

「動的分子場理論」

埼玉大学理学部物理学科 佐宗 哲郎

saso@phy.saitama-u.ac.jp

現代の物性物理学においては、電子間の相互作用による「多体効果」はもっとも重要な現象である。この講義では、特に強相関電子系を例として、強相関効果を系統的に扱うことのできる動的分子場理論とその最近の発展について概説する。第1章で、強相関電子系の最も基本的な模型である Hubbard 模型と Anderson 模型の性質について概観し、第2章で動的分子場理論について説明する。第3章では、動的分子場理論を越える最近の試みについて紹介する。

第1章 Hubbard 模型と Anderson 模型

1.1 Hubbard 模型

1.1.1 Hubbard 模型の Hartree-Fock 近似

Hubbard 模型

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + E_d \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

は磁性体の模型として、詳しい研究がなされてきた [1]。最近では、酸化物高温超伝導体の低エネルギーにおける有効模型として盛んに用いられている。 t_{ij} はサイト i と j の原子軌道の重なり積分、 E_d は d 軌道のエネルギー、 U はサイト i に電子が 2 個同時に来たときのクーロン斥力のエネルギーである。 $c_{i\sigma}^{\dagger}$ 、 $c_{i\sigma}$ 、 $n_{i\sigma}$ はサイト i での電子の生成・消滅演算子と電子数演算子である。 $c_{i\sigma} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ を代入すると、ハミルトニアン の第 1 項は

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_i t_{ij} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{ij}} \quad (1.2)$$

と書ける。

ここでは、まず初めに、Hartree-Fock 近似によってその性質を調べよう。また、常磁性状態と強磁性状態だけを論じることになると、電子数の期待値は場所によらず一定としてよい。Hartree-Fock (HF) 近似では、電子間のクーロン斥力の項は、 $n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ の積のうちの片方を平均値で置き換えて、

$$U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \simeq U \sum_{\sigma} \langle n_{-\sigma} \rangle n_{i\sigma} - U \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \quad (1.3)$$

と近似する。最後の項は 2 重かぞえを補正するものであるが、定数であるので除く。よって、HF 近似では、 d 電子のエネルギーを $\tilde{E}_{d\sigma} = E_d + U \langle n_{-\sigma} \rangle$ に置き換えればよいことになる。

電子系の状態を調べるには、Green 関数が便利である。Green 関数 $G(\varepsilon)$ は、今の場合、 $(\varepsilon - \mathcal{H})G(\varepsilon) = 1$ の解である。平面波を基底状態にとると、

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{E}_{d\sigma}} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - E_d - U \langle n_{-\sigma} \rangle} \quad (1.4)$$

となる。また、1 サイトあたりの状態密度は、

$$\rho_{\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{\mathbf{k}\sigma}(\varepsilon + i0^+) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{E}_{d\sigma}) = \rho_0(\varepsilon - E_d - U \langle n_{-\sigma} \rangle) \quad (1.5)$$

と計算される。すなわち、状態密度は、無摂動の状態密度がシフトしただけのものになっている。常磁性状態で、サイト当りの電子数 $n = \langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle$ が $0 < n < 2$ であれば、金属となる。

Hartree-Fock 近似では、強磁性が出現する条件は、 $T = 0$ では $U\rho(0) > 1$ となる。ただし、 $\rho(0)$ はフェルミ面での状態密度である。この理論を有限温度に拡張して、Fe や Ni に適用し、バンド計算から得られた状態密度を用いると、実験に比べて高すぎる転移温度が得られてしまう。この理由は、Hartree-Fock 近似では上向きスピンと下向きスピンの電子の運動を独立なものとして取り扱っており、反対向きスピンの電子同士が避け合う効果を取りこんでいないために、常磁性状態のエネルギーを高く見積もってしまっているためである。

1.1.2 Hubbard 模型の RPA 近似

Hubbard 模型の相互作用部分は

$$\mathcal{H}' = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \frac{U}{4} \sum_i [(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})^2 - (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2] \quad (1.6)$$

とも書ける。 $S_i^z = (1/2)(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$ とおくと、第2項は $U \sum_i (S_i^z)^2$ と書ける。 i サイトの磁化 (の z 成分) は $M_i = g\mu_B S_i^z$ で与えられる。分子場の考え方にしたがって、 $U \sum_i (S_i^z)^2 \rightarrow 2U \sum_i \langle S_i^z \rangle S_i^z$ で近似することにしよう。外部磁場による摂動は $\mathcal{H}'_{ext} = - \sum_i g\mu_B H S_i^z$ であるので、分子場とあわせて、

$$\mathcal{H}' = - \sum_i (g\mu_B H + 2U \langle S_i^z \rangle) m_i^z \quad (1.7)$$

の摂動がかかる。これを Fourier 分解して、その $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ 成分に対する線形応答は、

$$\langle S^z(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \chi_0(\mathbf{q}, \omega) (g\mu_B H + 2U \langle S^z(\mathbf{q}, \omega) \rangle) \quad (1.8)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{q}, \omega) &= i \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle [S_{\mathbf{q}}^z(t), S_{-\mathbf{q}}^z] \rangle \\ &= \frac{i}{4} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle [n_{\mathbf{q}\uparrow}(t), n_{-\mathbf{q}\uparrow}] + [n_{\mathbf{q}\downarrow}(t), n_{-\mathbf{q}\downarrow}] \rangle = \frac{1}{2} \Pi_0(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (1.9)$$

は、相互作用のないときの応答関数である。 $\langle S^z(\mathbf{q}, \omega) \rangle$ について解くと、

$$g\mu_B \langle S^z(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega) H, \quad \chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega) = (g\mu_B)^2 \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.10)$$

となる。ここで、 $\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega)$ は Random Phase Approximation (RPA) による動的帯磁率と呼ばれる。ここでの導出からわかるとおり、RPA は「動的」な平均場近似ともいえるが、後の章で扱う「動的平均場理論」(RPA よりもずっとすぐれた理論となっている) とまぎらわしいため、動的な Hartree-Fock 近似と呼ぶ方がよい。

$T \rightarrow 0$ では、 $\Pi_0(\mathbf{0}, 0) = \rho(0)$ となる。 $\rho(0)$ はフェルミ面上での状態密度である。このとき、一様磁場に対する静的な帯磁率は ($g = 2$ として)

$$\chi \equiv \chi(\mathbf{0}, 0) = \frac{2\mu_B^2 \rho(0)}{1 - U\rho(0)} \quad (1.11)$$

となるので、 $U\rho(0) \geq 1$ で常磁性状態は不安定になり、強磁性が発生する。この条件は Hartree-Fock 近似と同じである。

1.1.3 Hubbard 模型の 2 次摂動による自己エネルギー

電子間に相互作用がある場合、波数 \mathbf{k} 、スピン σ の電子の運動を記述する Green 関数は、以下のように定義される:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\varepsilon) = -i \int_0^{\infty} dt e^{i\varepsilon t} \langle [c_{\mathbf{k}\sigma}(t), c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(0)]_+ \rangle \quad (1.12)$$

相互作用がない場合には、 $G_{\mathbf{k}\sigma}(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})^{-1}$ となる。相互作用がある場合、周期系では波数が保存するため、一般に、

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (1.13)$$

の形に書かれる。ここで、 $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は自己エネルギーと呼ばれ、相互作用の効果はすべてここに入っている。

U が小さく、金属となっている場合、Hubbard模型に対する自己エネルギーは、2次摂動の範囲では、

$$\Sigma_\sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = Un_{-\sigma} + \left(\frac{U}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}}' \frac{(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})f_{\mathbf{k}'}(1-f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) + f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(1-f_{\mathbf{k}'})f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} + i0^+} \quad (1.14)$$

となる。ただし、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \tilde{E}_{d\sigma}$ を単に $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ と書いている。 $f_{\mathbf{k}}$ はフェルミ分布関数である。ここでは、2次の項の虚部だけを計算することにし、さらに、前半と後半の2つに分けると、前半部分は、

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma_\sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\pi \left(\frac{U}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}}' \theta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu)\theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}'})\theta(\varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \mu)\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) \\ &= -\pi \left(\frac{U}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3}' \theta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \mu)\theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}_2})\theta(\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \mu)\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3})\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_3} \end{aligned} \quad (1.15)$$

となる。ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}_1} > \mu$, $\varepsilon_{\mathbf{k}_2} < \mu$, $\varepsilon_{\mathbf{k}_3} > \mu$ となるので、デルタ関数の中の $\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + \varepsilon_{\mathbf{k}_3} > \mu$ である。よって、 $\text{Im}\Sigma_\sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は $\varepsilon > \mu$ でなければ0になることがわかる。そこでさらに、 $\nu_1 = \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \mu$, $\nu_2 = \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}_2}$, $\nu_3 = \varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \mu$, $\nu = \varepsilon - \mu$ とおくと、 $\nu, \nu_1, \nu_2, \nu_3 > 0$ となり、

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma_\sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\pi U^2 \int_0^\infty d\nu_1 \int_0^\infty d\nu_2 \int_0^\infty d\nu_3 \rho(\nu_1)\rho(\nu_2)\rho(\nu_3)\delta(\nu - \nu_1 + \nu_2 - \nu_3) \\ &\quad \times \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}_1}}{4\pi} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}_2}}{4\pi} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}_3}}{4\pi} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_3} \end{aligned} \quad (1.16)$$

となる。ここで、

$$\rho(\nu_1)\rho(\nu_2)\rho(\nu_3) \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}_1}}{4\pi} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}_2}}{4\pi} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}_3}}{4\pi} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_3} \quad (1.17)$$

は ν_1, ν_2, ν_3 の緩やかな関数として定数 $\rho(0)^3 \langle \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_3} \rangle_{av}$ でおきかえると、残りの積分は、

$$I = \int_0^\infty d\nu_1 \int_0^\infty d\nu_2 \int_0^\infty d\nu_3 \delta(\nu - \nu_1 + \nu_2 - \nu_3) = \int_0^\infty d\nu_1 \int_0^\infty d\nu_2 \theta(\nu - \nu_1 - \nu_2) \quad (1.18)$$

だが、最後の積分は、 $\nu_1 > 0$, $\nu_2 > 0$, $\nu_1 + \nu_2 < \nu$ のあらゆる三角形の面積となるので、 $I = \nu^2/2$ となる。よって、

$$\text{Im}\Sigma_\sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{\pi}{2} U^2 \rho(0)^3 \langle \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_3} \rangle_{av} (\varepsilon - \mu)^2 \theta(\varepsilon - \mu) \quad (1.19)$$

と求まる。 $\text{Im}\Sigma_\sigma^{(2b)}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ についても $\theta(\varepsilon - \mu)$ が $\theta(\mu - \varepsilon)$ に変わる以外、同様である。よって、自己エネルギーの虚部はフェルミ面から測ったエネルギーの2乗に比例することになる。これはフェルミ液体論が成り立つ場合の一般的な性質である。有限温度では、 $k_B T \ll E_F$ のとき、

$$\text{Im}\Sigma_\sigma^{(2)}(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{\pi}{2} U^2 \rho(0)^3 \langle \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_3} \rangle_{av} [(\varepsilon - \mu)^2 + (\pi k_B T)^2] \quad (1.20)$$

となる。

自己エネルギーの実部は数値計算を必要とするが、Fermi液体の一般論に従えば、

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = \Sigma(\mathbf{k}, \mu) + \left. \frac{\partial \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) \dots \quad (1.21)$$

と展開できる。ただし、スピン添え字は省略した。 $z_{\mathbf{k}}^{-1} = 1 - \Sigma'(\mathbf{k}, \mu)$ とおくと、Green関数は

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \simeq \frac{z_{\mathbf{k}}}{\varepsilon - \mu - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}} \quad (1.22)$$

となって、繰り込まれたエネルギー $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \Sigma(\mathbf{k}, \mu))$ で極を持つことになる。系は補正を受けた金属として振舞う。

1.1.4 Hubbard 模型の原子極限と Heisenberg 模型

次に、バンド幅よりもクーロン斥力の効果が圧倒的に大きい極限を考える。まず、完全に $t_{ij} = 0$ であるとする、電子は動けず、それぞれの原子にとどまっている。これを原子極限という。この極限での Green 関数は、一般的な定義式 (1.12) によって計算する。結果は、

$$G_{\sigma}^a(\varepsilon) = \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\varepsilon - E_d} + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{\varepsilon - (E_d + U)} \quad (1.23)$$

となる。したがって、状態密度は

$$\rho_{\sigma}(\varepsilon) = (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)\delta(\varepsilon - E_d) + \langle n_{-\sigma} \rangle\delta(\varepsilon - (E_d + U)) \quad (1.24)$$

で与えられる。バンド幅がわずかに有限のときは、デルタ関数にそのていどの幅がつくものと予想できる。化学ポテンシャルを μ とし、もし、 $E_d < \mu < E_d + U$ であれば、電子は下のバンド (lower Hubbard band) を完全に占拠し、上のバンド (upper Hubbard band) は完全に空である。その間には U ていどの大きさのエネルギーギャップがあいている。したがって、無限小の電場をかけても、電子はギャップを飛び越えることが出来ず、動けないままで、絶縁体となる。これを Mott 絶縁体と呼び、通常のバンド絶縁体 (バンドギャップの直下のバンドまでが偶数個の電子で詰まっている) と区別する。(図 1.2 参照。) 各電子はスピンの上向き下向きの状態が縮退しているため、大きさ $1/2$ のスピン演算子 S_i と等価である。

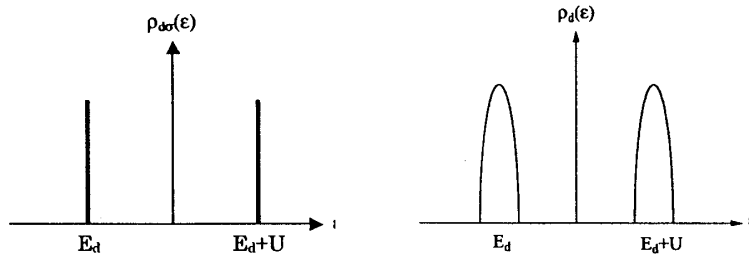


図 1.1: Hubbard 模型の (a) 原子極限 $W = 0$ と (b) その近傍 $U \gg W$ における状態密度

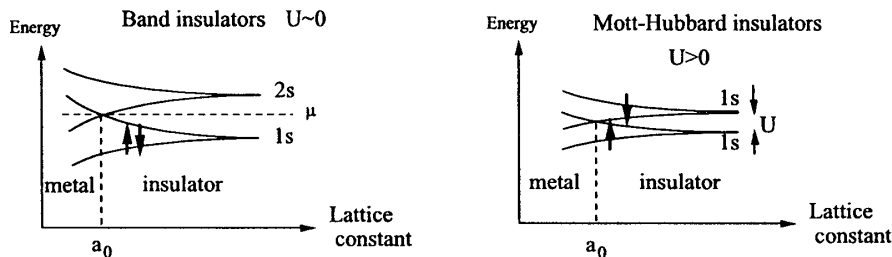


図 1.2: バンド絶縁体と Mott-Hubbard 絶縁体。

続いて、 $U \gg t_{ij}$ のとき、隣り合う 2 サイトのみを考え、 $t_{12} = t_{21} = -t$ とすると、ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_2 = -t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}) \quad (1.25)$$

