

7 物質科学と電子相関

7.1 物性における電子相関の役割

7.1.1 概観

マクロな系の物性をミクロな基礎から量子力学と統計力学の法則を駆使して予測することは現代計算科学の大きな挑戦である。自然界に存在し、我々を取り巻く物質のさまざまな物性は、物質中の原子核とそれを取りまく多数の電子のふるまいによって決定される。物性の多様性をミクロな法則から理解することは、物質制御によって将来の応用への指針を与えるだけではない。多電子系の性質は多体性と量子性の絡み合いによって決まっており、その複雑さや理解の困難さのために、我々の自然認識に関する知の最前線でもある。相互作用する多電子系は、19世紀末の電子の発見以来、物理学の新しい概念を生み出してきたホットスポットでもある。超伝導、磁性の常識を超える諸現象から始まり、バンド理論、繰り込み群などの物理学における基礎理論やさらには断熱的連続性や自発的対称性の破れなどのような物理学を超える普遍概念まで、さまざまなレベルで現代物理学のバックボーンは多電子系のふるまいから得られた理解に端を発し、その本質と結びついて発展してきた。

物性は、多体のシュレーディンガー方程式（あるいはディラック方程式）を解けば、原理的には予測することができ、基本問題は解決しているという考え方があるが、これは正しくない。シュレーディンガー方程式のハミルトニアンは、運動エネルギーと、相互作用エネルギーの和によって書け、そのどちらか一方だけであれば、もちろん解は簡単に求まるが、両者が拮抗してくるときに、多体性と量子性を考慮して解くことは容易ではない。これは問題を解く上での技術的な問題ではなく、本質的な問題である。なぜなら、量子力学的多体問題

においては、多体系は基礎方程式やその構成要素の単純さからかけ離れて、階層構造や多様性を新たに示し始め、そこには基礎方程式とは異なる法則が生まれるからである。この課題は現代物理学の最も重要な興味対象であり、また困難でもある。

なかでも、現実物質の性質の多くが多電子の性質によって決まるから、多電子系の性質を理論的に理解し予測するという挑戦は大変重要である。多電子の性質を定性的はもちろんのこと、定量的にも高い精度で予測することによって、理論的可能性の客観的な検証も行なう研究が、コンピュータ能力の高度な発展も相俟って、急速に進展している。前章までにもその基礎が述べられている第一原理計算の分野はその重要な一つである。

物性物理学における第一原理計算とは、構成要素である原子や電子の質量、電荷などの属性と、基礎方程式である多体シュレーディンガー方程式やディラック方程式は前提として認め、近似については、普遍的で物質に依らない出来るだけ少数のものにとどめながら、それ以外の仮定をおかずに物質の性質を解明予測することを目指す研究手法である。この第一原理計算の最前線では、密度汎関数法 (DFT) が、広範な物質の電子構造解明に応用されてきた実績を持ち、一つの標準的な方法となっている。密度汎関数法自身は原理的には第4章で述べたように厳密な定式化を持つが、実際に適用するための汎関数の決め方の厳密な方法は知られていない。その中であって、局所密度近似 (LDA) やその一般化である一般化勾配近似 (GGA) などは実用的な手法を提供し、第5章で述べられた摂動論的な手法である GW 近似と合わせて、半導体のような弱相関系と呼ばれる広範な物質群であれば、物性の予測に有用な枠組みを提供してきた。

しかしながら、電子相関の効果が強いと言われている物質群、例えば遷移金属化合物や、有機伝導体、希土類化合物に対しては、密度汎関数法は定量的に不十分だけでなく、しばしば定性的にも誤った結果を与える。最も有名な例は La_2CuO_4 のような銅酸化物高温超伝導体の母物質である。 La_2CuO_4 に対して LDA に基づく密度汎関数法を適用すると、銅の $3d$ 軌道波動関数を主成分とするバンドがフェルミレベルを横切り、フェルミ面が存在するという結果が得られ、この物質は良い金属であると予測する。しかし実際は 2eV もの大きなギャップを持った典型的なモット絶縁体である。

電子構造を計算する手法には大ざっぱに言って二通りある。その第一は既に述べた密度汎関数法に基礎を置く方法であり、基底状態を電荷密度の分布のみから求める方法である。もうひとつの方法は、波動関数法や相関関数法と呼ばれ、多体波動関数やグリーン関数のような相関関数をあらわに求めようとする方法である。波動関数法に属する最も簡単なものの例の一つとして、もちろん十分な方法ではないが、ハートレー・フォック法を挙げることができる。変分波動関数の方法と経路積分に基礎を置くモンテカルロ法も広い意味で波動関数法によるアプローチに分類できる。

密度汎関数法はコーン・シャム方程式を解くという手続きによって、解くべき問題を一体問題に還元する。ここで自己無撞着に決めるべきものは電荷密度分布であり、単純なハートレー・フォック法と比べても、計算の負荷は大変小さい。しかしながら密度汎関数法ではすでに述べたように電子相関をうまく扱う方法が知られておらず、そのための系統的な改良法もわかっていない。一方、波動関数法は計算の負荷は大きい、電子相関を扱うための系統的な改良を可能にするような柔軟性を持つ。限られた計算資源のもとで密度汎関数法は幅広く適用されてきたが、電子相関効果の本気で取り入れなければならない問題が増えてきたことと、計算機の能力の飛躍的な向上によって、波動関数法を中心とした、計算手法の再吟味と新たな開発が大きく進むこととなった。

7.2 強相関物質の特質

おおざっぱに、電子の持つ運動エネルギーと電子間のクーロン相互作用エネルギーの大きさを典型的な固体中で見積もってみよう。電子は相互作用がなければパウリの排他律により、固体中のバンド構造のうち、エネルギーの低い状態から順にフェルミエネルギー E_F までを埋めていき、このフェルミエネルギーが電子の持つ特徴的な運動エネルギーのスケールを与える。この大きさは $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ であるが固体中の k_F は格子間隔 $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ m の逆数程度であり、電子の質量 $m \sim 9 \times 10^{-31}$ kg, プランク定数 $\hbar \sim 6.6 \times 10^{-34}$ Jsec を代入すると $\sim 10^{-18}$ J ~ 10 eV 程度である。一方電子間のクーロン相互作用は、電子間隔 r_s が格子間隔程度であり、 ke^2/r に r として格子間隔、 $k \sim 9 \times$

$10^9 \text{Nm}^2 \text{C}^{-2} e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ を代入するとやはり $\sim 10^{-18} \text{J} \sim 10 \text{ eV}$ 程度となる。すなわち、電子の感じる裸のクーロン相互作用と運動エネルギーは同程度である。ただし原子核間の距離が離れば、(あるいは電子密度が小さくなれば) 電子間の平均距離 r_s も増大し、運動エネルギーは r_s の逆数の二乗に比例するが、相互作用エネルギーは r_s の逆数に比例するから、相対的に r_s の増大とともに、相互作用の効果が大きくなる。電子ガス(原子核の正電荷のポテンシャルを空間的に一様として均してしまった系)では r_s が 1-10 以上になると、クーロン相互作用の効果は運動エネルギーに比して支配的となってくる。

固体中では電子は原子核のポテンシャルを感じておりその近くに束縛されやすい。原子核に束縛されている電子が隣の原子核に束縛される軌道に飛び移る確率は、この二つの軌道の波動関数の重なり積分で決まるから、原子核間の距離が離れてくると小さくなる。すなわち電子の遍歴性、運動エネルギーは小さくなり、(別の言葉で言えばバンド幅が小さくなり、) 電子間クーロン相互作用の効果は相対的に大きくなり、強相関電子系になるといいよい。これは遷移金属酸化物などで、フェルミレベル付近のバンドを構成する遷移金属の d 軌道が遷移金属元素を橋渡しする酸素のために離れているような状況が実現すると、顕著となる。d 軌道間の波動関数の重なりが小さくなるために、バンド幅の狭い金属となり、相対的に電子間クーロン相互作用の効果は大きくなる。DFT はクーロン相互作用の効果が小さく、摂動論的に扱える領域で、妥当な結果を与えるが、強相関電子系では DFT の予測が定性的にも破綻するようになる。

典型的な強相関電子系は上述のように遷移金属化合物、有機導体、希土類化合物などに見られる。例えば遷移金属化合物では通常、遷移金属原子の d 軌道を主成分とするバンドがフェルミレベル E_F を横切っている。また希土類化合物では希土類原子の f 電子バンド、有機導体では分子軌道の p 電子バンドが E_F を横切り、それぞれに事情が異なる。しかし、それにもかかわらず、これらの強相関電子系には共通した特徴がある。共通性の第一は、フェルミレベルを横切るバンド群のバンド幅が狭く、第二はこのバンド群が他のバンドから離れて比較的良く孤立しているということである。バンドが狭い原因は、既に述べたように、このバンドの主成分である d, p や f 軌道の広がり、結晶格子定数に比べると相対的に小さく、隣り合う原子(分子)間でこれらの軌道に属する

波動関数の重なりが小さいからである．波動関数の広がりが小さいということは，その軌道上の2つの電子間の局所クーロン相互作用を大きくする効果もある．第二の共通点は，後にも述べるが，強相関電子系に属する物質群ではほぼ例外なしに，フェルミレベルを横切るバンドが少数であり，かつそれ以外のバンドからは孤立しているという点である．孤立している例として図7.1に κ -ET塩と呼ばれる有機導体の例を示す．これは偶然ではなく，フェルミレベル

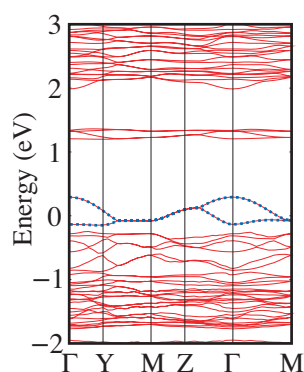


図 7.1 有機導体 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ のバンド構造. フェルミレベル $E = 0$ 近傍でバンド密度が少なく，フェルミレベルを横切るバンド (■のシンボルのついた2つのバンド) が孤立しているのがわかる [K. Nakamura, Y. Yoshimoto, T. Kosugi, R. Arita, and M. Imada. (2009): J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083710 (2009).].

付近のバンド数が少ないことが，互いの遮蔽を少なくし，有効クーロン相互作用を大きい値に保つことによって，強相関電子系を実現し得ることになる．実験的にはこれらの化合物はしばしば「悪い金属」と呼ばれ，電気伝導の良くない金属となったり，絶縁体になることが知られている．バンド幅は電子の運動エネルギーをそのまま表わすから，狭いバンド幅と相対的に強い電子間相互作用により，電子間相互作用/運動エネルギーの比が，半導体などに比べて大きな系（すなわち強相関電子系）ということになる．

これに加えて，強相関電子系では，磁性，誘電性，超伝導などのさまざまに

多様な秩序化へのゆらぎが競合していることが、LDA のような平均場近似を成り立たなくさせる原因となっている。したがって電子相関を平均場を越えた高い精度で扱わなければならないため、強相関電子系の電子状態計算は現代科学におけるグランドチャレンジの一つとして知られている。また、強相関電子系は 20 世紀に進展した半導体応用とは異なるタイプの機能や効率を備えた革新的な素子開発の舞台としても注目されている。基礎科学の観点から第一原理的に強相関電子系の基本物性を解明する研究は、応用研究を目指す潮流を進展させる鍵も握っている。

強相関物質群の中でも注目すべきは、複雑な系、単位胞に多数の原子を含むような、有機導体やゼオライトのような格子定数の大きな系や人工的に微細加工して作られる量子ドットのような系に見いだされる。これらの系では運動エネルギーに比して、相対的に電子相関効果が大きくなりやすい。これはユニットである大きな分子がファン・デア・ワールス相互作用のような相互作用で弱くカップルし（あるいは量子ドットのような人工構造単位が複数あるときその間が比較的遠く隔てられて）、隣り合う分子軌道間の電子の波動関数間の重なりを小さくし得るからである。また有機分子において構造を安定化させるために E_F 付近に大局的なギャップができやすく、 E_F を挟んで HOMO（最高位占有軌道）と LUMO（最低位非占有軌道）だけからなる単純で少数のバンドだけが見られるような典型例ではクーロン相互作用の遮蔽効果が少なくなる。

7.3 経路積分に基づく相互作用のない電子系の扱い

電子間相互作用の効果を扱うためには、で述べた経路積分が本来非摂動論的な定式化を提供しているので有用である。そのためにまず相互作用のない系での経路積分に基づく第二量子化での定式化について述べる。

第二量子化形式での格子上の多体フェルミ粒子波動関数

多粒子系での第二量子化演算子の演算について、成り立つことをまとめておく。簡単のためスピンの自由度 σ を省略して説明を進める。スピン自由度につ

いてのあらわな表記は後に述べる。サイト数 N_s の離散的な格子上的にある N 個の多粒子系での単一の状態は一般に b_{jk} を係数として

$$|\Phi\rangle = \prod_{k=k_1}^{k_N} \left[\sum_{j=1}^{N_s} b_{jk} c_j^\dagger \right] |0\rangle \quad (7.1)$$

