電子バンドの上部が平坦化する特徴が見られる (図 2.3(a))。伝導バンドと価電子バンドが僅かに重なった  $D = -0.08\text{eV}$  では価電子バンドがダブルピークを持つようになるが、励起子は重心運動量を持たずに、この場合も Uniform 励起子状態が実現する (図 2.3(b))。  $D = -0.09\text{eV}$  では空間反転対称性が自発的に破れて FFLO 励起子状態となり、エネルギーバンドに顕著な非対称性が現れる (図 2.3(c))。空間反転対称性の破れから、FFLO 励起子状態においてトランスポート等に異常が現れることが期待され、物理量が特定出来れば実験による FFLO 励起子相発見の指針となる可能性があるが、それは今後の課題となる。

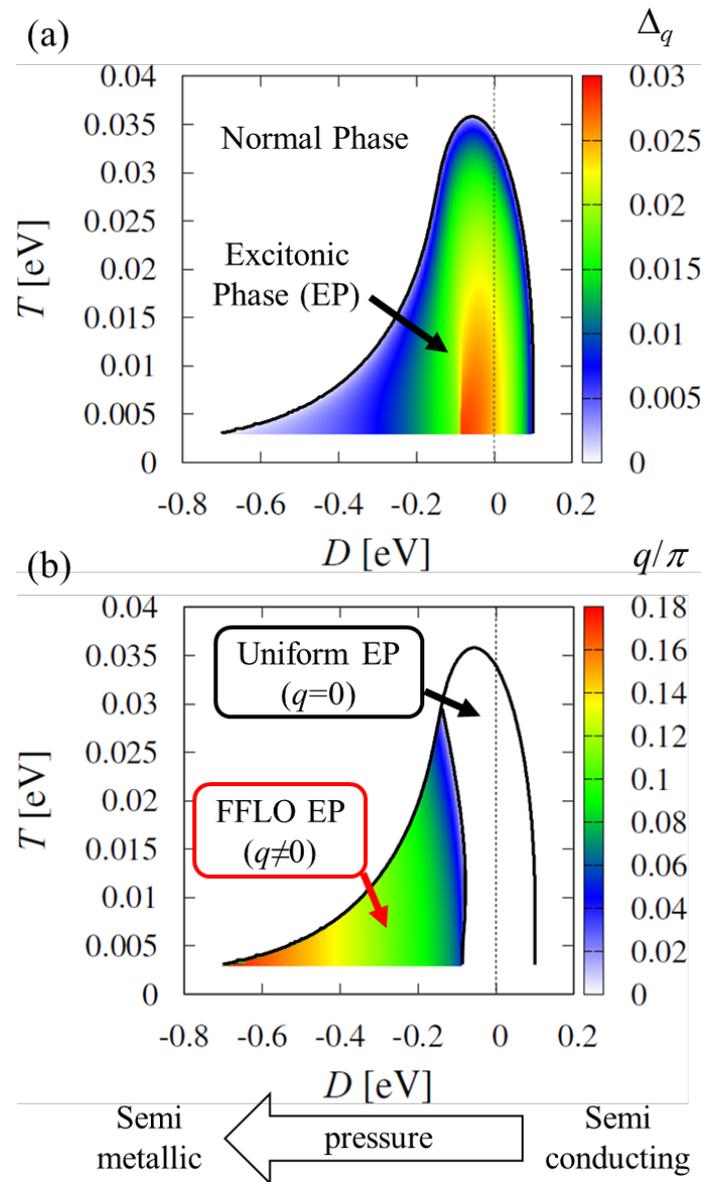


図 2.2 3 鎖 Hubbard 模型における励起子相図 [48]。横軸はバンドギャップ  $D$ 、縦軸は温度  $T$  を表す。(a) 励起子秩序変数の振幅の大きさ  $\Delta_q$ 、(b) 励起子の重心運動量の大きさ  $q/\pi$  をプロットしている。

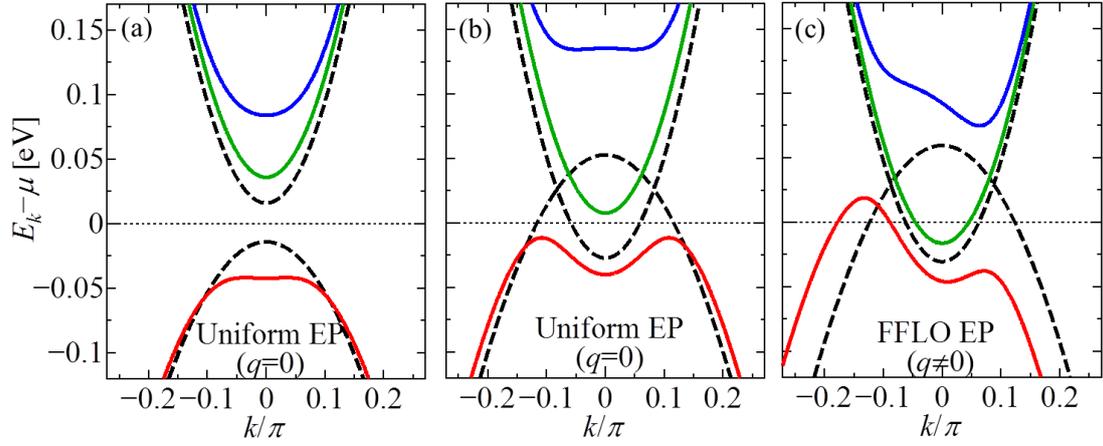


図 2.3 励起子相のエネルギーバンド構造。温度  $T=0.005\text{eV}$  でのバンドギャップ (a)  $D=0.03\text{eV}$ , (b)  $D=-0.08\text{eV}$ , (c)  $D=-0.09\text{eV}$  それぞれのバンドを表す。破線は正常状態におけるエネルギーバンド。

## 2.4 リエントラント転移

Uniform 励起子相と FFLO 励起子相の相境界を調べると図 2.5 に示すように、 $D \sim -0.085\text{eV}$  付近において温度を下げたとき、Uniform-FFLO-Uniform 励起子相のリエントラント転移が確認された。

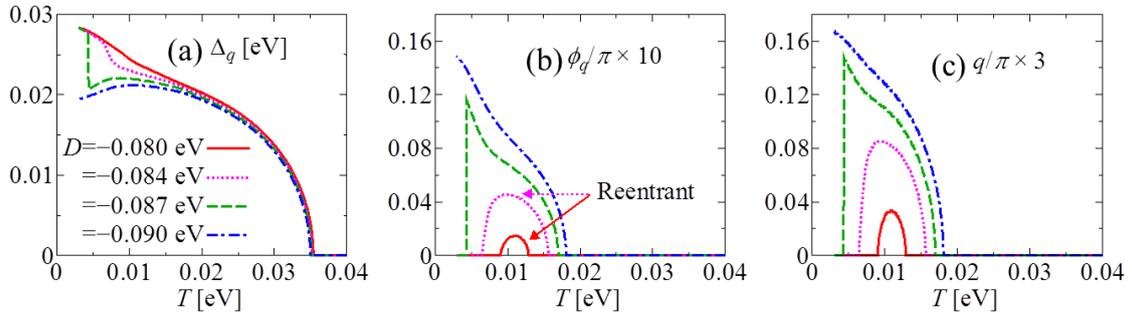


図 2.4 励起子秩序に伴う秩序変数 (a)  $\Delta_q$ , (b)  $\phi_q$ , (c) 励起子の重心運動量  $q$  の温度依存性。 $D = -0.080, -0.084, -0.087\text{eV}$  では温度を下げると一度励起子が重心運動量を持つ FFLO 励起子状態になるが、さらに低温では Uniform 励起子状態に戻る。

ここでのリエントラント転移は、温度の低下に従って Uniform 励起子状態にある系が、一度 FFLO 励起子状態を経て再び Uniform 励起子状態に戻るという現象を指す。このリエントラント転移において、Helmholtz の自由エネルギーの波数  $q$  依存性が、温度の低下に伴ってどのように変化するかを調べた結果の詳細は関連論文にまとめている [49]。 $D = -0.087\text{eV}$  で温度を低下させる計算を行った結果、高温側では自由エネルギーがシングルピークを持つ 2 次相転移、低温側では自由エネルギーがダブルピークを持つ 1 次相転

移をすることが明らかになった (図 2.6)。一方で  $D = -0.082\text{eV}$  の半金属状態から温度を下げた場合のリエントラント転移では高温低温いずれも 2 次相転移であった。また、この振る舞いを他の物理量で確認するため、自由エネルギーを温度微分して得られるエントロピー  $S_q$  と比熱  $C_q$  の温度依存性を調べた。

$$S_q = -\frac{\partial F_q}{\partial T} \quad (2.59)$$

$$\frac{S_q}{k_B} = \frac{1}{N} \sum_{ks\sigma} \left\{ \ln \left( 1 + e^{-\beta(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu)} \right) + \beta (E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu) f(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu) \right\} \quad (2.60)$$

$$\frac{C_q}{k_B} = T \frac{\partial S_q}{\partial T} \quad (2.61)$$

$D = -0.087\text{eV}$ 、 $D = -0.082\text{eV}$  におけるエントロピーと比熱の温度依存性を図 2.7 に示す。結果としてはどちらも正常相から Uniform 相への 2 次相転移、Uniform 相から FFLO 励起子相への 2 次相転移においてエントロピーの勾配が変化し、比熱が不連続なとびを示すことが明らかになった。低温で FFLO 励起子相から Uniform 励起子相へ 1 次相転移する  $D = -0.087\text{eV}$  ではエントロピーが不連続にとび、2 次相転移する  $D = -0.082\text{eV}$  では通常の  $\lambda$  型転移とは左右逆向きの  $\lambda$  型転移が確認された。

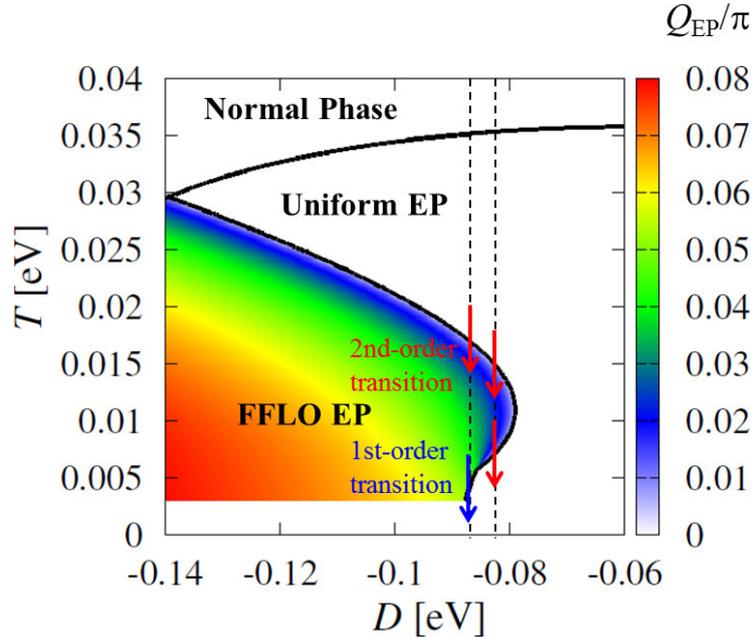


図 2.5 Uniform-FFLO 励起子相の相境界における励起子相図 [48]。  $D = -0.082\text{eV}$  では高温における Uniform-FFLO 転移、低温における FFLO-Uniform 転移がどちらも 2 次相転移 (赤矢印) を示す。  $D = -0.087\text{eV}$  では高温における Uniform-FFLO 転移が 2 次相転移、低温における FFLO-Uniform 転移が 1 次相転移 (青矢印) を示す。

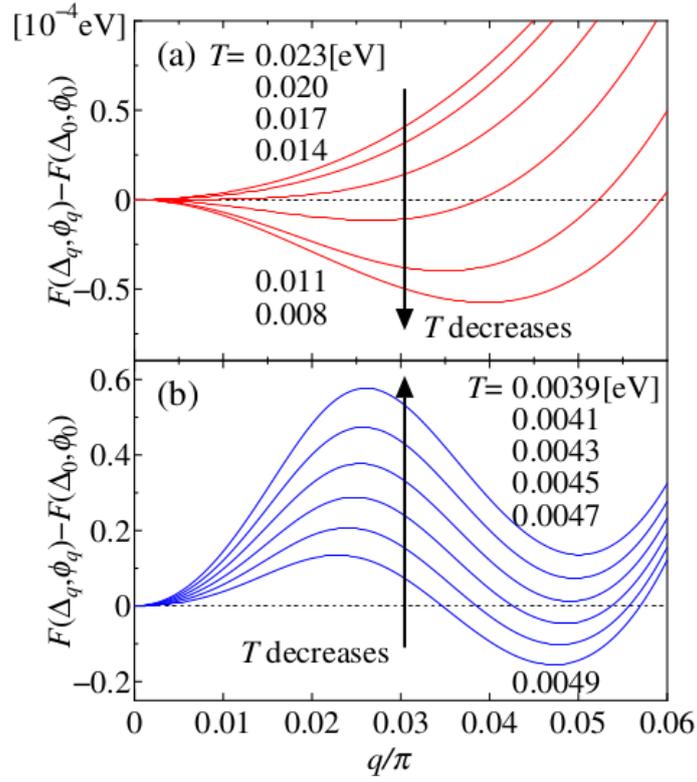


図 2.6 Uniform-FFLO-Uniform リエントラント転移における、Helmholtz の自由エネルギーの波数  $q$  依存性の温度変化 [49]。高温における Uniform 励起子相から FFLO 励起子相へは自由エネルギーがシングルピークを持つ 2 次相転移、低温における FFLO 励起子相から Uniform 励起子相へはダブルピークを持つ 1 次相転移が起こる。

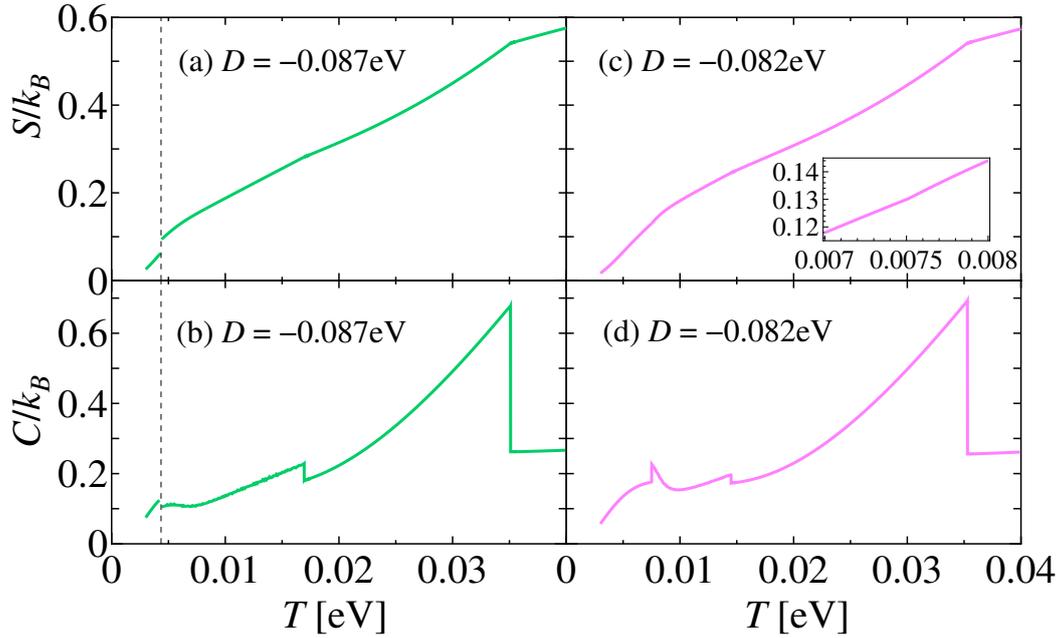


図 2.7 エントロピーと比熱の温度依存性 [49]。  $D = -0.087\text{eV}$  における (a) エントロピーと (b) 比熱、  $D = -0.082\text{eV}$  における (c) エントロピーと (d) 比熱をそれぞれ表す。(d) ではエントロピー転移の低温側で通常の  $\lambda$  型とは左右逆向きの  $\lambda$  型の転移を示す。

