

動的平均場理論とその拡張

東北大学大学院理学研究科 倉本義夫

東北大学大学院工学研究科 清水幸弘

平成 16 年 5 月 19 日

概要

動的平均場理論は、固体内電子の強い相関効果を非摂動的に扱える強力な方法である。本稿ではこの理論の簡明な解説を行なう。さらに短距離相関を考慮する拡張について、最近の著しい発展を詳しく説明する。この拡張により、モット絶縁体、擬ギャップ状態、d 波超伝導など多くの興味ある現象を理論的に扱えるようになった。これらのトピックの結果を整理して紹介する。

§1 はじめに

多体相関は、超伝導や磁性など非常に多彩に興味ある現象を引き起こすが、これらを最も簡明に記述し、説明するのが平均場あるいは分子場理論である。ただし、ハートリー・フォック近似のような通常の分子場理論は、強い相関がある場合にはすぐには適用できない。これを打破して平均場の延長で相関効果を理解しようとする目論見がなされている。ちょうど 10 年前の本誌で、筆者の一人は酒井治氏と共に「無限次元の強相関電子系 ハバード・モデルとその周辺」と題して当時の状況をまとめた [1]。解説の対象は、今日しばしば動的分子場理論と呼ばれるものと同様である。当時は「無限次元」という現実離れた響きを持って呼ばれていたが、近似理論としては、有限次元の系に対しても有効である。現実の物質との関連では、バンド理論との結合が進展し、電子構造を相関効果を考慮して求める、と

いう目標に向かっている。理論的枠組みに対しても、この 10 年間にさまざまな拡張が試みられ、かなりの進展があった。この結果いくつかの変種も含めて、膨大な文献が蓄積されている。本解説では、専門外の人でも新しい全体像が展望できるように、ささやかな交通整理を試みたい。またこの分野で新たに仕事をしたい人のために、筆者の私見に基づいて、将来に向けて有望な方向を強調して解説する。新しい発展の流れは、

(i) バンド理論との結合

(ii) 短距離相関の考慮

の二つの方向に向かっているので、これを把握できるように説明したい。

筆者が参考にした有益な総合報告として Georges [2] らのものと最近の Maier のもの [3] を挙げる。これらの解説は、文献を広範に紹介していて全体像をつかむのに都合がよい。

§2 動的有効場とキャビティ

固体内電子の興味ある物性発現には、多数の自由度が関与している。1 つの電子に注目すると、これらの相互作用を時間的・空間的に揺らいでいる力として見ることができる。強磁性の発現においては、各スピンに有効的な磁場が働いているとみなす。

通常の平均場近似では、有効場は時間的に変動しない。これは振動数成分では $\omega = 0$ のみを持つ、ということである。ここで有効場が時間的に変動することを許すと、揺らぎの効果が取り入れられるため、格段に詳細な情報

を盛り込むことができる。筆者の一人が、はじめてこの理論を定式化した[4, 5]、数年後に同等の理論が行われ、Dynamical Mean-Field Theory (DMFT) すなわち動的平均場理論という名称で定着した[2]。本解説でもDMFTという呼び方を用いるが、短距離相関考慮へ拡張する場合には、混乱を避けるためにクラスター動的有効場理論と呼ぶことにする。

ワイスの分子場理論などで見られるように、もともとの平均場としては物理的実体である磁場や電場が想定された。例えば誘電体においては、各電子は周りの電荷分布にしたがう電場を感じて、自らの電荷分布を決める。その際、自分自身の電荷分布による媒質への反作用も生ずる。平均場を決める際に、本来ならばこの反作用場を除くべきである。しかし、通常分子場理論では、注目しているサイトに働く力の源として自分自身が作り出した場も含まれてしまっている。この結果、本来存在しない相転移が出てきてしまうなど、種々の不都合が生ずることがある。

自己場の排除は、誘電体では古くからの概念、例えばローレンツ場やクラウジウス-モソッティの関係式などに、ある程度反映されている。すなわち、注目する電気双極子を仮想的に想定したキャビティの中におくことにより、一様な媒質の分極に補正を加える。より洗練された自己場排除の概念は、オンサガーの反作用場として知られている[6]。スピン系の場合には、自己場を除く拡張平均場理論は1960年前後に構築されたが[7]、量子スピン系への拡張は1990年代まで遅れた[8]。後で説明するように、動的平均場理論では、ある段階で注目するサイトから電子間クーロン相互作用を除いた状況を設定する。これが系に掘られたキャビティと同等の効果を果たし、自己場の問題を解決している。

局所的な電子相関を、実空間から考慮しようとする努力は、1960年代にハバードによって先駆的かつ精力的になされた[9]。ハバードIIIと呼ばれる近似では、注目しているサイトの周囲がどちらのスピンのによって占有されて

いるか、という情報をベストの平均場によって考慮している。その際、周囲の電子が動かないことを想定するので、占有するか否かの情報は乱雑な静的ポテンシャルとして現れる。これをそのまま平均すると、ハバードIと呼ばれる近似になるが、散乱補正と呼ばれる効果を取り入れると、平均場は動的な性格を得る。すなわち、電子の持つエネルギーに依存するようになる。ハバードの用いた近似は、後にコヒーレントポテンシャル近似(CPA)と呼ばれる手法と同等である[10]。CPAは合金系の乱雑ポテンシャルに対してベストの動的平均場を決めるものである。電子相関の問題では、周囲の電子も実際には運動する。ハバードは、この効果も部分的に取り入れ、共鳴散乱補正と呼んだ。

CPAで現れる平均場は電子が感じるポテンシャルであり、自己エネルギー $\Sigma(z)$ であらわされる。ここで z は複素振動数である。CPAでは、乱雑系グリーン関数の平均と、自己エネルギー $\Sigma(z)$ を持つ仮想系グリーン関数が等しくなるように $\Sigma(z)$ を決定する。ここで、平均場 $\Sigma(z)$ は z に依存している。それゆえ動的平均場の一種とみなされる。CPAでは、 $\Sigma(z)$ を求める方程式は閉じている。これに対して、DMFTは多体問題を扱うので $\Sigma(z)$ を求める問題は、一般にCPA条件だけでは決まらない。

§3 一様な動的平均場

§3.1 最適平均場と変分原理

DMFTの基本をハバードモデルを例にとつて説明しよう。ハミルトニアンは、サイト表示で

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}$$

と書ける。バンドのエネルギー ϵ_k は、 $-t_{ij}$ のフーリエ変換で与えられる。以下、断りのないときには、 t_{ij} は最隣接対でのみゼロでないものとし、この値 t をエネルギーの単位にとる。また、格子定数は1とする。この系の電子グ