と書いてよい。ここで $|0\rangle$ は真空を表す状態である。これは多粒子系の基底のひとつと見なせる。ここで $c_j^\dagger, c_j$ はそれぞれ、 j サイトのフェルミ粒子の生成、消滅演算子である。この単一の状態を $N_s \times N$ 行列 b_{jk} で行列表現してもよい。この行列を第二量子化でのスレーター行列式と呼ぶ。もちろん一般の多体状態はこれらのスレーター行列式の線形結合によって表わされる。このスレーター行列式 $|\Phi\rangle$ に対しては $\Xi = \exp[-\sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger A_{ij} c_j]$ とすると

$$\Xi|\Phi\rangle = \prod_k \left\{ \sum_n (e^{-A} \mathbf{b})_{nk} c_n^\dagger \right\} |0\rangle \quad (7.2)$$

が得られる。つまり単一の N 粒子状態（スレーター行列式）に Ξ を作用させても、やはり単一のスレーター行列式となるという顕著な性質が知られている。（[1]の第4章参照）

量子力学的多体ハミルトニアンとタイトバインディング模型

結晶中のサイト i の原子に束縛された電子軌道（原子束縛軌道） μ の波動関数を $|\bar{i}\mu\rangle$ と書くと、異なる原子 i サイトと j サイト上の原子束縛軌道 $|\bar{i}\mu\rangle$ と $|\bar{j}\nu\rangle$ との内積は波動関数の裾の重なるために、一般には $\langle \bar{i}\mu | \bar{j}\nu \rangle \neq 0$ である。これを直交基底を作るようにユニタリ変換を行なうことを考える。そのためには、得られる直交基底のうち、概ねそれぞれの基底の波動関数が局在し、特定の原子や分子に主に振幅を持つているものが便利であり、これがワニエ基底と呼ばれる。

ワニエ基底系での多体ハミルトニアンの表現を求めよう。このためには運動エネルギーを表わすハミルトニアン $\mathcal{H}_K$ の、この基底での表現を求めればよい。

$$\langle i\mu | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) | j\nu \rangle = -t_{ij\mu\nu} \quad (7.3)$$

で $t_{ij\mu\nu}$ を定義すれば, 演算子 $\mathcal{H}_K$ の行列表現 K は

$$K_{i,j,\mu,\nu} \equiv \langle i\mu | \mathcal{H}_K | j\nu \rangle = -t_{ij\mu\nu} + \mu\delta_{ij} \quad (7.4)$$

であることがわかる．ただし右辺第 2 項を求めるには $\langle i\mu | j\nu \rangle = \delta_{ij\mu\nu}$ を使い, 場所に依らない化学ポテンシャル μ の寄与を $\mathcal{H}_K$ に含めた．このとき第二量子化でのスピンを持った電子の多体ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_K = \sum_{\substack{i,j \\ \mu,\nu\sigma}} c_{i\mu\sigma}^\dagger K_{i,j,\mu,\nu} c_{j\nu\sigma} \quad (7.5)$$

と表わされる．

このような模型を強く束縛された模型 (タイトバインディング模型, tight binding model) とよぶ.

相互作用のないフェルミ粒子系のハミルトニアン (7.5) の $\mathcal{H}_K$ に対しても, (7.2) 式と同様, 上記の多粒子状態 $|\Phi\rangle$ に対して

$$e^{-\tau\mathcal{H}_K} |\Phi\rangle = \prod_k \left\{ \sum_n \left[\exp(-K\tau) \mathbf{b} \right]_{nk} c_n^\dagger \right\} |0\rangle \quad (7.6)$$

が示される．

分配関数

次に相互作用のない粒子系での分配関数を計算することを考えよう．

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger K_{ij} c_j \quad (7.7)$$

でハミルトニアンが与えられるとする．分配関数は対角和 Tr を使って

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} = \text{Tr} \rho \quad (7.8)$$

である．経路積分で表わした分配関数は (??) と同様に

$$Z = \text{Tr} \prod_{m=1}^M e^{-\Delta\beta\mathcal{H}_m(\tau_m)} \quad (7.9)$$

と書けるが $Q = \prod_m e^{-\Delta\beta\mathcal{H}_m(\tau_m)}$ の行列表現を Q とおけば

$$\mathrm{Tr} \prod_{m=1}^M e^{-\Delta_\beta \mathcal{H}_m(\tau_m)} = [\det(\mathbf{I} + \mathbf{Q})] \quad (7.10)$$

が成り立つことを示せる[1]. ただし $\mathbf{I}$ は単位行列である。ここで

$$e^{-\Delta_\beta \mathcal{H}_m(\tau_m)} = \mathcal{B}_m \quad (7.11)$$

の行列表現を $\mathcal{B}_m$ とおくと

$$\det(\mathbf{I} + \mathbf{Q}) = \det(\mathbf{I} + \mathcal{B}_1 \mathcal{B}_2 \cdots \mathcal{B}_M) \quad (7.12)$$

$$= \det \mathbf{S} \quad (7.13)$$

$$\mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{I} & & & +\mathcal{B}_M \\ -\mathcal{B}_{M-1} & \mathbf{I} & & \\ & -\mathcal{B}_{M-2} & \mathbf{I} & \\ & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

と書き直すこともできる[1]. ただし (7.12) の行列式 $\det$ の中の行列は 1 粒子完全直交系の基底 $|\psi_k\rangle$ の数 N_s を使って $N_s \times N_s$ 行列だが (7.14) の行列 $\mathbf{S}$ は $(MN_s) \times (MN_s)$ 行列である.

以上より分配関数は

$$Z = \det \mathbf{S} \quad (7.15)$$

で与えられることがわかった.

ここで生成消滅演算子が τ 依存性を持つと考え, $c^\dagger(\tau)$, $c(\tau)$ と書くことにする. (7.11) の定義より Δ_β の 1 次までで $\mathcal{B}_m = 1 - \Delta_\beta \mathcal{H}_m(\tau_m)$ と展開できるので, 式 (7.14) で与えられる $N_s \times M$ 表現行列 $\mathbf{S}$ に対応する第二量子化を用いた演算子は, Δ_β の 1 次までで

$$\mathbf{S} = \Delta_\beta \sum_m \left[\sum_i \frac{c_i^\dagger(\tau_m)(c_i(\tau_m) - c_i(\tau_{m-1}))}{\Delta_\beta} + \mathcal{H}_m(\tau_m) \right], \quad (7.16)$$

$$\mathcal{H}_m(\tau_m) \equiv \sum_{ij} c_i^\dagger(\tau_m) K_{ij} c_j(\tau_{m-1}) \quad (7.17)$$

と書けることがわかる.

連続極限 $\Delta_\beta \rightarrow 0$ をとると, (7.17) の差分形は微分になり,

$$\mathcal{S} = \int_0^\beta d\tau \left[\sum_i c_i^\dagger(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} c_i(\tau) + \mathcal{H}(\tau) \right] \quad (7.18)$$

に帰着する．

7.4 相互作用の扱い

7.4.1 ハバード模型

今後は、スピンをあらわに考慮して記述する．クーロン相互作用は長距離におよび、これを忠実に第二量子化した形式を導くこともできる．この長距離相互作用を簡単化して、7.3節で述べた、相互作用のないタイトバインディングハミルトニアン (7.5) に、同じワニエ軌道上を占める粒子の間の相互作用

$$\mathcal{H}_U = \frac{U}{2} \sum_{i\sigma, \sigma'} n_{i\sigma} n_{i\sigma'} \quad (7.19)$$

だけを付け加えて、簡単化した模型が用いられることがある．（ここで $n_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は数演算子である）フェルミ粒子では $n_{i\sigma} n_{i\sigma} = n_{i\sigma}$ なので $\sigma = \sigma'$ の項は化学ポテンシャルの項に吸収される．そこで (7.19) の和は $\sigma \neq \sigma'$ についてとればよい．すなわち (7.19) の代わりに

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i \left(n_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \quad (7.20)$$

と書いてよい．ここで $\mathcal{H}_U$ は後の便宜上 (7.19) 式と比べて $N_s/4 + (\sum_i n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})/2$ だけ引いて電子正孔対称化を施してあるが、これは運動エネルギー項 $\mathcal{H}_K$ の中に含まれる化学ポテンシャル μ の原点を $U/2$ だけシフトしてもよいので、 $\mathcal{H}_K$ の中に相殺するように加えておけば良い．またエネルギーに定数を加えることは何も物理量に影響しない．全ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_U \quad (7.21)$$

と書け、この模型をハバード模型と呼ぶ．ハバード模型は各サイトに電子が上向き下向きのスピンの電子、合わせて2個ずつ埋めるとバンドが満杯になる．従って各サイトに電子が平均として1つずついるような電子濃度は、電子がバンド

を半分だけ埋めている状態なので、ハーフフィリングと呼ばれる。ハーフフィリングでは U がゼロならばよい金属のはずであるが、 U が大きくなると、電子は各サイトを一つずつ占めて、その状態から電子を動かそうとすると、同じサイトを上向き下向きのスピンの合わせて 2 つの電子が占める状態（二重占有状態）が生じざるを得ないため、 U のエネルギーの損が生じる。このため各サイト電子が 1 つずつ棲み分けて絶縁体となる。これをモット絶縁体とよび、電子相関効果の最も顕著に現れる例として知られている。ハーフフィリング近傍の電子濃度の強相関電子系には磁性や超伝導などの興味深い物性が多く見いだされ、また理論的な困難も大きな対象として注目されている。本章の冒頭で述べた La_2CuO_4 などの例は、ちょうどこの領域の物理が顔を出したものである。ところで後に述べるようにハバード模型は同一原子以外の組み合わせの粒子間の相互作用 $\sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma \sigma'}}$ $n_{i\sigma} n_{j\sigma'}$ などの項や軌道自由度の考慮を付け加えてより現実を忠実にあらわすことも可能である。

7.4.2 ストラトノビッチ・ハバード変換と相互作用系の分配関数

相互作用が存在する場合に、経路積分による量子化を拡張しよう。ハバード模型のように相互作用がある場合には、 $e^{-\tau \mathcal{H}}|\Phi\rangle$ はもはや単一の多粒子状態（単一のスレーター行列式）では書けない。 $e^{-\tau \mathcal{H}}|\Phi\rangle$ をスレーター行列の重ね合わせとして表わす良く知られた方法は、ストラトノビッチ・ハバード (Stratonovich-Hubbard) 変換と呼ばれる恒等変換を導入するやり方である。

ハバード模型の場合の第二量子化による多体系経路積分を考えて見よう。(7.21) 式で表わされるハミルトニアンを考える。密度行列を $(??)$, $(??)$ 式のやり方に従って経路積分表示すると、

$$\begin{aligned} \rho(i, j; \beta) &= \langle i | e^{-\beta \mathcal{H}} | j \rangle \\ &= \sum_{i_1} \sum_{i_2} \cdots \sum_{i_{M-1}} \langle i | \rho(\Delta_\beta) | i_1 \rangle \langle i_1 | \rho(\Delta_\beta) | i_2 \rangle \cdots \\ &\quad \cdots \langle i_{M-1} | \rho(\Delta_\beta) | j \rangle \end{aligned} \quad (7.22)$$

$$\rho(\Delta_\beta) \equiv e^{-\mathcal{H}\Delta_\beta} \simeq e^{-\mathcal{H}_K\Delta_\beta/2} e^{-\mathcal{H}_U\Delta_\beta} e^{-\mathcal{H}_K\Delta_\beta/2} + O(\Delta_\beta^3) \quad (7.23)$$

と表わされる。 $\Delta_\beta \rightarrow 0$ の極限で $\rho(\Delta_\beta)$ は $\mathcal{H}_U$ の指数関数と $\mathcal{H}_K$ の指数関数の積に分解できることが肝心である。また $e^{-\mathcal{H}_K\Delta_\beta}$ は指数関数の肩が双二次な $c^\dagger c$ という形だから (7.6) のように単一スレーター行列の範囲内でとりあつかうことができる。

一方相互作用項

$$e^{-\Delta_\beta \mathcal{H}_U} = \prod_i e^{-\Delta_\beta U(n_{i\uparrow}-1/2)(n_{i\downarrow}-1/2)} \quad (7.24)$$

を取り扱うために以下のストラトノビッチ・ハバード変換を導入する。

連続型のストラトノビッチ・ハバード変換では演算子を含むガウス積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-\frac{\alpha}{2}(u-\mathcal{O})^2} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\alpha}} \quad (7.25)$$

を利用する。ここで $\mathcal{O}$ として $\mathcal{O} = n_\uparrow - n_\downarrow$ とおき、フェルミ粒子では同じ状態を占める粒子数は 0 か 1 しかないことから $n_\sigma^2 = n_\sigma$ が成り立つので

$$e^{-\alpha(n_\uparrow-1/2)(n_\downarrow-1/2)} = \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} du \exp\left[\alpha\left\{-\frac{u^2}{2} + u(n_\uparrow - n_\downarrow)\right\}\right] \quad (7.26)$$

が得られる。ここでは、 $\alpha = \Delta_\beta U$ とおけばよい。離散型（イジング変数型）の変換も知られており、

$$e^{-\alpha(n_\uparrow-1/2)(n_\downarrow-1/2)} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} \exp[2a_U s(n_\uparrow - n_\downarrow)] \quad (7.27)$$

$$a_U = \text{th}^{-1} \sqrt{\text{th}\left(\frac{\alpha}{4}\right)} \quad (7.28)$$

がなりたつ。この式は両辺を上向きスピンの粒子数 0, 1 と下向きスピンの粒子数 0, 1 のあわせて 4 通りの状態での行列要素がすべて一致するようにすれば導ける。ここで u や s をストラトノビッチ変数と呼ぶ（補助変数あるいは補助場と呼ぶこともある）。この変換によって $e^{-\alpha n_\uparrow n_\downarrow}$ が (7.26) や (7.27) 式の右辺では生成消滅演算子について 2 次である $n_\uparrow$ や $n_\downarrow$ の指数演算子に変換された。(7.26) や (7.27) の右辺の表式の各項が相互作用のないときのハミルトニアン の指数演算子と同じ形であるから、スレーター行列式で表わして、(7.6) 式を利

用することができる. その代わり s や u についての和 (積分) を行なうという対価を払っている. フェルミオンの自由度については相互作用のない形に変換したのでトレース和や経路積分が (7.10) のように実行できる. 相互作用を取り込むことは, z と $-z$ という反対方向に掛けられた仮想磁場による二つのアンサンブルについて, ゼーマン項を考慮した和 (あるいは積分) を行なうことと等価である.