## 2.5 実空間表示

サイト間クーロン相互作用の c,f 混成項に対する波数空間表示の平均場ハミルトニアンをフーリエ変換して、実空間表示を考える。

$$H_V^{\text{MF}} = \sum_{kqs} \Delta_{\alpha\sigma}(k, q) c_{k\alpha\sigma}^\dagger f_{k+q, \sigma} + \text{H.c.} \quad (2.62)$$

$$= \Delta_q \sum_{i\alpha\sigma} e^{-iqR_i} \left( c_{i\alpha\sigma}^\dagger + e^{-i\phi_q} c_{i-1, \alpha\sigma}^\dagger \right) f_{i\sigma} + \text{H.c.} \quad (2.63)$$

この表式から、励起子秩序変数に関して波数  $q$  に対する空間変調とともに、隣り合う秩序変数との間に隣接位相差  $\phi_q$  が存在していることが分かる (図 2.8)。これは FFLO 励起子状態ではトランスファーに位相が付いていることを意味しており、有効的な磁束の効果に対応する。なお計算の結果、FFLO 励起子状態では必ず有限の位相差  $\phi_q$  が値を持つことが分かっている。

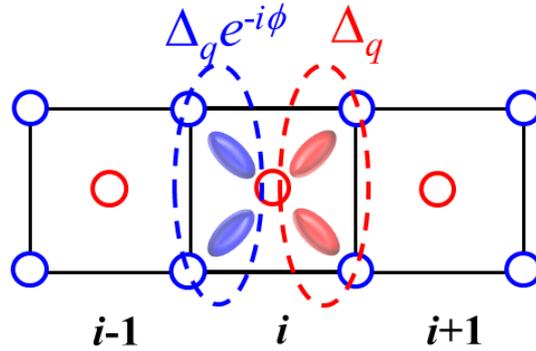


図 2.8 サイト間クーロン相互作用の平均場ハミルトニアンをフーリエ変換し、励起子秩序変数を実空間表示した概念図。FFLO 励起子状態では隣接する励起子秩序変数と  $\phi_q$  だけ位相差がつく。

## 2.6 2次元模型への拡張

ここまで議論してきた 3 鎖 Hubbard 模型を、より現実的な物質の結晶構造に近づけるため 2 次元に拡張し、FFLO 励起子相の安定性を確かめることを以下の節の目的とする。先行研究 [50] に基づき、図 2.9 のように Ta<sub>2</sub>Ni 鎖を実際の Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> の結晶構造に即して c 軸方向に 2 次元に並べる。c, f 電子の鎖間ホッピングを考慮すると 1 次元模型では縮退していた伝導バンドの縮退が解けることになる。常圧における第一原理計算 (図 1.8) から伝導バンドの 2 重縮退は解けており、この拡張は定性的に妥当であると考えられる。

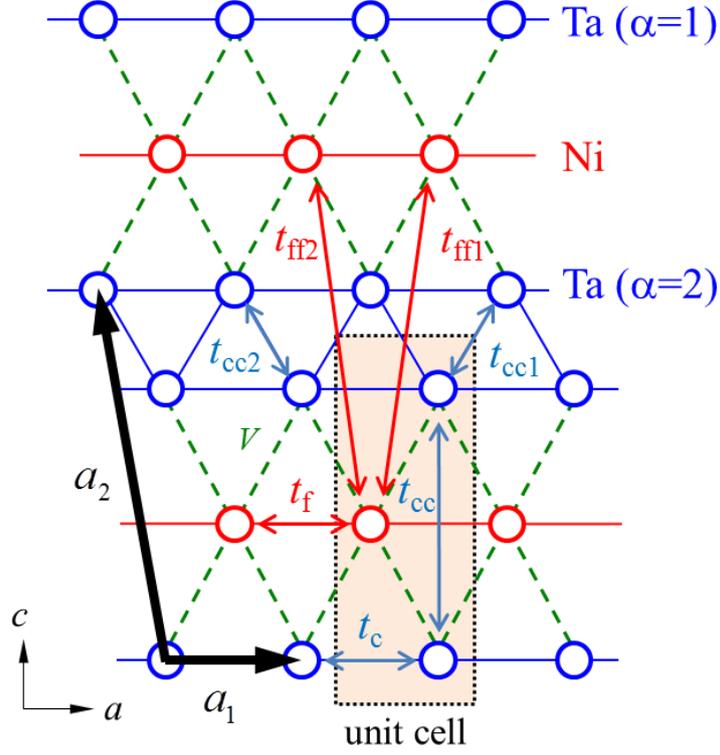


図 2.9  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の 2 次元 Hubbard 模型。図 2.1 の 3 鎖模型において、Ta, Ni それぞれの鎖間のホッピング  $t_{cc} = -0.02$ ,  $t_{cc1} = t_{cc2} = -0.05$ ,  $t_{ff1} = t_{ff2} = 0.01$  [eV] を考慮することで模型を 2 次元に拡張した。格子間隔  $\vec{a}_1 = (a, 0)$ ,  $\vec{a}_2 = (-a/2, b)$ ,  $a = 3.496$ ,  $b = 7.820$  [Å] は先行研究 [50] を参考にしている。

2次元に拡張した3鎖Hubbard模型に対するハミルトニアン  $H = H_0 + H_V$  を書き下す。

$$\begin{aligned}
H_0 = & \varepsilon_a^c \sum_{j\alpha\sigma} c_{j\alpha\sigma}^\dagger c_{j\alpha\sigma} + \varepsilon_a^f \sum_{j\sigma} f_{j\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + t_c \sum_{j\alpha\sigma} c_{R_j - a_1, \alpha\sigma}^\dagger c_{j\alpha\sigma} + \text{H.c.} \\
& + t_f \sum_{j\sigma} f_{R_j - a_1, \sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \text{H.c.} + t_{cc} \sum_{j\sigma} c_{j, \alpha=2, \sigma}^\dagger c_{j, \alpha=1, \sigma} + \text{H.c.} \\
& + t_{cc1} \sum_{j\sigma} c_{R_j + a_1 + a_2, \alpha=2, \sigma}^\dagger c_{j, \alpha=1, \sigma} + \text{H.c.} + t_{cc2} \sum_{j\sigma} c_{R_j + a_2, \alpha=2, \sigma}^\dagger c_{j, \alpha=1, \sigma} + \text{H.c.} \\
& + t_{ff1} \sum_{j\sigma} f_{R_j + a_1 + a_2, \sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \text{H.c.} + t_{ff2} \sum_{j\sigma} f_{R_j + a_2, \sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \text{H.c.} \quad (2.64)
\end{aligned}$$

$$= \sum_{k\sigma} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k\sigma} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \varepsilon_k^c & \varepsilon_k^{cc} \\ \varepsilon_k^{cc*} & \varepsilon_k^c \\ & & \varepsilon_k^f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

ここで、波数空間の  $\Gamma$  点において  $D = 0$  のとき伝導バンドと価電子バンドのギャップがゼ

口になるように  $D$  を再定義すると、エネルギー  $\varepsilon_k^c, \varepsilon_k^f, \varepsilon_k^{cc}$  は次のように書かれる。

$$\varepsilon_k^c = +D/2 + 2t_c (\cos ka_1 - 1) + |t_{cc} + t_{cc1} + t_{cc2}| \quad (2.66)$$

$$\varepsilon_k^f = -D/2 + 2t_f (\cos ka_1 - 1) + 2t_{ff1} (\cos k(a_1 + a_2) - 1) + 2t_{ff2} (\cos ka_2 - 1) \quad (2.67)$$

$$\varepsilon_k^{cc} = t_{cc} + t_{cc1} e^{ik(a_1+a_2)} + t_{cc2} e^{ika_2} \quad (2.68)$$

サイト間クーロン相互作用  $H_V$  に関しては2.1 節の平均場近似と同様の定式化により

$$H_V = V \sum_{j\alpha} \sum_{\sigma\sigma'} \left( n_{j\alpha\sigma}^c + n_{R_j - a_1, \alpha\sigma}^c \right) n_{j\sigma'}^f \quad (2.69)$$

$$H_V^{\text{MF}} = \sum_{k\alpha\sigma} \Delta_{\alpha\sigma}(k, q) c_{k\alpha\sigma}^\dagger f_{k+q, \sigma} + \text{H.c.} \quad (2.70)$$

が導かれる。よって2次元3鎖 Hubbard 模型の平均場ハミルトニアン  $H_q^{\text{MF}}$  は2.1 節の定式化を利用して、次の表式になる。

$$H_q^{\text{MF}} = \sum_{k\sigma} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k+q, \sigma} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \varepsilon_k^c & \varepsilon_k^{cc} & \Delta_{1\sigma}(k, q) \\ \varepsilon_k^{cc*} & \varepsilon_k^c & \Delta_{2\sigma}(k, q) \\ \Delta_{1\sigma}^*(k, q) & \Delta_{2\sigma}^*(k, q) & \varepsilon_{k+q}^f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k1\sigma} \\ c_{k2\sigma} \\ f_{k+q, \sigma} \end{pmatrix} + \frac{8N}{V} \Delta_q^2 \quad (2.71)$$

$3 \times 3$  行列の行列要素がすべて入るため行列を対角化してエネルギー固有値を導出するには3次の固有値方程式を解く必要があり、解析的には困難である。しかし、Helmholtz の自由エネルギーを励起子秩序変数で微分して自己無撞着方程式を求める場合には、エネルギー固有値自体ではなくエネルギー固有値の励起子秩序変数による微分形を知れば十分であることを後で示す。よって、ここではエネルギー固有値方程式そのものを励起子秩序変数で微分することで自己無撞着方程式を導く。エネルギー固有値方程式は次のように表すことが出来る。

$$E^3 + AE^2 + BE + C = 0 \quad (2.72)$$

$$A = -2\varepsilon_k^c - \varepsilon_{k+q}^f \quad (2.73)$$

$$B = 2\varepsilon_k^c \varepsilon_{k+q}^f + \varepsilon_k^{c2} - 2|\Delta_{\alpha\sigma}(k, q)|^2 - |\varepsilon_k^{cc}|^2 \quad (2.74)$$

$$C = \left( |\varepsilon_k^{cc}|^2 - \varepsilon_k^c \right) \varepsilon_{k+q}^f + 2(\varepsilon_k^c - \text{Re}\varepsilon_k^{cc}) |\Delta_{\alpha\sigma}(k, q)|^2 \quad (2.75)$$

変数  $x$  で両辺を微分して整理すると

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\frac{\partial A}{\partial x} E^2 + \frac{\partial B}{\partial x} E + \frac{\partial C}{\partial x}}{3E^2 + 2AE + B} \quad (2.76)$$

という形になる。この変数  $x$  に、励起子秩序変数  $\Delta_q, \phi_q$  を代入することでエネルギー固有値  $E_{kqs}^{\text{MF}}$  の秩序変数微分

$$\frac{\partial E_{kqs}^{\text{MF}}}{\partial \Delta_q} = 8D_{kqs} \Delta_q (1 + \cos(ka_1 - \phi_q)) \quad (2.77)$$

$$\frac{\partial E_{kqs}^{\text{MF}}}{\partial \phi_q} = 4D_{kqs} \Delta_q^2 \sin(ka_1 - \phi_q) \quad (2.78)$$

が得られる。ただし、

$$D_{kqs} = \frac{E_{kqs}^{\text{MF}} - \varepsilon_k^c + \text{Re}\varepsilon_k^{cc}}{3 \left( E_{kqs}^{\text{MF}} - \eta_+ \right) \left( E_{kqs}^{\text{kMF}} - \eta_- \right)} \quad (2.79)$$

$$\eta_{\pm} = \frac{-A \pm \sqrt{A^2 - 3B}}{3} \quad (2.80)$$

と定義した。Helmholtz の自由エネルギーを変数  $x$  で微分すると次のようになる。

$$\frac{\partial F_q}{\partial x} = -\frac{T}{N} \sum_{ks\sigma} \frac{\partial}{\partial x} \ln \left( 1 + e^{-\beta(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu)} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \frac{8\Delta_q^2}{V} \quad (2.81)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{ks\sigma} \frac{\partial E_{kqs}^{\text{MF}}}{\partial x} f(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu) + \frac{16\Delta_q}{V} \frac{\partial \Delta_q}{\partial x} \quad (2.82)$$

ここで、求めたエネルギー固有値の秩序変数微分を代入し、自由エネルギーを最小化する条件から 1 次元模型と同形の自己無撞着方程式が導かれる。

$$V(\chi_0(q) + |\chi_1(q)|) = 1 \quad (2.83)$$

$$\tan \phi_q = \frac{\text{Im} |\chi_1(q)|}{\text{Re} |\chi_0(q)|} \quad (2.84)$$

ただし、2.2 節とは異なる応答関数  $\chi_0(q), \chi_1(q)$ 、それから  $g(k, q)$  を次のように再定義している。

$$\chi_0(q) = \frac{1}{N} \sum_k g(k, q) \quad (2.85)$$

$$\chi_1(q) = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik} g(k, q) \quad (2.86)$$

$$g(k, q) = -\sum_s D_{kqs} f(E_{kqs}^{\text{MF}} - \mu) \quad (2.87)$$

自己無撞着方程式が導出が完了したため、数値的にこれを解き、熱力学的に最安定な状態を探索する。このとき、模型を 2 次元に拡張しているため  $x$  方向の波数  $Q_{\text{EP}}^x$  だけでなく  $y$  方向の波数  $Q_{\text{EP}}^y$  も探索する。

## 2.7 FFLO1-3 相

図 2.10 に  $V = 0.60\text{eV}$  と仮定したときの 2 次元 3 鎖 Hubbard 模型で得られた励起子相図を示す。1 次元の場合と同様に半導体から半金属にかけて幅広く励起子秩序が見られ、 $D \sim -0.2\text{eV}$  付近の低温領域で励起子ギャップは最大値を取る。FFLO 励起子相はバンドの重なりが僅かな半金属領域では鎖間結合の効果でネスティングが弱まることで抑制されるものの、安定的に存在することが分かる。また、FFLO 励起子相は相の内部で FFLO1-3 の 3 相に分かれている。これらは電子状態を調べることにより、フェルミ面から理解可能であることを明らかにしたため以下に示す。