グリーン関数を、波数 k 、複素振動数を z として

$$G(\mathbf{k}, z) = [z - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(z)]^{-1}$$

と書き、自己エネルギー $\Sigma(z)$ を導入する。自己エネルギーは一般に波数 k に依存するが、DMFT ではこの依存性を無視する。すなわち、動的平均場はサイトの位置によらず一様である。空間次元が無限大であれば、波数依存性は厳密に消失する [11, 2]。DMFT では、グリーン関数の実空間での対角要素 $\bar{G}(z)$ が重要な役割を果たす。 $G(\mathbf{k}, z)$ との関係は、全格子数を N として

$$\begin{aligned} \bar{G}(z) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(z)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{z - \Sigma(z) - \epsilon} \\ &= g(z - \Sigma(z)) \end{aligned} \quad (1)$$

で与えられる。ここで $g(z)$ は、 $U = 0$ の場合の局所グリーン関数である。バンドの状態密度 $\rho(\epsilon)$ が簡単な形をしていると、 $g(z - \Sigma(z))$ は $z - \Sigma(z)$ の関数として解析的に求められる。

見方を変えて、 $\bar{G}(z)$ を有効不純物問題の解として求めることを考える。自己場を除くために、注目サイトでのみクーロン相互作用 U が欠損している状況を考え、これに対応したキャビティグリーン関数 $\mathcal{G}(z)$ を導入する。他のサイトとのホッピングの効果をも動的な有効ポテンシャル $\lambda(z)$ で表すと、キャビティグリーン関数は、 $\mathcal{G}(z) = [z - \lambda(z)]^{-1}$ と書ける。これを $\lambda(z)$ の定義と考えてもよい。実際には、すべてのサイトに U が存在するから、この効果を、注目サイトの自己エネルギー $\Sigma(z)$ で考慮する。すると注目するサイトのグリーン関数 $\bar{G}(z)$ に対して、(1) の結果と合わせて二つの表現

$$g(z - \Sigma(z)) = [z - \lambda(z) - \Sigma(z)]^{-1} \quad (2)$$

が得られる。系は規則格子なので、 $G(\mathbf{k}, z)$ の自己エネルギーと $\bar{G}(z)$ のそれは等しいはずである。これが CPA と同等の最適化条件を $\Sigma(z)$ に与える [5]。

このようにして、各 z に対して未知量 $\lambda(z)$ と $\Sigma(z)$ 間の自己無撞着関係 (2) が得られた。実際に有効 1 サイト問題を解くと、 $\lambda(z)$ と $\Sigma(z)$ の間にもう 1 つの関係をつけることができる。これで初めて DMFT の方程式系が閉じ、 $\lambda(z)$ と $\Sigma(z)$ の両方が求まる。すなわち、DMFT においては、乱雑系の CPA 条件に相当するものだけでなく、局所多体問題を正確に解くプロセスが本質的である。このプロセスは、不純物ソルバーと呼ばれる。不純物ソルバーに複雑な多体効果の考慮を担わせる点が、DMFT の大きな特徴であり、以前のハバード III 近似や CPA から大きく前進した点である。

1980 年代に DMFT と同等の理論が定式化されたときには、アンダーソン格子が対象にされていた [4]。すでに不純物ソルバーは何でもよい、と自覚されていたが [5]、数値計算には NCA と呼ばれる手法が用いられた [12]。それゆえこの理論は、筆者により extended NCA (XNCA) と呼ばれた。当時としては重い数値計算が必要とされ、筆者の努力不足もあってあまり普及しなかった。XNCA の場合、 $\lambda(z)$ に対応するハミルトニアンを陽に考える必要はなかった。しかし、1990 年代に入って量子モンテカルロ法 (QMC) などを用いる手段も追求され、媒質をあらわす具体的ハミルトニアンが必要になった。Georges-Kotliar は媒質として仮想的な不純物アンダーソン模型を提案した [13]。すなわち、

$$\lambda(z) = \epsilon_f + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{z - \epsilon_c(\mathbf{k})} \quad (3)$$

とすると、仮想的な局在準位 ϵ_f 、仮想的混成相互作用 $V_{\mathbf{k}}$ 、および仮想的伝導帯スペクトル $\epsilon_c(\mathbf{k})$ を用いてハミルトニアンが定義できる。

巨視的な有効媒質を表すには、上の 1 次元運動量 k を連続変数と見る必要がある。しかし、これを有限の自由度で近似すると、仮想的アンダーソン模型を数値的厳密対角化の手法で扱うことができる。低励起領域をもっとも精度よく扱うのは、数値的繰り込み群を用いた対角化である [1, 14]。有限自由度の数を小さ

くすると、自己無撞着方程式 (2) を満たす解は期待できない。したがって、別の考え方から最適解を決める必要がある。Caffarel-Krauth は誤差関数を適当に定義して、求められた $\Sigma(z)$ を持つ不純物系と周期系のグリーン関数の誤差が最小になることを要請した [15]。これから次のステップで用いる仮想的アンダーソン模型のパラメータを決め、逐次近似で最終的なグリーン関数を求めている。この理論での誤差関数は、変分原理から決めただけではない。最近では低振動数領域のフィットを重視した別の形が提案されている [16]。

Caffarel-Krauth の手法を変分原理を用いて体系化した理論が Potthoff によって定式化された [17]。Potthoff の方法は DMFT をクラスターに拡張する場合にも容易に適用できるので、少し詳しく説明する。まず、有効アンダーソン模型にはフェルミオンの一体状態を記述するパラメータのセットが現れるが、これを一般化されたホッピング t' と書くことにする。さて、系の熱力学ポテンシャル Ω は多体摂動論に従うと、温度 $T = \beta^{-1}$ で以下のように表される [18]。

$$\beta\Omega\{G\} = \beta\Phi\{G\} - \text{Tr}(\Sigma G) + \text{Tr} \ln G \quad (4)$$

ここで、基底に依存しない抽象的な表示を用いており、グリーン関数 G は時空座標を足を持つ行列である。 $\Phi\{G\}$ は、骨格ファインマンダイアグラムで構成される汎関数で $\delta\Phi/\delta G = \Sigma$ の関係を満たす。これを考慮するとダイソン方程式 $G^{-1} = g^{-1} - \Sigma$ を満足するとき $\delta\Omega\{G\}/\delta G = 0$ が得られる。この性質は変分原理の一種であり、量子力学において波動関数の変化に対して、正しい関数のところでエネルギーは停留値をとるべし、という性質に対応している。近似理論においては、 $\Phi\{G\}$ の具体的な近似から、とるべき自己エネルギーの形が決まることになる。これは、保存則を満たす近似理論を構築する際に有用な関係である [18]。さて、汎関数の独立変数を G から自己エネルギー Σ に変えるために、 $F\{\Sigma\} = \Phi - T\text{Tr}(\Sigma G)$ を導入すると、 $\delta F/\delta \Sigma = G$ となり、変分原理として、 $\delta\Omega\{\Sigma\}/\delta \Sigma = 0$ が得られる。