分配関数を求めるには, (7.22) 式からわかるように, 虚時間方向の M スライスに分割した経路積分の因子のそれぞれでこのストラトノビッチ・ハバード変換を行なう必要がある. (7.15) と (7.18) を利用すれば, 離散型変換の場合はストラトノビッチ変数 $s_i(\tau_j)$ を用いて

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \\ &= \frac{1}{2^M} \sum_{s_i(\tau_j)=\pm 1} \det \mathbf{S}(\{s_i(\tau_j)\}) \end{aligned} \quad (7.29)$$

である. (7.17) あるいは (7.18) 式での $\mathcal{H}$ は

$$\mathcal{H}(\tau) = \sum_{ij\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger(\tau) H_{ij\sigma\sigma'}(\tau) c_{j\sigma'}(\tau) \quad (7.30)$$

$$H_{ij\sigma\sigma'}(\tau) = K_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} + 2a_U s_i(\tau) (\delta_{\sigma\uparrow} \delta_{\sigma'\uparrow} - \delta_{\sigma\downarrow} \delta_{\sigma'\downarrow}) \delta_{ij} \quad (7.31)$$

で与えられる.

あるいは正定数 C と時間順序積の記号 T_τ を導入して, (??) および (??) 式に従って

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} = e^{-C} \text{Tr} \left[e^{-\beta \mathcal{H}_K} T_\tau e^{-\int_0^\beta d\tau (\mathcal{H}_U(\tau) - C/\beta)} \right] \\ &= \sum_{n \geq 0} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_{\tau_{n-1}}^\beta d\tau_n \left(\frac{C}{\beta} \right)^n \text{Tr} \left[e^{-(\beta - \tau_n) \mathcal{H}_K} \left(1 - \frac{\beta \mathcal{H}_U}{C} \right) \right. \\ &\quad \left. \times \cdots e^{-(\tau_2 - \tau_1) \mathcal{H}_K} \left(1 - \frac{\beta \mathcal{H}_U}{C} \right) e^{-\tau_1 \mathcal{H}_K} \right] \end{aligned} \quad (7.32)$$

と相互作用表示で摂動展開し,

$$1 - \frac{\beta \mathcal{H}_U}{C} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} e^{\gamma s(n_\uparrow - n_\downarrow)} \quad (7.33)$$

$$\cosh \gamma = 1 + \frac{\beta U}{2C} \quad (7.34)$$

というもうひとつの形のストラトノビッチハバード変換を用いると、分配関数は

$$Z = \sum_{n \geq 0} \sum_{s_i = \pm 1, 1 \leq i \leq n} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_{\tau_{n-1}}^\beta d\tau_n \left(\frac{C}{2\beta}\right)^n Z_n(\{s_i, \tau_i\}) \quad (7.35)$$

$$Z_n(\{s_i, \tau_i\}) = \text{Tr} \prod_{i=n}^1 e^{-\Delta\tau_i \mathcal{H}_K} e^{s_i \gamma (n_\uparrow - n_\downarrow)} \quad (7.36)$$

と書くこともできる。ここで $i \leq n$ に対して、 $\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$ であり、 $\Delta\tau_n = \beta - \tau_n + \tau_1$ である。(7.36) 式右辺も (7.29) 式同様、 $\det S$ の形に書くことができる。

7.5 強相関電子系の数値シミュレーション

計算機シミュレーションの方法の代表的な2つの手法は、分子動力学法と、モンテカルロ法である。マクロな相互作用する系の熱平衡状態で、分配関数が厳密に求められることはほとんどない。そこで、数値的に評価するために、莫大な数の状態和を、何らかの形での統計サンプリングや数値的な制限和に置き換えて、統計力学的な量を計算しようとするのが、数値シミュレーション法である。ここではまずモンテカルロ法によるサンプリングの方法を以下に簡単に述べる。

7.5.1 モンテカルロ法の基礎

古典モンテカルロ法の計算では、古典系の分配関数

$$Z = \text{Tr} \exp[-\beta \mathcal{H}] \quad (7.37)$$

の中の莫大な状態和 Tr をサンプリングで置き換える。単純なサンプリングを行なう場合には、物理量演算子 $\mathcal{A}$ の平均値

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \text{Tr} \exp[-\beta \mathcal{H}] \mathcal{A} / Z \quad (7.38)$$

を

$$\langle \mathcal{A} \rangle \sim \sum_i \exp[-\beta E_i] \mathcal{A}_i / \sum_i \exp[-\beta E_i] \quad (7.39)$$

によって置き換え、トレース和を構成する項をランダムに発生させて、平均値を近似する。 i はエネルギー E_i のサンプルを指定し、 i による和がサンプル和をあらわす。しかし温度が低くなってくると、この単純サンプリング法の効率は大変悪くなる。なぜかという状態和の中にはボルツマン因子 $\exp[-\beta\mathcal{H}]$ が大変小さな高励起状態が多くあり、低温になればなるほど、励起状態のボルツマン因子は指数関数的に小さくなる。低温では圧倒的多数の状態のボルツマン因子が無視できるほど小さい。単純サンプリングではこのような寄与の小さな量の計算に大半の計算時間が費やされてしまう。この問題を解決する方法は重みつきサンプリングである。すなわちサンプルが $\exp[-\beta\mathcal{H}]$ に比例する確率で発生するように工夫すればよい。これを重みつきサンプリング (importance sampling) とよぶ。サンプル発生確率が $\exp[-\beta E_i]$ に比例することになるので、

$$\langle A \rangle \sim \sum_i A_i / \text{サンプル数} \quad (7.40)$$

と計算すればよい。重みつきのモンテカルロサンプリングでは、初期状態から出発して、前の状態から新しい状態をある規則のもとに生成し、次々に生成されるサンプルを使って、サンプル平均をとる。

この場合、熱平衡状態の物理量を計算するためには、サンプリング法が詳細釣り合いの原理と、エルゴード性を満たす必要がある。詳細釣り合いの原理を満たすサンプリングの方法として代表的なものは、メトロポリス法と熱浴法である。メトロポリス法では $E_j < E_i$ のとき遷移確率 $W(i \rightarrow j) = 1$ (すなわち、 $E_i < E_j$ のときは必ず現在の状態 i から j へと遷移させる。また $E_j \geq E_i$ のとき $W(i \rightarrow j) = \exp[\beta(E_i - E_j)]$ (すなわち 0 から 1 の間の一様乱数を発生させ、この乱数 R が W 以下ならば j へと遷移させ、 W 以上ならば、元の状態 i にとどめて、次のステップに進む) とする方法である。一方、熱浴法では $j = i$ を含むすべての j に対して $W(i \rightarrow j) = \exp[-\beta E_j] / (\exp[-\beta E_i] + \exp[-\beta E_j])$ とする。熱浴法の場合は遷移できる先が多数ある場合は、その分、分母の和を増やして、 $\sum_i \exp[-\beta E_i]$ ととして、更新して遷移できる多数の行き先の可能性を一度に吟味できる利点がある。

7.5.2 量子系の数値シミュレーションのいくつかの方法

量子ゆらぎを忠実に考慮できる量子力学的な系のシミュレーション法について考えよう。基本的には今まで述べてきた経路積分に基づく定式化に基礎をおいている。これから述べる手法はハバード模型のような理論模型の解法として重要なだけでなく、7.6節で述べるような第一原理的な手法の低エネルギー有効模型のソルバーとしても重要である。

補助場量子モンテカルロ法

ハバード模型のような格子模型の場合、ストラトノビッチ・ハバード変換を行なって、フェルミオンの自由度についてはトレース和をあらかじめ実行したあとで、得られる分配関数の表式は (7.29) や (7.35) で与えられている。このとき、ハバード模型であれば、空間サイト数 (N_s) $\times$ 虚時間スライス数 (M) 個のストラトノビッチ・ハバード変数 (補助場ということもある) ((7.29) や (7.35) での $s_i(\tau)$) の組に関する和をモンテカルロサンプリングによって評価することが可能である。あるストラトノビッチ変数の組での (7.29) や (7.35) の項のひとつひとつ (すなわち $\det S$) を重み関数としてとることによって、サンプリングが実行できる。フェルミオンの自由度はトレース和をとってしまっているが、ストラトノビッチ変数についての和や積分が残されているから、この変数の和や積分をサンプリングで置き換えることになる (例えば [2])。この手法を補助場量子モンテカルロ (auxiliary-field quantum Monte Carlo) 法とよぶ。

(7.35) 式の場合は、 τ_i をランダムにとることによって、虚時間刻みの幅を任意にとることができる。このため τ (虚時間時方向) の離散化による誤差がなくなり、 Δ_β をゼロに外挿する手間も省ける。これは連続時間量子モンテカルロ法と呼ばれる。

量子モンテカルロ法にはしばしば負符号問題と呼ばれる困難が知られている。これは重み関数は正の実数でないとモンテカルロ計算での重みつきサンプリングの確率を定義出来ないが、採用する $\det S$ が常に正定値とは限らないという問題である。このため絶対値 $|\det S|$ を確率として採用し、(7.41) 式の代わりに

$$\langle A \rangle \sim \sum_i \text{sign}(\det S_i) A_i / \sum_i \text{sign}(\det S_i) \quad (7.41)$$

で物理量を計算する方法である。ただし正符号のサンプルと負符号のサンプルの数が同程度となってしまうと、分母、分子のサンプル和が統計誤差の中に埋もれてしまう困難が生じる。

経路積分繰り込み群法

有効格子模型を解くために用いられた低エネルギーソルバーに経路積分繰り込み群 (path-integral renormalization group, PIRG) 法がある[3] この手法は、基底状態と直交しない任意の状態 $|\Phi_{\text{initial}}\rangle$ から、基底状態 $|\Psi_g\rangle$ を得るための公式

$$|\Psi_g\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\tau \mathcal{H}} |\Phi_{\text{initial}}\rangle. \quad (7.42)$$

を利用する。ふたたび経路積分の考えに従い、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ を運動エネルギー $\mathcal{H}_K$ と相互作用 $\mathcal{H}_V$ に分割し、 $\tau = M\Delta_\beta$ を満たす微小な Δ_β と大きな M に対し、 $\exp[-\tau \mathcal{H}] \sim [\exp[-\Delta_\beta \mathcal{H}_K] \exp[-\Delta_\beta \mathcal{H}_V]]^M$ と表せることを使う点は前節の量子モンテカルロ法と共通する。 $|\Phi_{\text{initial}}\rangle$ としてスレーター行列式をとるならば、 $\exp[-\Delta_\beta \mathcal{H}_K]$ を演算しても (7.2) により、単に別のスレーター行列式に変換されるだけである。一方 $\exp[-\Delta_\beta \mathcal{H}_V]$ を1つのスレーター行列に演算し、ストラトノヴィッチ-ハバード変換を行なうと、複数のスレーター行列式の線形結合が現れる。従って $\exp[-\Delta_\beta \mathcal{H}_V]$ を多数回演算して、基底状態に近づけるには、指数関数的に多くのスレーター行列式の線形結合が必要となり、計算機で扱える範囲を越えてしまう。そこで、部分ヒルベルト空間に限定した L 個の線形結合

$$|\Psi^{(L)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^L c_\alpha |\Phi_\alpha^{(L)}\rangle, \quad (7.43)$$