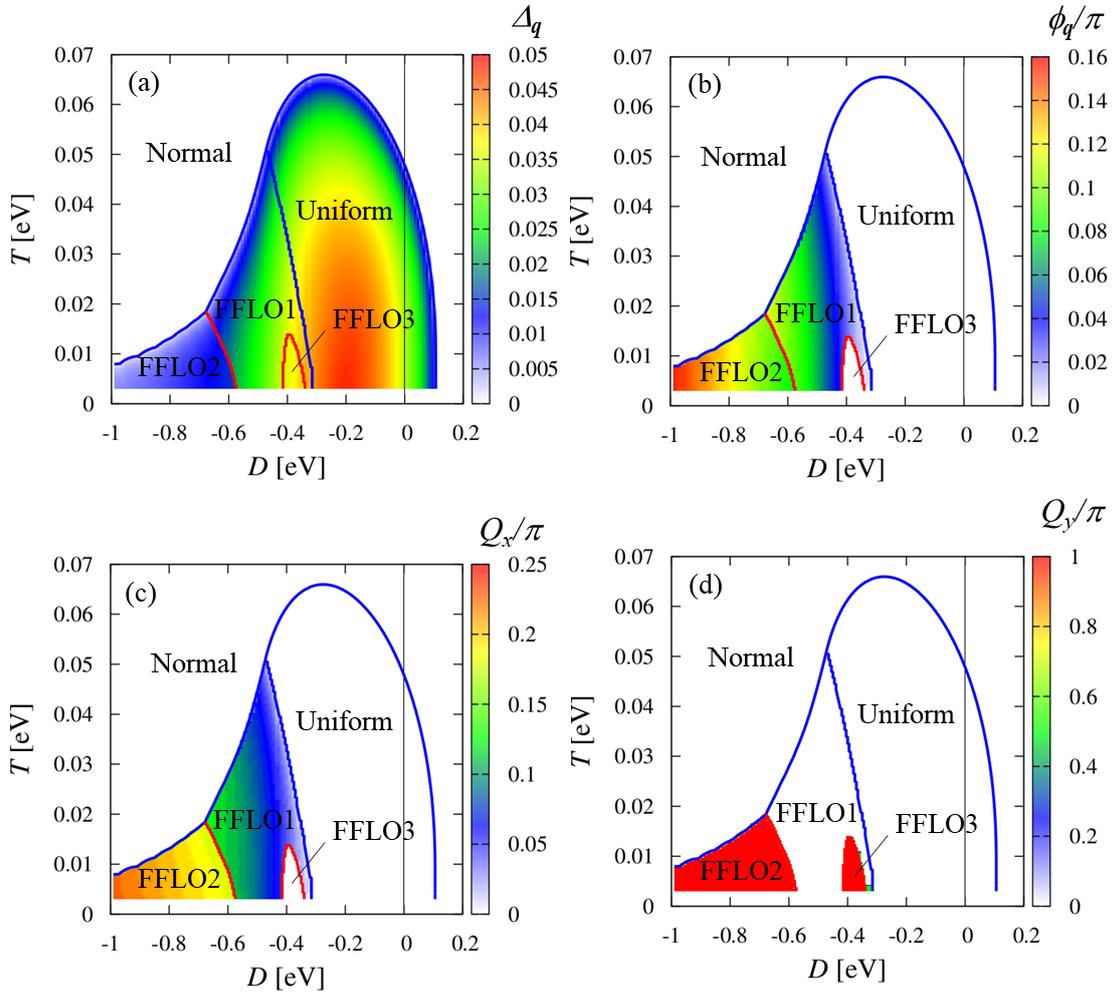


図 2.10 2次元3鎖 Hubbard 模型の励起子相図。すべて横軸はエネルギーギャップ  $D$ 、縦軸は温度  $T$  を表す。カラープロットにより、(a) 秩序変数の大きさ、(b) 相対位相差、(c) 秩序波数  $Q_{EP}$  の  $x$  成分の大きさ、(d) 秩序波数  $Q_{EP}$  の  $y$  成分の大きさをそれぞれ示している。青の実線は2次相転移、赤の実線は1次相転移を表す。

まず、半導体領域からバンドの重なりが小さい半金属領域にわたる  $D \gtrsim -0.30\text{eV}$  の領域では従来型の Uniform 励起子相が実現する。この場合は結合伝導バンドと価電子バンドがオーバーラップすることにより、1対1の半金属バンドを舞台とした励起子秩序が起きており、半金属から励起子絶縁体への相転移となって、定性的に先行研究の結果と一致する [39]。図 2.11 に  $D = -0.20\text{eV}$  におけるエネルギーバンドとフェルミ面を示す。価電子バンドの上端が平坦化し、正常相で存在していたフェルミ面が Uniform 励起子相では消失していることから励起子絶縁体転移していることが見て取れる。 $-0.55\text{eV} \lesssim D \lesssim -0.30\text{eV}$  では FFLO3 の領域を除いて、 $x$  方向の波数のみが有限となる FFLO1 相が実現している。 $D = -0.50\text{eV}$  の図 2.12 におけるフェルミ面から分かるように、この秩序は正常相における価電子バンドと結合伝導バンド間のネスティングに起因している。また、1次元模型での

議論と同様に、空間反転対称性が破れ、左右非対称なバンドが形成される。 $D \lesssim -0.55\text{eV}$ では $x$ 方向の波数だけでなく $y$ 方向への波数 $q_y = \pi$ を伴うFFLO2相が実現している。 $D = -0.70\text{eV}$ の図2.13を見ると、この秩序は正常相における価電子バンドと反結合伝導バンド間のネスティングに起因している。ここでも、空間反転対称性が破れ、左右非対称なバンドが形成されている。 $-0.40\text{eV} \lesssim D \lesssim -0.33\text{eV}$ では $q_y = \pi$ のネスティングに由来してFFLO3相が実現している。 $D = -0.35\text{eV}$ の図2.14における正常相のフェルミ面から、この秩序は $q_y = \pi$ だけずれたとき良いネスティングとなることに起因すると考察することが出来る。

自由エネルギーの計算から、正常相からFFLO相への相転移は半金属から半金属への2次相転移、FFLO1相からFFLO2,3相への相転移は1次相転移であることが分かった。さらに、Uniform励起子相は半導体、FFLO励起子相は半金属であるため、両者の間の相転移は半導体から半金属への2次転移であることを明らかにした。

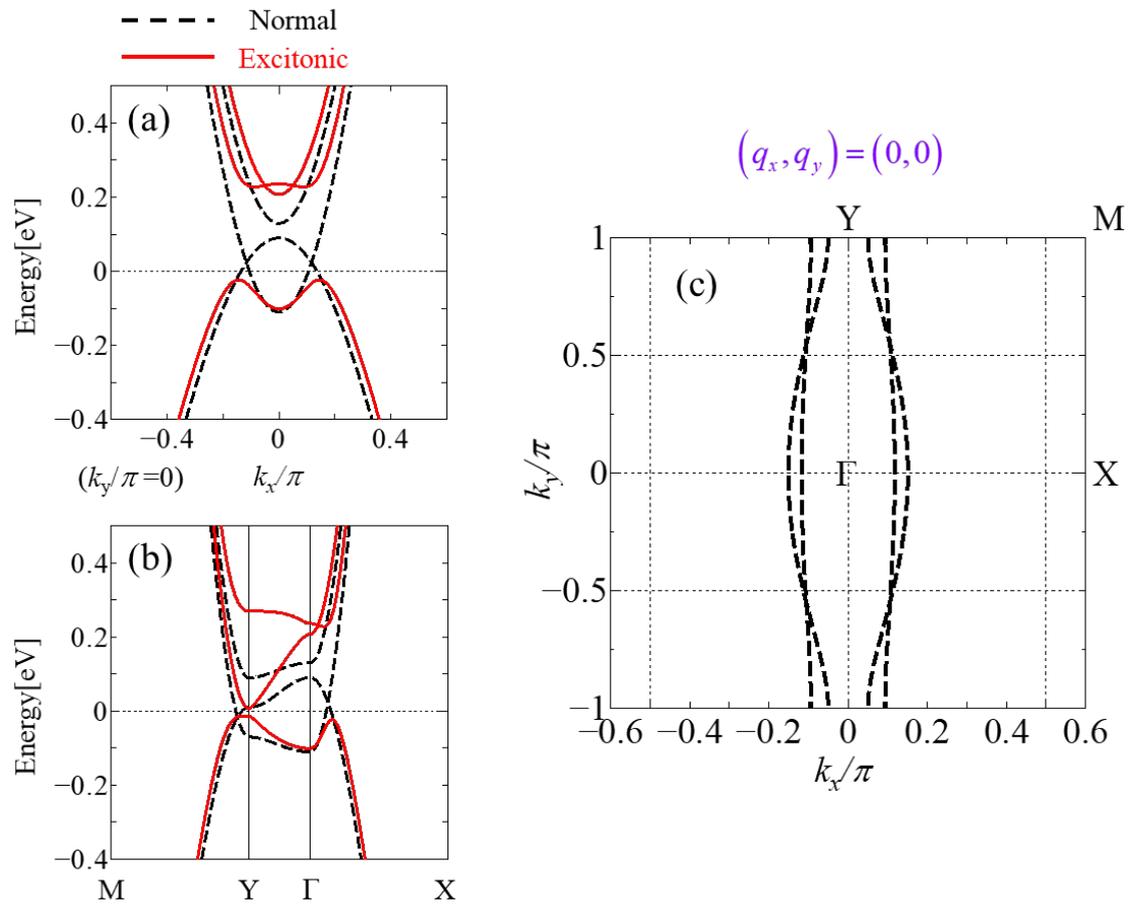


図 2.11  $D = -0.20\text{eV}$ における正常相、Uniform励起子相の各エネルギーバンドとフェルミ面。それぞれ(a) $k_y/\pi = 0$ 、(b)MYTXを経由するバンドと(c)フェルミ面を描画。励起子相では価電子バンドの上端が平坦化し、半金属から励起子絶縁体へ相転移している。

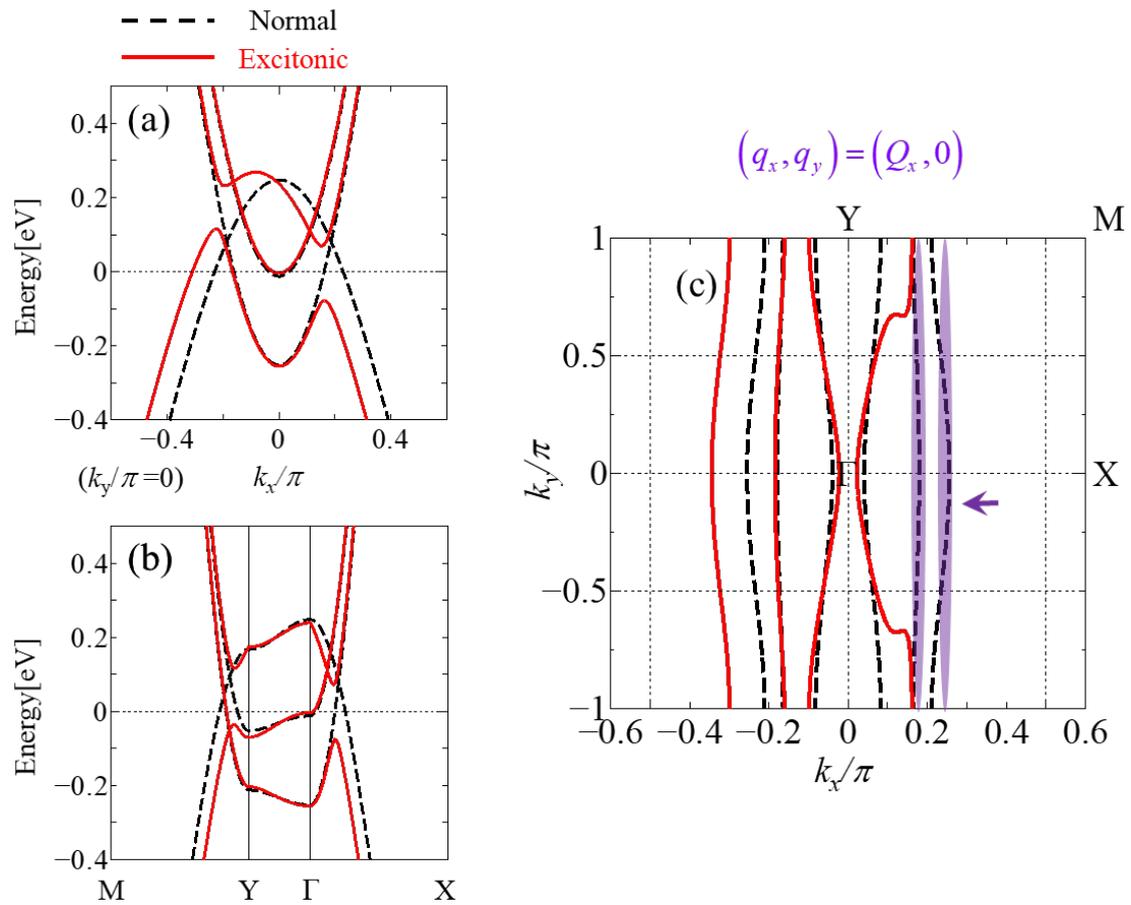


図 2.12  $D = -0.50\text{eV}$  における正常相、FFLO1 励起子相の各エネルギーバンドとフェルミ面。それぞれ (a)  $k_y/\pi = 0$ 、(b) MYTX のパスを経由するバンドと (c) フェルミ面を描画。正常相のフェルミ面において  $x$  方向への良いネスティングに起因して FFLO 励起子秩序が実現することで、 $q_x$  方向に左右非対称なバンドが形成される FFLO1 相が実現している。正常相から FFLO1 相への相転移は半金属-半金属転移。

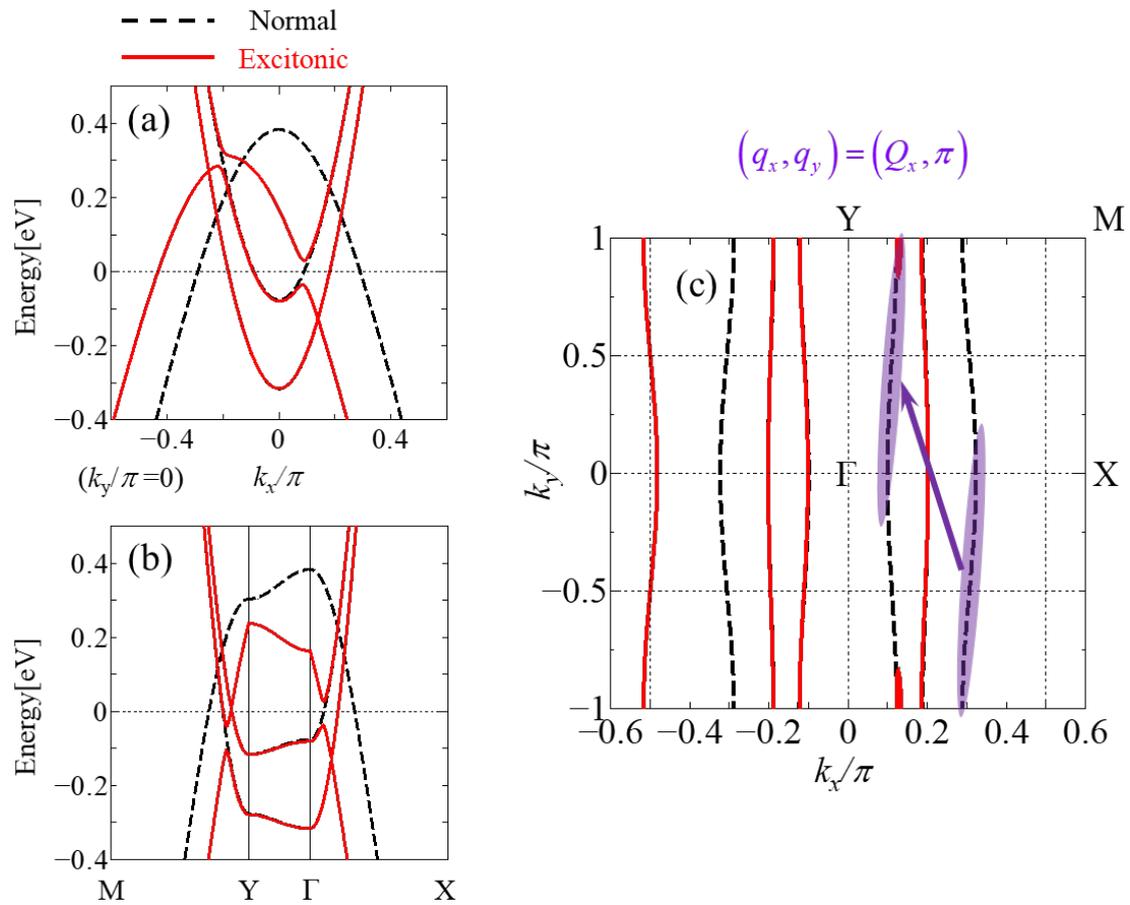


図 2.13  $D = -0.70\text{eV}$  における正常相、FFLO2 励起子相の各エネルギーバンドとフェルミ面。それぞれ (a)  $k_y/\pi = 0$ 、(b) MYTX のパスを経由するバンドと (c) フェルミ面を描画している。正常相のフェルミ面において  $y$  方向に  $\pi$  だけずれた  $x$  方向へのネスティングに起因して  $q_x \neq 0, q_y = \pi$  の重心運動量を持つ FFLO2 相が実現している。正常相から FFLO2 相への相転移は半金属-半金属転移。