となる。第 2 項を無摂動ハミルトニアンとし、全電子数を 2 とし、初期状態をそれぞれのサイトに電子が 1 個ずつ上向きまたは下向きのスピン状態で存在している場合に限ることにする。すると、無摂動のときの固有状態は状態は、 $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ の 4 つで、エネルギーは 0 である。初めの 2 つは、第 1 項を摂動として電子を隣から移そうとしたときに、すでに電子が詰まっているために移すことが出来ない。したがって、摂動項は行列要素を持たないので、固有エネルギーは 0 のままで

ある。残りの2つの状態は行列要素

$$\begin{matrix} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \end{matrix} \begin{pmatrix} -\frac{2t^2}{U} & \frac{2t^2}{U} \\ \frac{2t^2}{U} & -\frac{2t^2}{U} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

をもつ。よって、固有値は0と $-4t^2/U$ となる。この差はスピン3重項と1重項の差であるから、

$$\mathcal{H}_2 = JS_1 \cdot S_2 \quad (1.27)$$

と書けば、 $J = 4t^2/U$ となる。すなわち、 $t \ll U$ で、Hubbard模型は、次のHeisenberg模型

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad J_{ij} = \frac{4t^2}{U} > 0 \quad (1.28)$$

と等価であることになる ($\langle i,j \rangle$ は最隣接対の和をあらわす)。したがって、サイトあたりの電子数が1でMott絶縁体となっているHubbard模型は、反強磁性秩序を示す傾向にあることになる。

1.1.5 1次元Hubbard模型の厳密解

Hubbard模型はBethe仮説法により、1次元に限って厳密解を得ることが出来る[2]。それによると、 $U > 0$ で、1サイトあたりの電子数 $n = N_e/N$ が1のときのみ系は絶縁体で、1電子励起には有限のエネルギー・ギャップが存在する。それ以外は金属となるが、3次元における通常の金属と異なり、非Fermi液体 (Tomonaga-Luttinger液体[3, 4])となる。相図を図1.3に示す。

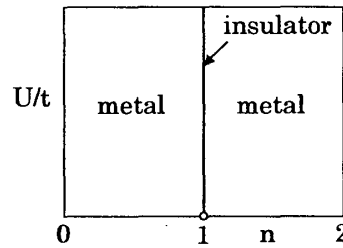


図 1.3: 1次元Hubbard模型の相図。

1.1.6 Hubbard I近似と自己エネルギー

Hubbard[5]は、一連の論文で、Hubbard模型の性質を調べるための近似方法を提案した。Green関数に対する運動方程式を切断近似した、Hubbard Iと呼ばれる近似では、原子極限でのGreen関数(1.23)を用いると、一般の場合のGreen関数が

$$G_\sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{G_\sigma^0(\varepsilon)^{-1} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (1.29)$$

で与えられるとした。これを、自己エネルギー $\Sigma_\sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を導入して、

$$G_\sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - E_d - \Sigma_\sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (1.30)$$

と書くと、自己エネルギーは波数によらず

$$\Sigma_\sigma(\varepsilon) = Un_{-\sigma} + \frac{U^2 n_{-\sigma}(1 - n_{-\sigma})}{\varepsilon - E_d - U(1 - n_{-\sigma})} \quad (1.31)$$

となる。($\langle n_\sigma \rangle$ を単に n_σ と書いている。) 第1項はHartree-Fock近似による自己エネルギーと同じである。電子正孔対称と呼ばれる $E_d = -U/2$, $n_\sigma = 1/2$ ($n = n_\uparrow + n_\downarrow = 1$) のときは、

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{U}{2} + \frac{U^2}{4\varepsilon} \quad (1.32)$$

となる (σ を省略した)。

状態密度は

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - E_d - \Sigma(\varepsilon)} = G_{\sigma}^0(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)) \quad (1.33)$$

の虚部を取ることにより求められるが、 $\Sigma_{\sigma}(\varepsilon)$ は実数であるので、 $\rho(\varepsilon) = \rho_0(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))$ で簡単に計算できる。たとえば電子正孔対称のときは、 $\Sigma(\varepsilon)$ は $\varepsilon = 0$ で発散するので、状態密度は $\rho_0(\varepsilon)$ を幅を狭めて2つ並べた形になり、その間にエネルギー・ギャップが出来る。半円形の状態密度 $\rho_0(\varepsilon) = (2\pi W)\sqrt{1 - (\varepsilon/W)^2}$ 、 $W = 1$ を用いた場合の計算例を図1.4(a)に示す。この理論では、ギャップは U がわずかでもあれば存在する。このため、Hubbard I解は $U \neq 0$ では常にMott絶縁体となり、少なくとも3次元系で予想されることとは異なる。(Uが小さければ、ネスティングが強くない限りフェルミ液体となり、金属のままであると考えられている。) このMott絶縁体状態では、電子は各サイトに1個ずつ詰まっていて、スピンの向きはバラバラになっている(2N重の縮退がある)。ただし、電子数が1からずれていれば金属となる。

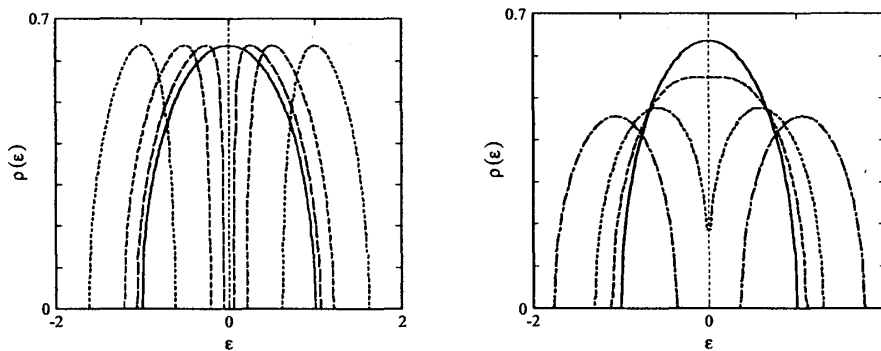


図 1.4: (a)Hubbard Iの理論, (b)Hubbard IIIの理論による Hubbard 模型の状態密度。ともに、 $U/W = 0, 0.5, 1, 2$ 。 $U = 0$ での状態密度を幅2の半円としている。

Hubbard Iの理論では、 U がバンド幅以上に大きくなると、電子はバンド幅でいかに広がった状態を用いて自らの波動関数をゆがめ、電子間で避け合ってクーロン斥力で損をしないようにする効果 (いわゆる金森の理論[6]と同じ効果)が入っている。このため、矩形の状態密度をとると、 $U \rightarrow \infty$ でも実効的なクーロン斥力 U_{eff} は $U_{eff} < W$ (バンド幅)であり、 $\rho(0) = 1/W$ とすると強磁性出現の条件は満たされない。一方、状態密度が一樣でなく、あるところに大きなピークを持っていて、そこにフェルミエネルギーが位置していれば、強磁性の条件は満たされる。実際のFeやNiの状態密度はそのようになっている。

1.1.7 Hubbard III近似とCPA

電子数が1のとき常に絶縁体になってしまう点を改良するため、Hubbardはさらに近似を改良し、Hubbard IIIと呼ばれる理論を提唱した[7]。

$$\mathcal{H}' = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.34)$$

を、スピンの σ の電子に対しては、 $n_{i-\sigma}$ の確率で U 、 $1 - n_{i-\sigma}$ の確率で0のポテンシャルが働いていると考え、ランダム合金に対するCoherent Potential Approximation(CPA)[8]を適用した。CPAでは、このランダム・ポテンシャルによる散乱のT行列の平均が0になる条件、

$$n_{-\sigma} \frac{U - \Sigma_{\sigma}}{1 - (U - \Sigma_{\sigma})G_{\sigma}} + (1 - n_{-\sigma}) \frac{-\Sigma_{\sigma}}{1 - (-\Sigma_{\sigma})G_{\sigma}} = 0 \quad (1.35)$$

により自己エネルギー(コヒーレントポテンシャル) $\Sigma(\varepsilon)$ を決める。この式は変形すると、

$$\Sigma_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{U n_{-\sigma}}{1 - (U - \Sigma_{\sigma}(\varepsilon))G_{\sigma}(\varepsilon)} \quad (1.36)$$

となる。ここで、

$$G_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - E_d - \Sigma_{\sigma}(\varepsilon)} \quad (1.37)$$

である。この式を解いて $\Sigma_{\sigma}(\varepsilon)$ を求め、電子正孔対称の場合に状態密度を計算した結果を図 1.4(b) に示す。 $U > U_c = \sqrt{3}W$ でギャップが開き、絶縁体となるが、 U の効果に対し合金と同様の扱いをしているため、 $U < U_c$ でも $T = 0$ で電気抵抗が有限となってしまう。

1.2 Anderson 模型

Fe などにおける金属強磁性の発生を理解するには、非磁性金属に Fe 原子を 1 個入れたときの振る舞いを調べることに有用であろう。そこで、金属中の 1 個の磁性不純物をあらかず模型として、Anderson[9] は次のような模型を考察した。

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + H.c.) + E_d \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}. \quad (1.38)$$

ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子 (s 電子と呼ぶことにする) のエネルギー、 E_d は d 軌道のエネルギー、 V_{kd} は伝導電子と d 電子の混成をあらわす積分、 U は d 電子間のクーロン積分である。d 電子であれば、角運動量 $\ell = 2$ で 5 重縮退、伝導電子も一般には複数のバンドからなる。しかしここでは簡単のために、s、d ともに、軌道の縮重度は考えていない。Anderson 模型はもっともシンプルな多体系のモデルであるとともに、後の述べる動的分子場理論において重要な役割を果たすので、ここでその性質について述べておく。

このハミルトニアンは、次の 3 つの場合については、解くことが出来る。

$U=0$ の場合 このときは、多体相互作用がない一体問題となり、s と d が混成したバンドにスピン上向きと下向きの電子が同数ずつフェルミエネルギーまで詰まり、パウリ常磁性となる。

$V_{kd}=0$ の場合 このときは、s 電子と d 電子が完全に切り離されるので、d 電子系はフェルミの海の中に孤立したイオンとなる。したがって、 $E_d < 0$ で $E_d + U > 0$ であれば、磁気モーメントを持つ。

$\varepsilon_{\mathbf{k}}=0$ または定数の場合 s 電子は動けないので、混成 V_{kd} で d と結びつく s 電子 (通常は最隣接原子上) だけを考えればよい。すなわち、不純物とその周りのサイトの作るクラスター問題を解けばよい。Hund 結合や交換エネルギーをあらわに考えていないので、電子数が偶数なら基底状態は 1 重項状態、奇数なら 2 重項状態となる。

1.2.1 Anderson 模型の Hartree-Fock 近似

上記の場合以外的一般の場合には、Anderson 模型は簡単には解けない。Anderson[9] はこれを、Hartree-Fock 近似を用いて考察した。すなわち、Hubbard 模型のときと同様に、ハミルトニアンの第 3 項の E_d を

$$E_d \longrightarrow \tilde{E}_{d\sigma} \equiv E_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle \quad (1.39)$$

に置き換えればよい。ハミルトニアンは定数項を除き、

$$\mathcal{H}_{HF} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + H.c.) + \sum_{\sigma} \tilde{E}_{d\sigma} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} \quad (1.40)$$

となる。このハミルトニアンは一体問題として解くことができ、d 電子の Green 関数 G_{dd}^{σ} は、

$$G_{dd}^{\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \tilde{E}_{d\sigma} - \Gamma(\varepsilon)} \quad (1.41)$$

と求まる。ここで、

$$\Gamma(\varepsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{kd}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} \simeq -i\pi \sum_{\mathbf{k}} |V_{dk}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \equiv -i\Delta(\varepsilon) \quad (1.42)$$

とおいた。 $\Delta(\varepsilon)$ のエネルギー変化が緩やかであると仮定して、 $\Delta(\varepsilon) \simeq \Delta(\text{const.})$ と定数で近似することになると、d 電子の Green 関数と状態密度は

$$G_{dd}^{\sigma}(\varepsilon + i\delta) \simeq \frac{1}{\varepsilon - \tilde{E}_{d\sigma} + i\Delta}, \quad \rho_d^{\sigma}(\varepsilon) = \frac{\Delta}{\pi (\varepsilon - \tilde{E}_{d\sigma})^2 + \Delta^2} \quad (1.43)$$

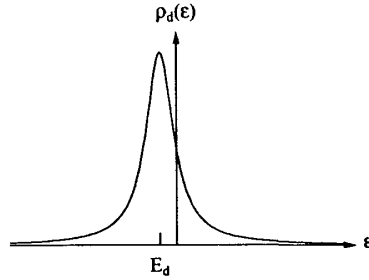


図 1.5: Anderson 模型の Hartree-Fock 近似による d 電子状態密度

となる。後者は、 $\tilde{E}_{d\sigma}$ に中心を持つローレンツ型となる（図 1.5）。

いま、化学ポテンシャルを 0 とすると、温度 $T = 0$ での d 電子数の平均値 $\langle n_{d\sigma} \rangle$ は d 電子状態密度を積分して、以下のように入えられる：

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^0 d\epsilon \rho_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{\Delta}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{d\epsilon}{(\epsilon - \tilde{E}_{d\sigma})^2 + \Delta^2} = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \frac{\tilde{E}_{d\sigma}}{\Delta} = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \frac{E_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle}{\Delta} \quad (1.44)$$