で近似し、線形結合係数 c_α と非直交基底 $\Phi_\alpha^{(L)}$ を数値的に最適化する。この場合、最適化の手続きが数値的に行なわれるが、統計的サンプリングは行なわれない。さらに L を系統的に増大させ、十分に大きなヒルベルト空間での結果へ外挿する。このとき、基底状態が正しく表されるならば、すべての固有状態がそう

であるように、エネルギー分散がゼロになることを利用して、エネルギー分散がゼロに向かう外挿によって、完全ヒルベルト空間へと外挿する。

一般に量子多体系のハミルトニアンは並進対称性、点群対称性、スピン対称性などを持っている。しかし一成分部分 $|\psi^{(L)}\rangle$ はもとのハミルトニアンの対称性を破った形も許しており、実際自発的に対称性の破れた状態を実現できる。一方、有限系の基底状態は必ずもとのハミルトニアンの対称性を保持しているはずであり、量子数射影によってこの対称性を回復することができる。すなわち、基底状態が保持すべき、全運動量や全スピンなどのハミルトニアンの保存量子数を回復させる操作（量子数射影）の併用で計算精度が向上する[4]。

量子数射影演算子 $\mathcal{L}$ は一般に対称操作演算子 $T^{(n)}$ を以下のように重み w_n で重ね合わせることによって与えられる：

$$\mathcal{L}|\phi\rangle = \sum_n w_n T^{(n)}|\phi\rangle = \sum_n w_n |\phi^{(n)}\rangle. \quad (7.44)$$

ここで $|\phi\rangle$ と $|\phi^{(n)}\rangle$ はそれぞれ任意のスレータ行列式およびそれに対称操作を施したものである。もしも $\mathcal{L}$ が連続対称性を回復するためのものならば、和 $\sum_n$ は連続変数の積分に置き換えられる。例えば、全運動量を保存するための射影では $T^{(n)}$ は状態のすべての実空間座標を並進ベクトル R_n だけシフトする演算子である。全運動量が k であるような状態はこのシフト演算子を用いて、 $w_n = \exp(ik \cdot R_n)$ を重みとして (7.44) 式で有限系で可能なあらゆる空間並進 n について和を取ればよい。またスピンについてもスピン空間での回転を行なって重ね合わせることで、全スピン S の保存した状態を与えることができる。さらに、量子数射影を行ないながら、最適化を行なえば、基底状態だけでなく、望んでいる量子数をもつ状態で最もエネルギーの低い励起状態を求めることもできる[4]。

量子モンテカルロ法などが負符号問題で使えないときにも経路積分繰り込み群法は使える。この手法は最適化されかつ互いに非直交な基底を用い、ヒルベルト部分空間によって変分的に基底状態を表わす点で共鳴ハートレーフォック法[5]と共通性があり、非直交な基底を用いていることで、量子化学で用いられる配置相互作用 (CI) 法より大変少ない基底数 L で高精度を得ることができる。

変分モンテカルロ法

変分モンテカルロ (variational Monte Carlo, VMC) 法は, 変分パラメータを含む波動関数 Φ によるハミルトニアン $\mathcal{H}$ の期待値

$$E = \frac{\int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\mathbf{R}}{\int |\Phi|^2 d\mathbf{R}}, \quad (7.45)$$

をモンテカルロ法で計算し, その値が最小となるように変分パラメータを決める手法である. 式 (7.45) を評価するためには多電子の座標 $\mathbf{R}$ の配置の仕方すべてについての多重積分が必要となり, 数値的にせよ実行できないので, モンテカルロサンプリングが使われる[6].

基底エネルギー E_g の変分波動関数による評価は, 変分原理

$$\frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_g. \quad (7.46)$$

を満足する. 実際には何らかの変分パラメータ α を導入して $|\Phi(\alpha)\rangle$ の形を与える必要があり, この変分パラメータ α の範囲の自由度が少なければ, これによって課されるバイアスから逃れることはできない. すなわち, この手法の信頼度は最初に仮定される変分パラメータの自由度と変分形によって決まると言ってよい. 既に述べた経路積分繰り込み群法も系統的かつバイアスなしに変分パラメータを増大させられる変分波動関数の一つとみなすことができるが, ここでは, 非常に多くの変分パラメータを導入して, 量子的なゆらぎを先入観なしに取り入れ得る, 多変数変分モンテカルロ法について解説する. 基底状態に近づくために数千以上の多変数を同時に最適化する数値的な最適化手法が重要になる.

変分形について説明する前に, この手法での物理量の計算の仕方をまとめておく. 物理量 A の平均値は

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\langle \Phi | A | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_s \langle \Phi | A | R_s \rangle \langle R_s | \Phi \rangle}{\sum_s |\langle R_s | \Phi \rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_s \langle \Phi | A | R_s \rangle \langle \Phi | R_s \rangle^{-1} W_s}{\sum_s W_s} \end{aligned} \quad (7.47)$$

を使って計算できる．ここで $|R_s\rangle$ は実空間表示での基底関数であり， W_s は

$$W_s = |\langle R_s | \Phi \rangle|^2. \quad (7.48)$$

で与えられる．(7.47) 式は W_s に比例して発生させたサンプルによる重みつきサンプリングで評価するのが効率的であり，その場合，(7.47) 式は

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_s \langle \Phi | A | R_s \rangle \langle R_s | \Phi \rangle^{-1}}{N_{\text{sample}}} \quad (7.49)$$

によって置き換えられる．ここで N_{sample} はサンプル数であり， s についての和はモンテカルロサンプルに関する和である．

採用する多変数変分モンテカルロ法における変分波動関数は

$$|\Phi\rangle = \mathcal{P}\mathcal{L}|\phi\rangle, \quad (7.50)$$

という形で与えることができる．ここで $|\phi\rangle$ は後に述べるハートレーフォック・ボゴリューボフ型の一体波動関数であり，「一体部分」と呼ばれる． $\mathcal{L}$ は前項の経路積分繰り込み群法のところで既に述べた，波動関数の対称性を制御するための量子数射影演算子であり[4]， $\mathcal{P}$ は多体電子相関を制御しうる演算子でこれから述べるグッツヴィラー因子やジャストロ因子が含まれる ([7] 参照)．ここで $\mathcal{P}$ は $\mathcal{L}|\phi\rangle$ で決定される量子数を保存するようなものを採用する．すなわち $\mathcal{P}$ は $\mathcal{L}$ と可換であるとする．

一体部分の波動関数 ϕ として最も自由度が大きいものは

$$|\phi_{\text{pair}}\rangle = \left[\sum_{i,j=1}^{N_s} f_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \right]^{N/2} |0\rangle \quad (7.51)$$

という形で与えられる．この波動関数で f_{ij} は変分パラメタであり，最大で N_s^2 個の変分パラメタを独立に選ぶことができる．このすべての変分パラメタを最適化するのは計算コストが大きくなるので，何らかの副格子を設定し，その副格子を単位とする f_{ij} の周期性を仮定すれば，変分パラメタの数を減らすこともできる． f_{ij} がもとの格子の周期性を満たすならば，変分パラメタの数は N_s 個となる．通常の磁性や超伝導のハートレーフォック近似は変分パラメタの数を秩序パラメタに相当する 1 つにまで省略したものと考えることができる．

この一体波動関数は 2 つの電子のペアの一次結合を $N/2$ 組真空から付け加える形をしており, 2 体の秩序状態を容易に表すことができる. すなわち相互作用のない系の基底状態はもちろん, 平均場的な反強磁性状態や BCS 超伝導状態は f_{ij} の選択によって柔軟に表すことができる. それだけでなく, 対称性の破れがないが短距離秩序が発達しているような, 量子ゆらぎが顕著な状態の記述も可能であり, 1 次元系の朝永ラッティンジャー液体状態も表わせる.

ジャストロ因子は $\mathcal{P} \equiv \exp[-\sum_{i,j} v_{i,j} n_i n_j]$ によって定義され, $v_{i,j}$ を通じてサイト i と j の間の電荷密度相関を増大させたり抑制したりして制御する. また, グッツヴィラー因子は $\mathcal{P} \equiv \exp[-g \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}]$ で与えられ, g を増大させることによって同一サイトの二重占有度を抑制して, (7.20) 式で与えられるオンサイトの相互作用によるエネルギーの損を減らすことができる. さらに近くのサイトでの二重占有サイト (ダブルロン) と電子が空のサイト (ホロン) 間の引力を考慮する因子も有効である. 以上の因子を複数あるいはすべて, 積として取り込むこともできる. これらの因子は実空間表示で対角的であり, 上に述べた $\langle R_s | \Phi \rangle$ が容易に計算できる形になっている.

多数の変分パラメタの最適化 (エネルギーの最小化) のためには, 効率的に多くの変分パラメタを同時最適化する手法が必要である. 良く知られた多変数パラメタの最適化法は, 最急降下法 (steepest descent method) やニュートン法 (Newton method) である. これは変分パラメタ α を $\delta\alpha$ だけ微小変化させるときに, エネルギーの α に関する 1 階微分や 2 階微分 (ヘシアン) を用いて, エネルギーを最も下げるような $\delta\alpha$ を探す方法である (詳細は [7, 8] 参照). しかしながら, この方法でエネルギーを早く低下させる $\delta\alpha$ は変分パラメタの変化は小さくても, 波動関数のノルムを非常に大きく変化させる場合があり, 数値的な不安定性が生じやすい. これを解決する方法としてソレラ (Sorella) が導入した確率的再配置法 (stochastic reconfiguration method) があり, 再急降下法に, 波動関数の α に関する 1 階微分を用いてノルムの激変を抑制することで, 安定性が回復する. 詳細については原論文やレビューを参照いただきたい [7, 8, 9]. この確率的再配置法によって, 千を超える変分パラメタの最適化も安定的効率的に行えるようになっている.

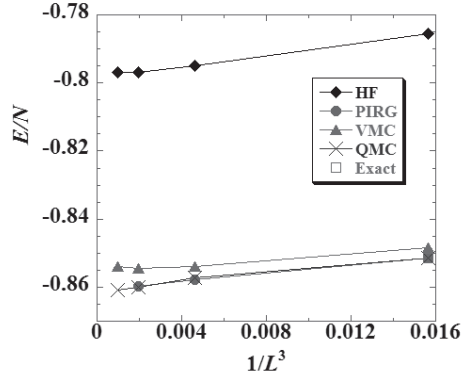


図 7.2 正方格子ハバード模型のサイトあたりのエネルギー E/N_s のサイズ依存性. システムの一辺の長さ L に対し $1/L^3$ の関数としてプロットしたもの. サイズ $N_s = L \times L (L = 4, 6, 8, 10)$ でトランスファー $t = 1$, オンサイト相互作用 $U = 4$ でハーフフィリング, 周期境界条件の結果. HF と PIRG はそれぞれハートレーフォック近似と経路積分繰り込み群法の結果であり, VMC は多変数変分モンテカルル法の結果である [D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114701 (2008)]. Exact は $L = 4$ での厳密対角化による値. AFQMC は補助場モンテカルル法の値で, これはほぼ厳密な値を表わすと考えてよい.

図 7.2 に補助場量子モンテカルル法, 経路積分繰り込み群法, 多変数変分モンテカルル法を用いて得られた 2 次元正方格子ハバード模型の基底エネルギーの精度をハートレーフォック近似の結果との比較で示した. また, スピン相関関数のフーリエ変換のピーク値 (反強磁性ブラッグ波数にあたる (π, π) での値) のハーフフィリングからのドーピング濃度依存性を同じ正方格子模型について補助場量子モンテカルル (AFQMC) 法と多変数変分モンテカルル (VMC) 法の比較を図 7.3 に示した. 結果にほぼ差はなく, 独立な二つの方法からいずれも高い精度が得られることがわかる. 多変数変分モンテカルル法はエネルギー精

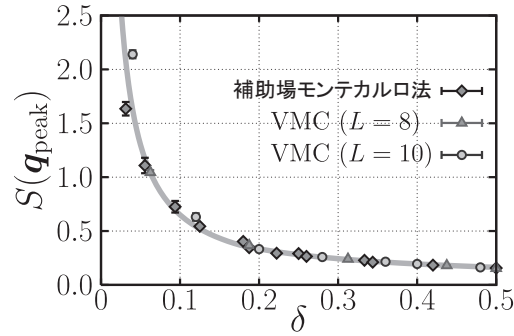


図 7.3 正方格子ハバード模型 (オンサイト相互作用 U とトランスファー t の比 $U/t = 4$) でのスピ構造因子のピーク値 $S(q_{\text{peak}})$ のハーフフィリングから測ったドーピング濃度 (δ) 依存性. がいりいりなサイズでの補助場モンテカルロ法の計算結果 [N. Furukawa and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3331 (1992)] であり, $\blacktriangle$ と $\circ$ はそれぞれ 8×8 , 10×10 のサイズでの多変数変分モンテカルロ (VMC) 法を用いた計算結果 [D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114701 (2008)]. 実線は補助場モンテカルロ法の計算結果のフィッティング. この結果から多変数変分モンテカルロ法もハーフフィリングのモット絶縁体に向かって反強磁性の相関が発達するようすを定量的に再現することがわかる.