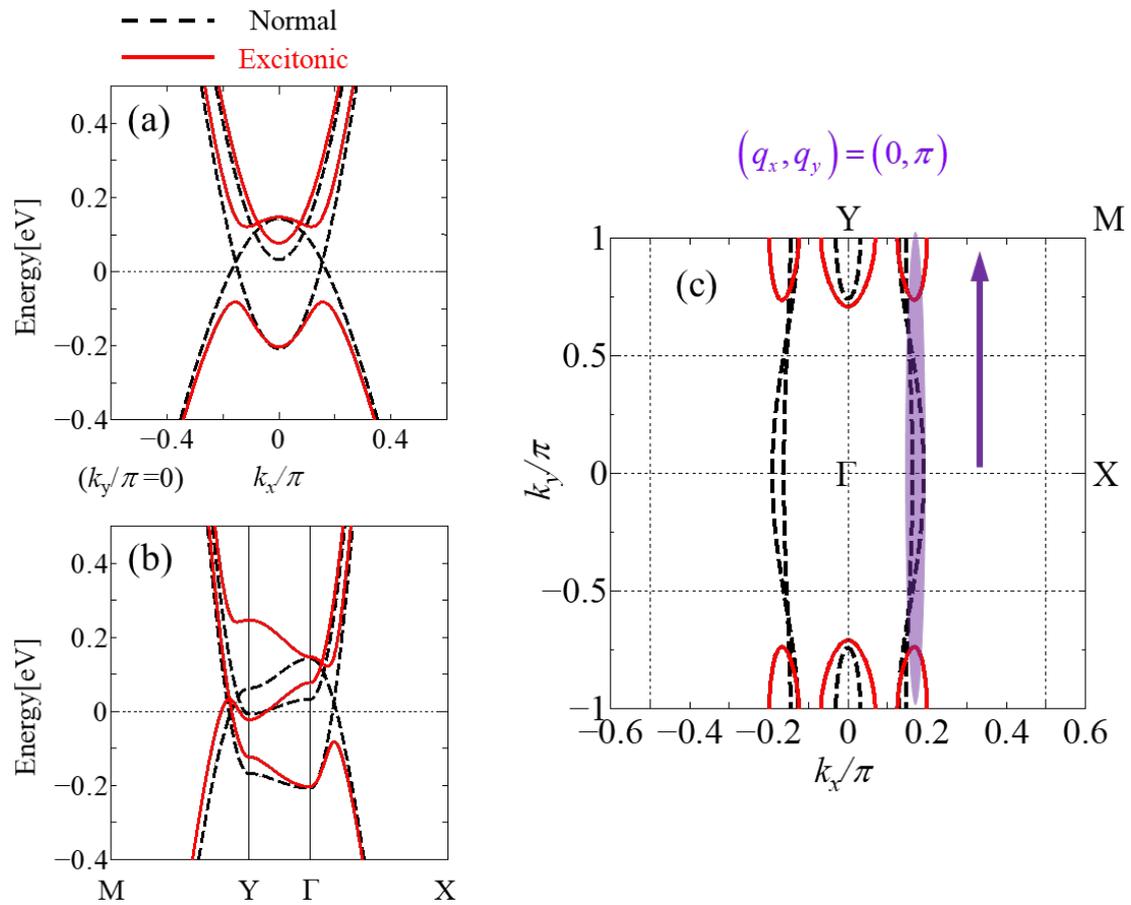


図 2.14  $D = -0.35\text{eV}$  における正常相、FFLO3 励起子相の各エネルギーバンドとフェルミ面。それぞれ (a)  $k_y/\pi = 0$ 、(b) MYTX のパスを経由するバンドと (c) フェルミ面を描画している。正常相のフェルミ面において、 $q_y = \pi$  がアクシデンタルに良いネスティングとなることで  $q_x = 0, q_y = \pi$  の重心運動量を持つ FFLO3 相が実現している。

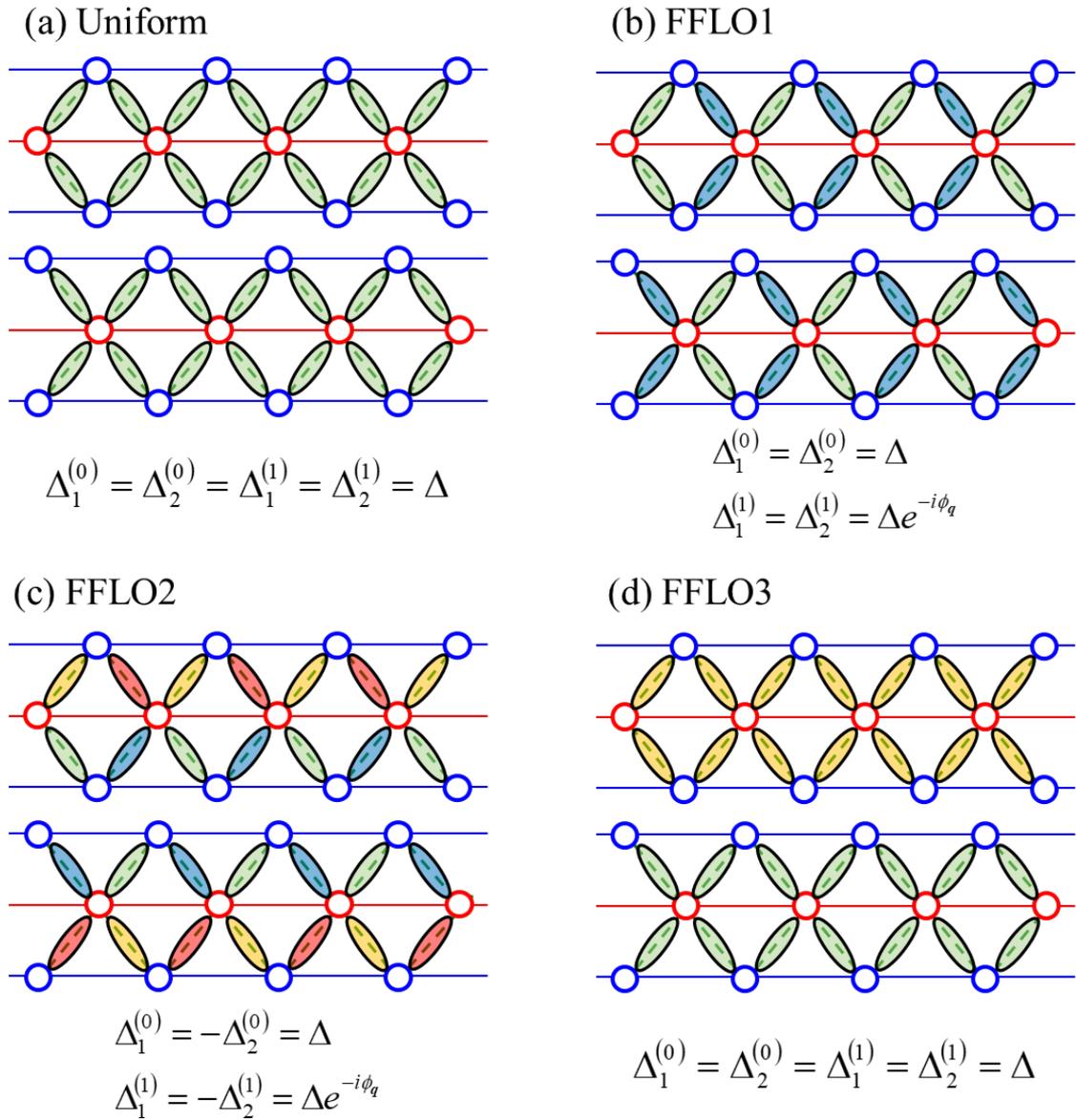


図 2.15 秩序変数の実空間描像。それぞれ (a)Uniform 励起子相、(b)FFLO1 励起子相、(c)FFLO2 励起子相、(d)FFLO3 相における秩序変数の大きさを Ta-Ni 間の楕円形で表示している。Uniform 相では秩序変数は一様となり、FFLO1 相では隣接セル間で  $\phi_q$  だけ位相差が生じる。FFLO2 相では隣接セル間で位相差  $\phi_q$  が生じるとともに鎖間で位相が反転している。FFLO3 相では 3 鎖の内部では一様な秩序変数を取り、鎖間で位相が反転する。

これらの結果から、従来の励起子絶縁体相と 3 種類の FFLO 相における秩序変数を波数空間から実空間にフーリエ変換し、実空間描像で表すと図 2.15 のようになる。それぞれ、Uniform 励起子相、FFLO1 励起子相、FFLO2 励起子相、FFLO3 相における秩序変数の大きさを Ta-Ni 間の楕円形で表示している。Uniform 相では秩序変数は一様となり、FFLO1 相では隣接セル間で  $\phi_q$  だけ位相差が生じている。FFLO2 相では隣接セル間で位

相差  $\phi_q$  が生じるとともに鎖間で位相が反転している。FFLO3 相では 3 鎖の内部では一様な秩序変数を取り、鎖間で位相が反転する。

図 2.16 に、温度を  $T = 0.01\text{eV}$  に固定し、横軸をエネルギーギャップ  $D$ 、縦軸を  $c$ - $f$  間クーロン相互作用  $V$  を取る  $D$ - $V$  相図を示す。 $V$  の増大に伴い半導体から半金属にかけて励起子秩序が確認出来る。高圧下に対応する  $D \lesssim -0.5\text{eV}$  の半金属領域において  $V \gtrsim 0.5\text{eV}$  から FFLO1 相と FFLO2 相の相境界が見られ (図 2.16(b))、 $-0.45\text{eV} \lesssim D \lesssim -0.30\text{eV}$ 、 $-0.40\text{eV} \lesssim V \lesssim 0.68\text{eV}$  においてフェルミ面の特殊な形状に由来して発現する FFLO3 相が実現している (図 2.16(c))。

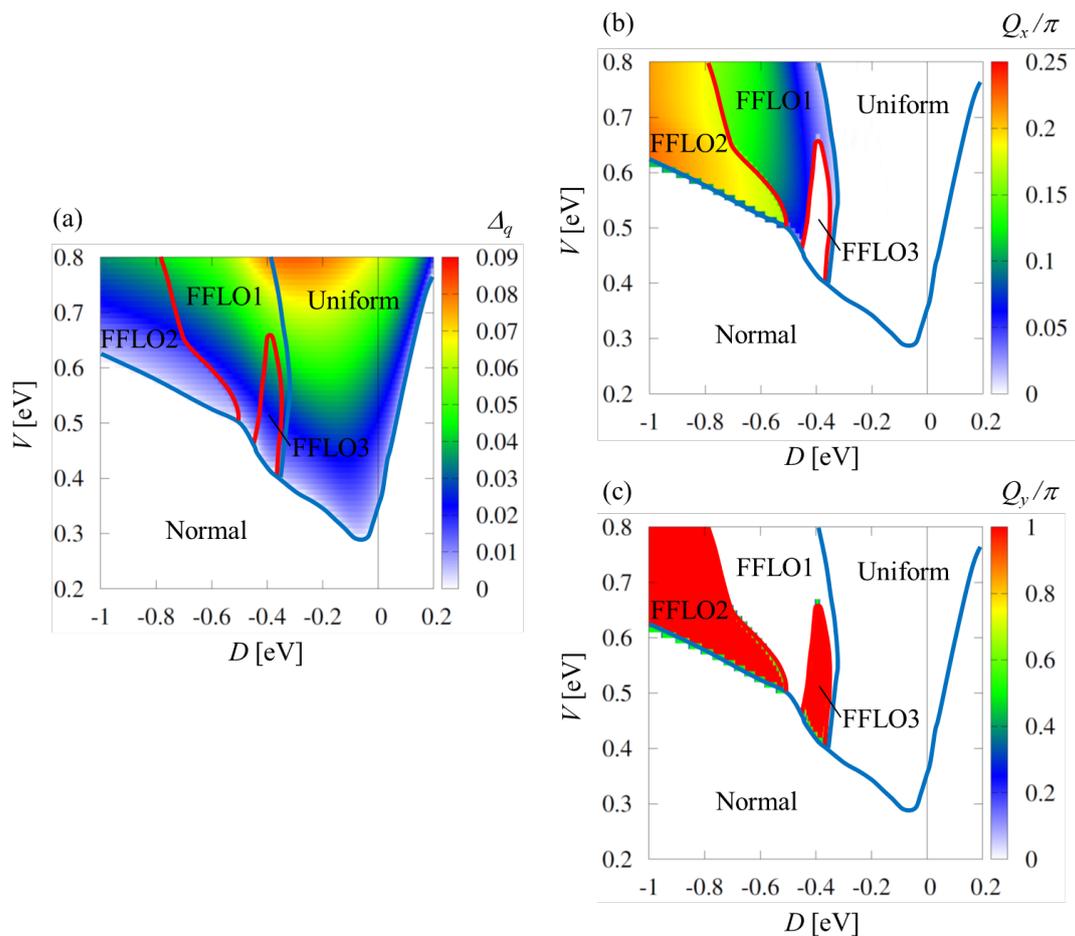


図 2.16 2次元3鎖Hubbard模型の  $T = 0.01\text{eV}$  における  $D$ - $V$  相図。カラープロットによりそれぞれ (a) 秩序変数の大きさ、(b) 秩序波数  $Q_{\text{EP}}$  の  $x$  成分の大きさ、(c) 秩序波数  $Q_{\text{EP}}$  の  $y$  成分の大きさを表す。青の実線は2次相転移、赤の実線は1次相転移を示す。

## 第3章 LO型励起子秩序

FFLO 超伝導の研究においては、Cooper ペアが単一の重心運動量を伴って運動する Fulde–Ferrell (FF) 状態より、Larkin–Ovchinnikov (LO) 状態の方が安定化するケースが多いことが知られている。励起子研究は超伝導研究との類似性が極めて高く、前章までも超伝導と励起子相のアナロジーを考慮することで議論を進めてきた。この章では前章での議論に対応する FF 状態に対し、複数の波数を重ねることで実現する励起子の LO 状態について考察する。

### 3.1 LO型励起子秩序の定式化

$\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は  $T_c = 328\text{K}$  において図 3.1 のように斜方晶から単斜晶へ構造相転移し一様な格子歪み  $\delta_{q=0}$  が生じるが  $q \neq 0$  の FF 型励起子秩序とは整合しない。一方、複数の波数の重ね合わせによる LO 型励起子秩序ではこの構造相転移と矛盾なく整合する。よって、ここでは電子格子結合  $\gamma$  を取り入れた LO 型励起子秩序の定式化を行う。電子格子結合を考慮するため、ハミルトニアンに次の項を加える。

$$H_{\text{ep}} = \sum_{i\sigma} \gamma \left( x_i c_{i1\sigma}^\dagger + x_{i-1} c_{i-1,2\sigma}^\dagger \right) f_{i\sigma} + H.c. \quad (3.1)$$

また、励起子平均場ハミルトニアンにおいて波数  $q$  の和を残すことに注意すれば

$$H^{\text{MF}} = H_0 + H_V^{\text{MF}} + H_{\text{ep}}^{\text{MF}} \quad (3.2)$$

$$H_V^{\text{MF}} = \sum_{kq} \sum_{\alpha\sigma} \Delta_\alpha(k, q) c_{k\alpha}^\dagger f_{k+q} + H.c. \quad (3.3)$$

$$H_{\text{ep}}^{\text{MF}} = \delta_{q=0} \sum_{k\sigma} \left( c_{k1}^\dagger + e^{ik} c_{k2}^\dagger \right) f_k + H.c. \quad (3.4)$$