これは、 $\langle n_{d\uparrow} \rangle$ と $\langle n_{d\downarrow} \rangle$ についての連立方程式になっている。特別な場合として、 $E_d = -U/2$ が成り立つ場合には、 $E_d + U = U/2$ となる。このとき、d 電子を初めに 1 個詰めるときのエネルギーと、それとは反対向きのスピンを持った 2 個目の電子を詰めるときのエネルギーが、フェルミ面を挟んで対称な位置となるので、symmetric case または電子正孔対称と呼ぶ。

この場合の方程式の解は、 $U < \pi\Delta$ のときは、 $\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle = 1/2$ 一つのみであるが、 $U > \pi\Delta$ になると、他に $\langle n_{d\uparrow} \rangle \neq \langle n_{d\downarrow} \rangle$ の 2 つの解が存在する。したがって、 $U = U_c = \pi\Delta$ が臨界点であり、 $U > U_c$ では磁化 $M = \mu_B(\langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle) \neq 0$ となる。有限温度では、ある臨界温度 T_c 以上で磁化が消失する。この転移は 2 次転移となる。しかし、Anderson 模型では、相互作用は不純物サイトのみであるので、0 次元系とみなされている。一般に、低次元系では揺らぎのために長距離秩序は安定には存在できず、相転移はないはずである [10, 11]。相転移が生じたのは、Hartree-Fock 近似を用いたせいであると考えられる。

1.2.2 Anderson 模型の原子極限

次に、原子極限といわれる $V_{kd} = 0$ 、または同じことであるが $\Delta = 0$ の場合を調べよう。d 電子の Green 関数は、Hubbard 模型のときと同様に、

$$G_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle}{\epsilon - E_d} + \frac{\langle n_{d-\sigma} \rangle}{\epsilon - (E_d + U)} \quad (1.45)$$

となる。したがって、状態密度は

$$\rho_{d\sigma}(\epsilon) = (1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle) \delta(\epsilon - E_d) + \langle n_{d-\sigma} \rangle \delta(\epsilon - (E_d + U)) \quad (1.46)$$

で与えられる。 $T = 0$ で化学ポテンシャルを 0 とおくと、(1) $E_d > 0$ なら $\langle n_{d\sigma} \rangle = 0$ である。また、(2) $E_d < 0 < E_d + U$ であれば $\langle n_{d\sigma} \rangle = 1/2$ 、(3) $E_d + U < 0$ なら $\langle n_{d\sigma} \rangle = 1$ となる。上向きと下向きスピンの電子数は常に等しく、磁気モーメントの平均値は 0 である。よって、

$$\begin{aligned} (1) \quad \rho_{d\sigma}(\epsilon) &= \delta(\epsilon - E_d) & \langle n_d \rangle &= 0 \quad (E_d > 0) \\ (2) \quad \rho_{d\sigma}(\epsilon) &= \frac{1}{2} \delta(\epsilon - E_d) + \frac{1}{2} \delta(\epsilon - (E_d + U)) & \langle n_d \rangle &= 1 \quad (E_d < 0 < E_d + U) \\ (3) \quad \rho_{d\sigma}(\epsilon) &= \delta(\epsilon - E_d - U) & \langle n_d \rangle &= 2 \quad (E_d + U < 0) \end{aligned}$$

となる。ここで $\langle n_d \rangle = \langle n_{d\uparrow} \rangle + \langle n_{d\downarrow} \rangle$ である。 $\Delta > 0$ であれば、これらのデルタ関数が幅 Δ のローレンツ関数で置き換えられると考えられる。これは前節の Hartree-Fock 近似の結果とだいぶ異なる。とくに、(2) の場合、Hartree-Fock 近似の常磁性解では常に $\tilde{E}_{d\sigma}$ を中心とした一つのピークで表されるが、上記の解では、2 つのピークが E_d と $E_d + U$ に位置している。なお、

$$G_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - E_d - \Sigma_{d\sigma}(\epsilon)} \quad (1.47)$$

の形に書くと、Hubbard 模型のときと同様に、電子正孔対称のとき $\Sigma_{d\sigma}(\epsilon) = U/2 + U^2/4\epsilon$ となる。

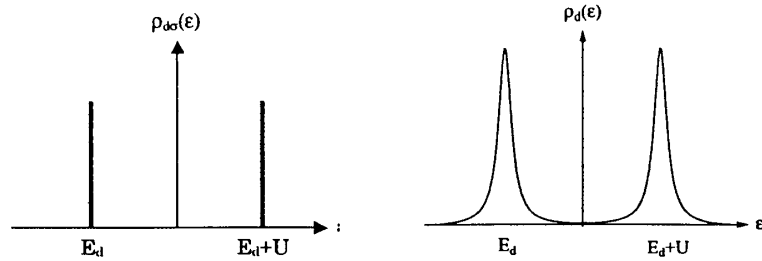


図 1.6: (a) 原子極限 $\Delta \rightarrow 0$, (b) 原子極限近傍 $U \gg \Delta$ での Anderson 模型の状態密度

1.2.3 s-d 模型と近藤効果

続いて、原子極限に近い $\Delta \ll U$ の場合を考える。Anderson 模型の混成項 \mathcal{H}_{mix} を摂動として、 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{mix}$ と書いて、 T 行列

$$T = \mathcal{H}_{mix} + \mathcal{H}_{mix} \frac{1}{\epsilon - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_{mix} + \dots \quad (1.48)$$

に対して、図 1.7 のような過程を考えると、その行列要素は、

$$\langle \mathbf{k} \uparrow; \downarrow | T | \mathbf{k}' \downarrow; \uparrow \rangle = -V_{kd} \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - E_d - U} V_{dk'} \simeq \frac{2|V_{dk}|^2}{U}, \quad (1.49)$$

$$\langle \mathbf{k} \uparrow; \downarrow | T | \mathbf{k}' \downarrow; \uparrow \rangle = -V_{dk} \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} + E_d} V_{k'd} \simeq \frac{2|V_{dk}|^2}{U} \quad (1.50)$$

となる。ただし、フェルミ面近傍の電子の散乱を考えると、 $|\epsilon_{\mathbf{k}}| = |\epsilon_{\mathbf{k}'}| \simeq 0$ とし、symmetric case を仮定した。とこ

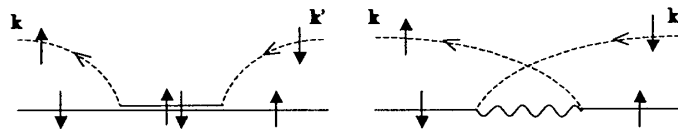


図 1.7: 2次の混成過程による散乱の T 行列

ろで、もともとのハミルトニアンはスピン空間の回転について等方的であるから、 T 行列もやはり等方的で、 $T \simeq JS \cdot s$ の形に書けるはずである (s は伝導電子のスピン密度)。実際、 \mathcal{H}_{mix} の 2 次までの範囲で、Anderson 模型は symmetric case において、 $U \gg \Delta$ のとき、次の s-d 模型と等価となる [12]:

$$\mathcal{H}_{\text{Anderson}} \simeq \mathcal{H}_{s-d} = \sum_{k\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{J_{mix}}{2N} \sum_{kk'\sigma\sigma'} \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'}, \quad (1.51)$$

ただし、 $s = \boldsymbol{\sigma}/2$ を用いた。交換積分は反強磁性的に伝導電子と局在電子のスピンを反平行に向けるように働き、

$$J_{mix} = \frac{8|V_{kd}|^2}{U} (> 0) \quad (1.52)$$

で与えられる。

一般に、伝導電子の海の中に不純物を置いた場合、相互作用ハミルトニアンは、伝導電子と不純物軌道との間の混成項および強磁性的な直接交換相互作用 $J_{dir} (< 0)$ の和となる。混成項は、上に示したように、反強磁性的な交換相互作用の形に書き直すことができる。よって、不純物と伝導電子との交換相互作用 $J = J_{dir} + J_{mix}$ の符号は、これらの和で決定される。 J が反強磁性的な場合、伝導電子は低温・低エネルギーで不純物と互いにスピンを反転させる散乱過程により強く散乱され、いわゆる近藤効果 [13] を起こす。近藤効果には、フェルミ面の存在と、スピンの量子性が本質的な役割を果たしている。電気抵抗は低温で対数的に発散するが、近藤温度 $T_K = De^{-1/\rho(0)J}$ (D はバンド幅) 以下ではユニタリティー極限と呼ばれる一定値に漸近する。 $T = 0$ では、伝導電子は不純物スピンと「近藤一重項状態」と呼ばれる多体的な束縛状態に陥り、非磁性となる [14]。この状態は、Anderson 模型の立場から見れば、 U についての無摂動状態と連続的につながった状態と見ることができる [15]。実際、以下に見るように、低次の摂動計算によっても、近藤状態の特徴的な部分を導くことができる。

1.2.4 2次の摂動計算

前節の最後に述べたとおり, 不純物 Anderson 模型の基底状態は 1 重項であり, 無摂動のときの基底状態と連続的につながっていることになる。そこで, ここでは, 自己エネルギーを, 相互作用の 2 次までで摂動論により計算する。クーロン斥力項のうち, Hartree-Fock 近似で取り扱える分を無摂動項に入れると, ハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}', \quad \mathcal{H}' = U(n_{d\uparrow} - \langle n_{d\uparrow} \rangle)(n_{d\downarrow} - \langle n_{d\downarrow} \rangle) \quad (1.53)$$

となる。Hubbard 模型のときと同様に, 2 次の自己エネルギーは,

$$\begin{aligned} \Sigma_d^{(2)}(\varepsilon) &= U^2 \int d\varepsilon_1 \int d\varepsilon_2 \int d\varepsilon_3 \rho_d^0(\varepsilon_1) \rho_d^0(\varepsilon_2) \rho_d^0(\varepsilon_3) \\ &\quad \times \frac{(1-f(\varepsilon_1))f(\varepsilon_2)(1-f(\varepsilon_3)) + f(\varepsilon_1)(1-f(\varepsilon_2))f(\varepsilon_3)}{\varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + i0^+} \end{aligned} \quad (1.54)$$

となる。あとの計算も Hubbard 模型のときと同じで, エネルギーを化学ポテンシャルから測ることにすると,

$$\text{Im}\Sigma_d^{(2)}(\varepsilon) = -\frac{\pi}{2} U^2 \rho_d^0(0)^3 \varepsilon^2 = -\frac{\pi}{2} \frac{U^2}{(\pi\Delta)^3} \varepsilon^2 \quad (1.55)$$

となる。最後の等式は symmetric case $E_d = -U/2$ のときである。

自己エネルギーの実部は, symmetric case で $\Delta \rightarrow 0$ のときは簡単に計算できる。このときは, $\rho_d^0(\varepsilon) \rightarrow \delta(\varepsilon - \bar{E}_d) = \delta(\varepsilon)$ なので,

$$\text{Re}\Sigma_d^{(2)}(\varepsilon) \rightarrow U^2 \frac{(\frac{1}{2})^3 + (\frac{1}{2})^3}{\varepsilon} = \frac{U^2}{4\varepsilon} \quad (1.56)$$

となる。これは原子極限の正しい自己エネルギーを与えている。よって, 2 次摂動は, 電子正孔対称な場合, $U \rightarrow 0$ でも $U \rightarrow \infty$ でも正しい結果を与える。

1.2.5 フェルミ液体論

詳しい計算 [15] によると, Anderson 模型の自己エネルギーは, 低温・低エネルギーで,

$$\Sigma_d(\varepsilon) = -(\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} - 1)\varepsilon - i\frac{\Delta}{2}\tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow}^2 \left\{ \left(\frac{\varepsilon}{\Delta}\right)^2 + \left(\frac{\pi k_B T}{\Delta}\right)^2 \right\} + \dots, \quad (1.57)$$

$$\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} = 1 + \left(3 - \frac{\pi^2}{4}\right)u^2 + 0.055u^4 + \dots, \quad (1.58)$$

$$\tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow} = u + \left(15 - \frac{3\pi^2}{2}\right)u^3 + \dots, \quad (1.59)$$

となる。ここで, $u = U/\pi\Delta$ である。また, 電荷帯磁率, スピン帯磁率, 電子比熱係数は,

$$\chi_c = 2\rho_d(0)(\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} - \tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow}), \quad (1.60)$$

$$\chi_s = \frac{(g\mu_B)^2}{2}\rho_d(0)(\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} + \tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow}), \quad (1.61)$$

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3}k_B^2\rho_d(0)\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} \quad (1.62)$$

と計算されている。 $U \rightarrow \infty$ では $\chi_c \rightarrow 0$ となるべきであるので, $\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} = \tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow}$ となる。よって, Wilson 比と呼ばれる量が,

$$R_W \equiv \frac{\pi^2 \kappa_B^2 \chi_s}{3\mu_B^2 \gamma} = \frac{\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow} + \tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow}}{\tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow}} \rightarrow 2 \quad (1.63)$$

となる。また, 低温での電気抵抗は, 不純物の自己エネルギーを周期系での自己エネルギーとして代用して計算すると, $\rho(T) = A_\rho T^2$, $A_\rho \propto \tilde{\chi}_{\uparrow\downarrow}^2$ となる。一方, $\gamma \propto \tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow}$ なので, $U \rightarrow \infty$ では, Kadowaki-Woods 則 $A_\rho \propto \gamma^2$ が成り立つことになる。ただし, 周期系ではこれは厳密には成り立たない。

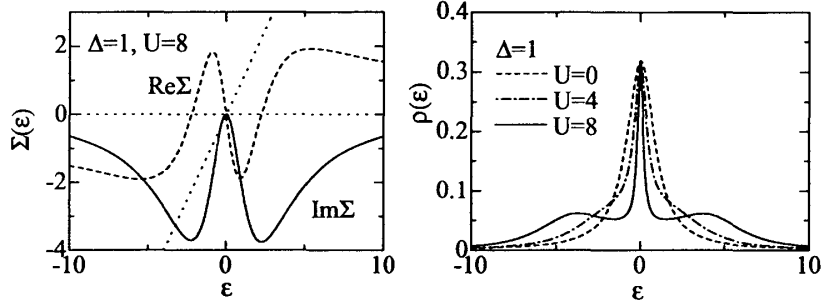


図 1.8: 不純物 Anderson 模型の 2 次摂動論による自己エネルギーと状態密度

1.2.6 繰り込まれた Green 関数と d 電子状態密度

さて、以上より、Anderson 模型の Green 関数は、

$$G_d(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \bar{E}_d + i\Delta - \Sigma_d(\varepsilon)} \quad (1.64)$$