以上の関係式は形式的に厳密であるが、実際には Φ や F は近似的にしか求まらない。Potthoff のアイディアは、 Σ を t' で特徴付けられる代理の系で正確に求めることにある [17]。ここで導入された近似は、 Σ を t' であらわせる関数、すなわち $\Sigma_{t'}$ に限ることである。代理系は元の系と同じ多体相互作用を持っている点が本質的に重要である。 Φ を仮想的に摂動展開して見るとわかるように、代理系と真の系との違いは G の t' 依存性を通じてのみ現れる。したがって、汎関数としての Φ における G 依存性は、代理系と真の系で同じである。しかし、 F の Σ 依存性は t' への制限のため近似的である。元の系の Ω から、代理系の熱力学ポテンシャル $\Omega_{t'}$ を引き算すると、 F は近似的に相殺して

$$\Omega \sim \Omega_{t'} + T\text{Tr} \ln(g^{-1} - \Sigma_{t'})G_{t'} \equiv \Omega\{\Sigma(t')\} \quad (5)$$

を得る。ここで、 g は無摂動グリーン関数、 $G_{t'}$ は代理系で正確に求めたグリーン関数である。右辺は実際に計算できる。ベストの代理系を決める条件は

$$\partial\Omega\{\Sigma(t')\}/\partial t' = 0 \quad (6)$$

となる。この近似方法を Potthoff は Self-Energy Functional Theory (SFT) と呼んでいる。Caffarel-Krauth の誤差関数の最小化は、多くのパラメータを含む代理系の場合に容易に実行できる形であるが、(6) 式の条件とは異なっている。Potthoff は DMFT とほぼ同様の結果を、非常に少ない自由度の代理系で再現できることを示している [19]。

§3.2 現実的電子スペクトルの導出

DMFT を LDA に基づくバンド理論に組み合わせ、電子相関効果を考慮する研究がなされている。その際、バンド計算法としては強結合描像に関係のつけやすい LMTO 法が用いられている。バンド計算で得られるスペクトルを表すハミルトニアンは原子の種類と軌道

角運動量，磁気量子数で指定される要素を持つ行列であり，波数ごとに $\mathcal{H}_{\text{LDA}}(\mathbf{k})$ と書かれる。クーロン相互作用の長距離部分は LDA で取り込まれているが，その他に短距離部分を別個指定する。これを考慮した (1) 式のグリーン関数は，

$$\bar{G}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [zI - \mathcal{H}_{\text{LDA}}(\mathbf{k}) - \Sigma(z)I_d]^{-1} \quad (7)$$

となる。ここで I は単位行列であり， I_d は f 軌道や d 軌道のように強い電子相関のある軌道空間での単位行列である。以下で LDA+DMFT を用いた計算結果を d 電子と f 電子について紹介する。不純物ソルバーにはいずれも QMC を用いている。

少量のホールがドープされた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ は，常磁性金属であり，Ti の 3d 電子による相関効果が物性に寄与すると考えられている。光電子分光が測定され，2 つのピークが観測された。LDA によるバンド計算から得られる状態密度では， t_{2g} 軌道のすそがフェルミ準位にかかり，そこに 1 つの d 電子が詰まるので，2 ピーク構造は説明できない。図 1 に示したように LDA+DMFT の計算によって 2 ピーク構造を再現することができる [20]。2 ピーク

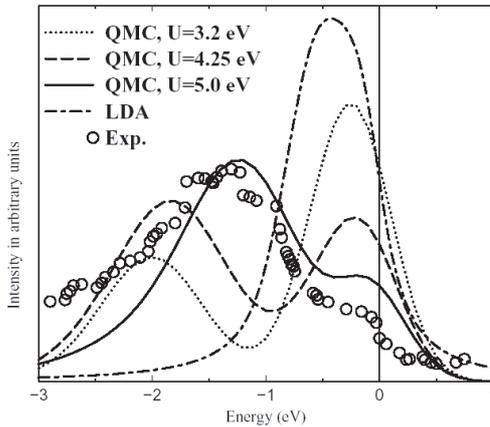


図 1: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の光電子分光と LDA, LDA+DMFT の計算結果の比較 [20]。

構造は，バンド構造あるいは近藤効果に由来

するピーク (コヒーレンスピークと呼ぶ) とともに，強相関電子の局在的性格に由来するピーク (下部八バンドと呼ぶ) があることで生じる。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ の光電子分光実験では，より明瞭なコヒーレンスピークが観測されるが，この実験結果は，同様の LDA+DMFT 計算により定性的に説明される [21]。

Ce の α - γ 転移は，大きな体積変化を伴うが，これに 4f 電子が重要な役割を果たしている，と考えられる。LDA+DMFT によって， α - γ 転移が微視的に研究されている [22, 23]。光電子分光と逆光電子分光実験によれば，体積の小さい α -Ce では幅の広いコヒーレンスピークが観測されている。一方，f 電子の局在性がより強い γ -Ce においては明瞭なコヒーレンスピークは観測されていない。この違いは，図 2 に示すように，LDA+DMFT 計算によってほぼ再現できる。また，全エネルギーとエントロピーの計算も行われた。それによると， α - γ 転移温度より高温では γ -Ce の体積に対応するところに全エネルギーの極小点がある。転移温度より低温では，より体積の小さい場所に別の極小値が得られている。これが α -Ce に対応する。エントロピーの効果も考慮して，両者は 1 次転移で結ばれるというシナリオが一応支持された。ただし，QMC の誤差によるあいまいさはかなり大きい。

LDA+DMFT では，現実的電子構造を扱うとはいっても，様々な単純化がなされている。まず短距離斥力 U を理論では決められず，手に入れることがある。また，QMC の負符号問題のために交換相互作用やスピン軌道相互作用が考慮されていない。特に，軌道自由度のある系や f 電子系において実験と計算の定量的比較を行うためには，これらを取り入れた計算が必要である。最近，GW と呼ばれる近似理論を併用して， U をバンド理論の枠組みで決める試みもなされている [24]。