となる。

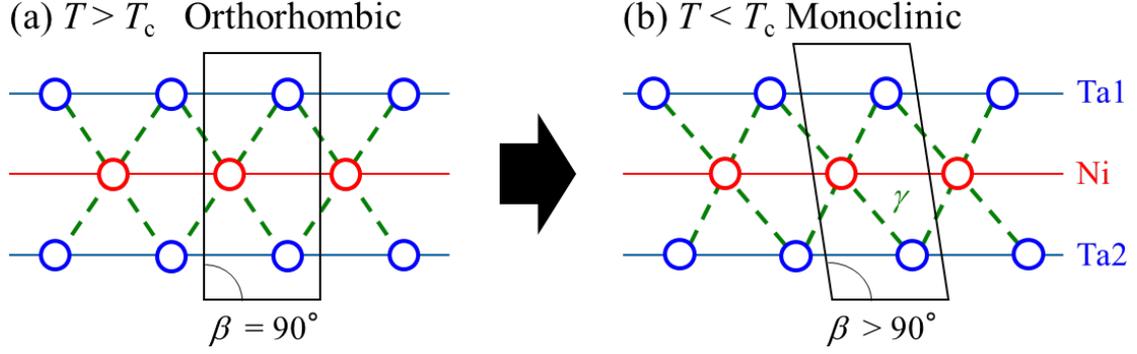


図 3.1 Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> の 3 鎖模型における構造相転移に伴う対称性の変化。(a) 斜方晶 ( $T > T_c$ ) と (b) 単斜晶 ( $T < T_c$ ) における模式図を示す。構造相転移により  $\beta$  角が  $\beta = 90^\circ$  から  $\beta > 90^\circ$  へと変化する。

簡単のためサイト間クーロン相互作用  $H_V^{MF}$  のみを考慮した 1 次元の 3 鎖模型を仮定する。LO 型の励起子秩序を考慮する上で最も簡単な波数の重ね合わせは  $q = 0, \pm\pi$  である。このとき、ハミルトニアンは波数空間の折り畳みにより

$$H^{MF} = \sum_{k\alpha\sigma} \varepsilon_k^c c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k^f f_k^\dagger f_k + \sum_{q=-\pi,0,\pi} \sum_{k\alpha\sigma} \Delta_\alpha(k,q) c_{k\alpha}^\dagger f_{k+q} + H.c. \quad (3.5)$$

$$= \sum_{k<0} \vec{c}_k^\dagger \hat{H}_k \vec{c}_k \quad (3.6)$$

$$\vec{c}_k^\dagger = \left( c_{k1\sigma}^\dagger \quad c_{k2\sigma}^\dagger \quad f_{k\sigma}^\dagger \quad c_{k+\pi,1\sigma}^\dagger \quad c_{k+\pi,2\sigma}^\dagger \quad f_{k+\pi,\sigma}^\dagger \right) \quad (3.7)$$

$$\hat{H}_k = \left( \begin{array}{ccc|cc} \varepsilon_k^c & & \Delta_1(k,0) & & \Delta_1(k,\pi) \\ & \varepsilon_k^c & \Delta_2(k,0) & & \Delta_2(k,\pi) \\ \hline \Delta_1^*(k,0) & \Delta_2^*(k,0) & \varepsilon_k^f & \Delta_1^*(k+\pi,\pi) & \Delta_2^*(k+\pi,\pi) \\ & & \Delta_1(k+\pi,\pi) & \varepsilon_{k+\pi}^c & \Delta_1(k+\pi,0) \\ & & \Delta_2(k+\pi,\pi) & & \varepsilon_{k+\pi}^c & \Delta_2(k+\pi,0) \\ \hline \Delta_1^*(k,\pi) & \Delta_2^*(k,\pi) & & \Delta_1^*(k+\pi,0) & \Delta_2^*(k+\pi,0) & \varepsilon_{k+\pi}^f \end{array} \right) \quad (3.8)$$

と行列表示することが出来る。自由エネルギーと励起子秩序変数は

$$F = -\frac{T}{N} \sum_{k<0} \sum_{s=1,6} \sum_{\sigma} \ln \left( 1 + e^{-\beta(E_{ks} - \mu)} \right) + \mu n \quad (3.9)$$

$$\Delta_\alpha(k,q) = -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left( 1 + e^{i(k-k')} \right) \left\langle f_{k'+q}^\dagger c_{k'\alpha} \right\rangle \quad (3.10)$$

$$= \Delta_{q\alpha}^{(0)} + e^{ik} \Delta_{q\alpha}^{(1)} \quad (3.11)$$

となり、それぞれの波数  $q$  に対して秩序変数が存在する点が前章と異なる。この定式化に

対し電子格子相互作用  $H_{\text{ep}}^{\text{MF}}$  を取り入れ、波数について一般化すると

$$H^{\text{MF}} = \sum_{[k]} \sum_{\alpha\sigma} \begin{pmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_2 \\ \vdots \\ \vec{c}_i \\ \vdots \\ \vec{c}_n \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{H}_{12} & \cdots & \hat{H}_{1n} \\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22} & & \\ & & \ddots & \\ \vdots & & & \hat{H}_{ij} & \vdots \\ \hat{H}_{n1} & \cdots & & \hat{H}_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_2 \\ \vdots \\ \vec{c}_j \\ \vdots \\ \vec{c}_n \end{pmatrix}, \vec{c}_i = \begin{pmatrix} c_{k+q_i,1} \\ c_{k+q_i,2} \\ f_{k+q_i} \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

$$\hat{H}_{ij} = \begin{pmatrix} \delta_{ij} \varepsilon_{k+q_i}^c & \begin{pmatrix} \Delta_1(k+q_i, q_j - q_i) \\ +\delta_{ij} \delta_{q=0} \end{pmatrix} \\ & \delta_{ij} \varepsilon_{k+q_i}^c & \begin{pmatrix} \Delta_2(k+q_i, q_j - q_i) \\ +\delta_{ij} \delta_{q=0} e^{+i(k+q_i)} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \Delta_1^*(k+q_j, q_i - q_j) \\ +\delta_{ij} \delta_{q=0} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \Delta_2^*(k+q_j, q_i - q_j) \\ +\delta_{ij} \delta_{q=0} e^{-i(k+q_i)} \end{pmatrix} & \delta_{ij} \varepsilon_{k+q_i}^c \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

となる。波数に関する和記号の範囲は 1st Brillouin Zone 内の折り畳まれた波数空間を指す。なお、この定式化は重ね合わせる波数の数がサイト数と一致するとき Bogoliubov-de Gennes 方程式と等価である。

## 3.2 LO 型励起子状態

前節の LO 状態の定式化に対し、数値計算を用いて自己無撞着な解を求める。 $\pm\pi$  の FFLO 励起子秩序をするパラメータは現実的な状況から離れるが、定性的に LO 状態が実現する可能性を調べることを目的として計算を行う。

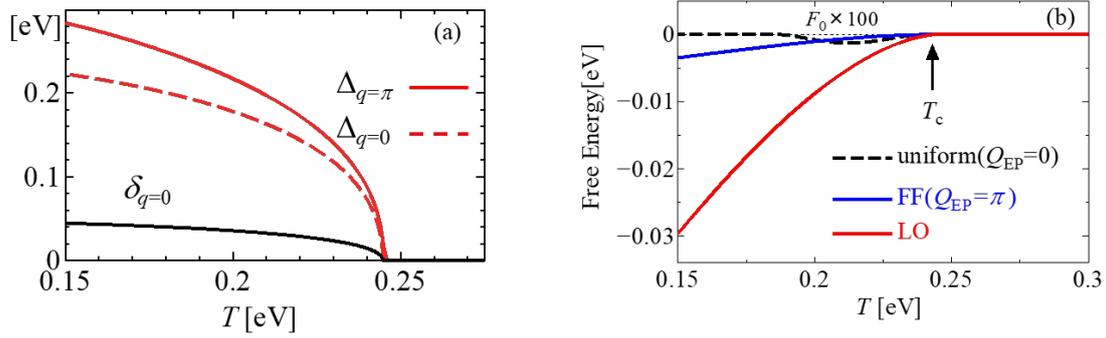


図 3.2 (a) 秩序変数と (b) 自由エネルギーの温度依存性。転移温度以下で LO 型の秩序変数  $\Delta_{q=0}, \Delta_{q=\pi}$  と一様格子歪み  $\delta_{q=0}$  が同時に有限値を取る。Uniform 励起子相や FF 型励起子相と比較して LO 型励起子相の自由エネルギーが低く、LO 状態が基底状態である。

図 3.2 に LO 型励起子秩序変数  $\Delta_{q=0}, \Delta_{q=\pi}$  と一様格子歪み  $\delta_{q=0}$ 、自由エネルギー  $F$  の温度依存性を示す。励起子相転移温度以下で秩序変数  $\Delta_{q=0}, \Delta_{q=\pi}$  と一様格子歪み  $\delta_{q=0}$  が同時に有限値を取り、斜方晶から単斜晶への構造相転移と矛盾なく LO 型励起子秩序が生じていることが分かる。また、Uniform 励起子相や FF 型励起子相と比較して LO 型励起子相の自由エネルギーが低く、LO 状態が基底状態であると考えられる。

### 3.3 励起子秩序と CDW

LO 型励起子秩序が CDW (電荷密度波) と異なる秩序であることに触れておく。CDW は秩序波数の周期で電荷のサイト占有数が変化する状態である。秩序波数が  $q = \pi$  の場合は隣接するサイト間で逆符号の電荷を持つ状態であり、電荷の密度が波打つ状態からこのように呼ばれる。一方、LO 型励起子秩序は電荷を持たない励起子が重心運動量を獲得しているため、各サイトで電荷密度に差は生まれない。

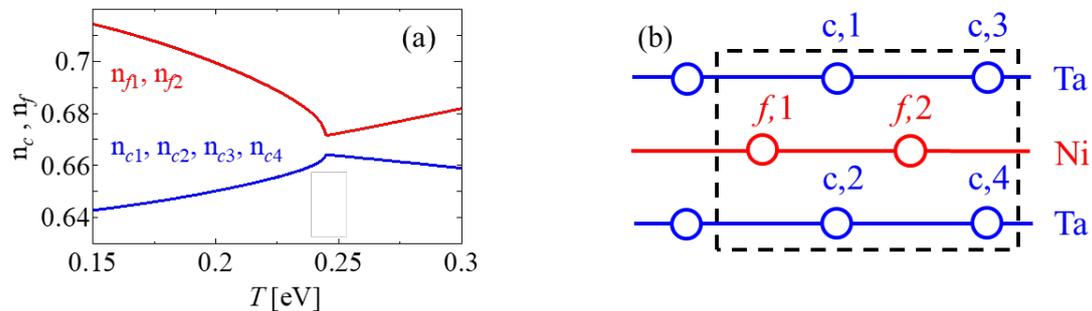


図 3.3 (a)  $c, f$  サイト占有数の温度依存性と (b) 模式図。  $q = 0, \pm\pi$  の秩序変数が有限値を取る転移温度以下においても、各サイトにおける電子の占有数は変化せず、電荷密度は一樣であることが分かる。

図 3.3 に  $c, f$  サイト占有数の温度依存性を示す。 $q = 0, \pm\pi$  の秩序変数が有限値を取る転移温度以下においても、各サイトにおける電子の占有数は変化せず、電荷密度は一様であることが分かる。このように LO 型励起子秩序は CDW とは異なる秩序である。

## 第4章 第一原理計算に基づく構築模型に対する励起子秩序

前章まで、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の結晶構造の強い1次元性を抽出した3鎖 Hubbard 模型に基づき、定性的に FFLO 励起子秩序が実現する可能性について議論してきた。結果として、3鎖模型に対する平均場近似の範囲では、圧力を印加した半金属状態の  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  では、低温で FF 型あるいは LO 型の励起子相が基底状態となることが分かった。一方で、実験との比較を念頭に置いて現実の物性について言及するためには、結晶構造を反映させた、より現実的な模型から出発する必要がある。そこで、第一原理バンド計算を行い、最局在 Wannier 関数法を用いて模型を構築した後、励起子秩序を議論するというアプローチで高圧下の  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の励起子秩序を調べることにする。

### 4.1 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$ の結晶構造パラメータ

第一原理バンド計算を行うにあたり、第一原理計算パッケージ WIEN2k を用いる。また、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の結晶構造パラメータについては、実験から得られているデータを参照する [51, 52]。

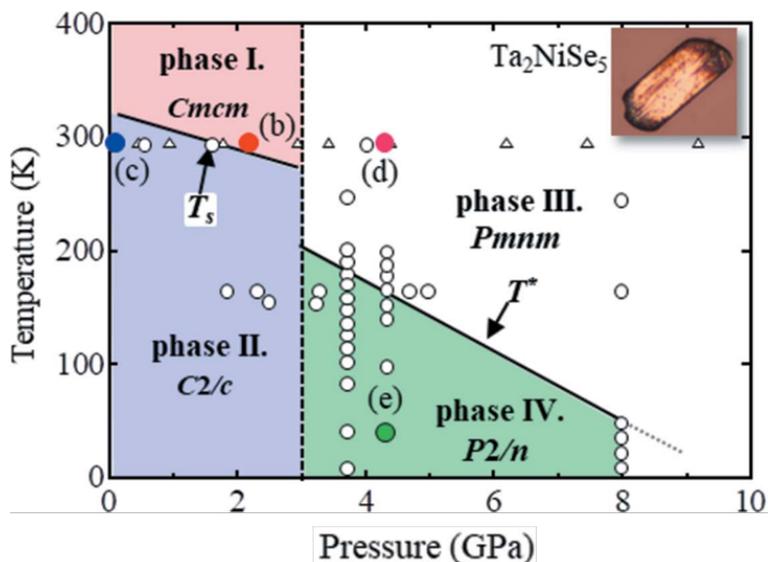


図 4.1 圧力実験相図 (図 1.6 参照)。横軸は圧力、縦軸は温度を表す。I 相は Cmcm、III 相は Pmnm の斜方晶。II 相は C2/c、IV 相は P2/n の単斜晶。

相図 4.1 において、I 相から II 相への相転移は半導体から半導体への 2 次相転移、I 相から III 相への相転移は半導体から半導体への 1 次相転移、III 相から IV 相への相転移は低圧側では半導体から半金属への 2 次相転移、高圧側では半金属から半金属への 2 次相転移である。今回は、圧力下 4.22GPa における電子状態を調べることにする。

## 4.2 mBJ ポテンシャル法

Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> の III 相に対して一般勾配近似 (GGA) を用いて計算を行うと図 4.2(a) のように、ギャップが消失して半金属的なバンド構造となり、実験と整合しない結果を得る。そこで、半導体や半金属のバンド計算におけるエネルギーギャップの過小評価問題に対してよく用いられる手法の一つである modified Becke-Johnson (mBJ) ポテンシャル法を用いて、実験と整合するバンドを得ることにする [53]。mBJ ポテンシャル法では第一原理計算を行う際に用いるポテンシャルに、電子密度に依存する次の準局所的な混合型ポテンシャルを追加する。

$$v_{x\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cv_{x\sigma}^{BR}(r) + \frac{3c-2}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (4.1)$$

ここで、 $v_{x\sigma}^{BR}(r)$  は Beck-Roussel ポテンシャルと呼ばれる引力ポテンシャル、 $\rho_{\sigma}(r)$  は電子密度、 $t_{\sigma}(r)$  は運動エネルギー密度をそれぞれ表し、右辺各項の係数部にある  $c$  が唯一の可変パラメータである。 $c$  が増大するにつれてギャップが開き、半金属的なバンドから半導体的なバンドへと改善が期待できる。I 相における mBJ ポテンシャルを取り入れた第一原理計算には先行研究があり、そこでは光学伝導度を計算している [54]。図 4.3(a) は常圧における Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> と Ta<sub>2</sub>NiS<sub>5</sub> に対する mBJ ポテンシャル導入後のバンド分散である。図 4.3(b) によると Ta<sub>2</sub>NiS<sub>5</sub> は  $c \lesssim 1.2$  ではギャップが開かず半金属的であるが、 $c = 1.5$  では図 4.3(a) のように伝導バンドと価電子バンドに僅かなギャップが開き半導体となる。