書ける。自己エネルギーは、 $T=0$ 、低エネルギーで、 $\Sigma_d(\varepsilon) = \Sigma_d(0) + \Sigma'_d(0)\varepsilon + \dots$ と展開できる。これを代入すると、

$$G_d(\varepsilon) \simeq \frac{1}{(1 - \Sigma'_d(0))\varepsilon - (\bar{E}_d + \Sigma_d(0)) + i\Delta} = \frac{z}{\varepsilon - \bar{E}_d + i\bar{\Delta}}, \quad (1.65)$$

となる。ここで、 $z = (1 - \Sigma'_d(0))^{-1}$ は繰り込み因子、 $\bar{E}_d = z(\bar{E}_d + \Sigma_d(0))$ 、 $\bar{\Delta} = z\Delta$ はそれぞれ、繰り込まれた d エネルギー準位とその幅という。前節の結果によれば、 $z = \tilde{\chi}_{\uparrow\uparrow}^{-1}$ であるが、近藤温度 T_K を用いると $z = 4T_K/\pi\Delta$ と書けるので、 $U \gg \Delta$ では $z \ll 1$ である。また、 $\bar{\Delta} \sim T_K$ となる。d 電子の状態密度は

$$\rho_d(\varepsilon) \simeq \frac{1}{\pi} \frac{\bar{\Delta}}{(\varepsilon - \bar{E}_d)^2 + \bar{\Delta}^2} \quad (1.66)$$

であり、繰り込まれた d 準位のまわりに T_K ていどの大きさに繰り込まれた幅の狭いピークを持つ。

$|\varepsilon| \gg \Delta$ では、(1.56) を用いると、symmetric case では、

$$\rho_d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_d(\varepsilon + i\delta) \rightarrow \frac{\Delta/\pi}{\left(\varepsilon - \frac{U^2}{4\varepsilon}\right)^2 + \Delta^2} \quad (1.67)$$

となるが、分母は $\varepsilon = \pm U/2$ のときに最小になるので、 $\rho_d(\varepsilon)$ は $\bar{E}_d = 0$ のピークのほかに、 $\varepsilon = \pm U/2$ にも幅 Δ のピークを持つことになる。実際、2 次の自己エネルギーと、それを用いて計算した状態密度を図 1.8 に示す。 $\rho_d(\varepsilon)$ は 3 つのピークからなるが、 $\varepsilon \sim 0$ のピークを近藤ピークと呼ぶ。近藤効果における低温・低エネルギーでの電子の強い散乱はこのピークの形成による。

第2章 強相関電子系の動的分子場理論

2.1 スピン系における分子場理論

スピン系に対しては、分子場近似または平均場近似と呼ばれる方法が有用であることが知られている。簡単な例として、イジング模型

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (2.1)$$

を考える。分子場近似では、一つのスピン $\sigma_i = \pm 1$ に着目して、そのまわりのスピンについては平均値で置き換える。すなわち、上記のハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_{MF} = - \sum_i \left(\sum_j J_{ij} \langle \sigma_j \rangle \right) \cdot \sigma_i - h \sum_i \sigma_i \quad (2.2)$$

で近似する。最隣接格子点の数を z とし、さらに、強磁性秩序を念頭において、 $\langle \sigma_j \rangle$ は場所によらないとすると、これは、有効磁場 $h_{\text{eff}} = h + zJ\langle \sigma \rangle$ のもとでの孤立スピンの集合体のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{MF} = -h_{\text{eff}} \sum_i \sigma_i \quad (2.3)$$

を表わす。これを用いて、 $\langle \sigma \rangle$ が

$$\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta h_{\text{eff}}) = \tanh[\beta(zJ\langle \sigma \rangle + h)] \quad (2.4)$$

と計算されるので、この式を解いて $\langle \sigma \rangle$ を決めることが出来る。ここで、 $\beta = 1/k_B T$ である。

この理論は、 \mathcal{H}_{MF} を試行ハミルトニアンとして、自由エネルギー F に関する熱力学的変分法

$$F \leq \tilde{F} \equiv F_{MF} + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{MF} \rangle \quad (2.5)$$

により、右辺 \tilde{F} を有効場 h_{eff} に関して最小化することで分子場 h_{eff} を決定することと同等である。 F_{MF} は \mathcal{H}_{MF} による自由エネルギー、 $\langle \dots \rangle$ は \mathcal{H}_{MF} による平均である。すなわち、

$$\tilde{F} = -Nk_B T \log[2 \cosh(\beta h_{\text{eff}})] - \frac{N}{2} Jz \langle \sigma \rangle^2 - (h - h_{\text{eff}}) N \langle \sigma \rangle \quad (2.6)$$

と、 $\partial \tilde{F} / \partial h_{\text{eff}} = 0$ より、 $h_{\text{eff}} = h + Jz \langle \sigma \rangle$ を得る。このとき、 $\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{MF} \rangle = NJz \langle \sigma \rangle^2 / 2$ となる。

この分子場理論は、 $z \rightarrow \infty$ で厳密に正しくなることが知られている。それは、平均場からのずれが $z \rightarrow \infty$ で $O(1/z) \rightarrow 0$ とみなせるからである。すなわち、恒等式

$$F = F_{\text{eff}} - Nk_B T \log \langle e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{eff}})} \rangle \quad (2.7)$$

において、 $\mathcal{H} - \mathcal{H}_{MF} = (NJz/2) \langle \sigma \rangle^2 - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \delta \sigma_i \delta \sigma_j$ ($\delta \sigma_i = \sigma_i - \langle \sigma \rangle$) を用いて評価すると、 $z \rightarrow \infty$ では

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_{MF})} \rangle &= e^{-\beta NJz \langle \sigma \rangle^2 / 2} \left[1 + \beta J \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \langle \delta \sigma_i \delta \sigma_j \rangle + \frac{(\beta J)^2}{2} \left\langle \left(\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \delta \sigma_i \delta \sigma_j \right)^2 \right\rangle \dots \right] \\ &\rightarrow e^{-\beta NJz \langle \sigma \rangle^2 / 2} [1 + O(1/z) + \dots] = e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_{MF})} \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。よって、 $F \rightarrow \tilde{F}$ であり、分子場の自由エネルギーが $z \rightarrow \infty$ で正確であることになる。 d 次元の単純超立方格子を考えると、 $z = 2d$ であるので、 $z \rightarrow \infty$ は $d \rightarrow \infty$ を意味する。

2.2 空間次元無限大の格子上の電子

では、遍歴する電子系において、分子場近似と同様に、 $z \rightarrow \infty$ で正しくなるような理論はどのようなものであろうか？ 電子系のハミルトニアンとして、Hubbard 模型

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + E_d \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.9)$$

を例にとろう。Hartree-Fock 近似では $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ を $U(\langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle) - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle$ に置き換えることになるが、これは E_d を $\tilde{E}_{d\sigma} = E_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle$ で置き換えるだけの効果である。

一方、原子極限 $U \gg W$ (バンド幅) では、状態密度は $\varepsilon \sim E_d$ と $E_d + U$ の2箇所にピークを持つ Mott 絶縁体となるはずであり、Hartree-Fock 近似はこれを再現できない。Hubbard 自身、 $U \ll W$ から $U \gg W$ への移り変わりを記述できる理論を作ろうとしたが、成功しなかった。

電子系に対して、 $z \rightarrow \infty$ で厳密になるような理論を提唱したのは、Metzner と Vollhardt[16] である。これはその後、 $U \ll W$ から $U \gg W$ への移り変わりを正しく記述できるような理論として整備され、「動的分子場理論」として発展した。総合報告としては [17] がある。また、日本語の解説としては [18, 20, 21] がある。

2.2.1 単純超立方格子上の自由電子の状態密度

3次元空間における単純立方格子を拡張して、 d 次元における単純超立方格子上の電子系を tight-binding 模型により考える。格子定数を1とすると、エネルギー分散関係は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t \sum_{\alpha=1}^d \cos k_\alpha \quad (2.10)$$

与えられる。相互作用のないとき、電子の状態密度は、

$$\rho_0(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in B.Z.} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.11)$$

で定義されるが、デルタ関数のフーリエ積分表示

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda}{2\pi} e^{i\lambda(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \quad (2.12)$$

を用い、

$$\rho_0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda}{2\pi} e^{i\lambda\varepsilon} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\lambda\varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.13)$$

と表わす。ここで、 $N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \dots \equiv \langle \dots \rangle$ と書くことにすると、 $\langle (\varepsilon_{\mathbf{k}})^{2n+1} \rangle = 0$ (n は整数) に注意して、

$$\langle e^{-i\lambda\varepsilon_{\mathbf{k}}} \rangle = 1 - \frac{\lambda^2}{2} \langle \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 \rangle + \frac{\lambda^4}{24} \langle \varepsilon_{\mathbf{k}}^4 \rangle + \dots \quad (2.14)$$

$$\langle \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 \rangle = \frac{4t^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \cos k_\alpha \cos k_\beta = \frac{4t^2}{N} d \sum_{\mathbf{k}} \cos^2 k_\alpha = 4t^2 d \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} \cos^2 k = 2t^2 d, \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{\mathbf{k}}^4 \rangle &= \frac{16t^4}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \cos k_\alpha \cos k_\beta \cos k_\gamma \cos k_\delta \\ &= \frac{16t^4}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{\alpha} \cos^4 k_\alpha + 3 \sum_{\alpha \neq \beta} \cos^2 k_\alpha \cos^2 k_\beta \right) \\ &= 16t^4 \left[O(d) + \frac{3}{4} d(d-1) \right] \simeq 12t^4 d^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

ここで、 $2\sqrt{dt} \equiv W$ を一定に保ちながら $t \rightarrow 0$, $d \rightarrow \infty$ の極限をとると、

$$\langle e^{-i\lambda\varepsilon_{\mathbf{k}}} \rangle = 1 - \lambda^2 t^2 d + \frac{1}{2} \lambda^4 t^4 d^2 + \dots \simeq e^{-\lambda^2 t^2 d} \quad (2.17)$$

よって,

$$\rho_0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda}{2\pi} e^{i\lambda\varepsilon} e^{-\lambda^2 W^2/4} \quad (2.18)$$

積分して,

$$\rho_0(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\pi}W} e^{-(\varepsilon/W)^2} \quad (d \rightarrow \infty) \quad (2.19)$$

を得る。すなわち, $d \rightarrow \infty$ の極限では, 単純超立方格子上の自由電子の状態密度はガウス型となる。(以上の証明は, 統計力学における中心極限定理の証明と類似している。) 実際, $d = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty$ のときの状態密度は図 2.1 のようになり [23], $d = 4$ ではほとんど $d = \infty$ に近い。 $d = 3$ でも, $d = 2$ よりは $d = \infty$ に近い。

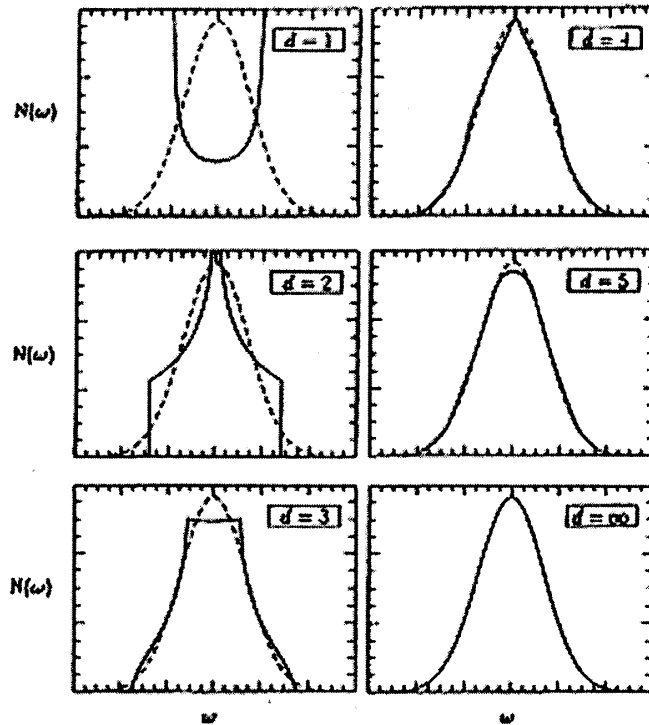


図 2.1: 単純超立方格子上の自由電子の $d = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty$ における状態密度。

2.2.2 2次の摂動エネルギー

次に, 単純超立方格子上の Hubbard 模型を考え, 基底状態のエネルギーに関する, 電子間のクーロン相互作用による 2 次の摂動エネルギーを調べる。これは, 摂動公式により,

$$E_0^{(2)}(U) = \frac{U^2}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \frac{f_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_2} (1 - f_{\mathbf{k}_3}) (1 - f_{\mathbf{k}_4})}{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_4}} \quad (2.20)$$

で与えられる。分子のフェルミ分布関数のため, $\varepsilon_{\mathbf{k}_3} + \varepsilon_{\mathbf{k}_4} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} > 0$ なので, 恒等式

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda(\varepsilon_{\mathbf{k}_3} + \varepsilon_{\mathbf{k}_4} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2})} d\lambda = \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_3} + \varepsilon_{\mathbf{k}_4} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2}} \quad (2.21)$$

が成り立ち, これと

$$\delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{R}} \quad (2.22)$$

を代入すると,

$$E_0^{(2)}(U)/N = -U^2 \int_0^\infty d\lambda \sum_{\mathbf{R}} F^+(\lambda, \mathbf{R})^2 F^-(\lambda, \mathbf{R})^2, \quad (2.23)$$

$$F^+(\lambda, \mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{\lambda \varepsilon_{\mathbf{k}}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad F^-(\lambda, \mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) e^{-\lambda \varepsilon_{\mathbf{k}}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (2.24)$$

と書ける。さて, ここで, $f_{\mathbf{k}}^+ = f_{\mathbf{k}}$, $f_{\mathbf{k}}^- = 1 - f_{\mathbf{k}}$ とおくと,

$$\sum_{\mathbf{R}} F^\pm(\lambda, \mathbf{R})^2 = F^\pm(\lambda, \mathbf{0})^2 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} F^\pm(\lambda, \mathbf{R})^2 \quad (2.25)$$

だが, 他方,

$$\sum_{\mathbf{R}} F^\pm(\lambda, \mathbf{R})^2 = \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\pm e^{\pm \lambda \varepsilon_{\mathbf{k}}} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right)^2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{\pm 2} e^{\pm 2\lambda \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.26)$$