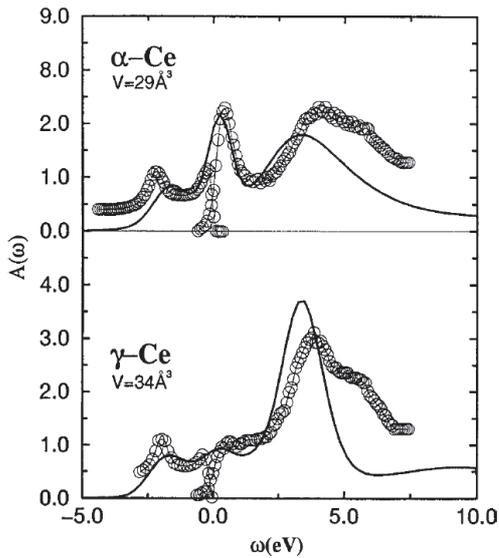


図 2: α -Ce と γ -Ce の PES, BIS と LDA+DMFT による計算結果の比較 [23]。

§3.3 DMFT の問題点

主にハバードモデルに対して, DMFT を用いたモット転移の議論が盛んに行われた [2]。格子あたり 1 個の電子を持つ場合, クーロン斥力 U が十分大きければ, 系は絶縁体になると期待される。一方, U が十分に小さければ金属状態が安定であろうから, 途中に金属絶縁体転移があるはず, というわけである。実際には, ハバードモデルの金属絶縁体転移は空間次元に敏感に依存する。たとえば, 1 次元では U の大きさによらずに絶縁体が基底状態である。DMFT は無限次元でのみ正確さが保障されているので, この近似で得られる結論を有限次元の系に当てはめるのは危険である。特にモット絶縁体の記述においては, スピンエントロピーが基底状態まで残ってしまう, という深刻な欠点がある。これは DMFT が, サイト間相関を平均場で置き換えてしまうことに由来する。相転移はエネルギーとエントロピーの兼ね合いで決まるので, モット転移の議論を DMFT で行うことの有効性を見出すのは難しい。

一方, 基底状態が金属的であれば, サイト

間相関を無視する近似が深刻にはならない場合がある。たとえば, DMFT はアンダーソン格子の近藤効果など, 局所的相関の強い金属状態を記述するのが得意である [12]。しかしこの場合でも, 以下でふれるように, サイト間相互作用で近藤効果が抑えられている事情を反映できていない場合がある [25]。そこで, サイト間相関を取り入れた動的有効場理論が必要になる。

§4 波数に依存する動的平均場

§4.1 クラスターの座標と運動量

動的平均場を拡張する方法として, さまざまなものが考えられている。この事情は乱雑系のベストの平均場近似である CPA を拡張する努力が下敷きになっている [10, 26]。基本的には, 複数の格子点を含むクラスターを DMFT での単一サイトの代わりにとることである。ここでは最も簡単な例としてハバード模型を用いて, 非局所相関を取り入れる理論の枠組みについて説明する。始めにクラスターに分割するための座標を定義しよう。全サイト数が N 個の結晶を N/N_c 個に分割し, 各領域にはサイト数が N_c 個のクラスターが含まれるとする。実空間におけるクラスターの原点座標を \tilde{r} で表し, クラスター内での各サイトの座標を R で表す。すなわち各サイトの座標は $r = R + \tilde{r}$ で表される。 \tilde{r} と R に対応する逆格子空間でのラベルを, それぞれ \tilde{k} と K とする。また, \tilde{k} が動きえる逆格子空間の領域をセルと呼ぶ。図 3 に 2 次元正方格子で $N_c = 4 = L^2$ とした場合を示した。

クラスターを媒質に埋め込む方法は, DMFT のようには一意的に決まらない。埋め込み方に依存して, 主な理論は以下で説明するように分類される。読みにくい略語が出てくるが, 一度訳語をつけた後は文献で一般的に使われているものをそのまま用いることにする。

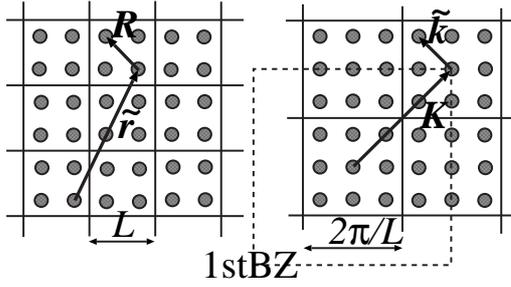


図 3: 実格子のクラスター (左図) と逆格子のセル (右図)。1stBZ は、元の格子のブリルアンゾーンを示す。

§4.2 クラスタースト動理論 (CPT)

クラスター間の自由度を分離するためにホッピング t_{ij} をクラスター内とクラスター間に分離する。

$$t(\tilde{r}_i - \tilde{r}_j) = \delta_{\tilde{r}_i, \tilde{r}_j} t_c + t'(\tilde{r}_i - \tilde{r}_j)$$

t_c, t' は、それぞれクラスター内とクラスター間のホッピングを表し、クラスター内のサイト R の集合についての N_c 次元の行列である。実空間における N_c 次元行列グリーン関数 $G(\tilde{r}_i - \tilde{r}_j, z)$ は

$$G(\tilde{r}_i - \tilde{r}_j, z)^{-1} = \delta_{\tilde{r}_i, \tilde{r}_j} \bar{G}(z)^{-1} - t'(\tilde{r}_i - \tilde{r}_j)$$

を満たす。ここで $\bar{G}(z)$ は1つのクラスターのみを考えた場合の N_c 次元行列グリーン関数であり、

$$\bar{G}(z) = [z - t_c - \Sigma_c(z)]^{-1} \quad (8)$$

と表せる。 $G(\tilde{r}_i - \tilde{r}_j, z)$ の $\tilde{r}_i - \tilde{r}_j$ に関するフーリエ変換を行うと

$$G(\tilde{k}, z)^{-1} = \bar{G}^{-1}(z) - t'(\tilde{k}) \quad (9)$$

を得る。これが CPT である [27, 28]。ここで R に関しては、まだフーリエ変換を行っていないことに注意する。したがって、クラスターに対応した小さいブリルアンゾーンの波数 \tilde{k} を持つグリーン関数行列 $G_{ij}(\tilde{k}, z)$ から、元の

大きいブリルアンゾーンに対応したグリーン関数 $G(\mathbf{k}, z)$ を構成する必要がある。その際、元の格子の周期性が近似によって失われてしまったので、一般的には \mathbf{k} に関して非対角要素が残るはずである。CPT ではこれを無視して対角成分のみを

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{1}{N_c} \sum_{i,j=1}^{N_c} G_{ij}(\tilde{\mathbf{k}}, z) \times \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j)] \quad (10)$$

によって求める。ここで、 $\mathbf{k} = \tilde{\mathbf{k}} + \mathbf{K}$ となるように \mathbf{K} を選ぶ。