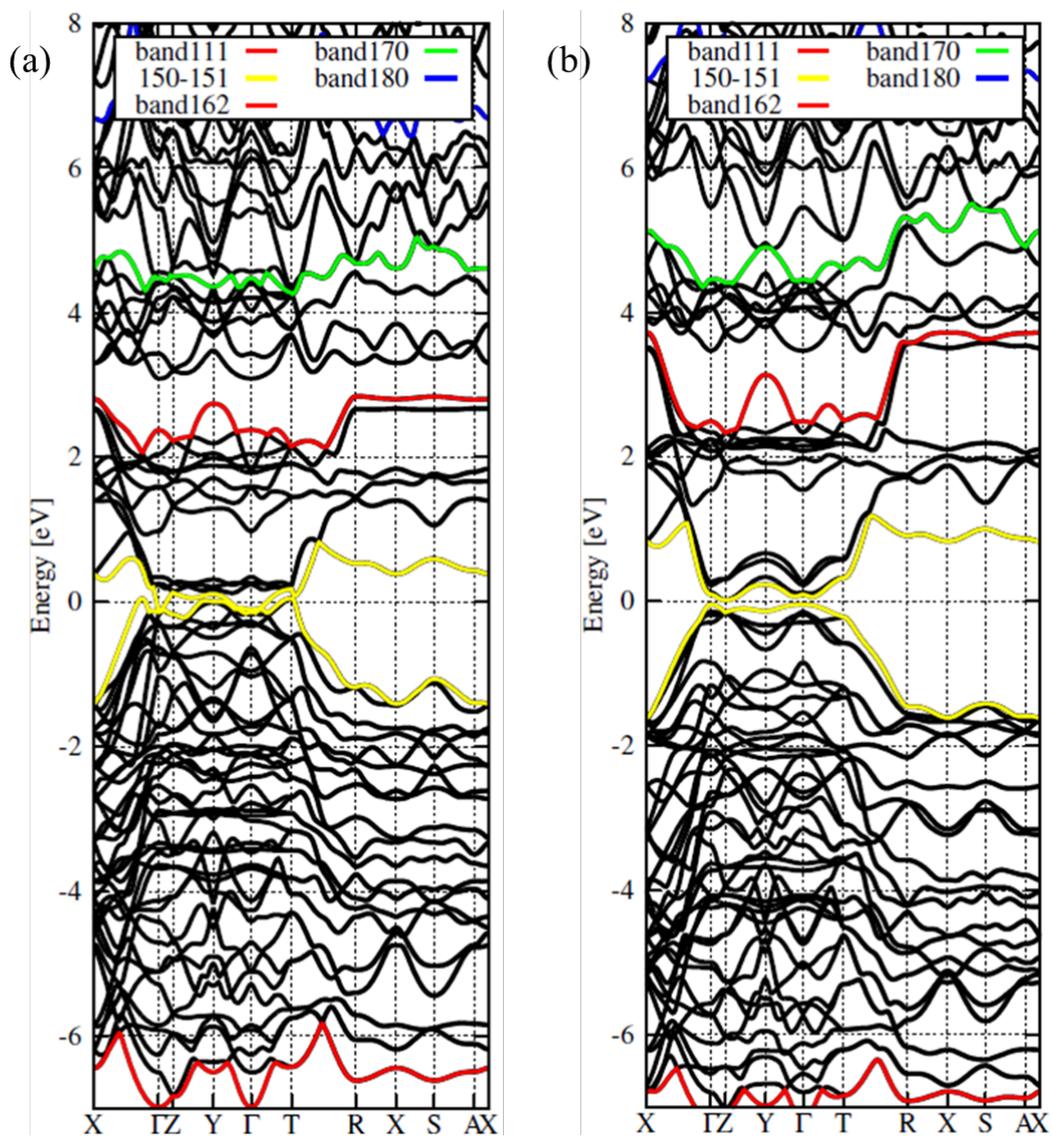


図 4.2 第一原理計算によるエネルギーバンド。(a)GGA によるエネルギーバンドが半金属的であるのに対し、(b) $c = 1.9$  の mBJ ポテンシャルを考慮した GGA+mBJ バンドは半導体的なギャップを持つ。

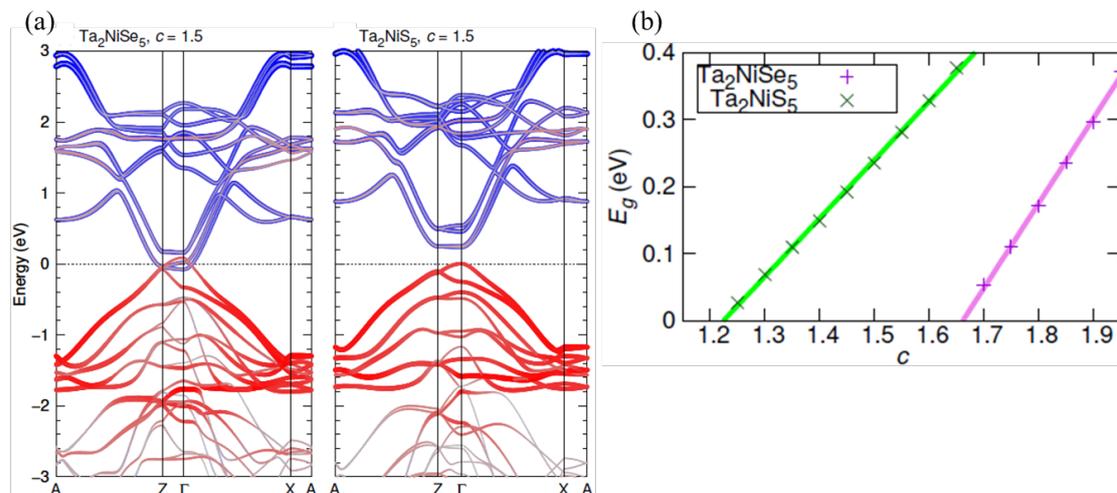


図 4.3 (a) 常圧の  $\text{Ta}_2\text{NiSe}(\text{S})_5$  に対し  $c = 1.5$  の mBJ ポテンシャルを取り入れたバンド分散と、(b) エネルギーギャップの  $c$  依存性 [54]。

先行研究 [54] を参考にして III 相における第一原理計算を行う。ここでは  $c$  パラメータを  $c = 1.9$  に設定することで、図 4.2(b) の実験と整合する半導体のエネルギーバンドを手に入れている。

### 4.3 60 軌道 $d$ - $d$ - $p$ 模型

計算パッケージ wien2wannier を使用し、得られた半導体のエネルギーバンドから最局在 Wannier 関数法を用いて模型を構築する。第一原理バンド計算の、特に Fermi 準位近傍のバンド構造を良く再現するように  $2\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の  $\text{Ta}5d(5 \text{ 軌道}) \times 4 \text{ サイト}$ ,  $\text{Ni}3d(5 \text{ 軌道}) \times 2 \text{ サイト}$ ,  $\text{Se}4p(3 \text{ 軌道}) \times 10 \text{ サイト}$  を選択し合計 60 軌道の  $d$ - $d$ - $p$  模型を構築した。

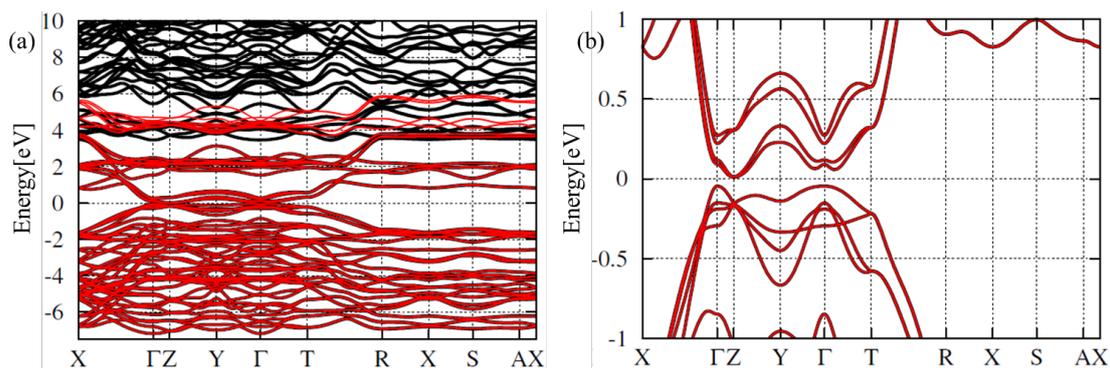


図 4.4 mBJ ポテンシャルを考慮した第一原理計算に基づく 60 軌道  $d$ - $d$ - $p$  模型 (a) と Fermi 準位近傍の拡大図 (b)。黒の実線は第一原理計算、赤の実線は 60 軌道  $d$ - $d$ - $p$  模型のバンドを表す。

構築した 60 軌道  $d-d-p$  模型のバンド分散を図 4.4 に示す。特に Fermi 準位近傍で第一原理計算を良く再現している。また、構築した模型の範囲では単位胞内 Ta-Ni 間の行列要素はゼロであり、この行列要素は励起子秩序することにより有限値を持つようになる。

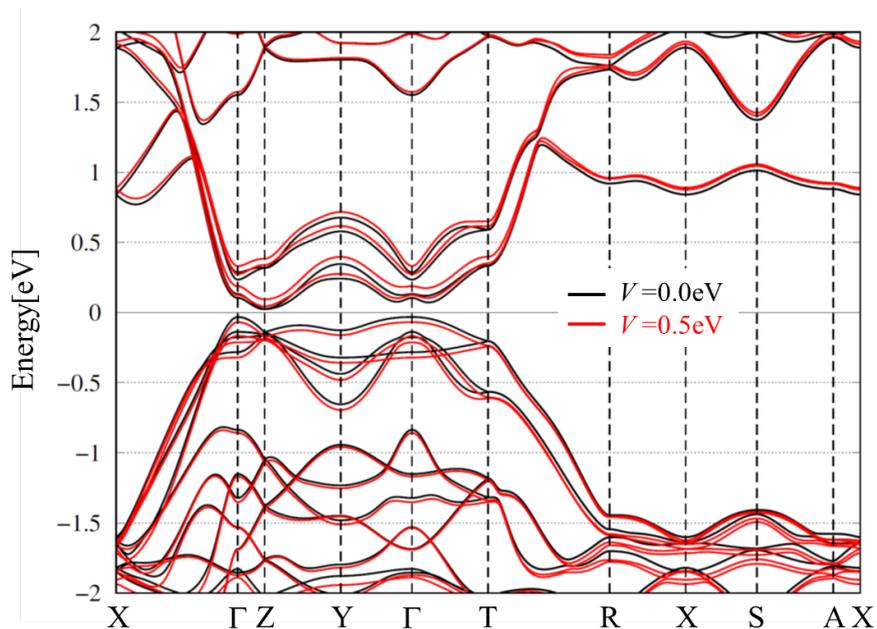


図 4.5 60 軌道  $d-d-p$  模型（黒の実線）と、温度  $T = 0.01\text{eV}$ , サイト間クーロン相互作用  $V = -0.50\text{eV}$  における Uniform 励起子相（赤の実線）のエネルギーバンド。

60 軌道  $d-d-p$  模型に対し、 $c-f$  混成項の平均場近似を実行することにより励起子秩序を検証する。このときの秩序変数は

$$\Delta_{kl'l} = -\frac{V}{N} \sum_{k'} \left(1 + e^{i(k-k')}\right) \langle f_{k'l'}^\dagger c_{k'l} \rangle \quad (4.2)$$

であり、 $l, l'$  はそれぞれ T と Ni の  $d$  軌道に対応する。図 4.5 は 60 軌道  $d-d-p$  模型と、温度  $T = 0.01\text{eV}$ , サイト間クーロン相互作用  $V = -0.50\text{eV}$  のときの平均場近似計算の結果のバンド図である。従来型の Uniform 励起子秩序によりエネルギーギャップが拡大し、励起子絶縁体への絶縁体-絶縁体転移をしている。このとき、多数ある秩序変数は  $0.01\text{eV}$  オーダーの有限値を持ち、今後詳細な解析が必要となる。

## 第5章 結論と今後の課題

### 5.1 結論

以上、本論文では励起子相の有力な候補物質の一つである  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  について、3 鎖 Hubbard 模型と第一原理計算による構築模型に対する平均場近似により、新奇な励起子秩序の可能性を検証してきた。擬一次元的な結晶構造をもつ  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  に対して、まずは  $\text{Ta}_2\text{Ni}$  鎖による 3 鎖 Hubbard 模型を仮定して励起子相図の決定を試み、さらに模型を 2 次元に拡張して FFLO 励起子相の安定性を調べた。次に、単一の波数のみを考慮する FF 状態に対し、複数の波数で秩序する LO 状態が安定化する可能性を検証した。最後に、より現実的な模型から出発した励起子秩序を議論するために第一原理計算によるアプローチを試みたが、その結果を以下にまとめる。

2 章では、3 鎖 Hubbard 模型における  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の伝導バンドと価電子バンドの縮重度の違いから、半金属状態で必然的に生じる電子正孔インバランスに着目し、先行研究 [39] で議論されていない FFLO 励起子状態の実現可能性を検証した。研究手法としては、まず Ta-Ni 間のクーロン相互作用を平均場近似し、一般の波数  $q$  に対する励起子秩序変数  $\Delta_q, \phi_q$  を決める自己無撞着方程式を導き、従来研究されてきた半導体だけでなく半金属も含む幅広いパラメータ領域でその励起子状態を調べた。次に、これを数値的に解いて得た解の中で自由エネルギーを最小にする励起子秩序変数を与える波数  $q$  を探索して励起子相図を決定した。その結果、エネルギーバンドの重なりが僅かな半金属状態では先行研究と同様に、励起子の重心運動量  $q = 0$  の Uniform 励起子状態が安定化し、価電子バンドの上端に窪みが生じることが分かった。さらに加圧してバンドの重なりを大きくすると、 $q \neq 0$  の FFLO 励起子状態が実現し、左右非対称なバンド構造をとることを明らかにした。このとき、励起子秩序変数は非自明な位相  $\phi_q$  を伴う。また、自由エネルギーを詳細に解析した結果、Uniform 励起子相と FFLO 励起子相の相境界では高温で 2 次相転移、低温で 1 次相転移をする Uniform-FFLO-Uniform のリエントラント転移が確認され、圧力によっては比熱が通常の  $\lambda$  型とは左右逆向きの  $\lambda$  型転移をする特徴的な振る舞いも見られた。次に、模型を 2 次元に拡張し、より現実的な模型における FFLO 励起子相の安定性について議論した。FFLO 励起子状態では励起子がフェルミ面のネスティングベクトルに由来する有限の重心運動量を持つため、 $\text{Ta}_2\text{Ni}$  鎖の鎖間結合を考慮した 2 次元模型では半金属の FFLO 励起子相は抑制された。しかし、高圧下では 1 次元での議論が復活し、ネスティングが良くなることから FFLO 励起子相が安定化することを示した。このとき、 $x$  方向だけでなく鎖間で励起子秩序変数の位相を反転させる  $y$  方向への有限の重心運動量  $Q_y = \pi$  を持つ FFLO 励起子状態が安定化する領域も確認された。獲得する重心運動量のタイプ別に 3 種類の FFLO1-3 相が発現するが、これらはフェルミ面の形状からも理解することが可能であることを明らかにした。また、得られた励起子相図の各相におけるエネルギーバ