となる。最後の表式は, 各項が明らかに有限のものを N 個足して N で割っているので, $O(1)$ の有限値である。ところが, \mathbf{R} についての和は最近接格子点が $2d$ 個あるから, (2.25) 右辺の第2項は $O(d \times \frac{1}{d})$ である。よって,

$$F^\pm(\lambda, \mathbf{R} \neq \mathbf{0}) \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{d}}\right) \rightarrow 0 \quad (d \rightarrow \infty) \quad (2.27)$$

となる。すなわち, 2次の摂動エネルギーは, $d \rightarrow \infty$ で $O(1)$ である $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ の項のみが残り,

$$\begin{aligned} E_0^{(2)}(U)/N &\rightarrow -U^2 \int_0^\infty d\lambda F^+(\lambda, \mathbf{0})^2 F^-(\lambda, \mathbf{0})^2 + O\left(\frac{1}{d}\right) \\ &= \frac{U^2}{N^4} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4} \frac{f_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_2} (1 - f_{\mathbf{k}_3}) (1 - f_{\mathbf{k}_4})}{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_4}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

となるが, これは, 初めの公式で, 波数の保存のデルタ関数を $1/N$ で置き換えたものに等しい。高次の摂動項でも同様である。すなわち, $d \rightarrow \infty$ の極限では, 波数の保存則を考慮しなくてもよいことになる。

2.2.3 自己エネルギー

2次の自己エネルギーは,

$$\begin{aligned} \Sigma^{(2)}(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \left(\frac{U}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3} \frac{(1 - f_{\mathbf{k}_1}) f_{\mathbf{k}_2} (1 - f_{\mathbf{k}_3}) + f_{\mathbf{k}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_2}) f_{\mathbf{k}_3}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3} + i0^+} \\ &= \Sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, \varepsilon) + \Sigma^{(2b)}(\mathbf{k}, \varepsilon) \end{aligned} \quad (2.29)$$

と計算される。ここで, この自己エネルギーを ε の代わりに, 複素数 z の関数とみなし, あとで $z \rightarrow \varepsilon + i0^+$ と, もとに戻すことにする。解析学の定理より, 実軸上の解析関数は, 複素平面の虚軸上の離散点で計算しておけば, 解析接続により, あとで完全に復元することができる。そこで, $z = i\varepsilon$ とおく。すると, 前節と同様な方法により, たとえば, $\Sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ では $\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + \varepsilon_{\mathbf{k}_3} > \mu$ に注意して,

$$\int_0^\infty e^{\lambda(i\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3})} d\lambda = -\frac{1}{i\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3}} \quad (2.30)$$

などを代入すると,

$$\Sigma^{(2a)}(\mathbf{k}, i\varepsilon) = U^2 \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int_0^\infty d\lambda e^{i\varepsilon \lambda} F^+(\lambda, \mathbf{R}) F^-(\lambda, \mathbf{R})^2, \quad (2.31)$$

となるが, $d \rightarrow \infty$ の極限では $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ のみが残り, 結局もとの表式で, 運動量保存則を無視して, 波数の保存のデルタ関数を $1/N$ で置き換えたものに等しい。 $\Sigma^{(2b)}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ も同様である。よって, 2次の自己エネルギーは,

$$\Sigma^{(2)}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{U^2}{N^3} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3} \frac{(1 - f_{\mathbf{k}_1}) f_{\mathbf{k}_2} (1 - f_{\mathbf{k}_3}) + f_{\mathbf{k}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_2}) f_{\mathbf{k}_3}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3} + i0^+} \quad (2.32)$$

となるが, さらに, $1 = \int d\varepsilon_1 \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\mathbf{k}_1})$ などを挿入し, $\rho_0(\varepsilon) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ を用いれば,

$$\begin{aligned} \Sigma^{(2)}(\varepsilon) &= U^2 \int d\varepsilon_1 \int d\varepsilon_2 \int d\varepsilon_3 \rho_0(\varepsilon_1) \rho_0(\varepsilon_2) \rho_0(\varepsilon_3) \\ &\quad \times \frac{(1-f(\varepsilon_1))f(\varepsilon_2)(1-f(\varepsilon_3)) + f(\varepsilon_1)(1-f(\varepsilon_2))f(\varepsilon_3)}{\varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + i0^+} \end{aligned} \quad (2.33)$$

となる。 $\Sigma^{(2)}(\varepsilon)$ が波数によらないことに注意して欲しい。この自己エネルギーは Anderson 模型の場合と同じ形をしている。

2.2.4 Dyson 方程式

波数 \mathbf{k} を持った状態の運動は Green 関数

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (2.34)$$

で表されるが, これは, 無摂動の Green 関数 $G^0(\mathbf{k}, \varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})^{-1}$ を用いて,

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = G^0(\mathbf{k}, \varepsilon) + G^0(\mathbf{k}, \varepsilon) \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) G(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (2.35)$$

とも書ける。これをダイソン方程式という。フーリエ変換してサイト表示で書くと,

$$G_{ij}(\varepsilon) = G_{ij}^0(\varepsilon) + \sum_{k\ell} G_{ik}^0(\varepsilon) \Sigma_{k\ell}(\varepsilon) G_{\ell j}(\varepsilon) \quad (2.36)$$

となる。 $d \rightarrow \infty$ では, 自己エネルギーが波数によらなくなるので, 実空間ではサイトに関して対角的になる:

$$\Sigma_{ij}(\varepsilon) \rightarrow \Sigma(\varepsilon) \delta_{ij} \quad (2.37)$$

よって, ダイソン方程式は,

$$G_{ij}(\varepsilon) = G_{ij}^0(\varepsilon) + \sum_k G_{ik}^0(\varepsilon) \Sigma(\varepsilon) G_{kj}(\varepsilon) \quad (2.38)$$

となる。

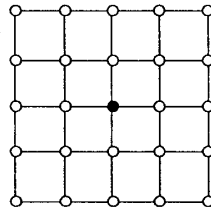


図 2.2: 結晶格子模式図。中心のサイト (黒丸) を 0 とする。

ここで, サイト j から i へ行く過程において, あるサイト (これをサイト 0 とする) 以外における U による散乱プロセスだけを先にすべて足し上げておいたものを \tilde{G}_{ij} とする

$$\tilde{G}_{ij}(\varepsilon) = G_{ij}^0(\varepsilon) + \sum_{k(\neq 0)} G_{ik}^0(\varepsilon) \Sigma(\varepsilon) \tilde{G}_{kj}(\varepsilon) \quad (2.39)$$

これを用いると, サイト 0 での Green 関数は

$$G_{00}(\varepsilon) = \tilde{G}_{00}(\varepsilon) + \tilde{G}_{00}(\varepsilon) \Sigma(\varepsilon) G_{00}(\varepsilon) \quad (2.40)$$

を満たすことになる。これは, $\tilde{G}_{00}(\varepsilon)$ を無摂動の Green 関数と見れば, 不純物 Anderson 模型

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{k\sigma} \tilde{\varepsilon}_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (\tilde{V}_{kd} c_{k\sigma}^+ d_{\sigma} + H.c.) + \tilde{E}_d \sum_{\sigma} d_{\sigma}^+ d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}. \quad (2.41)$$

Table 2.1: スピン系の分子場理論と電子系の動的分子場理論の比較

	スピン系の分子場理論	電子系の動的分子場理論
分子場	h_{eff}	$\tilde{G}(\epsilon)$
応答	$\langle \sigma \rangle$	$\Sigma(\epsilon)$ または $G(\epsilon)$

の Green 関数の満たすダイソン方程式と同じである。ただし、 $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$, $\tilde{V}_{\mathbf{k}d}$, \tilde{E}_d は、 $U=0$ の Green 関数が $\tilde{G}_{00}(\epsilon)$ に一致するように決める。この有効不純物問題を解いて新たな自己エネルギーを計算しても、それを周期系の自己エネルギーとしてよいかが、この証明では明確ではないが、変分法により、それでよいことを示すことができる [22]。

以上により、 $d \rightarrow \infty$ の極限では、格子上的電子の運動は、ある一つのサイトに着目すると、そのサイト以外での相互作用の効果を繰り込んだ「有効媒質」中の不純物問題と等価ということになる。すなわち、1 不純物問題は $d=0$ 次元といわれるが、 $d=1, d=2, \dots$ と次元を上げてゆくと、 $d=\infty$ に至って、再び $d=0$ の（有効）不純物問題に回帰する、という構造になっていることになる。また、有効媒質中の 1 サイトを考える方法は、ランダム系における CPA 理論 [7, 8] に類似している。

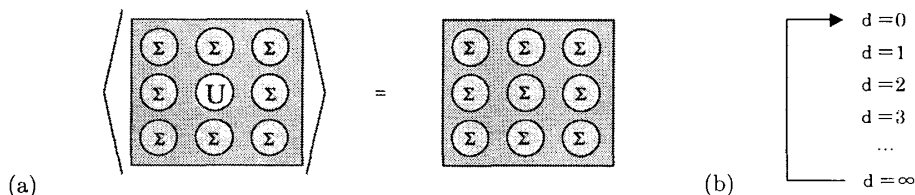


図 2.3: (a) $d \rightarrow \infty$ では、格子上的電子の問題は有効媒質中の磁性不純物問題と等価になる。(b) $d=0, d=1, d=2, \dots$ と次元を上げてゆくと、 $d=\infty$ に至って、再び $d=0$ に回帰する。

系の状態密度 $\rho(\epsilon)$ は、局所 Green 関数

$$G(\epsilon) \equiv G_{00}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, \epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\epsilon)} \quad (2.42)$$

の虚部から

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\epsilon + i0^+) \quad (2.43)$$

により求まる。一方、

$$\tilde{G}(\epsilon) \equiv \tilde{G}_{00}(\epsilon) = \frac{1}{G(\epsilon)^{-1} + \Sigma(\epsilon)} \quad (2.44)$$

は、サイト 0 での相互作用の効果をいったん差し引いた Green 関数と理解することが出来る。（そこだけ穴を開けたようなものであるので、 $\tilde{G}(\epsilon)$ のことを cavity field ともいう。）そこで、 $\tilde{G}(\epsilon)$ をサイト 0 での不純物問題の無摂動 Green 関数として、このサイトでの多体効果を適当な計算（量子モンテカルロ法、摂動法など）で採り入れて、 $\Sigma(\epsilon)$ を再計算することで、自己無撞着に $\Sigma(\epsilon)$ が求まる、という構造になっている。この動的分子場理論と同等なものは、それ以前に、周期 Anderson 模型に対して倉本によって導かれていた [24, 25]。

$\tilde{G}(\epsilon)$ から多体効果により $G(\epsilon)$ が求まるところは、スピン系における分子場理論で、分子場（有効場） h_{eff} から磁化 $\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta h_{eff})$ が求まることに対応している。よって、 $\tilde{G}(\epsilon)$ が分子場、 $G(\epsilon)$ または $\Sigma(\epsilon)$ が $\langle \sigma \rangle$ に対応しているといえる。

単純超立方格子に対しては、無摂動の状態密度は、長いすそを引いたガウス型関数となるが、現実の系（3 次元以下）では、状態密度の幅は有限である。そこで、ガウス型の替わりに、幅 $2W$ で面積 1 の楕円型の状態密度がしばしば用いられる：

$$\rho_0(\epsilon) = \frac{2}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{W}\right)^2} \quad (2.45)$$

Bethe 格子（Cayley tree）上の電子の状態密度は $d \rightarrow \infty$ でこの形になることが示せる（ $W = 2\sqrt{zt}$ となる）が、むしろ、3 次元での状態密度の特徴をガウス関数よりもよく表わしていることが、これを用いる理由である。このときは、(2.42)

は簡単に計算できて、

$$G(\varepsilon) = \int d\varepsilon' \frac{\rho_0(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon' - \Sigma(\varepsilon)} = \frac{2}{\varepsilon - \Sigma(\varepsilon) + i\sqrt{W^2 - (\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))^2}} \quad (2.46)$$

となる。この結果を用いると、

$$\tilde{G}(\varepsilon) = \frac{1}{G(\varepsilon)^{-1} + \Sigma(\varepsilon)} = \frac{1}{\varepsilon - \frac{W^2}{4}G(\varepsilon)} \quad (2.47)$$

となり、 \tilde{G} が G で直接表わされる。この \tilde{G} を無摂動のGreen関数とする有効Anderson不純物模型にクーロン斥力項を加え、その自己エネルギーを適当な方法で計算し、(2.46)に代入する。これを収束するまで繰り返せば、自己無撞着な解が得られる。不純物問題が厳密に解けていれば、これは $d \rightarrow \infty$ の格子上的(短距離型で)相互作用する電子系に対する厳密解となる。ただし、不純物問題は熱力学量だけでなく、Green関数についても正確に解くことが必要である。

2.3 有効1不純物問題の解法

$\tilde{G}(\varepsilon)$ は有効不純物問題における無摂動Green関数の役割をする一方、 $G(\varepsilon)$ と式(2.44)で結ばれている。この $\tilde{G}(\varepsilon)$ は、有効Anderson模型(2.41)の無摂動のGreen関数として計算することが出来る。なぜならば、 \mathcal{H} の無摂動d電子Green関数は

$$\tilde{G}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \bar{E}_d - \Gamma(\varepsilon)}, \quad \Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\tilde{V}_{\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}} \quad (2.48)$$

であり、 \bar{E}_d , $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$, $\tilde{V}_{\mathbf{k}}$ を適当に選ぶことにより、 $|\varepsilon| \rightarrow \infty$ で $\tilde{G}(\varepsilon) \rightarrow |\varepsilon|^{-1}$ となるようなあらゆる $\tilde{G}(\varepsilon)$ を再現するのに十分であるからである。ただしこのとき、 $\Gamma(\varepsilon)$ は定数とみなすことは出来ず、強いエネルギー依存性が生じるので、それを正しく取り扱う必要がある。このようなAnderson模型はBethe仮説法によっては解くことは出来ない。