度において補助場モンテカルロ法や経路積分繰り込み群法におよばないことがわかるが, 補助場モンテカルロ法のような負符号問題が生じる心配はない. 経路積分繰り込み群法と比べた場合の計算コストも少ない場合が多く, 後に述べる第一原理的な研究のように, 多数の場合を系統的に調べるには便利な方法であるといえる.

動的平均場近似

通常のアVERAGE場近似やハートレーフォック近似では, 静的なアVERAGE場を通じてのみ, 電子相関が考慮されるが, これを動的にゆらぐアVERAGE場に置き換えれば, 量子ゆ

らぎを取り込めるようになる。このアイデアで、動的平均場理論 (dynamical mean field theory, DMFT) が提唱された[10, 11] DMFT では運動エネルギー項 $\mathcal{H}_K$ に働く時間 (あるいは振動数) に依存する平均場を通じて他のサイトの電子からの影響が取り込まれる。簡単のためハバード模型を考える。平均場を $\tilde{G}^{-1}$ として、平均場とカップルする 1 サイト系の分配関数 $Z \equiv \text{Tr exp}[-S]$ は (7.18) 式からわかるように、作用

$$S = \int_0^\beta d\tau \{ -c_i^\dagger(\tau) \tilde{G}^{-1}(\tau) c_i(\tau) + \mathcal{H}_{U_i} \} \quad (7.52)$$

から与えられる。ここで $\mathcal{H}_{U_i}$ は i サイトのクーロン相互作用項であり、運動エネルギー項は $\tilde{G}^{-1}$ を平均場として感じる局所項 (第 1 項) で近似する。局所グリーン関数 $G_{ii}(\tau)$ の逆数は一体部分の平均場である $\tilde{G}$ と自己エネルギー Σ を用いて

$$G_{ii}^{-1}(\tau) \equiv \tilde{G}^{-1}(\tau) + \Sigma(\tau) \quad (7.53)$$

と表せる。(7.52) 式は 1 サイト問題に帰着されており、何らかの方法で解ける。(7.52) 式を解いて得られる局所グリーン関数のフーリエ級数を松原振動数 ω_n で表した $G_{ii}(\omega_n)$ は

$$G_{ii}(\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_0(\mathbf{k}) - \Sigma(\omega_n)} \quad (7.54)$$

を満たすはずである。式 (7.52) から (7.54) までを自己無撞着に解けば、動的平均場解が得られる。ここで $\varepsilon_0(\mathbf{k})$ は電子間相互作用を無視した電子の分散である。局所グリーン関数に共役な場 J の項を作用 S に加えると、 J の汎関数 $\Gamma = \mathcal{F}[J] - \text{Tr}(JG_{ii})$ の極値条件 $\partial\Gamma/\partial J = 0$ から自己無撞着解は求められる。ここで $\mathcal{F}$ は分配関数から得られる自由エネルギーである。すなわち DMFT は密度汎関数法を拡張した「スペクトル密度汎関数法」と見ることもできる。

この動的平均場解は (7.53), (7.54) 式からわかるように自己エネルギー Σ が局所的になり、波数に依存しないことを特徴とする近似であるが、系の空間次元が無限大のときに限ってはこの局所性が厳密に成り立つことを示せる。現実の有限次元では、空間的な相関を無視することになり、例えばハバード模型のような空間自由度のある系の性質に対する定量的な精度という意味では粗い近似である。しかし、有限の空間次元でも DMFT は反強磁性のような対称性の破れない

モット絶縁体やモット転移を再現できる顕著な特長がある。最近では空間ゆらぎを無視する欠点を克服すべく、1 サイトだけの局所近似から、解くべき式 (7.52) をクラスターに拡張した、クラスター型 DMFT の種々な方法が試みられている[12, 13]。クラスターを大きくすると計算時間が急速に増大するなどの困難をどう克服するかが現在の大きな課題である。動的平均場近似の特長の一つは動的な相関関数、スペクトルの計算が比較的容易なことである。

7.5.3 数値シミュレーションが明らかにした理論模型の性質

前節に述べた種々の手法はそれぞれの利点を生かして、ハバード模型などの強相関電子系の理論模型の物理的性質を解明する上で大きく貢献している。特に 2 次元系は銅酸化物高温超伝導体の模型として脚光を浴びたことと、3 次元系に比べてサイズ依存性を調べやすいこともあり、集中的な研究が行われた。そのいくつかは総合報告[11, 14]に詳しい。

解明の進んだ性質の例の一つとして、ハバード模型などのモット絶縁体相と金属の間の相転移、すなわちモット転移とその周辺の物理が挙げられる。ハバード模型で、 U/t を大きくすると、 U/t が大きい極限からの摂動論で知られているように、隣り合うサイトのスピンの反対向きになるほうがエネルギーが下がる。これは超交換相互作用とよばれ、それにより、反強磁性秩序が現れやすくなる。結果として反強磁性ギャップによる絶縁体が生じやすくなる。

一方、反強磁性がなくても U/t が大きいだけで、ハーフフィリングで絶縁体が生じるというのが 7.4.1 節で述べたように、モット絶縁体を提唱したモットの視点であった。一方格子構造が三角格子など反強磁性を生じにくくするタイプのものを幾何学的フラストレーションがあるという。このような場合は、反強磁性秩序が生じないまま、モット絶縁体化する場合があると考えられており、このような絶縁体はモットが考えた本来の意味でのモット絶縁体と見なせる。反強磁性がないということはこの絶縁相で各サイトのスピンの向きが定まらない量子スピン液体相が存在することを意味する。すなわち絶縁体なので電荷自由度は凍結して電子自体は動けないが、スピンの自由度だけが量子的零点振動のために融解していると見なせる、特異な量子液体である。このような状態とし

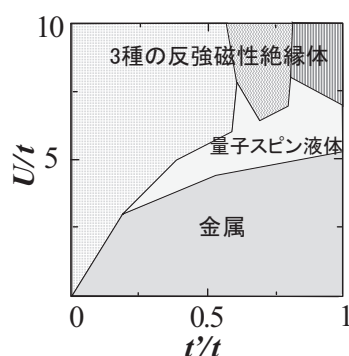


図 7.4 フラストレートした正方格子ハバード模型 (オンサイト相互作用と U とトランスファー t および次近接トランスファー t' を含む模型) の相図. 経路積分繰り込み群法による計算結果 [T. Mizusaki and M. Imada, Phys. Rev. B **74**, 014421 (2006)]. 反強磁性絶縁体と金属に挟まれて量子スピン液体相が存在する.

て、2 つずつのスピンの一重項を作りながら、その一重項を作る相手を動的に変えるような、ベンゼン環の共鳴原子価 (RVB) 状態に似た状態が熱力学的に大きな系で生じ得るというアンダーソンの提案がある. 図 7.4 のフラストレーションのある 2 次元格子での相図はモット転移の存在を明らかにするとともに、モット転移の近くに実際に量子スピン液体相が存在することを示唆している.

またモット転移による絶縁体化は動的平均場近似によって図 7.5 のように状態密度におけるギャップの形成として捉えられる. 絶縁体化する前にフェルミレベル付近のピークは幅が狭くなり急峻化するが、これは電子相関効果によって絶縁体化する前に有効質量が増大し、有効バンド幅がゼロに向かうことを反映している. 一方、両脇に育つ 2 つのピークは上部ハバードバンドおよび下部ハバードバンドと呼ばれ、絶縁化したときの状態密度の特徴がすでに金属相で形成されていることを示している.

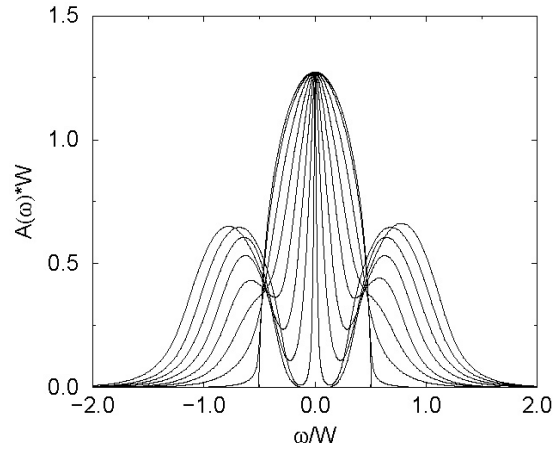


図 7.5 U/t の増大とともに状態密度 $A(\omega)$ のフェルミレベル $\omega = 0$ 付近にギャップが形成されモット絶縁化していくようすを動的平均場近似により求めた結果 [D. Vollhardt, K. Held, G. Keller, R. Bulla, Th. Pruschke, I.A. Nekrasov, and V.I. Anisimov, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 136 (2005)]. 横軸はトランスファーに比例するバンド幅 W でスケールした振動数 (エネルギー) ω . U/W が 0 から 1.6 まで 0.2 刻みでの結果をプロットしてある.

7.6 第一原理法による強相関電子系の電子状態

最近, 現実物質の電子状態を理解・予測する上で, 密度汎関数法が強相関電子系に対して抱えている困難を克服するために, より根本的な解決が追求されるようになり, 電子相関効果やゆらぎの効果を定性的かつ定量的に正しく取り入れようという潮流が顕著となっている. 特に波動関数法の柔軟な可能性と組み合わせる方法がいくつか提唱されている. 一つ目の例は原子核のポテンシャルのもとで, 連続空間における量子モンテカルロ法を適用しようとするもので [15], (??), (??) 式を多粒子系に応用する (量子モンテカルロ法による定式化について [6, 16] 参照). ここでのサンプリングは各虚時間スライスでの粒子位置についてのサンプリングである. ただし, 7.5.2 節で述べた負符号問題のために, 満

足な精度が得られない場合は多く、ほとんどの場合は波動関数の節の位置を固定して負符号問題を回避できる節固定近似が用いられる。しかし、仮定する節の位置に結果が依存するために、精度は問題に依存する。さらにそのあと(??)式が拡散方程式の形になることを用いて、節の位置を緩和させながら拡散方程式のためのモンテカルロ法を用いて精度を向上させることもあり、グリーン関数モンテカルロ法と呼ばれる。拡散を続けて十分な低温に達しようとする、負符号問題で困難に直面することには変わりはない。二つ目の例は波動関数法の一つである、ハートリーフォック近似を密度汎関数法(特に局所密度近似)と組み合わせる方法で[17]、局所密度近似が絶縁体のバンドギャップを過小評価し、ハートリーフォック近似が過大評価するという経験事実をもとに、それらを混合して取り込むやり方である。今のところ混合して取り込むやり方にいくつか異なるものが試されている。三つ目の例は次の節から詳しく述べるエネルギー階層構造を利用した第一原理的強相関手法(Multi-scale Ab initio scheme for Correlated Electrons (MACE))で、密度汎関数法による大局的電子構造をもとに、フェルミレベル付近の自由度に対して第一原理的に有効モデルを導き、このモデルを高精度の低エネルギーソルバーで解く。

エネルギー階層構造を利用するハイブリッド手法では、密度汎関数法を取り込みながら波動関数法の重い計算負荷は軽減しつつ、一方電子相関効果と量子ゆらぎ効果を高精度で取り入れられる可能性を波動関数法の応用で追求する。LDAが強相関電子系で失敗する原因は、LDAの想定を超えて、フェルミレベル E_F 付近の電子構造が電子間相互作用の効果で再構成されることに帰着される。フェルミレベルから遠く離れたエネルギー準位は、完全に埋められているか、空かのどちらかであり、強相関電子系といえども、分極することはない。電子の分極はフェルミレベル付近のみで大きく、電子相関効果はフェルミレベル付近のある幅のウィンドウ内の準位、具体的には遮蔽されたクーロン相互作用の大きさ程度の幅(典型的には数eV)のウィンドウ内準位を占める電子だけに効果を及ぼす。したがって、フェルミレベル付近のバンドのバンド幅がこの遮蔽有効相互作用と同程度かあるいはもっと小さくなると、このバンドの電子構造は全面的に再構成され、一体のバンド描像による出発点は根本的に怪しくなる。このような再構成はブリルアンゾーン全面で起きることになるから、再構

成はむしろ実空間で局所的に生じ得ることになり、空間的に非一様に生じることになる。これが電子密度の一様性に依拠する LDA のフェルミレベル近傍での適用に限界を与えることになる。

別の言葉で言えば、LDA は大局的な大きなエネルギースケールではバンド構造を妥当に予測しうるが、フェルミレベルの近くの有効相互作用程度のエネルギー幅の領域では、LDA では予測不能な電子状態の再構成を生むことになる。この階層構造が強相関電子系の持つ特徴である。現実到我々の目にする物質の物性は常温程度以下のエネルギースケールであり、階層構造の低エネルギー側の構造の中にすっかり埋め込まれている。