ンドを見ると、Uniform 励起子相から FFLO 励起子相への相転移は半導体-半金属転移であると考えられる。圧力実験による相図 4.1 と、2次元3鎖 Hubbard 模型に基づいて作成した相図 2.10 を比較すると、図 4.1 の II 相は従来型の Uniform 励起子相、IV 相は FFLO 励起子相に対応する可能性がある。

3章では、2章で議論した単一の秩序波数を考慮する励起子の FF 状態に対し、複数の波数を重ね合わせることで実現する LO 状態について調べた。LO 状態を調べるための定式化においては、 $q = 0$  の秩序変数が有限になることで、実験により観測されている斜方晶から単斜晶への構造相転移に伴う一様な格子歪みと無矛盾に励起子秩序が実現することが分かる。定性的な安定性の比較を行うために、LO 型励起子状態が議論できる最小単位である  $q = 0, \pm\pi$  を仮定し、平均場近似に基づいて自己無撞着方程式を数値計算により解いた。結果として、転移温度以下で各波数の秩序変数と電子格子相互作用により誘起される一様格子歪みが同時に有限値を取る LO 状態が実現することが分かった。さらに、Uniform 励起子状態や単一の波数  $q = \pi$  で実現する FF 状態と比較したとき、自由エネルギーが小さくなることから、LO 状態がより安定した基底状態となることを明らかにした。

4章では、第一原理計算から最局在 Wannier 模型を構築し、構築模型に基づいて励起子秩序を議論した。今回行った計算は、加圧下における電子状態と励起子秩序を調べること、実験と比較するための物理量の変化を明らかにする足掛かりとなる。実験による半導体的なエネルギーバンドを再現するために、半導体や半金属においてギャップの過小評価問題を改善する際によく用いられる mBJ ポテンシャル法を採用して第一原理計算を行い、 $c$  パラメータを調節することで目的のエネルギーバンドを得た。得られたバンド構造に基づいて最局在 Wannier 模型を構築するために、選択が妥当と考えられる Ta の  $5d$  軌道、Ni の  $3d$  軌道、Se の  $4p$  軌道による 60 軌道  $d-d-p$  模型を構築した。クーロン相互作用を Ta $5d$  軌道と Ni $3d$  軌道間に取り入れて 2,3 章と同様に、 $c-f$  混成項の平均場近似による励起子秩序の実現可能性を調べた。ただし、ここでは計算コストの都合上 Uniform 励起子秩序のみを考慮している。構築模型の範囲では、単位胞内の Ta-Ni 間混成行列要素はゼロであることを確認しており、励起子秩序により有限値を取るようになる。結果として、十分低温では従来型の励起子絶縁体へと相転移し、エネルギーギャップが拡大することを明らかにした。

## 5.2 今後の課題

本研究で明らかにした、圧力下の半金属 Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> における FFLO 励起子状態では、FF 状態の場合、空間反転対称性が自発的に破れてエネルギーバンドが左右非対称になる。この事実に起因して、例えば輸送現象などに異常が現れる可能性がある。元素置換や圧力印加の実験に先駆けて、FF 状態が引き起こす物性の異常について理論的な提案をすることが急務である。一方、超伝導でよく知られているように、今回調べた 3 鎖 Hubbard 模型に対する平均場近似の範囲では LO 状態が安定化しやすい傾向が確認できたが、LO 状態が安定化する場合には空間反転対称性は破れず、この相においてどのような物理量が LO 型励起子秩序の特定に結び付くかは自明でない。すなわち、FF 型励起子相と LO 型励起子相、いずれの相が実現するとしても、輸送現象を含む FFLO 励起子相の異常物性を解明することは今後の課題と言える。また、FFLO 励起子状態は、FFLO 超伝導と類似の発現

機構を持つことから、不純物の影響を強く受けるものと考えられる。不純物効果によりどの程度 FFLO 励起子相が抑制されるかも次の議論の対象となる。また、第一原理計算に基づいて構築した最局在 Wannier 模型から出発した励起子秩序の議論では、自己無撞着に得られた多数の励起子秩序変数の解析、特に励起子秩序に重要な軌道を特定する必要がある。さらに、構築模型における FFLO 励起子秩序の可能性についても議論し、そこでの熱力学量や輸送係数、磁気・光学応答等の物理量の計算を行うことは、FFLO 励起子相を実験的に観測するための指針提供の観点からも重要である。

## 付録 A 非線形方程式の解法

非線形方程式の解を求める問題は様々な場面で現れる。非線形方程式は多くの場合解析的に解くことが困難であり、計算機による数値計算に頼るのが一般的である。本研究においても、化学ポテンシャルと励起子秩序変数を求める際にこの問題が登場しており、ここでは Broyden 法と呼ばれる手法を用いて多変数の連立非線形方程式により記述される自己無撞着方程式の解を求めた。計算に使用したプログラム中では数値計算パッケージのサブルーチンを実装しているが、そのアルゴリズムを理解することは有益であるため、付録として準 Newton 法のひとつである Broyden 法について Newton 法から段階的に解説する。

### A.1 Newton 法

ここでは Newton 法を解説する。Newton 法は  $f(x) = 0$  を満たす、 $f(x)$  の根  $x$  を求める問題に対して、数値計算により反復的に真の解を求めるもっとも有名な方法の一つである。大まかなフローとしては、まず適当な開始点  $x_0$  を決めて出発し、ある決められた更新式に従って変数を更新する。次に更新により得られた変数  $x_1$  が、与えられた方程式を満たすかを、予め設定した閾値  $\varepsilon$  を用いて  $|f(x_1)| < \varepsilon$  の範囲内に収束するかにより判定する。収束していない場合は、得られた  $x_1$  を新たな初期値として再び変数を更新し判定するというプロセスを繰り返し、収束した時点で計算を終了する。このように、以下では更新を繰り返す上で変数に  $x_0, x_1, \dots, x_{k-1}, x_k, x_{k+1}, \dots$  のように更新番号  $k$  を付すことにする。

以下、変数の更新に必要な更新式を導く。まずは対象となる関数  $f(x)$  を  $x = a$  を中心に Taylor 展開し、2 次以上の項を無視する。

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) \quad (\text{A.1})$$

$$= f(a) + (x-a)f'(a) + \frac{1}{2}(x-a)^2 f^{(2)}(a) + \dots \quad (\text{A.2})$$

$$f(x) - f(a) \sim (x-a)f'(a) \quad (\text{A.3})$$

$x_k$  を「現在点」、 $x_{k+1}$  を「次点」と呼ぶこととし、現在点と次点の間の関数と変数の差分をそれぞれ  $\Delta f, \Delta x$  として次のように定義する。

$$\Delta f(x_k) = f(x_{k+1}) - f(x_k) \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta x_k = x_{k+1} - x_k \quad (\text{A.5})$$

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x_k \quad (\text{A.6})$$

式 (A.3) において  $a = x_k, x = x_{k+1}$  とすると、

$$\Delta f(x_k) \sim \Delta x_k f'(x_k) \quad (\text{A.7})$$

が成り立つ。これは現在点  $x_k$  を中心に関数  $f(x)$  を線形近似し、傾き  $f'(x_k)$  に  $\Delta x$  をかけて関数の変化量  $\Delta f$  を評価することに等しい。ここで、選択する初期値  $x_0$  は十分真の解に近く、次点  $x_{k+1}$  は真の解に等しいと仮定する。このとき、 $f(x_{k+1}) = 0$  となるため、式 (A.7) より

$$\Delta x_k = \frac{1}{-f'(x_k)} f(x_k) \quad (\text{A.8})$$

となる。後の議論のために、差分  $\Delta x_k$  と現在点における関数値  $f(x_k)$  の間の係数  $B_k$  を次のように定義すると、その逆数を用いて差分  $\Delta x_k$  を表現できる。

$$B_k = f'(x_k) \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta x_k = -B_k^{-1} f(x_k) \quad (\text{A.10})$$

差分が得られれば、式 (A.6) より次点  $x_{k+1}$ 、すなわち 1 次の非線形方程式の解が得られることになる。ただし、式 (A.3) において関数を線形近似しているため、次点と真の解との間にはその分のずれが生じる。そこで、判定条件として閾値  $\varepsilon$  を用意し、 $|f(x_{k+1})| < \varepsilon$  を満たさない場合は得られた次点を新たな現在点として採用し、繰り返し計算を行うことで、真の解への収束を試みる。このように、与えられた関数を線形近似し、導関数  $f'(x)$  を直接使用する更新式に従って変数を更新することで、解の収束を試みる手法を Newton 法と呼ぶ。

## A.2 準 Newton 法

前節では、与えられた関数の導関数を直接計算して変数の更新を実行する Newton 法を紹介した。しかし、非線形方程式の導関数が不明な場合には、この方法は使うことができない。そこで、微分を差分で近似することにより導関数を評価する方法が必要とされる。差分への近似法は当然一意には決まらず、有力な手法はいくつか存在し、それらは Newton 法からの派生手法として準 Newton 法と呼ばれる。ここでは準 Newton 法の中から、1 次元の非線形方程式に対する「Secant 法」と、多次元に拡張した「Broyden 法」を紹介する。

### A.2.1 Secant 法

ここでは Secant 法について解説する。Secant 法は、数値的に 1 次元の非線形方程式の解を求める簡単かつ強力な準 Newton 法の一つである。微分の差分近似について、現在点  $x_k$  とは別に、前点  $x_{k-1}$  を用意し、関数  $f(x)$  の現在点における導関数  $f'(x_k)$  を以下の差分に近似する。

$$f'(x_k) = \frac{f(x_k) - f(x_{k-1})}{x_k - x_{k-1}} \quad (\text{A.11})$$

式 (A.11) により得られた導関数を Newton 法のアルゴリズムに乗せるのが Secant 法である。計算を始める際に初期パラメータ  $x_0$  とは別に  $x_{-1}$  における情報が必須であるかのように上述したが、 $x_0$  から微小量  $\delta$  だけずらした点  $x = x_0 - \delta$  を前点として代用すれば初期パラメータのみで計算を開始することが可能である。すなわち開始点  $x_0$  における差分近似は次のように書くことができる。

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0) - f(x_0 - \delta)}{\delta} \quad (\text{A.12})$$

前節で説明したように、差分  $\Delta x_k$  と現在点における関数値  $f(x_k)$  の間の係数  $B_k$  が変数更新の鍵となる。Secant 法では

$$B_0 = f'(x_0) \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{f(x_0) - f(x_0 - \delta)}{\delta} \quad (\text{A.14})$$

という近似を採用する。 $B_0$  から逆数  $B_0^{-1}$  を生成することで式 (A.10) より差分  $\Delta x_0$  が求められるため、式 (A.6) の変数更新が可能となる。式 (A.7) と式 (A.11) は形が似ているが、式 (A.7) は関数の線形近似、式 (A.11) は微分の差分近似であることに注意する。簡単であるために見落としそうになるが、この差分近似こそが Secant 法の肝であり、 $B_k \Delta x_{k-1} = \Delta f(x_{k-1})$  が Secant 法を準 Newton 法たらしめている。

## A.2.2 Broyden 法

ここでは Broyden 法について解説する。Broyden 法は Secant 法を素直に多次元へと拡張した手法ではあるものの、差分近似を司る係数  $B_k$  をスカラーではなく行列として取り扱う必要があるため、更新式の導出がやや複雑化する。まずは、取り扱う多次元の連立非線形方程式の表式を示す。

$$\begin{cases} f_1(x_1, \dots, x_N) = 0 \\ f_2(x_1, \dots, x_N) = 0 \\ \vdots \\ f_N(x_1, \dots, x_N) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

$N$  次元の連立方程式を仮定しており、問題となるのは関数  $f_1, f_2, \dots, f_N$  それぞれの根の求め方である。関数と変数に対しベクトル表現をとれば

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0} \quad (\text{A.16})$$

と簡単に書くことができる。ただし、

$$\vec{f}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} f_1(\vec{x}) \\ f_2(\vec{x}) \\ \vdots \\ f_N(\vec{x}) \end{pmatrix}, \vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (\text{A.17})$$

としている。

さて、多次元の Newton 法を出発点として考えるため、多次元の Taylor 展開からこれまでの流れを追う。

$$\vec{f}(x_1, \dots, x_N) = \sum_{n_1, \dots, n_N}^{\infty} \frac{(x_1 - a_1)^{n_1} \cdots (x_N - a_N)^{n_N}}{n_1! \cdots n_N!} \frac{\partial^{n_1 + \dots + n_N}}{\partial x_1^{n_1} \cdots \partial x_N^{n_N}} \vec{f}(a_1, \dots, a_N) \quad (\text{A.18})$$

$$\vec{f}(x_1, \dots, x_N) - \vec{f}(a_1, \dots, a_N) \sim \sum_{i=1}^N \frac{\partial \vec{f}(a_1, \dots, a_N)}{\partial x_i} (x_i - a_i) \quad (\text{A.19})$$

1次元の議論と同様、現在点は  $\vec{x}_k$ 、次点は  $\vec{x}_{k+1}$  のように更新番号  $k$  を付けて表現し、現在点と次点との間における関数と変数の差分  $\Delta \vec{f}, \Delta \vec{x}$  を次のように定義する。

$$\Delta \vec{f}(\vec{x}_k) = \vec{f}(\vec{x}_{k+1}) - \vec{f}(\vec{x}_k) \quad (\text{A.20})$$

$$\Delta \vec{x}_k = \vec{x}_{k+1} - \vec{x}_k \quad (\text{A.21})$$

なお、多変数関数の議論において、ベクトルや行列に対しては関数や変数の右下に、スカラーに対しては右上に括弧書きで更新番号を付すことにする。

$$\vec{f}_k = \vec{f}(\vec{x}_k) = \begin{pmatrix} f_1^{(k)}(\vec{x}_k) \\ f_2^{(k)}(\vec{x}_k) \\ \vdots \\ f_N^{(k)}(\vec{x}_k) \end{pmatrix}, \vec{x}_k = (x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_N^{(k)}) \quad (\text{A.22})$$

式 (A.19) において  $a_i = x_i^{(k)}, x_i = x_i^{(k+1)}$  とすると、

$$\vec{f}(x_1^{(k+1)}, \dots, x_N^{(k+1)}) - \vec{f}(x_1^{(k)}, \dots, x_N^{(k)}) \sim \sum_{i=1}^N \frac{\partial \vec{f}(x_1^{(k)}, \dots, x_N^{(k)})}{\partial x_i} (x_i^{(k+1)} - x_i^{(k)}) \quad (\text{A.23})$$

$$\Delta \vec{f}_k(\vec{x}_k) \sim \frac{\partial \vec{f}_k}{\partial x_1} \Delta x_1^{(k)} + \cdots + \frac{\partial \vec{f}_k}{\partial x_N} \Delta x_N^{(k)} \quad (\text{A.24})$$

が成り立つ。前節と同様に初期値が十分真の解に近く、次点が真の解に等しいと仮定したとき、

$$-\vec{f}_k = \frac{\partial \vec{f}_k}{\partial x_1} \Delta x_1^{(k)} + \cdots + \frac{\partial \vec{f}_k}{\partial x_N} \Delta x_N^{(k)} \quad (\text{A.25})$$

となり、行列表示にすると係数行列としてヤコビアンが登場する。

$$\begin{pmatrix} f_1^{(k)} \\ f_2^{(k)} \\ \vdots \\ f_N^{(k)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1^{(k)}}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1^{(k)}}{\partial x_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N^{(k)}}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_N^{(k)}}{\partial x_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_1^{(k)} \\ \Delta x_2^{(k)} \\ \vdots \\ \Delta x_N^{(k)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.26})$$