不純物Anderson模型の解法には、次のようなものがある：

Bethe 仮説法 (BA) 厳密だが、 $\Gamma(\varepsilon)=$ 一定、静的な量のみ。DMFTには使えない。

共形場理論 (CFT) 厳密だが、 $\Gamma(\varepsilon)=$ 一定、低エネルギーのみ。DMFTには使えない。

2次摂動論 (SOPT)[17] フェルミ液体性は満足するが、近藤温度が正しくない。

自己無撞着2次摂動論 (SCSOPT)[26] フェルミ液体性は満足するが、 $\varepsilon \sim U, U + E_d$ のピークが出ない。

反復摂動論 (IPT)[28] 簡便で現実的な問題に使いやすいが、 U 大で近藤温度が正しくない。

非交差近似 (NCA)[25] 近藤温度は正しいが、低温でフェルミ液体にならない。 $U < \infty$ ではバーテックス補正が必要。

slave-boson 分子場法 (SBMF) 低エネルギーはよいが、余分な相転移がある。

有限系の数値的対角化 (ED)[29] 有限系という以外は余分な近似が入らないが、スペクトルが離散的。

量子モンテカルロ法 (QMC)[30] 柔軟だが、低温と $U \gg W$ は不可、スペクトルの微細構造は困難。

数値的繰り込み群 (NRG)[31] 低エネルギーでは最も精度がよいが、高エネルギーでの微細構造がならされる。

それぞれ一長一短があるが、簡単な模型の場合、最も精度のよいのは数値的繰り込み群法であろう。ただし、計算量が多く、現実的な系に適用するには困難がある。 U が大きく軌道縮重度も大きい系では $T \ll T_K$ を除けばNCAがよい。 U が余り大きくなければ、2次摂動を反復する反復摂動法(IPT)が使いやすい。IPTは $U \rightarrow \infty$ では原子極限に外挿される様に調節することができるが、 $U \gg \Delta$ では近藤温度は正しくない。

ここでは、IPT法[28]を用いた、Hubbard模型の動的分子場理論による計算例を示す。IPTでは、有効不純物問題を解くに当たって、2次摂動を用いる。計算手順としては、まず、 $\Sigma(\varepsilon) = 0$ とにおいて、(2.46)により $G(\varepsilon)$ を、(2.47)により $\tilde{G}(\varepsilon)$ を求め、さらに、 $\tilde{\rho}(\varepsilon) = -(1/\pi)\text{Im}\tilde{G}(\varepsilon + i0^+)$ を計算する。これを用い、2次の自己エネルギー $\Sigma^{(2)}(\varepsilon)$ を、

$$\Sigma^{(2)}(\varepsilon) = U^2 \int d\varepsilon_1 \int d\varepsilon_2 \int d\varepsilon_3 \tilde{\rho}(\varepsilon_1)\tilde{\rho}(\varepsilon_2)\tilde{\rho}(\varepsilon_3) \frac{f(-\varepsilon_1)f(-\varepsilon_2)f(\varepsilon_3) + f(\varepsilon_1)f(\varepsilon_2)f(-\varepsilon_3)}{\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + i0} \quad (2.49)$$

により計算する。実際の計算では、次のようなフーリエ変換を用いて計算すると効率が良い：

$$\Sigma^{(2)}(\varepsilon) = -iU^2 \int_0^\infty dt e^{i\varepsilon t} [\beta(t)\alpha(-t)\beta(t) + \alpha(t)\beta(-t)\alpha(t)], \quad (2.50)$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{array} \right\} = \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon e^{-i\varepsilon t} \tilde{\rho}(\varepsilon) f(\pm\varepsilon) \quad (2.51)$$

IPTでは、さらに、原子極限 $U \rightarrow \infty$ と高エネルギー極限 $|\varepsilon| \rightarrow \infty$ で正しい Green 関数を再現するように、2次の自己エネルギーを

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{A\Sigma^{(2)}(\varepsilon)}{1 - B\Sigma^{(2)}(\varepsilon)} \quad (2.52)$$

という形に補正する。ただし、

$$A = \frac{n(1 - n/2)}{\bar{n}(1 - \bar{n}/2)}, \quad B = \frac{2(1 - n)}{U\bar{n}(1 - \bar{n}/2)} \quad (2.53)$$

で、 \bar{n} は $\tilde{G}(\varepsilon)$ から求めた電子数である。また、フリーデルの総和則を満たすように、 $\tilde{E}_{d\sigma}$ 調節するが、 $\Sigma(\varepsilon)$ から $\Sigma(0)$ を差し引いておいても、近似的に総和則を満たすことができる。(2.46)によって $G(\varepsilon)$ を求め、再び、以上の計算を収束するまで繰り返す。これを改良反復摂動法という [28]。IPT法による電子正孔対称と非対称の場合の計算例を、図 2.4, 2.5 に示す [32]。なお、電子正孔対称な場合は $n = 1/2$ なので $A = 1$, $B = 0$ となり、IPTは通常の2次摂動と同じになる。なお、不純物問題を解く際に $\tilde{G}(\varepsilon)$ のかわりに $G(\varepsilon)$ を用いる ((2.47) で第2式の Σ を省略する) と、いわゆる自己無撞着2次摂動法 (において $d \rightarrow \infty$ として運動量保存則を無視したもの) に帰着する。

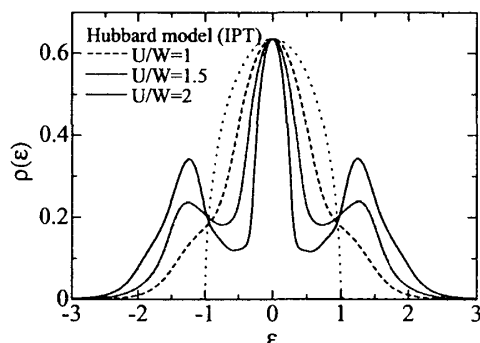


図 2.4: 電子正孔対称な場合の、 $U/W = 1, 1.5, 2$ に対する、IPT による Hubbard 模型の状態密度の計算結果。

2.4 ネスティングと磁気秩序

例として、 d 次元の単純超立方格子上の Hubbard 模型を考える。エネルギー分散関係 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は (2.10) で与えられる。今、逆格子ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi, \dots)$ を考えると、 $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -\varepsilon_{\mathbf{k}}$ という性質を持っていることがわかる。分子場近似を用いると、波数依存の帯磁率は

$$\chi(\mathbf{Q}) = (g\mu_B)^2 \frac{\chi_0(\mathbf{Q})}{1 - 2U\chi_0(\mathbf{Q})} \quad (2.54)$$

となる。ここで、 $\chi_0(\mathbf{Q})$ は相互作用のないときの $\chi(\mathbf{Q})$ で、

$$\chi_0(\mathbf{Q}) = -\frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - f_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \simeq -\frac{\rho(0)}{2} \int_{-D}^D d\varepsilon \frac{1 - 2f(\varepsilon)}{-2\varepsilon} \quad (2.55)$$

と計算される。フェルミ面での状態密度を $\rho(0)$ 、バンド幅を $2D$ とした。絶対0度極限では、

$$\chi_0(\mathbf{Q}) \rightarrow \frac{\rho(0)}{4} \int_{-D}^D \frac{d\varepsilon}{|\varepsilon|} = \frac{\rho(0)}{2} \log \frac{D}{0} = \infty \quad (2.56)$$

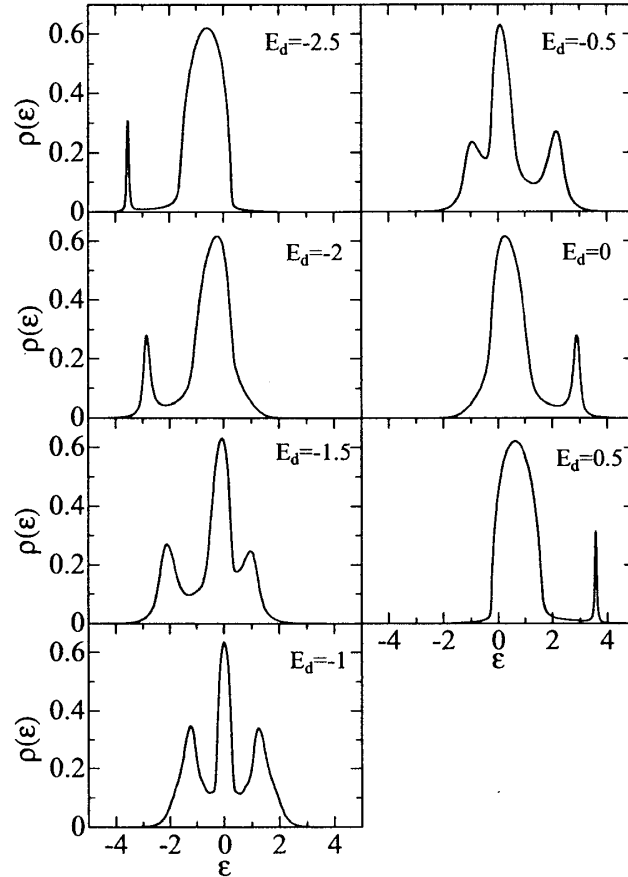


図 2.5: 電子正孔非対称な, $U/W = 2$, $E_d/W = -2.5 \sim 0.5$ に対する, IPT による Hubbard 模型の状態密度。 $E_F = 0$ にとってある。

となるが, わずかに有限温度であれば, 積分は $\varepsilon = 0$ で発散せず, 温度 T 程度で抑えられるため,

$$\chi_0(\mathbf{Q}) \sim \frac{\rho(0)}{2} \log \frac{D}{T} \quad (2.57)$$

と評価される。すなわち, $\chi_0(\mathbf{Q})$ は低温で対数的に増大し, ある温度で $1 = 2U\chi_0(\mathbf{Q}) \sim \rho(0)U \log(D/T)$ を満たし, $\chi(\mathbf{Q}) \rightarrow \infty$ となる。この温度 $T_N = De^{-1/\rho U}$ は波数 \mathbf{Q} で表わされる磁気秩序への不安定点を表わすので, 反強磁性が生ずる Néel 温度に対応している。

電子数が格子点あたり 1 個 (half-filling) のとき, $U \gg t$ では系は Mott 絶縁体となり, $J = t^2/4U$ の交換相互作用を持った反強磁性体で表わされる。よって, 温度と U に関して相図を書くと, 図 2.6 のようになると予想される。実際, 単純超立方格子については [30], 状態密度が半円のベーテ格子については [33] で計算が行なわれている。これらの計算では, 低温で反強磁性秩序が生じ, 次節に述べる Mott 転移を覆い隠してしまう。しかし, 格子にフラストレーションを導入することにより磁気秩序を押さえ, Mott 転移を出現させることができる [33]。

強磁性秩序の発生に関しては, 単純超立方格子では, 極端に大きい U でのみ起こることが結論付けられている [34]。これに対し, $d \rightarrow \infty$ に拡張した面心立方格子においては, 状態密度に鋭いピークがあるために, それほど大きくない U の値で強磁性が発生することが調べられている [35]。また, 強磁性に対する軌道縮退の効果も調べられている [36]。

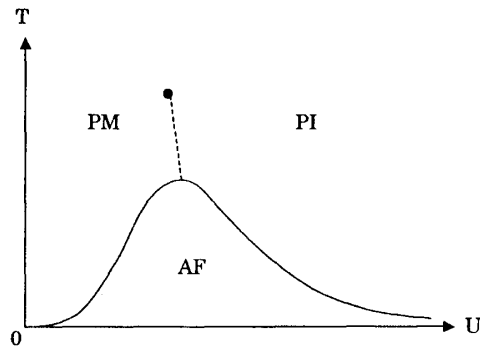


図 2.6: Half-filled Hubbard 模型の定性的な相図

2.5 Mott 転移

反強磁性三角格子などに見られるような磁気的なフラストレーションが存在する系では、ネスティングがあっても、低温まで磁気秩序が発生しない場合が考えられる。このような場合に、電子数が格子点当たり 1 個 (half-filling) の場合、系に圧力をかけるなどしてバンド幅を変化させ、相対的に電子相関の強さを变化させた場合、系は U/W の増加とともに、金属から、ある臨界点で、Mott 絶縁体に転移する。現実には、多くの場合、絶縁体になると同時に反強磁性秩序が発生するが、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ という有機化合物では、長距離秩序を起こさずに Mott 絶縁体になることが見出されている [37]。長距離秩序を考えない範囲で、動的分子場理論と数値繰り込み群を用いた Bulla[38] による Hubbard 模型の準粒子状態密度の計算を図 2.7 に載せる。フェルミ面上の近藤共鳴ピークが U の増加とともに細くなり、 U_c で消滅し、Mott 絶縁体に転移する。転移の詳細は、若干の論争の末、図 2.8 に示すように、低温で 1 次転移であり、転移点 U_{c2} の直前に、金属相と絶縁相の共存領域が存在することがわかった [39]。

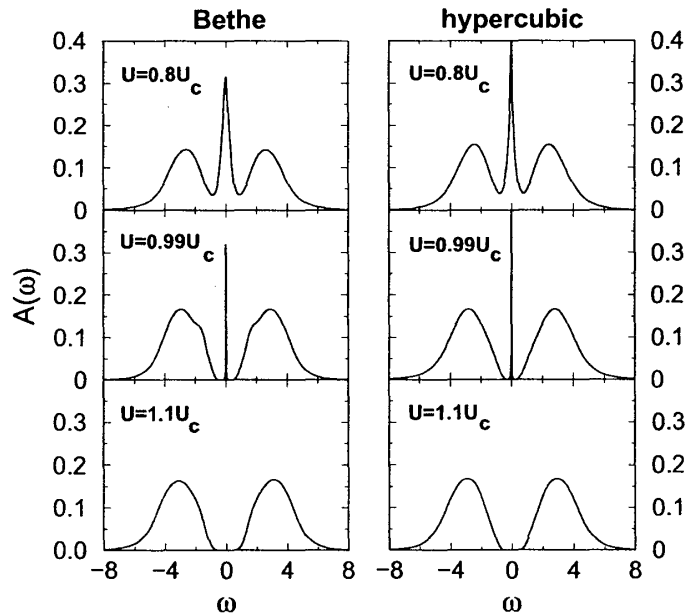


図 2.7: Bulla による Hubbard 模型の状態密度の計算結果

次に、転移が起こる U の値を求めよう。 $\tilde{G}(\epsilon)$ は有効不純物問題の無摂動 Green 関数なので、

$$\tilde{G}(\epsilon) \simeq \frac{1}{\epsilon + i\Delta} \quad (2.58)$$

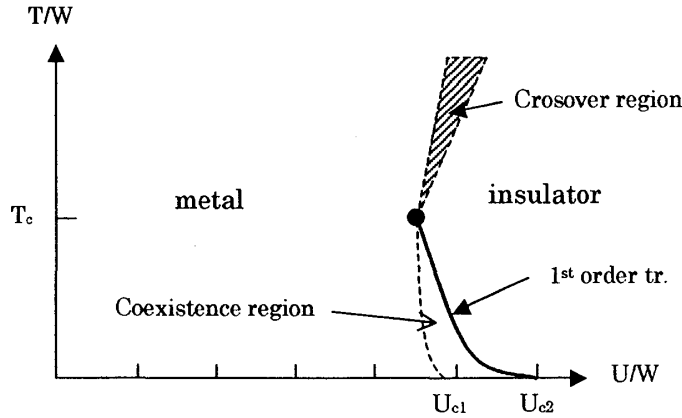


図 2.8: 磁気秩序が起こらないとしたときの Half-filled Hubbard 模型の相図。\$U_{c1} < U < U_{c2}\$ では金属相と絶縁相が共存する。