この導出から明らかなように、CPT ではクラスター内の電子間相互作用は (8) 式の $\Sigma_c(z)$ によって考慮されているが、異なるクラスターにまたがる自己エネルギーへの寄与は落とされている。また CPT は媒質への埋め込みについて最適化をしていない。一方、自己エネルギーがクラスター内のプロセスで決まっているので、これを正確に扱えば、因果律の要請すなわち、“ $\Sigma(z)$ の虚部は上半面の z に対しては負であるべし”、という性質を満たしている。全体のグリーン関数 $G(\mathbf{k}, z)$ も因果律、つまり上半平面での解析性を満足する。以下に述べる DCA, CDMFT, SFT においても、クラスター不純物問題を正しく解けば、全体のグリーン関数の解析性を自動的に満足する。

§4.3 動的クラスター理論 (DCA)

クラスター内のホッピングに起因する t_c は、逆格子空間ではバンド分散のセル内での平均値

$$\bar{\epsilon}_{\mathbf{K}} = (N_c/N) \sum_{\tilde{\mathbf{k}}} \epsilon_{\mathbf{K}+\tilde{\mathbf{k}}} \quad (11)$$

となる。これに対応して逆格子空間の各セルを独立とした場合のグリーン関数は

$$\bar{G}(\mathbf{K}, z) = [z - \bar{\epsilon}_{\mathbf{K}} - \Sigma(\mathbf{K}, z)]^{-1} \quad (12)$$

である。一方、クラスター間のホッピングに起因する t' は、格子のバンド分散と $\bar{\epsilon}_{\mathbf{K}}$ との差

$$t'(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}) = \epsilon_{\mathbf{K}+\tilde{\mathbf{k}}} - \bar{\epsilon}_{\mathbf{K}} \quad (13)$$

となるので、全体系のグリーン関数は

$$G(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}, z) = \left[\bar{G}^{-1}(\mathbf{K}, z) - t'(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}) \right]^{-1} \quad (14)$$

と与えられる。これが DCA である [29]。この近似では、自己エネルギーの波数依存性はセル中では無視されている。したがって、グリーン関数の波数依存性は、クラスター間のホッピングだけに由来する。

セル内での $G(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}, z)$ の平均値を

$$\bar{G}(\mathbf{K}, z) = (N_c/N) \sum_{\tilde{\mathbf{k}}} G(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}, z) \quad (15)$$

と定義する。自己無撞着解を得ることは、

$$\bar{G}(\mathbf{K}, z)^{-1} = \mathcal{G}(\mathbf{K}, z)^{-1} - \Sigma(\mathbf{K}, z) \quad (16)$$

を満たすキャビティのグリーン関数 $\mathcal{G}(\mathbf{K}, z)$ を決定する問題と等価である。解を得るための数値計算手順として、以下のような逐次近似が用いられる。

- (i) キャビティグリーン関数 $\mathcal{G}(\mathbf{K}, z)$ の第 0 近似を適当にとる。
- (ii) クラスタを不純物とみなす問題を解いて、繰り込まれたグリーン関数 $G_c(\mathbf{K}, z)$ を求める。これは $\bar{G}(\mathbf{K}, z)$ と等しくなるべきものである。
- (iii) $\Sigma(\mathbf{K}, z) = \mathcal{G}(\mathbf{K}, z)^{-1} - G_c(\mathbf{K}, z)^{-1}$
- (iv) 上の $\Sigma(\mathbf{K}, z)$ を $G(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}, z)$ に用いて $\bar{G}(\mathbf{K}, z) = (N_c/N) \sum_{\tilde{\mathbf{k}}} G(\mathbf{K} + \tilde{\mathbf{k}}, z)$ を計算。
- (v) $\mathcal{G}(\mathbf{K}, z)^{-1} = \bar{G}(\mathbf{K}, z)^{-1} + \Sigma(\mathbf{K}, z)$ でキャビティグリーン関数を再計算。
- (vi) 上記の $\mathcal{G}(\mathbf{K}, z)$ を第 1 近似として、再び (ii) の問題に用いる。以下 $\bar{G}(\mathbf{K}, z)$ と $G_c(\mathbf{K}, z)$ が等しくなるまで (ii) から (v) の計算を繰り返す。

上記のループで、計算負荷が最も大きいステップは (ii) である。 N_c 個の波数 \mathbf{K} のそれぞれについて、クラスター不純物アンダーソン模型を解く必要がある。実際的な計算時間で信

頼できる結果の得られる手法を用いることが肝要であり、通常 NCA が QMC が用いられている。DCA で $N_c = 1$ とすると従来の DMFT による計算に帰着される。すなわち DMFT による計算結果と DCA によるそれを比較することによって非局所相関効果の物理量への寄与を見積もることができる。 N_c を増加させると自己エネルギーの波数依存性を細かく取り入れることができ、より長距離の相関を取り入れることができる。

§4.4 セル型動的分子場理論 (CDMFT)

CDMFT においてはクラスター内の自由度を実空間で取り扱う。クラスターと媒質との相互作用は、CPA の拡張である Molecular CPA (MCPA) と同様に扱う [26]。すなわち、DMFT における (1) 式に現れるグリーン関数をすべて $N_c \times N_c$ の行列とみなす。行列の基底はクラスター内のサイトとしてもよいが、より一般的には独立な軌道であれば何でもよい。また (1) 式の波数 k は、クラスターに対応した波数 \tilde{k} に置き換える。CDMFT は、CPT におけるクラスター自己エネルギーを、クラスター相互作用を考慮して最適化する枠組み、といえる。具体的には (8) 式の代わりに媒質を考慮した行列グリーン関数の最適化条件

$$\bar{G}(z) = (N_c/N) \sum_{\tilde{\mathbf{k}}} G(\tilde{\mathbf{k}}, z) \quad (17)$$

を要求する [30]。これを逆格子空間で対角化された (15) 式と比較すると、DCA との対応が明らかになる。行列 $G(\tilde{\mathbf{k}}, z)$ からもとの波数を持つグリーン関数を得る方法は、(10) 式と同じである。CDMFT のクラスターと媒質への埋め込みは図 4 に CDMFT として、模式的に示されている。

§4.5 自己エネルギー汎関数法 (SFT)

Potthoff の変分原理は、クラスターパラメータの最適化と媒質への埋め込みを最適化

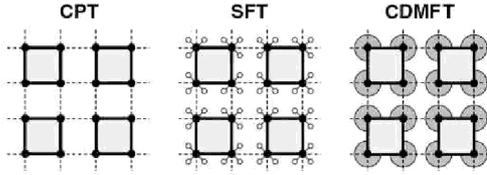


図 4: クラスタ動的有効場理論におけるクラスタのとり方。SFT における小さい白丸は媒質の代理となるサイト, CDMFT における丸は無限媒質を表す。

するために有益である。いくつかの近似理論は, SFT にあられるクラスタのサイズ N_c と媒質を代理するサイトの数 N_b の特別の組み合わせとみなせる [17]。例えば, DMFT は $N_c = 1, N_b = \infty$ の SFT であるし, N_b を有限にすると Caffarel-Krauth の厳密対角化とほぼ同一である。さらに CDMFT は $N_c > 1, N_b = \infty$ に相当する。しかし, SFT が最も特徴を出すのは, うまい最適化を有限自由度の系で行うときである。こうすると, 簡単な計算で熱力学量については大掛かりな数値計算とほぼ一致する結果を出せる。図 4 には SFT のクラスタと媒質への埋め込みが模式的に示されている。