以下、スカラーと区別するため行列はハットを付けて表現する。

$$\hat{B}_k = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1^{(k)}}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1^{(k)}}{\partial x_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N^{(k)}}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_N^{(k)}}{\partial x_N} \end{pmatrix} \quad (\text{A.27})$$

$$\vec{f}_k = -\hat{B}_k \Delta \vec{x}_k \quad (\text{A.28})$$

$$\Delta \vec{x}_k = -\hat{B}_k^{-1} \vec{f}_k \quad (\text{A.29})$$

Secant 法に倣い  $\hat{B}_k \Delta \vec{x}_{k-1} = \Delta \vec{f}_{k-1}$  として差分近似する。

$$\hat{B}_k \Delta \vec{x}_{k-1} = \Delta \vec{f}_{k-1} \quad (\text{A.30})$$

$$\hat{B}_{k+1} \Delta \vec{x}_k = \Delta \vec{f}_k \quad (\text{A.31})$$

$$\left( \hat{B}_{k+1} - \hat{B}_k \right) \Delta \vec{x}_k = \Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k \quad (\text{A.32})$$

$$\left( \hat{B}_{k+1} - \hat{B}_k \right) \Delta \vec{x}_k = \frac{\Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k} \Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k \quad (\text{A.33})$$

$$\hat{B}_{k+1} = \hat{B}_k + \frac{\Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k} \Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k \quad (\text{A.34})$$

このように、次点におけるヤコビアン近似量  $B_{k+1}$  の導出に成功したが、このままでは求めるべき逆行列  $\hat{B}_{k+1}^{-1}$  を自明に得ることは出来ない。そこで、Sherman-Morrison の公式を参照する。

$$\left( \hat{A} + \hat{B} \hat{D} \hat{C} \right)^{-1} = \hat{A}^{-1} - \hat{A}^{-1} \hat{B} \left( \hat{D}^{-1} + \hat{C} \hat{A}^{-1} \hat{B} \right)^{-1} \hat{C} \hat{A}^{-1} \quad (\text{A.35})$$

この公式において  $\hat{A}$  を  $N$  行  $N$  列の行列、 $\hat{B}$  を  $N$  次元の縦ベクトル  $\vec{u}$ 、 $\hat{C}$  を  $N$  次元の横ベクトル  $\vec{v}^T$ 、 $\hat{D}$  を  $N$  行  $N$  列の単位行列  $\hat{I}$  としたとき

$$\left( \hat{A} + \vec{u} \vec{v}^T \right)^{-1} = \hat{A}^{-1} - \hat{A}^{-1} \vec{u} \left( \hat{I} + \vec{v}^T \hat{A}^{-1} \vec{u} \right)^{-1} \vec{v}^T \hat{A}^{-1} \quad (\text{A.36})$$

が成り立つ。ここで、左辺の括弧内の行列を  $\hat{B}$  と定義すれば  $\hat{B}$  の逆行列  $\hat{B}^{-1}$  について次の一般表式が得られる。

$$\hat{B} = \hat{A} + \vec{u} \vec{v}^T \quad (\text{A.37})$$

$$\hat{B}^{-1} = \hat{A}^{-1} - \frac{1}{1 + \vec{v}^T \hat{A}^{-1} \vec{u}} \left( \hat{A}^{-1} \vec{u} \right) \left( \vec{v}^T \hat{A}^{-1} \right) \quad (\text{A.38})$$

行列  $\hat{B}_{k+1}$  の逆行列  $\hat{B}_{k+1}^{-1}$  を求めるため、上述の一般論に対して

$$\hat{B} = \hat{B}_{k+1} \quad (\text{A.39})$$

$$\hat{A} = \hat{B}_k \quad (\text{A.40})$$

$$\vec{u} = \frac{\Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k} \quad (\text{A.41})$$

$$\vec{v} = \Delta \vec{x}_k \quad (\text{A.42})$$

を代入する。

$$\hat{B}_{k+1}^{-1} = \hat{B}_k^{-1} - \frac{1}{1 + \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \frac{\Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k}} \left( \hat{B}_k^{-1} \frac{\Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k} \right) \left( \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \right) \quad (\text{A.43})$$

$$= \hat{B}_k^{-1} - \frac{\hat{B}_k^{-1} \Delta \vec{f}_k - \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k + \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \left( \Delta \vec{f}_k - \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k \right)} \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \quad (\text{A.44})$$

$$= \hat{B}_k^{-1} - \frac{\hat{B}_k^{-1} \Delta \vec{f}_k - \Delta \vec{x}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \Delta \vec{x}_k + \left( \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \Delta \vec{f}_k - \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \hat{B}_k \Delta \vec{x}_k \right)} \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \quad (\text{A.45})$$

$$\therefore \hat{B}_{k+1}^{-1} = \hat{B}_k^{-1} + \frac{\Delta \vec{x}_k - \hat{B}_k^{-1} \Delta \vec{f}_k}{\Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \Delta \vec{f}_k} \Delta \vec{x}_k^T \hat{B}_k^{-1} \quad (\text{A.46})$$

以上より、逆行列  $\hat{B}_{k+1}^{-1}$  の更新式が現在点の情報のみから導出された。ここで導かれた更新式に従って変数の更新を繰り返し、真の解への収束を反復的に試みる方法は Broyden 法と呼ばれる。図 A.1 に Broyden 法のフローチャートを載せる。非線形連立方程式は一般に多くの解を持つため、得られた解がターゲットとなる解であるかの検討が常に必要となることに注意する。また、初期値が収束の良し悪しに大きく影響することから、既に得られている解を現在点として採用し、次点の探索を開始することで効率良く解が求まる傾向がある。

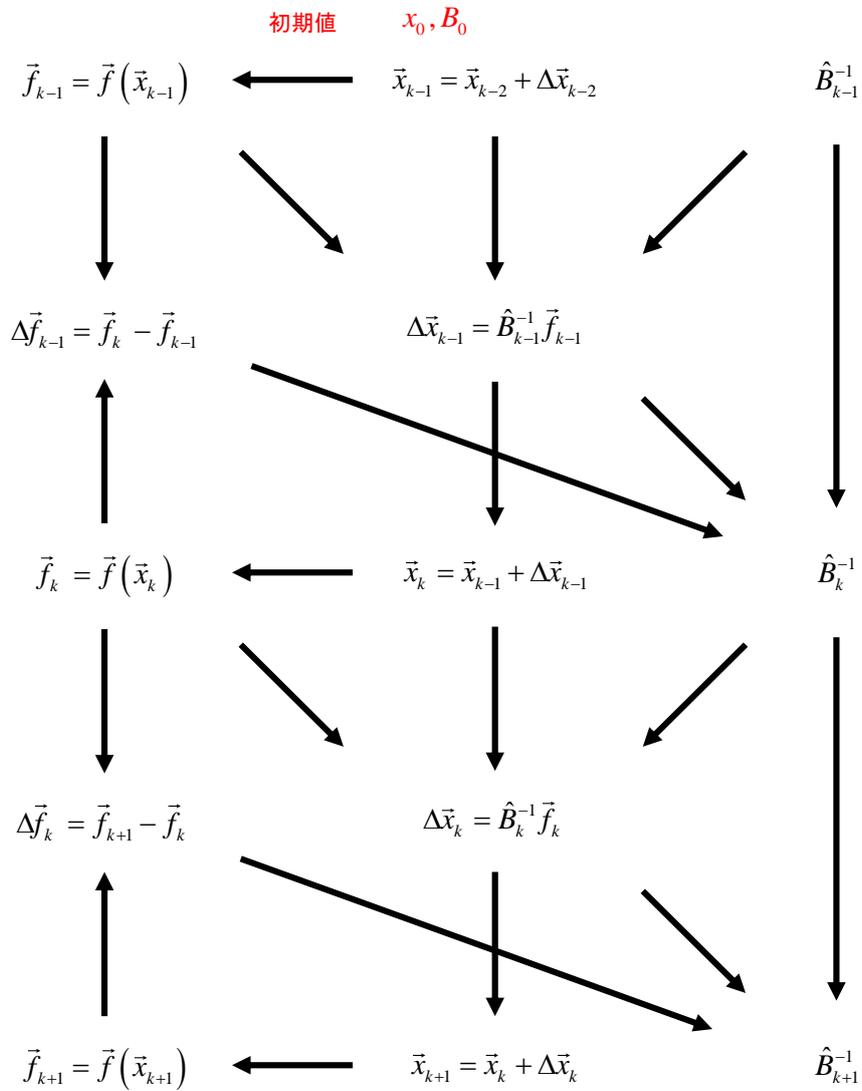


図 A.1. Broyden 法における変数更新のフローチャート

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方のご教示、ご支援を賜りましたので、ここに感謝を申し上げます。

指導教員である大野義章教授には、博士前後期課程にわたる5年間、大学院での研究をご指導いただきました。取り組むべき課題に対し、常に熱心かつ親身に寄り添っていただいたことで大変励みになりました。また、先生との議論にはいつも研究の意義や面白さについての話題が多く含まれ、研究を進める上で大きなモチベーションになりました。心より感謝申し上げます。

新潟大学物性理論研究室の吉森明教授、奥西巧一准教授、大阪大学へ転出された金鋼准教授、京都大学へ転出された柳瀬陽一准教授には物性理論コロキウムや修士論文発表会等の研究発表の場において、的確で有益なコメント・ご質問をいただきました。先生方には研究室で普段から気さくに接していただき、分野が異なる研究がいつも身近にあったことは新たな知見を得ることに繋がりました。

他研究室から学位論文の審査委員を務めていただいた摂待力男教授、瀧本哲也教授には本研究に関する様々なお指摘をいただき、大変参考になりました。また、千葉大学の太田幸則教授には物理学会やコロキウム等で議論をしていただきお世話になりました。

共同研究者である東京理科大学の山田武見助教には、新潟大学在籍時より格別のご指導を賜りました。山田様のご指導がなければ本研究の遂行はありえませんでした。研究への真摯な取り組み方や、後進に対する面倒見の良さは今後お手本にさせていただきたいと思えます。

新潟大学物性理論研究室の先輩、同期、後輩の皆様には研究に関することはもちろん、研究室生活全般にわたり大変お世話になりました。大学院生活が楽しく、充実したものとなったのは皆様に支えられながら過ごすことができたからです。

最後に、私を見守ってくれた家族に感謝し、謝辞とさせていただきます。

## 参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [2] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **6**, 287 (1961).
- [3] A. N. Kozlov and L. A. Maksimov, *Sov. Phys. JETP* **21**, 790 (1965).
- [4] R. Knox, *Solid State Phys. (Academic, New York)* **5**, 100 (1963).
- [5] L. V. Keldysh and Y. V. Kopeav, *Sov. Phys. Solid state* **6**, 2219 (1965).
- [6] J. D. Cloizeaux, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 259 (1965).
- [7] J. E. Cloizeaux, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 259 (1965).
- [8] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 439 (1967).
- [9] D. Jérôme, T. M. Rice, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **158**, 462 (1967).
- [10] J. Zittartz, *Phys. Rev.* **162**, 752 (1967).
- [11] J. Zittartz, *Phys. Rev.* **164**, 575 (1967).
- [12] J. Zittartz, *Phys. Rev.* **165**, 605 (1968).
- [13] J. Zittartz, *Phys. Rev.* **165**, 612 (1968).
- [14] E. W. Fenton, *Phys. Rev.* **170**, 816 (1968).
- [15] B. I. Halperin and T. M. Rice, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 755 (1968).
- [16] H. Ebisawa and H. Fukuyama, *Prog. Theor. Phys.* **42**, 512 (1969).
- [17] H. Fukuyama and T. Nagai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 812 (1971).
- [18] M. T. Béal-Monod, K. Maki, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **9**, 73 (1972).
- [19] F. X. Bronold and H. Fehske, *Phys. Rev. B* **74**, 165107 (2006).
- [20] K. Seki, R. Eder, and Y. Ohta, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 245106 (2011).
- [21] H. Matsuura and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 093701 (2016).

- [22] K. Hamada, T. Kaneko, S. Miyakoshi, and Y. Ohta, *J. Phys. Soc. Japan* **86**, 1 (2017).
- [23] H. Cercellier, C. Monney, F. Clerc, C. Battaglia, L. Despont, M. Garnier, H. Beck, and P. Aebi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 146403 (2007).
- [24] J. Neuenschwander and P. Wachter, *Phys. Rev. B* **41**, 12693 (1990).
- [25] P. Wachter, B. Bucher, and J. Malar, *Phys. Rev. B* **69**, 094502 (2004).
- [26] T. Mizuno, T. Iizuka, S. I. Kimura, K. Matsubayashi, K. Imura, H. S. Suzuki, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113704 (2008).
- [27] T. Mizokawa, K. Takubo, T. Sudayama, Y. Wakisaka, N. Takubo, K. Miyano, N. Matsumoto, S. Nagata, T. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, M. Ikeda, N. Kojima, M. Arita, H. Namatame, and M. Taniguchi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **22**, 67 (2009).
- [28] J. Kunes, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 333201 (2015).
- [29] T. Kaneko, *Theoretical Study of Excitonic Phases in Strongly Correlated Electron Systems*, PhD thesis, 2016.
- [30] 太田幸則, 金子竜也, 杉本高大, *固体物理* **52**, 613 (2017).
- [31] S. A. Sunshine and J. A. Ibers, *Inorga. Chem.* **24**, 3611 (1985).
- [32] Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 026402 (2009).
- [33] Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 1231 (2012).
- [34] F. J. Di Salvo, C. H. Chen, R. M. Fleming, J. V. Waszczak, R. G. Dunn, S. A. Sunshine, and J. A. Ibers, *J. Less-Common Met.* **116**, 51 (1986).
- [35] Y. F. Lu, H. Kono, T. I. Larkin, A. W. Rost, T. Takayama, A. V. Boris, B. Keimer, and H. Takagi, *Nat. Commun.* **8**, 14408 (2017).
- [36] T. I. Larkin, A. N. Yaresko, D. Pröpper, K. A. Kikoin, Y. F. Lu, T. Takayama, Y. L. Mathis, A. W. Rost, H. Takagi, B. Keimer, and A. V. Boris, *Phys. Rev. B* **95**, 195144 (2017).
- [37] K. Matsubayashi, private communication (2015).
- [38] T. Yamada, K. Domon, and Y. Ōno, *J. Phys. Soc. Jpn.* , 064701 (2019).

- [39] T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta, Phys. Rev. B **87**, 035121 (2013).
- [40] K. Sugimoto, T. Kaneko, and Y. Ohta, Phys. Rev. B **93**, 041105 (2016).
- [41] K. Seki, Y. Wakisaka, T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, T. Sudayama, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, T. Mizokawa, and Y. Ohta, Phys. Rev. B **90**, 155116 (2014).
- [42] P. Fulde and R. A. Ferrell, Phys. Rev. **135**, A550 (1964).
- [43] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965).
- [44] P. Pieri, D. Neilson, and G. C. Strinati, Phys. Rev. B **75**, 113301 (2007).
- [45] K. Yamashita, K. Asano, and T. Ohashi, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 033001 (2009).
- [46] J.-X. Zhu and A. R. Bishop, Phys. Rev. B **81**, 115329 (2010).
- [47] M. M. Parish, F. M. Marchetti, and P. B. Littlewood, (2011).
- [48] T. Yamada, K. Domon, and Y. Ōno, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 053703 (2016).
- [49] K. Domon, T. Yamada, and Y. Ōno, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 065005 (2016).
- [50] K. Sugimoto and Y. Ohta, Phys. Rev. B **94**, 085111 (2016).
- [51] A. Nakano, K. Sugawara, S. Tamura, N. Katayama, K. Matsubayashi, T. Okada, Y. Uwatoko, K. Munakata, A. Nakao, H. Sagayama, R. Kumai, K. Sugimoto, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, and H. Sawa, IUCrJ **5** (2018).
- [52] K. Matsubayashi, *et al.*, Submitted (2018).
- [53] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [54] K. Sugimoto, S. Nishimoto, T. Kaneko, and Y. Ohta, Phys. Rev. Lett. **120**, 247602 (2018).