と書けるとすると、\$U \gg \Delta\$ では、\$\tilde{G}(\epsilon) \simeq 1/\epsilon\$ となる。一方、式(2.47)の関係と原子極限での Green 関数 \$G(\epsilon) = (\epsilon - \frac{U^2}{4\epsilon})^{-1}\$ を用いて \$\tilde{G}(\epsilon)\$ を求めると、

$$\tilde{G}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \frac{W^2}{4}G(\epsilon)} = \frac{1}{\epsilon - \frac{W^2}{4} \frac{1}{\epsilon - \frac{U^2}{4\epsilon}}} \simeq \frac{1}{\epsilon} \quad (2.59)$$

となって、確かに \$U \gg \Delta\$ のときは、これらが解になっていることがわかる。

Bulla と Potthoff[40] は、金属-絶縁体転移を起こす \$U = U_c\$ の近傍では近藤ピークが無限に細くなり、

$$\tilde{G}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \tilde{\Delta}(\epsilon)}, \quad \tilde{\Delta}(\epsilon) = \sum_k \frac{\tilde{V}_k}{\epsilon - \tilde{\epsilon}_k} \rightarrow \frac{\tilde{V}_0}{\epsilon} \quad (2.60)$$

で近似できるとした。すると、有効不純物問題をあらわす Anderson 模型は、有効レベル \$\tilde{E}_d (= 0)\$ の d 電子が、\$\epsilon_0 (= 0)\$ というひとつの伝導電子軌道と \$\tilde{V}_0\$ で混成する模型となる。これに \$U\$ を入れて解いたものが \$G(\epsilon)\$ を与えるが、2サイト問題なので、解析的に解くことができる。その結果、\$\epsilon \sim 0\$ では、\$G(\epsilon)\$ は \$\epsilon = \pm 6\tilde{V}_0^2/U\$ にそれぞれ小さな重み \$a = 18\tilde{V}_0^2/U^2\$ を持つ2つの極であらわされる。この2つの極を重み \$2a\$ のひとつの極とみなして、

$$G(\epsilon) \sim \frac{2a}{\epsilon} \quad (2.61)$$

とする。この \$G(\epsilon)\$ を用いて新しい \$\tilde{G}(\epsilon)\$ を求めると、

$$\tilde{G}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \tilde{\Delta}(\epsilon)} \simeq \frac{1}{\epsilon - \frac{9t^2\tilde{V}_0^2}{U^2\epsilon}} \quad (2.62)$$

となる。\$U \to U_c\$ ではこの計算の繰り返しは収束し、元の \$\tilde{G}(\epsilon)\$

$$\tilde{G}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \frac{\tilde{V}_0^2}{\epsilon}} \quad (2.63)$$

と等しくなるはずであるから、\$9t^2\tilde{V}_0^2/U^2 = \tilde{V}_0^2\$、すなわち、\$U = U_c = 3t\$ となる。一般の格子では

$$U_c \simeq 6 \sqrt{\sum_j t_{ij}^2} \quad (2.64)$$

となる。これが \$U\$ の臨界値を与える。Bethe 格子では、最隣接の \$t_{ij} = t/2\sqrt{z}\$ ととっており、このときバンド幅は \$2t\$ である。よって、

$$U_c = (3/2) \times \text{バンド幅} \quad (2.65)$$

ということになる。この値は、NRG などによる計算値に近い。

2.6 周期 Anderson 模型と重い電子系

重い電子系[41]とは、4f, 5f電子を含む化合物で、低温で電子の有効質量が自由電子の100~1000倍にもなる現象をいう。重い電子系に対する最も単純化された模型は、不純物に対する Anderson 模型のd電子をf電子に換えて周期的に並べた周期 Anderson 模型である：

$$\mathcal{H}_{PAM} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + E_f \sum_{i\sigma} n_{fi\sigma} + U \sum_i n_{fi\uparrow} n_{fi\downarrow} + \sum_{i\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} f_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}) \quad (2.66)$$

\mathbf{R}_i はfを含む原子の位置座標である。CeやYb化合物では、14重に縮退したf軌道は、スピン軌道相互作用により $J = 5/2$ と $7/2$ の状態に分裂しており、Ceでは $5/2$ が、Ybでは $7/2$ が基底状態となる。さらに結晶場分裂により、基底状態は2重項 (Γ_7 など) または4重項 (Γ_8 など) になる場合が多い。ここでは、簡単のため、2重項の場合を扱い、 $S = 1/2$ のスピンとして扱うことにする。この模型については[42]で調べられている。f電子のGreen関数は

$$G_f(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - E_f - \Sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon) - \frac{V_{\mathbf{k}}^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}}} \quad (2.67)$$

と書ける。すぐあとで述べるように、 $d \rightarrow \infty$ ではf電子の自己エネルギーは波数によらなくなる。さらに、フェルミ液体論が成り立つと仮定して、 $\Sigma_f(\varepsilon) = \Sigma_f(0) + \Sigma'_f(0)\varepsilon + \dots$ と展開できるとすると、繰り込みの手法により、 G_f は低エネルギーで

$$G_f(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{z}{\varepsilon - \tilde{E}_f - \frac{\tilde{V}_{\mathbf{k}}^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}}} \quad (2.68)$$

と書ける。ここで $\tilde{E}_f = z(E_f + \Sigma_f(0))$ 、 $\tilde{V}_{\mathbf{k}}^2 = zV_{\mathbf{k}}^2$ とおいた。zは繰り込み因子で、 $z^{-1} = 1 - \Sigma'_f(0)$ である。分母=0が準粒子のエネルギーを与え、

$$E_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \tilde{E}_f}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{E}_f}{2}\right)^2 + \tilde{V}_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.69)$$

となる。これを、図2.9に示す。金属的な重い電子系では、フェルミ・エネルギーはエネルギーギャップギャップの端のバンドが平らに寝ている部分に位置しており、そのために有効質量が大きくなっている。電子比熱や帯磁率は、多体効果でさらに増加する。

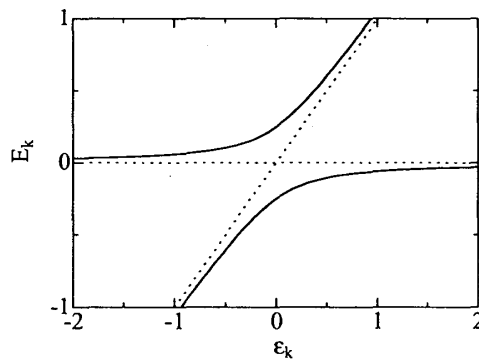


図 2.9: 周期 Anderson 模型のバンド分散

f電子のGreen関数(2.67)は、無摂動の時 $G_f^{(0)}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と書けば、相互作用のあるときは

$$G_f(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{G_f^{(0)}(\mathbf{k}, \varepsilon)^{-1} - \Sigma_f(\varepsilon)} \quad (2.70)$$

と書ける。そこで、 $G_f^{(0)}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ のサイト表示 $G_{fij}^{(0)}(\varepsilon)$ を用いてダイソン方程式を書けば、Hubbard模型のときと同様に、 $d \rightarrow \infty$ で自己エネルギーがサイトに関して対角的となることが示せる。よって、

$$G_f(\varepsilon) \equiv G_{fii}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_f(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (2.71)$$

を用いてHubbard模型のときと同様に動的分子場理論を構成することができる。ここでは、 $\Sigma_f(\varepsilon)$ は反復摂動法により計算する。まず自己エネルギーをHartree-Fock近似で計算し、 $\Sigma_f(\varepsilon) = Un_f$ と置く。次に、 $G_f(\varepsilon)$ を求め、前節の処方に従い、サイト*i*での多体効果の分を取り除いたGreen関数を作る：

$$\tilde{G}_f(\varepsilon) = \frac{1}{G_f(\varepsilon)^{-1} + \Sigma_f(\varepsilon)} \quad (2.72)$$

これより、f電子の状態密度を $\tilde{\rho}_f(\varepsilon) = -(1/\pi)\text{Im}\tilde{G}_f(\varepsilon + i0)$ により求めておくと、2次摂動の自己エネルギーは

$$\Sigma_f^{(2)}(\varepsilon) = U^2 \int d\varepsilon_1 \int d\varepsilon_2 \int d\varepsilon_3 \tilde{\rho}_f(\varepsilon_1)\tilde{\rho}_f(\varepsilon_2)\tilde{\rho}_f(\varepsilon_3) \frac{f(-\varepsilon_1)f(-\varepsilon_2)f(\varepsilon_3) + f(\varepsilon_1)f(\varepsilon_2)f(-\varepsilon_3)}{\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + i0} \quad (2.73)$$

で計算される。実際の計算では、2.3節で述べたようなフーリエ変換を用いて計算する。最後に、f電子のGreen関数は、

$$G_f(\varepsilon) = g(\varepsilon) [1 + V^2 g(\varepsilon) F(\varepsilon - V^2 g(\varepsilon))], \quad g(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \tilde{E}_f - \Sigma_f(\varepsilon)} \quad (2.74)$$

$$F(z) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = (2/W)[z/W - \sqrt{(z/W)^2 - 1}]. \quad (2.75)$$

と表わされる。

さらに、電子正孔非対称のときにも原子極限が正しくなるように、自己エネルギーを

$$\Sigma_f(\varepsilon) = A\Sigma_f^{(2)}(\varepsilon)/(1 - B\Sigma_f^{(2)}(\varepsilon)) \quad (2.76)$$

という形に補正する。ただし、

$$A = \frac{n_f(1 - n_f/2)}{\tilde{n}_f(1 - \tilde{n}_f/2)}, \quad B = \frac{2(1 - n_f)}{U\tilde{n}_f(1 - \tilde{n}_f/2)} \quad (2.77)$$

で、 \tilde{n}_f は $\tilde{\rho}_f(\varepsilon)$ から求めた電子数である。こうすると電子正孔非対称の場合にLuttinger総和則を満たさないので、近似的に満たすよう、 $\Sigma_f(\varepsilon)$ から $\Sigma_f(0)$ を差し引いておく[32]。以上を収束するまで繰り返し計算する[43]。これにより自己エネルギーとf電子の状態密度を計算した例を以下に示す。中央の近藤ピークが伝導電子と混成して2つに分裂し、混成ギャップを作っている。電子正孔対称な場合はフェルミ・エネルギーがちょうどギャップの中間にあるので、これはちょうど、後で述べる近藤絶縁体のモデルになっている。ただし、混成の行列要素*V*を波数によらないとするモデルを用いているために、ギャップの端のピークが現実の物質に比べて鋭くなっている。

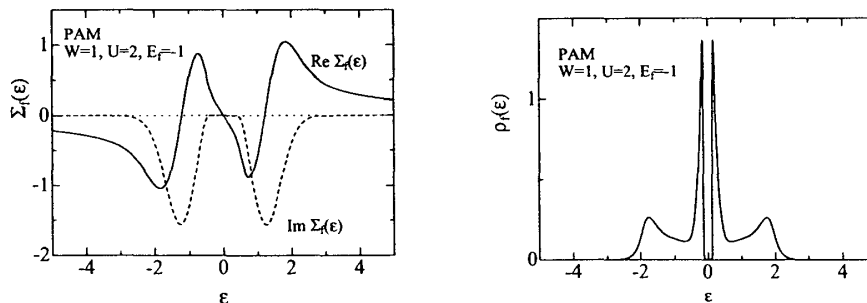


図 2.10: 周期 Anderson 模型の自己エネルギーと f 電子状態密度。

2.7 高濃度近藤問題

金属中の希薄な不純物は、近藤温度 T_K 以下で伝導電子によって磁気的に遮蔽され、近藤1重項状態を形成する。遮蔽はフェルミエネルギー近傍の $k_B T_K$ ていどの幅の中の電子によって行われるので、遮蔽する電子の数は $N\rho_c(0)T_K$ といどとなる。ここで、 $\rho_c(0) \sim 1/E_F$ はフェルミ面上での伝導電子の状態密度 (格子点当たり)、 N は格子点の総数である。

重い電子系などの希土類化合物では、すべての単位胞に少なくとも1個以上の磁性イオンが置かれているので、そのすべてが近藤1重項状態を組むには、 $N_{scr} \sim N^2\rho_c(0)T_K$ の伝導電子が必要になるが、これは伝導電子の総数 N_c を越すことはできない。したがって、もし $N^2\rho_c(0)T_K > N_c$ であれば伝導電子の数が足りなくなる。これを高濃度近藤系における Nozières の “Exhaustion” 問題という [44]。

実際には、1重項状態を形成する伝導電子の雲は、隣接する1重項状態間で独立ではなくなる。そこで系全体として非磁性状態を作るには、磁性イオンが短距離の反強磁性相関を伴った状態とする必要がある。これが1不純物のみの近藤1重項形成に加算されるので、高濃度近藤系では、近藤温度が実効的に増大すると予想される。

もう一つの問題として、1不純物問題においては、低温での物理量の振る舞いは、すべて1つの温度 T_K でスケールされるが、これが周期系でも成り立つのかどうかという問題である。 T_K は1不純物が遮蔽される温度であるとする、それよりも低温で、格子系全体を1重項とするための特徴的な温度 T_0 が存在するとも考えられる。実際、重い電子系物質の電気抵抗は高温から温度を下げてゆくと、近藤効果による抵抗の増大があるが、そのあとは周期性のため、抵抗は極大を作ったあと減少し、低温ではフェルミ液体論にしたがって $\rho \sim \rho_0 + AT^2$ のふるまいを示す。Nozières[45]は $T_0 \sim \rho_c(0)T_K^2$ と見積もった。