7.7 階層的強相関第一原理手法

7.7.1 ダウンフォールディングの概念

多電子系の持つ上記の階層構造を取り入れると、密度汎関数法から出発しながら、フェルミレベル E_F から離れたエネルギーを持つ電子の自由度に関する部分状態和を取って消去し、フェルミレベル近傍の自由度の持つパラメタに繰り込んでしまうという、繰り込み群的な精神に従った方法が可能になる。このように自由度を消去してヒルベルト空間を制限してゆく方法をダウンフォールディング法と呼んでいる。ダウンフォールディングによって E_F 近傍の自由度のみから成る低エネルギー有効モデルが導かれる。この有効モデルは少数のバンドの自由度しか含まないので、これら少数のバンドを「ターゲットバンド」と呼ぶ。このモデルは実空間の単位格子を格子点とする離散点上でターゲットバンドを構成する軌道自由度のみを含んでいる。すなわちこの格子モデルは少数の軌道自由度を持つ、拡張ハバードモデルのハミルトニアンあるいはラグランジアンで表わされることになる。ダウンフォールディングの過程で、ターゲットバンドに属する電子間の相互作用は、消去された自由度によって遮蔽されることになるが、このときに消去される自由度による遅延効果が無視できるならば、有効モデルは振動数依存性を持たない同時刻での有効相互作用を持つこととなり、ハミルトニアン形式で表わすことが可能になる。遅延効果が無視できないならば、

遅延相互作用を考慮してラグランジアンとして扱わなければならない。近年、ダウンフォールディングによって有効低エネルギー模型を導き、この有効模型を量子ゆらぎや強相関多体効果を十分に高精度で取り込んだ「低エネルギーソルバー」によって解く手法が急速に発展し、広く採用されてきている[8]。この手法では電子状態計算は以下の3段階の手続きに従って行なわれる。

- (1) LDA のような密度汎関数法あるいは GW 法による補正を用いて、フェルミレベルから遠く離れたバンドも含めて、大局的なバンド構造を計算する。
- (2) E_F から離れたバンドを表わす自由度に関しては部分状態和を取って消去する（すなわち繰り込み操作（ダウンフォールディング）を行なう）。このダウンフォールディングによってフェルミレベル近傍の自由度のみを残した、低エネルギー有効模型が導出される。
- (3) この有効模型を十分高精度な低エネルギーソルバーで解く。

この手法をもう少し、きちんと定式化してみよう。電子と原子核を含む非相対論的なシュレーディンガー方程式のハミルトニアン(??)において、電子間相互作用 ($\mathcal{H}_e$ の第2項) を無視し、原子核をその平衡位置に固定したハミルトニアン ($\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{en}$) を対角化する基底関数系から基底の完全系を作ることができる。この基底で、(??) 式の電子部分を表わすハミルトニアンは、第二量子化された形で

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[c^\dagger, c] &= \sum_{\mu, \nu} h_K(\mu, \nu) c_\mu^\dagger c_\nu \\ &+ \sum_{\mu, \mu', \nu, \nu'} h_V(\mu, \mu', \nu, \nu') c_\mu^\dagger c_{\mu'}^\dagger c_\nu c_{\nu'} \end{aligned} \quad (7.55)$$

と書ける。第一項は一体レベル（化学ポテンシャル）を含む運動エネルギーを表わし、第二項が電子間相互作用を表わす。ここで μ, ν などは軌道、スピン、運動量のような、この基底で表現した電子の内部自由度である。基底として、コーンシャム方程式の LDA 固有関数系をとることも可能で、この場合 μ は LDA で得られるバンドとスピン、運動量の総称である。

この全電子系の分配関数は作用 S を使って $Z = \text{Tr} \exp[S]$ と表わされる。ここで作用は

$$S[c^\dagger, c] = \int \mathcal{L} d\tau, \quad (7.56)$$

$$\mathcal{L} = \sum_{\nu} c_{\nu}^{\dagger} \partial_{\tau} c_{\nu} + \mathcal{H}[c^{\dagger}, c] \quad (7.57)$$

で与えられ、 $\mathcal{L}$ はラグランジアンである。 ν はこの基底での軌道自由度（あるいはもとの実空間座標 $\mathbf{r}$ ）、スピン σ を総称し、 τ は虚時間である。

強相関電子系では、既に述べたように全電子系を以下の二つの部分にうまく分離できることが多い。その一つ目はフェルミレベル近くの孤立したバンド群であり、二つ目がそれ以外のフェルミレベルから遠い、絡み合ったバンド群である。このときハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_{HL} \quad (7.58)$$

と書けることになる。添字 H は高エネルギーの励起に関わる自由度を意味し、フェルミレベルから遠い電子を表わす。一方フェルミレベルに近い孤立したバンド群は低エネルギーを意味する添字 L で表わす。また H 自由度と L 自由度のカップリング項は $\mathcal{H}_{HL}$ で表わす。低エネルギー自由度と高エネルギー自由度の状態和を分けて考えることができ、分配関数は

$$Z = \text{Tr}_L \text{Tr}_H \exp[S] \quad (7.59)$$

と書ける。高エネルギー自由度に対する部分状態和をとると、高エネルギー自由度を消去できて、低エネルギー自由度だけに依存する作用

$$S_L[c_L^{\dagger}, c_L] = \log \text{Tr}_H \exp[S] \quad (7.60)$$

が得られる。これから有効ラグランジアン $\mathcal{L}_L \equiv \partial S_L / \partial \tau$ が導かれる。形式的に

$$\tilde{\mathcal{H}}_L[c_L^{\dagger}, c_L] \equiv \mathcal{L}_L - \int c^{\dagger} \partial_{\tau} c d\mathbf{r} \quad (7.61)$$

を生成、消滅演算子で展開すると、部分状態和による繰り込み効果のために $\tilde{\mathcal{H}}_L$ はもはや $\mathcal{H}_L$ に等しくはない。さらに、この $\tilde{\mathcal{H}}_L$ には一般に遅延効果のために

τ 依存性が現れる。後に述べるように、この部分状態和は例えば摂動論的な扱いで精度良く求めることができる。

もしも τ 依存性 (すなわち遅延効果) が無視できるならば、 $\tilde{\mathcal{H}}_L$ を有効ハミルトニアンと見なすことができる。その場合、有効ハミルトニアン $\mathcal{H} \equiv \tilde{\mathcal{H}}_L$ は一般に

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mu, \nu} h_{LK}(\mu, \nu) c_{\mu}^{\dagger} c_{\nu} \\ & + \sum_{\mu, \mu', \nu, \nu'} h_{LV}(\mu, \mu', \nu, \nu') c_{\mu}^{\dagger} c_{\mu'}^{\dagger} c_{\nu} c_{\nu'} + \dots \end{aligned} \quad (7.62)$$

のような形を持つ。もしも高次項 (生成消滅演算子の 4 次を越える項) が小さければ、このハミルトニアンは一体部分と二体相互作用の和で書けることになる。 τ 依存性が顕著になるのは、ターゲットバンドがあまり孤立していない場合であるが、この場合はハミルトニアンではなくて、ラグランジアンを直接扱わなければならない。

このダウンフォールディングと有効模型導出法をより直観的な描像から理解してみよう。ターゲットバンドに属する電子といえども、ハミルトニアン (7.55) が含むような裸の運動エネルギーと相互作用エネルギーがある。これらの 2 種のエネルギーはターゲット以外のバンドの影響により非常に大きな繰り込み効果を受けるのがふつうである。この効果は運動エネルギーや相互作用エネルギーが「衣を着る」効果として現れる。実際、「高エネルギー電子 (ホール)」との相互作用 $\mathcal{H}_{HL}$ によって、高エネルギー電子 (ホール) の分極のために裸のクーロン相互作用は遮蔽されて顕著に弱くなる。遮蔽クーロン相互作用 $h_{LV}(\omega)$ の振動数依存性は $h_{LV}(\tau)$ の虚時間変数 τ を実時間 t に解析接続し、さらに実振動数 ω へとフーリエ変換して求められる。(あるいは虚時間から松原振動数へと変換し、そこから実振動数へ解析接続すると言っても良い。) 一方運動エネルギーの方には、高エネルギー電子 (ホール) の衣を着るために、ターゲットバンド電子の有効質量が増大する効果が現れる。この効果はより一般的には一体運動エネルギー部分に対する自己エネルギー効果として記述できる。低振動数では (1) $h_{LV}(\omega) \sim h_{LV}(\omega = 0)$ が満たされ (つまり振動数依存性が無視でき)、(2) 自己エネルギーを $\Sigma \sim \text{Re}\Sigma(\omega = 0) + \omega d\text{Re}\Sigma/d\omega|_{\omega=0}$ と近似できるような振動数領域がある。この領域では遅延効果が無視出来るので、有効ハミルトニ

アンでの記述が妥当になる。すなわち高エネルギーで素早く動く電子に対して、ターゲットバンド電子を断熱的に扱えることを意味する。結局、相互作用の遮蔽と、裸のバンド分散 $\varepsilon(\mathbf{k})$ に $1/(1 - d\text{Re}\Sigma/d\omega|_{\omega=0})$ という因子による有効質量の増大が生じるという形で高エネルギー部分からの繰り込み効果が現われる。

7.7.2 ダウンフォールディングの実際

ワニエ関数

低エネルギー有効模型を導き出すには、まず低エネルギーのヒルベルト空間を特定し定義する必要がある。別の言い方をすると、有効模型導出の第一ステップはヒルベルト空間を張る局在軌道の組を構成することである。例えば、 SrVO_3 の場合、図 7.6 のように 3 つの狭いバンドがフェルミレベルを横切っている。そこで、図中、赤線で表わされているフェルミレベルを横切る 3 つのバンドを再現するような 3 つの局在軌道によるハミルトニアンを構成することを考えればよい。赤線のようなバンドを再現するような軌道（基底関数）は一意的には決まらない。その任意性の中で、有効模型がなるべく単純になるような局在軌道を選ぶのが好ましい。局在軌道の広がり小さいほうが局在軌道間のトランスファーや相互作用の及ぶ範囲がより短距離になり、有効模型を扱いやすくなる。ここでは Marzari, Souza, Vanderbilt らによって開発された最局在ワニエ関数 [18] を取り上げる。この手法は軌道の二乗分散の広がり最小になるようにワニエ局在軌道を決める。これ以外にもいろいろなワニエ局在軌道の求め方があるが、詳細は省略する。

ここで $\{\psi_{n\mathbf{k}}\}$ を低エネルギー状態の固有関数としよう。素朴に考えれば、ワニエ関数は

$$\varphi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{k} \quad (7.63)$$

によって与えられると思うかもしれない。しかしこのワニエ関数にはまだ任意性がある。なぜなら各波数 $\mathbf{k}$ の固有関数ごとに位相因子はどう選んでも良いからである。さらにバンドの交差する点では縮退する状態のどのような一次結合で基底を取るかという自由度が残る。バンド番号 n でユニットセル $\mathbf{R}$ にある最局

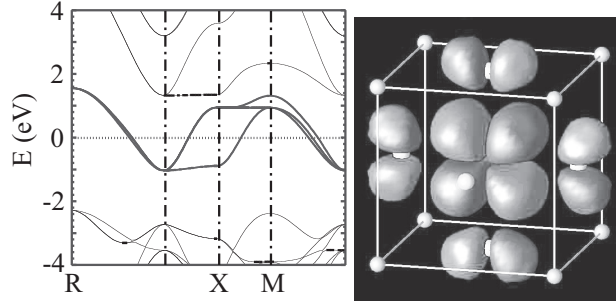


図 7.6 SrVO₃ の電子構造 (左図). フェルミレベルを赤線で表わされる 3 状態が横切り, 低エネルギー部分のターゲットバンドとして扱えることがわかる. これに対応する最局在ワニエ軌道が右図に示されている. V 原子の周りに局在する t_{2g} 成分が主であるワニエ軌道が酸素サイトにも伸びている様子が見て取れる[8]

在ワニエ軌道を

$$\varphi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}^{(w)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{k} \quad (7.64)$$

と与えるとき, $\psi_{n\mathbf{k}}^{(w)}$ はコーンシャム波動関数のようなあるハミルトニアン固有関数というわけではなく, むしろ固有関数の一次結合

$$\psi_{n\mathbf{k}}^{(w)}(\mathbf{r}) = \sum_m \mathcal{U}_{mn}(\mathbf{k}) \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.65)$$

である. ここで係数 $\mathcal{U}_{mn}(\mathbf{k})$ は数値的にワニエ関数の拡がり

$$\Omega = \sum_n [\langle \varphi_{n0} | r^2 | \varphi_{n0} \rangle - \langle \varphi_{n0} | \mathbf{r} | \varphi_{n0} \rangle^2] \quad (7.66)$$

が最小になるようにという規則で決める. $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ とは対照的に, $\psi_{n\mathbf{k}}^{(w)}(\mathbf{r})$ のゲージはこの規則により固定される. そしてこれは $\mathbf{k}$ の滑らかな関数として定まる. こうして求められたワニエ関数の形の一例が図 7.6 右図に示されている.