§5 ハバード模型への適用

§5.1 モット転移と電荷ギャップ

まず, サイトあたり 1 個の電子があるハバード模型を考える。1 次元ではモット転移が起きないことがわかっているが, 2 次元ではどうだろうか? DMFT では, U/t の増加につれてモット転移が生ずるが, 絶縁体状態の記述に問題があるので結果は信用できない。2 サイト以上のクラスタを取る拡張では, 最隣接対の反強磁性相関が取り入れられる。図 5 に計算結果の例を示す [31]。クラスタ有効場理論に DCA, クラスタ不純物ソルバーには QMC を用いている。これを以後 DCA+QMC とあわす。クラスタのサイズを大きくすると,

U/t の小さい領域ですでにモットギャップがあらわれていることがわかる。

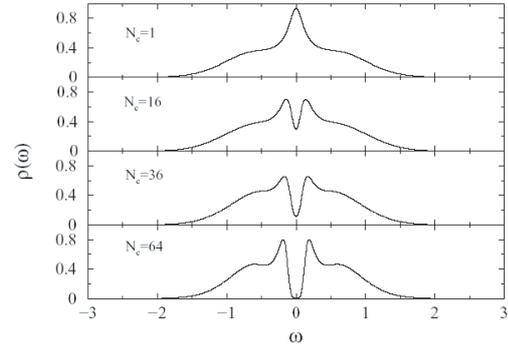


図 5: ハーフフィリング $n = 1$, 相互作用 $U/t = 4$ における 2 次元ハバードモデルの状態密度 (DCA+QMC)。DMFT ($N_c = 1$) では, フェルミ順位でピークが存在するが, N_c を大きくすると, フェルミ順位 ($\omega = 0$) に明瞭なギャップが開くことがわかる [31]。

一方, 次近接ホッピング t' を入れると, 反強磁性相関にフラストレーションが生ずる。この場合には, 小さい U では金属状態が安定化し, U/t の増加とともにモット転移が生ずることが報告されている [32, 33, 34]。

図 6 は, CDMFT の連続媒質を SFT を用いて有限自由度で代理し, 1 次元ハバードモデルの電子密度を化学ポテンシャル μ の関数として導出したものである [16]。ハーフフィリングではモット絶縁体が基底状態になっているが, これに伴って μ の有限の区間にわたって $n = 1$ になる。これが電荷ギャップに対応する。 $N_c = 2, N_b = 8$ としてクラスタを最適化すると, $n(\mu)$ のカスプ構造を含めて, ほぼ厳密解の結果を再現することがわかる。DMFT ではもちろんこのように正確な結果は得られない。

§5.2 ドーピングと擬ギャップ

擬ギャップは, はじめ高温超伝導体の NMR で報告され [35], 帯磁率, 電気伝導, 光電子分光などの物理量でも次々に観測された。こ

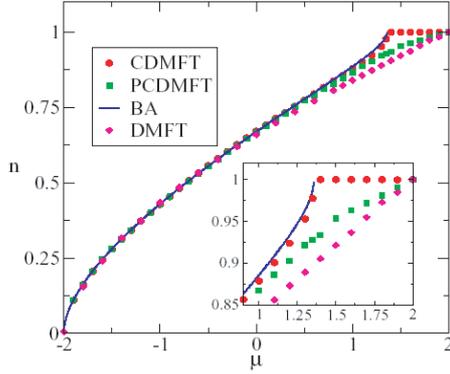


図 6: $U/t = 4$ における 1 次元ハバードモデルの電子密度 n と化学ポテンシャル μ の関係。 $N_c = 2, N_b = 8$ を用いている [16]。BA はベテ仮説による厳密解, PCDMFT は格子の周期性を忠実に取り入れるように CDMFT を変形したものである。

の原因については,

- (i) クーパー対形成の揺らぎ
- (ii) 反強磁性の揺らぎ
- (iii) 多体相関による散乱の増大

などが議論されている [36]。DCA+QMC による計算結果を図 7 に示す [37]。ハーフフィリングから少し外れた密度で、確かに状態密度のくぼみがフェルミ準位付近に生じていることがわかる。すなわち $\delta = 0.050$ では、フェルミ準位付近に擬ギャップがあるが、 $\delta = 0.200$ では消失している。これに対応して、低ドープ領域では、帯磁率が低温で急速に減少する。Jarrelらは、擬ギャップの現れる領域が、超伝導転移や反強磁性転移の臨界点近傍ではないことから、(i),(ii) の揺らぎ機構を排除している。むしろ、共鳴価電子結合 (RVB) に近い以下の描像が妥当である。すなわち、ホールの周囲がみな反強磁性相関のあるスピンであれば、この反強磁性ボンドを切断して移動する必要がある。これに必要なエネルギーは $J \sim 4t^2/U$ である。したがって、擬ギャップはおおよそ J でスケールされる [3, 38]。

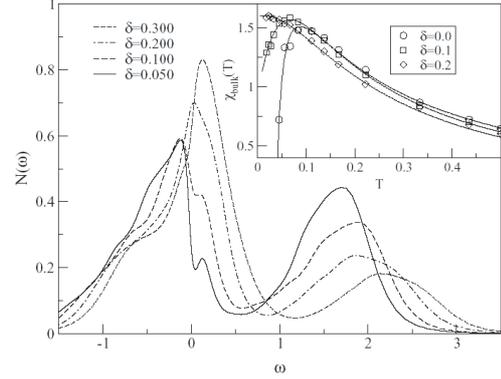


図 7: ホールをサイトあたり δ 個ドープした $U/t = 8$ における 2 次元ハバードモデルの状態密度と帯磁率の温度依存性 (DCA+QMC, $N_c = 4$) [37]。

CPT を用いて、より大きいクラスターでの 1 電子スペクトル関数が求められた [34]。これは角度分解光電子スペクトルと対応する。ハーフフィリングから電子を減らす場合と増やす場合で、スペクトルの様相はかなり異なる。パラメータを適当に選ぶと、銅酸化物の実験と対応する強度分布が得られた。