ハミルトニアンは, この基底関数を用いて,

$$\mathcal{H}_{mn}(\mathbf{R}) = \langle \varphi_{m0} | \mathcal{H} | \varphi_{n\mathbf{R}} \rangle \quad (7.67)$$

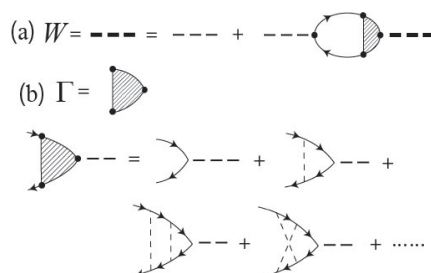


図 7.7 (a) 遮蔽相互作用に対するダイソン方程式. 矢印つきの実線は裸のグリーン関数 G_0 , 細い破線は裸のクーロン相互作用 V , 太い実線と破線は, それぞれ繰り込まれたグリーン関数 (Fig.7.8) と遮蔽相互作用 W を表す. 影付き三角は (b) で示される 3 点パーテックスである. (b) 3 点パーテックス.

$$G = \text{thick solid line} = \text{thin solid line} + \text{loop with shaded circle}$$

図 7.8 繰り込まれたグリーン関数に対するダイソン方程式. 影付きの丸印は自己エネルギー (図 7.10). その他の記法は図 7.7 と同様.

と行列表現される. ここでオンサイトのエネルギーレベル (化学ポテンシャル) は $m = n, R = 0$ 成分で与えられ, その他の行列要素がトランスファーを与える.

遮蔽相互作用

次に低エネルギー有効模型の運動エネルギーや相互作用が高エネルギー電子 (ホール) からの繰り込みで如何なる影響を受けるか考察する. まず, 電子間相互作用に対する遮蔽効果を議論する. 例えば $3d$ 電子の場合, 裸のクーロン積分は 20 eV 程度の大きな値であるが, 遮蔽された実効的な値は数 eV であることが経験的に知られている.

$$W_{\text{RPA}} = \text{---} + \text{---} \circ \text{---}$$

図 7.9 RPA に含まれる遮蔽相互作用の図形. 図 7.7(a) からパーテックス補正 Γ を無視することで得られる. 記法は図 7.7 に準じる.

有効パラメタを第一原理的に算出するには, 形式的には, (7.59) 式の部分状態和をとり高エネルギー状態を消去すればよい. ファインマン図形を用いると, 遮蔽された電子間相互作用に対するダイソン方程式は図 7.7(a) のように表される. ここで, 影付きの 3 角形はパーテックス関数と呼ばれ, (b) の図形で表現される. また繰り込まれたグリーン関数は図 7.8 のように表される. パーテックス補正が小さい場合には, これを無視すると遮蔽相互作用が図 7.9 のようになり, 乱雑位相近似 (RPA) の表式に帰着する.

RPA で 3d 金属の遮蔽クーロン相互作用を見積もると 1eV 程度であり, 知られている有効相互作用の値よりもはるかに小さい. この原因を考察しよう. 低エネルギー模型の有効パラメタを導出するために RPA にダウンフォールディングの考え方を適用する. 通常の RPA ではヒルベルト空間を高エネルギー状態 (H 状態) と低エネルギー状態 (L 状態) に区別することはせず, 図 7.9 の環状図形の分極率には両者からの寄与を含める. いま, 分極率を H 自由度からの寄与とそれ以外のものに分ける. RPA の分極率は占有・非占有状態間の遷移の和で表される. したがって, (占有, 非占有) の組み合わせとして, (H, H), (H, L), (L, H), (L, L) の 4 種類が存在する. このうち (L, L) の寄与は有効模型を解く際に考慮する分極効果であるので模型を構築するときには排除すべきである. そのような拘束条件を課した RPA を制限 RPA (constrained RPA, cRPA) と呼ぶ.

制限 RPA で得られる遮蔽相互作用を, より詳細に見ていこう[19]. 全自由度を含んだ分極関数 P_T を $P_T = P_H + P_L$ と二つの寄与に分ける. P_L は L 自由度内の分極関数で, P_H は P_T と P_L の差として定義される. P_H を用いて, 部分的に遮蔽されたクーロン相互作用 W_H を次式で定義する.

$$W_H(k) = \varepsilon_H^{-1}(V, k)V(k), \quad (7.68)$$

$$\varepsilon_\alpha(w, k) = 1 - P_\alpha(k)w(k) \quad (7.69)$$

ここで V は裸のクーロン相互作用, k は波数と周波数を合わせた変数, α は $L, H, T = L + H$ のいずれかを表す.

最低次の近似では, P_H は裸のグリーン関数 G を用いて求められる. G の具体的表式は次のとおりである.

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_n^{\text{occ}} \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_n - i0^+} + \sum_n^{\text{unocc}} \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_n + i0^+} \quad (7.70)$$

状態 n として L 自由度に限ったものを G_L , H 自由度に限ったものを G_H と呼び, G を二つに分割する.

$$G(k) = G_L(k) + G_H(k) \quad (7.71)$$

すると P_H は

$$P_H(k) = P_T(k) - P_L(k), \quad (7.72)$$

$$P_T(k) = - \int dk' G(k')G(k+k'), \quad (7.73)$$

$$P_L(k) = - \int dk' G_L(k')G_L(k+k') \quad (7.74)$$

で与えられる. P_L が L 自由度間の遷移のみを含むのに対して, P_H は H 空間内の分極のみならず L 自由度と H 自由度にまたがる分極効果も含むことに注意が必要である.

W_H は高エネルギー状態からの遮蔽が繰り込まれた相互作用で, 極めて重要なことに次の恒等式を満たす [19]

$$W(k) = \varepsilon_T^{-1}(V, k)V(k) = \varepsilon_L^{-1}(W_H, k)W_H(k) \quad (7.75)$$

これは連鎖法則 (Chain rule) の成立を意味する. つまり V を P_H で遮蔽して得られる W_H を, さらに L 自由度の分極効果のみで遮蔽した 2 段階遮蔽の結果と, V を全自由度の分極 P_T で一気に遮蔽したクーロン相互作用 W は等しい. このことから, W_H を低エネルギー模型の有効相互作用と見なしてよいことがわかる. 制限 RPA により, (7.62) 式の二体相互作用 h_{LV} が W_H で与えられる. W_H は部分的に遮蔽された相互作用であるから, W よりはかなり大きい.

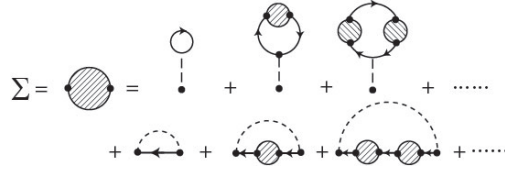


図 7.10 一般の相互作用で展開した自己エネルギー。影付きの丸印が自己エネルギーを表す。他の記法は図 7.7 と同様。右辺 1 行目はハートレー型の項, 2 行目はフォック型の項からの寄与である。

誘電関数が周波数に依存するため, (7.68) 式の W_H も周波数の関数である。しかし, 遷移金属や遷移金属化合物に対する計算結果を見ると, d 電子のバンド幅 (典型的に数 eV) 程度の低エネルギー領域では W_H の周波数依存性は弱い。この低エネルギー領域での分極は P_L に相当していて, あらかじめ排除されており, この範囲で振動数を減らしても新たな遮蔽は生じないから, 周波数依存性が少ないのは当然である。このような場合には, 有効相互作用のエネルギー依存性を無視し, $U(r) = \lim_{\omega \rightarrow 0} W_H(r, \omega)$ と近似することができる。

自己エネルギー補正

次に運動エネルギー ((7.62) 式第 1 項) に対する H 自由度からの影響を RPA-GW 近似を用いて議論する。繰り込み効果は自己エネルギーで表されるが, 遮蔽クーロン相互作用 W_H の計算において P_L の寄与を排除したのと同様に, L 空間内の自己エネルギー効果は取り除かねばならない。

まず, 全体の自己エネルギーは GW 近似では

$$\Sigma(k) = \int dk' G(k') W(k + k'). \quad (7.76)$$

で与えられる。これは自己エネルギーを遮蔽相互作用 W で展開したときの最低次の寄与で, 図 7.10 右辺 2 行目の第 1 項で表される。次に L 空間の自己エネルギー Σ_L を考える。2 体相互作用 U を含んだ L 自由度のハミルトニアンを考える。この有効模型に対する遮蔽クーロン相互作用 $\tilde{W}$ は

$$\tilde{W}(k) = \varepsilon_L^{-1}(U, k)U(k), \quad (7.77)$$

で与えられる。 $\tilde{W}$ は (7.75) 式の W において, $W_H(\omega)$ を静的な $U = W_H(\omega = 0)$ に置き換えたものである。 $\omega = 0$ では $\tilde{W}$ は W と一致する。周波数が増加すると, 低エネルギー領域では両者の差は小さいが, プラズマ振動付近で W の値が急激に増加するのに対し, $\tilde{W}$ の周波数依存性は弱い。 $\omega \rightarrow \infty$ では, W_H は V に一致するが, $\tilde{W}$ は U に漸近し, V よりはるかに小さい。 Σ_L は $\tilde{W}$ を用いて

$$\Sigma_L(k) = \int dk' G_L(k') \tilde{W}(k + k') \quad (7.78)$$

で表される。したがって, 運動エネルギーに対する H 自由度からの自己エネルギー補正は, (7.76) 式と (7.78) 式の差

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma(k) &= \int dk' [G_L(k') (W(k + k') - \tilde{W}(k + k')) \\ &+ G_H(k) W(k + k')] - V_{XC} \end{aligned} \quad (7.79)$$

となる。ここで最後の V_{XC} は, LDA ですでに考慮している交換相関エネルギー V_{XC} の寄与を二重勘定しないように差し引くために導入した。第1項 $G_L(W - \tilde{W})$ は W_H の周波数依存性に起因する寄与である。一般に, $|G_L| > |G_H|$ のために第2項の $G_H W$ に比べて第1項の方が大きい考えられる。ただし, 低エネルギー領域で W_H のエネルギー依存性が弱いときには, その効果は定数シフトで置き換えられると期待される。

LDA で得られる1体項 H_{LK} のバンド分散を $\omega = \varepsilon_0(k)$ と書くと, 上記の自己エネルギー補正により $\omega = \varepsilon^*(k) = \varepsilon_0(k) + \Delta\Sigma(k)$ と繰り込まれる。ここで, 自己エネルギーを低エネルギー領域で $\Delta\Sigma(k) \sim \Sigma_0 + \Sigma_1\omega$ と ω の一次で近似すると, $\omega = \varepsilon^*(k) = (\varepsilon_0(k) + \Sigma_0)/(1 - \Sigma_1)$ となる。すなわち, バンド分散と有効質量に対する自己エネルギー補正は波数に依存する。

これまでのところ, LDA のバンド分散に対する H 状態からの自己エネルギー補正は系統的に調べられていない。いくつかの $3d$ 電子系への計算結果では, バンド幅が 10-20% 狭くなる程度で自己エネルギー補正は大きくない。そのため, 通常 $\Delta\Sigma$ の効果は無視されることが多い。

自己エネルギー補正に関するもう一つの課題は, 二重勘定項 (double-counting term) である。相互作用の効果は LDA でもある種の平均場近似ですでに含ま

れている。相互作用項としてハートレー項と交換相関項の両者が存在する。このうち交換相関項の影響は小さいと期待されるが、ハートレー項は多バンド系においては無視できず、軌道間の相対的な準位差に影響すること考えられる。これに対する簡単な対処法として、低エネルギー模型をハートレー近似で解いたときの軌道準位が LDA のものと一致するように補正項を加える方法が考案されている。

低エネルギー有効模型

制限されたヒルベルト空間での低エネルギー有効模型のハミルトニアン $\mathcal{H}$ は、こうして強相関電子系特有の階層的エネルギー構造を利用することによって導出される。

フーリエ変換と虚時間から実振動数への解析接続を行ない、もしもターゲットバンドのバンド幅程度の振動数範囲で、遮蔽された相互作用 $W_H(\omega)$ の振動数依存性が小さく、自己エネルギーが $\Sigma(\omega) \sim \Sigma(\omega = 0) + \omega d\text{Re}\Sigma/d\omega|_{\omega=0}$ によってよく表わされるならば、有効模型は制限された RPA(cRPA) を行なった後に、拡張されたハバード模型

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_U, \quad (7.80)$$

$$\mathcal{H}_K = \sum_{Rn, R'n'} c_{Rn}^\dagger t_{Rn, R'n'} c_{R'n'}, \quad (7.81)$$

$$\mathcal{H}_U = \frac{1}{2} \sum_{R, nn', mm'} c_{Rn}^\dagger c_{Rn'} U_{nn'R, mm'R'} c_{R'm}^\dagger c_{R'm'} \quad (7.82)$$

の形で表わすことができることになる。 $\mathcal{H}_U$ は密度で表わせる対角的な直接クーロン相互作用だけでなく、交換相互作用も一般的に含む。ここで n, n', m, m' はスピンと軌道の自由度を表わし、 R は格子点座標である。こうして後に低エネルギーソルバーで解くべき、第一原理的低エネルギー有効模型が導かれたことになる。

低エネルギーソルバー

導かれた低エネルギー有効模型を如何にして高精度で解くかということが次の課題となる。歴史的には 7.5 で述べたハバード模型のような理論模型を用いた研究が強相関電子系では主であった。既に述べたように簡単化のためにこのような模型では、相互作用の及ぶ範囲を制限し、扱うバンドの数を少数にとどめて本質だけを議論することが多い。ハバード模型やアンダーソン模型、ハイゼンベルク模型と呼ばれるものがその典型的な例である。このような簡単化が、密度汎関数法で扱う平均場的な限界を超えて、量子ゆらぎと秩序化を高精度で扱うことを可能にした。実際、超交換相互作用による反強磁性の機構、近藤効果、モット転移などはこれらの模型を用いた研究が中心であった。長い歴史の中で、これらの模型に含まれるパラメタ、例えばハバード模型の相互作用 U などは物理的直観に基づいて、実験結果を再現するように手で値を調節することが通常のやり方であった。

しかしながら、銅酸化物を含む遷移金属化合物や希土類化合物、有機伝導体での実験の急速な進展や新機能物質探索の拡がりに促されて、現実物質の有効模型を第一原理的に導出し、手で与えるパラメタなしに予言能力を持つ研究を行なおうという機運が広がってきた。興味ある現象の発生機構を理解したり、新現象の予測や物質設計を志すならば、パラメタなしで現実物質の定量的な理解は必須だからである。もしもアドホックな模型の近似解が実験結果を再現しないときに、その原因が模型が悪いためのものか近似が悪いためのものかわからなければ、その先に進みようがなくなるからである。前節までに述べてきたダウンフォールディングと第一原理的な有効模型の導出はこれを解決する道筋を与えた。低エネルギー有効模型を解くには、7.5 で述べたような手法が用いられる。

7.8 現実の強相関物質の物性予測

今まで述べてきた階層的な手法は大変多くの物質群に対して適用されるようになってきた。例えば、GaAs のような半導体の励起子の問題、ペロブスカイト型の遷移金属酸化物の第一原理的な電子構造や伝導、磁氣的性質、有機伝導体の

モット転移、ゼオライトのような複雑で単位格子中に多くの原子を含む物質の磁性などに応用が広がり、高い精度での実験との比較や予測が可能になってきた。ここでそのすべてを紹介し議論する紙数の余裕はない。興味を持たれた読者は総合報告として[8]などを参照されたい。ここではホットトピックスとして鉄化合物の超伝導体に適用された例について紹介する。

鉄系超伝導体

鉄系超伝導体は 2008 年に発見され、最高の超伝導転移温度は 56K に達し、銅酸化物に次いで 2 番目に転移温度の高い物質群である[20]。この物質群に属する化合物には LaFeAsO 、 LaFePO 、 BaFe_2As_2 、 LiFeAs 、 FeSe などがあり、図 7.11 のように、鉄原子が形作る正方格子構造の 2 次元面をニクトゲンあるいはカルコゲン原子が上下から挟んでいる、2 次元層状化合物である。一連の化合物には反強磁性金属相が見られ、超伝導はこの近傍、例えば LaFeAsO では母物質の酸素をフッ素に少し置き換えてキャリアドーピングすることで実現される。この

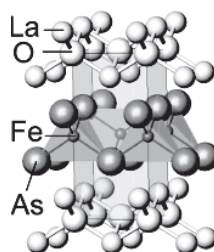


図 7.11 鉄系超伝導体 LaFeAsO の結晶構造 [Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008)].

物質群を例にとって、階層的強相関第一原理手法がどのようなものかを具体的に理解してみよう。LDA ないし GGA でのバンド計算によると図 7.12 のように、フェルミレベルを横切るバンドは鉄の $3d$ 軌道電子を主成分としており、1 つの鉄原子あたり 5 つの $3d$ 軌道に由来する 10 本のバンドが絡み合っている (単位

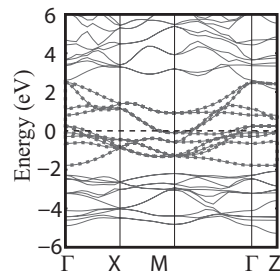


図 7.12 鉄系超伝導体 LaFeAsO のバンド構造 [K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093711 (2008), T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044705 (2010)]. -2 から 2eV 付近の 10 本のバンド (■付きのバンド) が主に鉄の $3d$ 軌道に由来するバンドであり, エネルギー 0 の破線がフェルミレベルなので, 低エネルギー有効模型で自由度を残す「ターゲットバンド」の候補である. また -5 から -2eV 付近の一群のバンドは主に砒素や酸素の p 軌道に由来し, このバンドまで有効模型に含める試みもある.

格子に2個の鉄原子があるのでバンド数は5の2倍である). この絡み合ったバンドを平均して6つの電子が占める d^6 のフィリングが LaFeAsO などの母物質の電子濃度に相当している. フェルミ面は Γ 点の周りの小さな複数のホールポケットと M 点の周りのやはり複数の小さな電子ポケットで与えられるというのが, この化合物群の共通した特徴であり, バンド構造も概ね似ている. しかし物性には化合物ごとに個性があって多様であることも知られている. 一方スピン密度も考慮した LDA (LSDA と呼ばれる) のような密度汎関数法に基づく計算では共通して $2\mu_B$ 程度の大きなモーメントを持った反強磁性秩序が生じることを予測する. しかし実際の LaFeAsO の秩序磁気モーメントは $0.3-0.8\mu_B$ 程度である. 局所密度近似は一般に電子相関を過小評価するから, LSDA が秩序を過大評価するのは例外的であるため, その原因が超伝導の発生機構とも関連して, 大きな関心を呼んだ. また, この化合物群で, 電子相関の大きさがどの程度であるのかも議論をよんでいる.

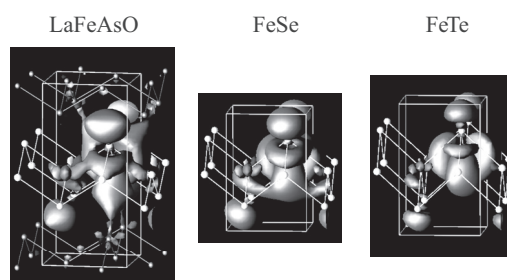


図 7.13 いくつかの鉄系超伝導体での鉄の $3d$ 電子をターゲットバンドとする有効模型のために求められた鉄の $3d x^2 - y^2$ 対称性のワニエ軌道の例 [T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044705 (2010)].

今まで述べてきた階層的強相関第一原理手法を適用すると鉄の $3d$ 軌道あるいはそれと Se や Te のようなカルコゲンか As か P のようなニクトゲンの p 軌道まで含めた範囲での「ターゲットバンド」に対する, 鉄系超伝導体の有効模型が得られる[8] このためにまずターゲットバンドに限定したヒルベルト部分

空間で、ターゲットバンドに対応するワニエ軌道を求める。図 7.13 が得られるワニエ軌道の例である。このターゲットバンドのワニエ軌道に対して (7.67) 式から運動エネルギー部分にあたるサイト間のトランスファーを求め、また制限 RPA を用いて遮蔽相互作用を求めることで有効模型が導出できる。

得られた有効模型によるとこのファミリーの電子相関は物質によって 50% 以上の開きがあり、有効オンサイト相互作用で比べて、LaFePO はかなり弱相関であるが、LaFeAsO, BaFe₂As₂, FeSe の順に電子相関が大きくなる。この違いは、鉄原子の 2 次元面から隣接するニクトゲンあるいはカルコゲン原子までの距離がこの順に増大し、これらの *p* 軌道と鉄の 3*d* 軌道との混成が弱まり、共有結合性からイオン結合性の強い化合物へ移行することに起因することが明らかにされた。すなわち共有結合性が強いと、ワニエ軌道の空間的な広がりが大きくなり、電子相関が弱まるとともに運動エネルギー（トランスファー）が増大するという相乗作用がある。

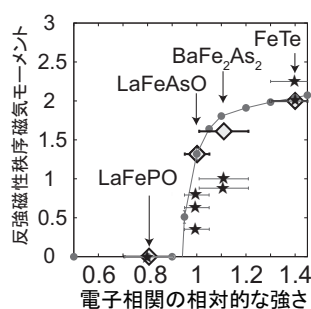


図 7.14 多変数変分モンテカルロ計算によって求めた反強磁性秩序磁気モーメントの実験結果との比較。●が第一原理有効模型の計算結果。●は LaFeAsO の有効模型の相互作用を 1 とするときに相互作用を一様にスケールしたときの計算結果。○は各物質の実験値 [T. Misawa, K. Nakamura and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 023704 (2011)].

有効模型を低エネルギーソルバーである多変数変分モンテカルロ法で解くと、図 7.14 に示すように LaFePO, LaFeAsO, BaFe₂As₂, FeTe の順に電子相関

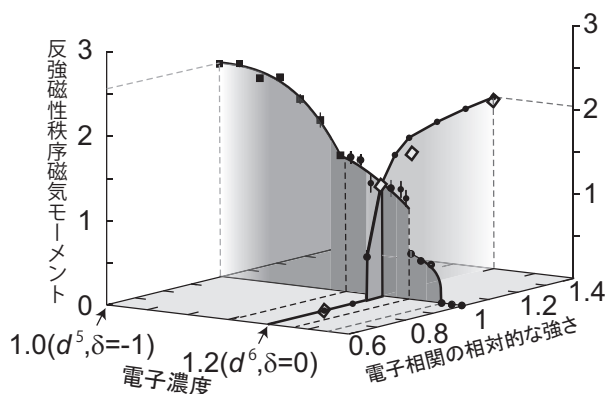


図 7.15 多変数変分モンテカルロ計算によって求めた反強磁性秩序磁気モーメントの電子濃度と電子相関の大きさへの依存性 [T. Misawa, K. Nakamura and M. Imada, Phys. Rev. Lett. **108**, 177007 (2012)].

が強くなることに伴って、反強磁性の磁気秩序モーメントが増大し、実験結果を良く再現することがわかる。LaFeAsO で磁気秩序モーメントが小さかったのは、この物質が反強磁性の量子臨界点に近かったためであることがよくわかる。一方、多変数変分モンテカルロ法の結果は実験結果の再現だけでなく、新たな予言も与えた。すなわち、この物質群の電子相関を一定に保ったまま、ホールキャリアをドーピングしていくと d^6 から d^5 の濃度までホールがドーピングされたときにちょうど $3d$ 軌道がハーフフィリングになり、このとき巨大なモット絶縁体の実現されることがわかった。図 7.15 からわかるように、超伝導が見いだされた d^6 の濃度は巨大な d^5 のモット絶縁体の裾野にあり、実際は電子相関効果の影響の強い領域から弱い領域に移行する崖っぷちという状況に置かれていることを示している。この大規模な構造の全貌を実験的に明らかにすれば、この物質群をどう理解し、超伝導をどう理解すればよいか、またもうひとつの高温超伝導体である銅酸化物との関係はどうなっているのか明らかになると期待される。

参考文献

- [1] 今田正俊 (2004) 『統計物理学』. 丸善.
- [2] M. Imada and Y. Hatsugai. (1989): J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3752.
- [3] T. Kashima and M. Imada. (2001): J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2287.
- [4] T. Mizusaki and M. Imada. (2004): Phys. Rev. B **69**, 125110.
- [5] H. Fukutome. (1988): Prog. Theor. Phys. **80**, 417.
- [6] *Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics* (1979) ed. by K. Binder. Springer-Verlag, Berlin.
- [7] D. Tahara and M. Imada (2008): J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114701.
- [8] M. Imada and T. Miyake: (2010) J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 112001
- [9] S. Sorella (2001): Phys. Rev. B **64**, 024512; (2005) Phys. Rev. B, **71**, 241103.
- [10] W. Metzner and D. Vollhardt (1989): Phys. Rev. Lett. **62**, 324.
- [11] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rosenberg (1996): Rev. Mod. Phys. **68**, 13.
- [12] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet and C. A. Marianetti. (2006): Rev. Mod. Phys. **78**, 865.
- [13] T. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke and M. H. Hettler (2006) : Rev. Mod. Phys. **77**, 1027.
- [14] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura (1998): Rev. Mod. Phys. **70**, 1039.
- [15] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal. (2001): Rev. Mod. Phys. **73**, 33.
- [16] M. Takahashi and M. Imada. (1984): J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 963; **53**, 3765. M. Imada and M. Takahashi. (1984): J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 3770.
- [17] A. Becke. (1993): J. Chem. Phys. **98** 1372; **98**, 5648.
- [18] I. Souza, N. Marzari and D. Vanderbilt.. (2001): Phys. Rev. B **65** 035109.
- [19] F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, and A. I. Lichtenstein (2004) : Phys. Rev. B **70**, 195104.
- [20] H. Hosono, Y. Nakai and K. Ishida. (2009): J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 062001.