§5.3 反強磁性

正方格子ハバードモデルの基底状態は、ハーフフィリングにおいては、1 次元ではスピン液体、2 次元以上では反強磁性秩序状態である。ただし、有限温度では 2 次元の反強磁性秩序は存在しない。したがって、これらの厳密な性質を再現できるかどうか近似理論のひとつのテストになる。通常分子場理論では次元による違いは記述できない。DMFT でも同様である。DCA+QMC では、 N_c の増加とともに転移温度 T_N が減少する。しかし、 $N_c = 40$ としても $N_c = 1$ の値の 7 割程度にしか下がらない [39]。したがって、転移温度をゼロに下げるのは非常に困難であることがわかる。

一方、 $T = 0$ における磁気秩序の次元依存性

については、より妥当な結果が得られている。すなわち、CPTのクラスター計算とPotthoffの変分理論を組み合わせると、反強磁性分子場 h を最適化することができる。この結果は、1次元において $h = 0$ 、2次元において $h \neq 0$ という結果が得られる [40]。1次元のハバード鎖をならべたラダーでは、 $h = 0$ のはずであるが、計算では有限の値が出てしまう。しかし、この有限値はラダーを長くしていくと急速に0に近づいていく。

§5.4 超伝導

同一サイトの電子間斥力が強い場合には、クーパ対の波動関数は原点で0になるのが有利である。したがって、s波よりもp波やd波の対称性が好まれる。しかし、DMFTでは周囲をならしてしまっているので、s波以外の対称性を扱うことはできない。d波を扱うには最低4サイトのクラスターを考慮する必要がある。反強磁性と同様に、2次元のハバードモデルでは、超伝導の転移温度も厳密には0になるはずである。クラスター平均場理論ではこれが有限に出るが、現実の準2次元物質の状況を理解するには便利な結果となる。図8は、 $N_c = 4$ のDCA+QMCを用いて、正方格子ハバードモデルの各種感受率を計算し、その発散から転移温度を決めて求めた相図である [3]。擬ギャップの領域は帯磁率の極大を与える温度で決めている。d波の超伝導と反強磁性が銅酸化物系の相図と対応する形で得られている。

§6 周期アンダーソンモデルへの適用

周期アンダーソンモデルは、重い電子系の電子状態を記述するために適したモデルである。すなわち電子相関を考慮した局在性の強い1本のfバンドと電子相関を考慮しない1本の伝導電子バンドが混成するモデルである。このモデルを動的平均場理論で取り扱ったと、もとの局在

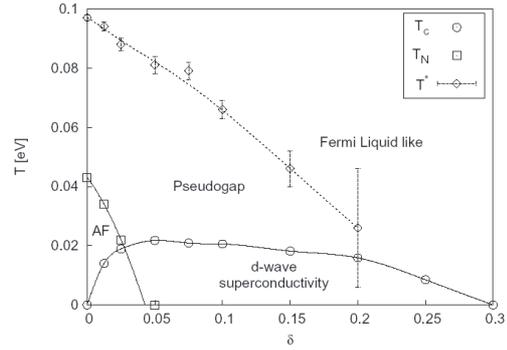


図 8: 超伝導と磁性を含む 2 次元ハバードモデルの相図 [3]。 $U/t = 8$ の場合を示す。

準位が深い場合にも、フェルミ準位近傍に状態密度のピークが現れる。ボゾン化法による平均場近似でも同様の結果が得られる。それが重い電子状態を記述する [41]。このピークの起源は、不純物アンダーソン模型の近藤ピークと同じであり、局所相関に由来している。以後これをコヒーレンスピークと呼ぶ。一方、f電子間の非局所相関は伝導電子との混成を媒介とする RKKY 相互作用によって記述されると考えられている。局所相関と非局所相関の双方を同時に 1 つの理論の枠組みで取り扱う研究は、2 不純物模型においてはなされているが、格子模型における理解はまだ十分ではない。波数に依存する動的平均場理論による研究が局所相関と非局所相関の競合についての理解を深めると期待される。そこで、2 次元正方格子の周期アンダーソン模型に DCA+NCA を適用し、局所相関効果と非局所相関効果の競合を調べた著者の一人の研究について紹介する [25]。

ハーフフィリングの周期アンダーソン模型に、DMFT を適用すると、大きく温度変化をすコヒーレンスピークが現れる。ここで、フェルミ準位に混成ギャップが開かないように、パラメータを選んでおく。 $N_c = 4$ の DCA 計算を行うと、DMFT とは対照的にフェルミ面付近のコヒーレンスピークは現れず、代わりに擬ギャップが出てくる。この原因は、反強磁性の RKKY 相互作用が局所相関より強いことに

ある。すなわち、隣り合う局在電子に反強磁性相関があると、近藤効果に関連する伝導電子との反強磁性相関は抑えられる。

最隣接 RKKY 相互作用の符号（反強磁性であるか強磁性であるか）とその大きさは、伝導電子のフィリングに依存して変化する。局在電子の占有数をサイトあたり 1 程度にしたまま伝導電子の占有数を 0.4 程度とした場合に、波数分解した状態密度を図 9 に示す。エネルギーの単位として、最隣接ホッピングをとり、局在電子準位 ϵ_f など他のパラメータは、 $\epsilon_f = -2, U = 4, V = 1$ とした。ここで V は混成の強さを表す。 $K = (0, 0)$, すなわち Γ 点近

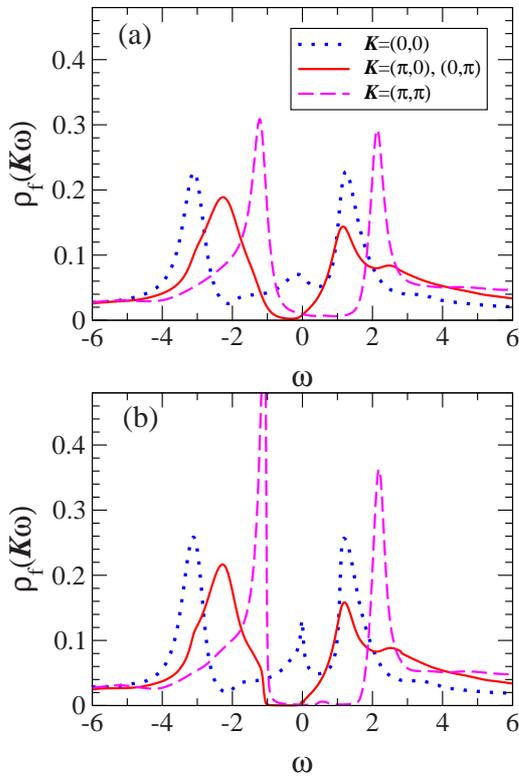


図 9: DCA+NCA により計算した周期アンダーソン模型の状態密度 [25]。上図が高温 ($T = 0.2$) で下図が低温 ($T = 0.02$) の結果。

くの波数において温度変化するコヒーレンスピークが存在することがわかる。このコヒーレンスピークの温度変化は、DMFT の結果と同様である。一方、 $K = (\pi, \pi)$ の波数近くにおいては擬ギャップの振る舞いが見える。伝導

電子のフィリングを減少させると、反強磁性 RKKY 相互作用の大きさが減少し、局所相関が支配的となった、と解釈する。これにより、上記の状態密度の振る舞いを説明することができる。

§7 まとめと展望

DMFT をクラスターへ拡張したクラスター動的有効場理論は、不純物ソルバーと媒質への埋め込み方によって複数の組み合わせができる。表 1 は、代表的なクラスター不純物ソルバーを比較して、その利点と欠点をまとめたものである。一方、表 2 は、媒質への埋め込み方に関して、現在行われている方法を比較した。今のところ万能な手法はないので、解きたい問題に応じて有効な手法を使い分けるのが効率的である。

本解説では、局在電子の内部自由度をスピンだけに限ったが、軌道自由度、スピン・軌道分裂のある準位構造などに起因する現象にも、興味ある問題がたくさんある。またスピネルやパイロクロアなど、短距離相関が幾何学的な配置でフラストレートした系特有の強相関現象がある。これらは、短距離相関を正確に考慮しないと理解できない。クラスター動的有効場理論は、上に例示した強相関電子系のさまざまな問題に、今後より広範に応用される使いやすさと柔軟性を備えている。

参考文献

- [1] 倉本義夫, 酒井治: 固体物理 29 (1994) 777.
- [2] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. Rozenberg: Rev. Mod. Phys. 68 (1996) 13.
- [3] T. Maier et al: cond-mat/0404055.
- [4] Y. Kuramoto: *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*,

- eds. T. Kasuya and T. Saso (Springer Verlag, 1985) p.152.
- [5] Y. Kuramoto and T. Watanabe: *Physica* **148B** (1987) 80.
- [6] L. Onsager: *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1486.
- [7] R. Brout: *Phys. Rev.* **122** (1960) 469.
- [8] Y. Kuramoto and N. Fukushima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 583.
- [9] J. Hubbard: *Proc. Royal. Soc. London* **276** (1963) 238.
- [10] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl and P.A. Leath: *Rev. Mod. Phys.* **46** (1974) 465.
- [11] E. Müller-Hartmann: *Z. Phys.* **B74** (1989) 507.
- [12] C.-I. Kim, Y. Kuramoto and T. Kasuya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 2414.
- [13] A. Georges and G. Kotliar: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 6479.
- [14] O. Sakai and Y. Kuramoto: *Solid State Commun.* **89** (1994) 307.
- [15] M. Caffarel and W. Krauth: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1545.
- [16] M. Capone et al.: *cond-mat/0401060*.
- [17] M. Potthoff, M. Aichhorn and C. Dahnken: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 206402.
- [18] G. Baym: *Phys. Rev.* **127** (1962) 835.
- [19] M. Potthoff: *Eur. Phys. J. B* **36** (2003) 335.
- [20] I. A. Nekrasov et al: *Euro. Phys. J. B.* **18** (2000) 55.
- [21] S.-K. Mo et al.: *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 186403.
- [22] M. B. Zöfl et al.: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 276403.
- [23] A. K. McMahan, K. Held and R. T. Scalettar: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 75108.
- [24] S. Biermann, F. Aryasetiawan and A. Georges: *cond-mat/0401653*.
- [25] Y. Shimizu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 1166.
- [26] M. Tsukada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **26** (1969) 684.
- [27] C. Gros and R. Valenti: *Annalen der Phys.* **3** (1994) 460.
- [28] D. Sénéchal, D. Perez and M. Pioro-Ladrière: *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 522.
- [29] M.H. Hettler et al.: *Phys. Rev. B* **58** (1998) R7475.
- [30] G. Kotliar et al.: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 186401.
- [31] S. Moukouri and M. Jarrell: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 167010.
- [32] Y. Imai and N. Kawakami: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 233103.
- [33] O. Parcollet, G. Biroli and G. Kotliar: *cond-mat/0308577*.
- [34] D. Sénéchal and A.-M. Tremblay: *cond-mat/0308625*.
- [35] H. Yasuoka, T. Imai, T. Shimizu: *Strong Correlation and Superconductivity*, (Springer Verlag, Berlin, 1989) p. 254.

- [36] Y. Yanase et al.: Phys. Rep. **387** (2003) 1.
- [37] M. Jarrell et al.: Europhys. Lett. **56** (2001) 563.
- [38] T.D. Stanescu and P. Phillips: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 017002.
- [39] M. Jarrell et al.: Phys. Rev. **B64** (2001) 195130.
- [40] C. Dahnken et al.: cond-mat/0309407.
- [41] Y. Kuramoto and Y. Kitaoka: *Dynamics of Heavy Electrons*, (Oxford 2000).

表 1: クラスタ不純物ソルバーの比較

手法	長所	短所
NCA	広範囲の温度を取り扱える。多重項構造や軌道自由度のある系も容易に扱える。	フェルミ液体の基底状態を再現不能。計算量は、クラスタサイズに指数関数的に依存。
量子モンテカルロ (QMC)	弱相関から強相関まで計算可能。大きいクラスタでも実行可能。	負符号問題が起こると、低温の計算は困難。動力学量の計算は、解析接続で精度が落ちる。
数値的繰り込み群	弱相関から強相関まで計算可能。低温・低励起領域を正確に取り扱える。	クラスタの自由度が増えると、計算量は膨大。動力学には離散量の平滑化が必要。
数値的厳密対角化	固有状態が得られる。絶対零度の静的物理量を容易かつ精度よく求められる。	代理系パラメータに曖昧さが残る。連続スペクトルを離散スペクトルで代用。

表 2: クラスタ動的有効場理論の比較

手法	長所	短所
CPT	有効場の最適化をしないので、大きなクラスタを扱える。	小さいクラスタでは精度がわるい。格子の周期性を破っている。
CDMFT	局所的物理量の収束が早い。基底関数の取り方に柔軟性あり。	一様な物理量の収束がDCAより遅い。格子の周期性を破っている。
DCA	格子の周期性を破らない。一様物理量の収束が早い。	グリーン関数の波数依存性が不連続。局所的物理量の収束がCDMFTより遅い。
SFT	クラスタと媒質を効率よく選べる。大きなクラスタで秩序状態を扱える。	連続スペクトルを離散スペクトルで代用。代理系と元の系の対応に曖昧さが残る。