Pruschkeら [46]は、DMFTとNRGを用いてこの問題を研究し、 $n_c \sim 1$ では T_0 と T_K は独立ではなく、 $T_0 \gtrsim T_K$ となり、単一の温度スケールのみが存在するが、 $n_c \lesssim 0.8$ では $T_0 \ll T_K$ であり、独立な2つのスケールが存在するという結論を出した。ただし、Nozièresと異なり、 $T_0 \propto T_K n_c e^{m_c}$ であるとしている。なお、 T_K は近藤ピークの幅から、 T_0 は自己エネルギーの繰り込み因子から抽出している。しかしながら、彼らの計算は、 $n_c \sim 1$ のときに絶縁体となるモデルで行われており、必ずしも適切ではない。

2.8 近藤合金

CeCu₆は前節で述べた高濃度近藤系の典型的な例である。電気抵抗は、高温で近藤効果を示すが、低温では周期系であるために減少し、わずかな格子の乱れに伴う残留抵抗のみを示す。Ceを非磁性のLaに置換したCe_{1-x}La_xCu₆合金は、 $x=0$ では周期的な重い電子系、 $x \rightarrow 1$ では希薄な不純物を含んだ不純物近藤系となり、電気抵抗は温度を下げると共にユニタリティー極限まで単調に増加する [47, 48]。中間の濃度ではこの2つの振る舞いが徐々に移り変わる。このような合金の振る舞いはCPAによって扱うことが出来る [49]。CPAは有効媒質中に埋め込んだ1不純物問題 (電子相関なし) とみなすことが出来るので、これを容易に動的分子場理論と組み合わせて、相関の強い磁性合金の理論を定式化することができる [50, 51]。

電子正孔対称でかつ金属的な状態を扱うため、f電子にもバンド幅を持たせておく。すなわち、伝導電子のエネルギー分散を $\epsilon_{\mathbf{k}}$ とするとき、f電子のそれを $\alpha\epsilon_{\mathbf{k}}$ としておく。また、あるサイトが非磁性原子で占められているときは、f電子にはエネルギー $E_I \sum_{\sigma} n_{f_i\sigma}$ が加わるものとする。ここで、 $n_{f_i\sigma}$ はスピン σ のf電子の数である。Ceに対するLaを想定するには、Laサイトにはf電子が来れないようにすればよいので、 $E_I \rightarrow \infty$ とすればよい。磁性原子と非磁性原子の割合をそれぞれ、 $1-x$ と x とする。

有効媒質が自己エネルギー (多体効果とランダムネスによるものを両方含む) $S(\epsilon)$ によって記述されているとする。あるサイトでのf電子Green関数は

$$G_f(\epsilon) = \int d\nu \frac{\rho_c(\nu)}{\epsilon - \alpha\nu - S(\nu) - \frac{V^2}{\epsilon - \nu}} \quad (2.78)$$

で与えられる。このサイトが磁性原子であった場合、このサイトでの多体効果とランダムネスによる散乱を取り除いたcavity Green関数を、前と同様に

$$g(\epsilon) = \frac{1}{G_f(\epsilon)^{-1} + S(\epsilon)} \quad (2.79)$$

で導入する。磁性原子のあるサイトでは、この G を出発点にして、多体効果による散乱を、適当な方法で計算し、その結果を

$$\Sigma_f = \Sigma_f[G] \quad (2.80)$$

とする。その他のサイトでは、ポテンシャル E_I を受けるだけである。これらが合わさって、再び $S(\epsilon)$ を作り出す。

上の $G_f(\epsilon)$ で記述される電子は、あるサイトに磁性原子があれば U による多体効果を、非磁性原子があれば、 E_I のポテンシャルを受ける。CPAの精神にのっとって $S(\epsilon)$ を決めるには、これらによる散乱のT行列が平均として0になる条件を課してやればよい。すなわち、

$$(1-x)\frac{\Sigma_f - S}{1 - (\Sigma_f - S)G_{ff}} + x\frac{E_i - S}{1 - (E_i - S)G_f} = 0 \quad (2.81)$$

ここで $E_i \rightarrow \infty$ とすると、この式は、

$$[\Sigma_f(\epsilon) - S(\epsilon)]G_f(\epsilon) = x \quad (2.82)$$

となる。以上の式を自己無撞着に解いてやれば、任意の濃度 x に対する計算を行うことができる。武藤 [50] は自己無撞着2次摂動論を用いて自己エネルギーの計算を行った。電気伝導度は、線形応答理論を用い、

$$\sigma(T) = \frac{2e^2\hbar}{\pi} \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}x}^2 \left[(\text{Im}G_{cc}(\mathbf{k}, \epsilon))^2 + 2\alpha (\text{Im}G_{cf}(\mathbf{k}, \epsilon))^2 + \alpha^2 (\text{Im}G_{ff}(\mathbf{k}, \epsilon))^2 \right] \quad (2.83)$$

で与えられる。ただし、 $d \rightarrow \infty$ ではパーテックス補正が0となることを用いた。 G_{cc} と G_{cf} はGreen関数のcc, cf成分である。電気抵抗についての結果を、図2.11に示す。なお、Hubbard模型についても、DMFT+CPAによる計算が行なわれている [52]。

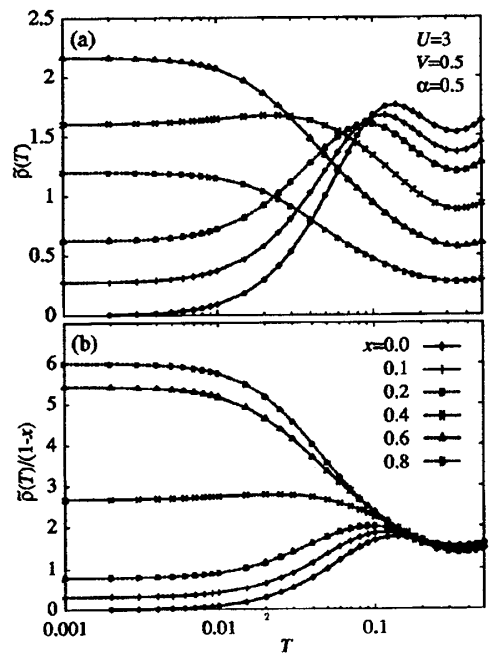


図 2.11: 武藤による近藤合金の電気抵抗の濃度による変化。

2.9 近藤絶縁体

近藤絶縁体とは、強い多体効果の効いたバンド絶縁体であり、1電子近似(バンド計算)で開いたエネルギー・ギャップ E_g が、多体効果によって繰り込まれたものと考えられる [53, 54]。前節の議論からもわかるとおり、 E_g は通常、近藤

温度 T_K の程度となる。近藤絶縁体では、ギャップの下のバンドが完全に占有されており、その上のバンドは完全に空である。フェルミ・エネルギーはバンドギャップの間に位置する。

一方、高温では多数の電子・正孔対が励起され、それらが互いに衝突するために、準粒子の寿命が有限になり、それとともに、準粒子状態密度のギャップも埋まってしまう。近藤効果は、第1章で述べたように、不純物の持つスピンの量子性と、フェルミ面の存在によって起こる。しかし、近藤絶縁体では、絶縁体であるにもかかわらず、上に述べたような機構で、ギャップの消失する温度よりも高温で、近藤効果が起こりうることになる。典型的な近藤絶縁体の、帯磁率、比熱、電気抵抗の振る舞いは図2.12のようになる。帯磁率は高温でCurieの法則を示すが、低温ではピークを作った後、一定値となる。エネルギー・ギャップがあるにもかかわらず帯磁率が低温極限で0でなく一定値となっているのは、希土類化合物の場合、スピン軌道相互作用が大きいため、磁化 M が運動の恒量でないためである (Van Vleck 帯磁率)。また、帯磁率のピークは、軌道縮退の効果である。比熱は高温ではあたかもギャップがないかのように振る舞い (ただし、近藤効果のため、値は増大している)、低温ではギャップのために比熱係数が消失する。電気抵抗は、絶縁体的な活性化型 $\rho(T) \sim e^{E_g/k_B T}$ を示す。

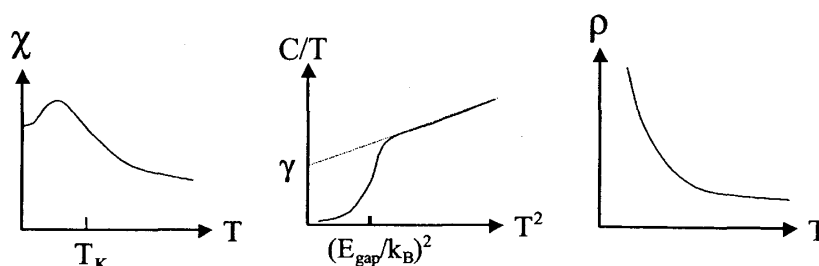


図 2.12: 典型的な近藤絶縁体の帯磁率, 比熱, 電気抵抗の温度変化。

近藤絶縁体の典型例は YbB_{12} とよばれる希土類化合物 [56, 57, 58] で、低温で 0.01eV 以下のエネルギー・ギャップを持つと考えられている。近藤絶縁体におけるエネルギー・ギャップの成因については、現実の物質では f 電子や伝導電子の軌道縮退が非常に重要である。 YbB_{12} については、最近、LDA+U 法によるバンド計算に基づき、d 電子からなる伝導バンドが比較的簡単な tight-binding band であらわされることがわかり、軌道縮退を考慮した現実的なモデルを用いたギャップ形成の機構が始めて明らかにされた [59]。もう一つは $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ で、 $E_g/k_B \sim 30\text{K}$ といどである。近藤絶縁体の基本はバンド絶縁体であるため、電子の総数が偶数個で、かつ、立方晶で比較的バンド構造が単純な化合物で生ずるようである。遷移金属化合物では、必ずしも強相関物質とはいえないが、 FeSi [60] も近藤絶縁体と見なすことができる [55, 61]。ギャップは数 100K の程度であるが、300K 程度で消失している [62]。これは、多体効果によって、ギャップが温度の上昇とともに急速に狭まるためである。この物質の場合、スピン軌道相互作用が弱いので、帯磁率は低温極限で消失する。高温側では、スピンのゆらぎが強く効いているといわれている [63]。バンド計算による状態密度を出発点にとり、動的分子場理論と類似の、自己無撞着 2 次摂動論により、多体効果があるときの準粒子状態密度の温度変化と、光学伝導度の温度変化の計算結果を図 2.13 に示す実験データは [62] による。

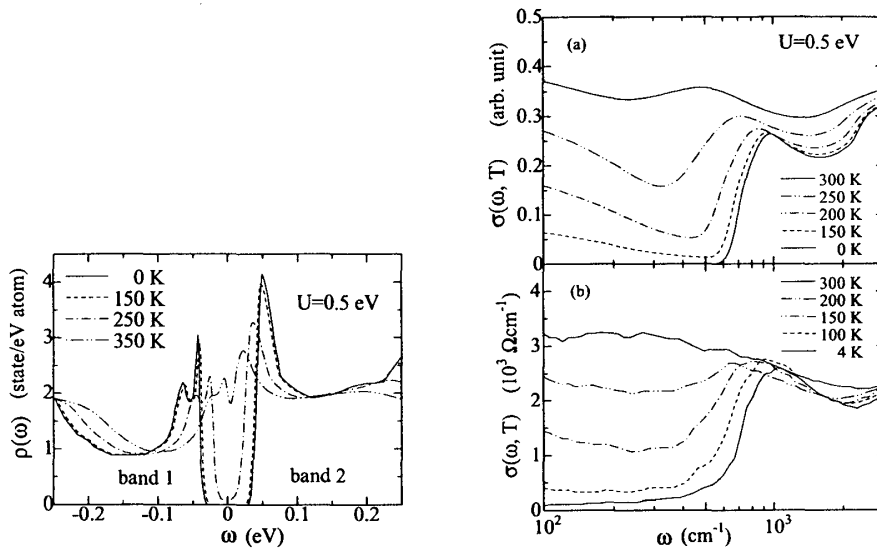


図 2.13: 左: FeSi の状態密度の温度変化 右: 光学伝導度の理論計算(上)と実験(下)との比較

第 3 章 動的分子場理論の最近の発展

3.1 $d < \infty$ への拡張

3.1.1 動的クラスター近似

$d \rightarrow \infty$ の極限における動的分子場理論では、すべてのサイトは同等であり、式(2.42)で表わされるサイト 0 での Green 関数 $G_{00}(\epsilon)$ のみを用いた不純物問題となっている。 $G_{00}(\epsilon)$ は $G(\mathbf{k}, \epsilon)$ を波数について平均をとったものである。これを拡張して、 N 個の格子点からなる格子を、 $N_c = L^d$ 個の格子点からなるクラスターに分割する(図 3.1(a))。すべてのクラスターが等価であるとする、系は格子定数が L 倍の結晶となり、単位胞の数は N/N_c となる。一方、ブリルアン・ゾーンの大きさは $1/N_c$ になる。その外側の \mathbf{k} 点は、もとのバンドでいえば、拡張ゾーンの部分に相当し、第 1 ブリルアン・ゾーン内に折りたためば、高エネルギーのバンドとなる。波数の大きいところは実空間では近距離に対応し、この拡張ゾーンの部分は、クラスターの中の状態を表すことになる。そこで、もとのブリルアン・ゾーンを N_c 個に分割し、それぞれの中に代表点 \mathbf{K} をとる(図 3.1(b))。

ここで、自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \epsilon)$ の \mathbf{k} 依存性が弱いとして、 N_c 個の \mathbf{K} 点での値 $\bar{\Sigma}(\mathbf{K}, \epsilon)$ で代表させることにする。また、 \mathbf{K} を中心としたセル内での波数について Green 関数の和をとり ('であらわす)、

$$\bar{G}(\mathbf{K}, \epsilon) \equiv \frac{N_c}{N} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K}+\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{K}, \epsilon)} \quad (3.1)$$

と定義する。これを逆変換した

$$\bar{G}_{ij}(\epsilon) = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{K}} \bar{G}(\mathbf{K}, \epsilon) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{ij}} \quad (3.2)$$

は、サイズ N_c の同一のクラスターが周期的に並んだ系の Green 関数である。簡単のため 1 次元で説明すると、 $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{La} \ell$, $\ell = 1 \sim L$ であるから、 $x_i \rightarrow x_i + La$ としても \bar{G}_{ij} は変化しない。すなわち、 \bar{G}_{ij} はクラスターの中での電子状態を記述する

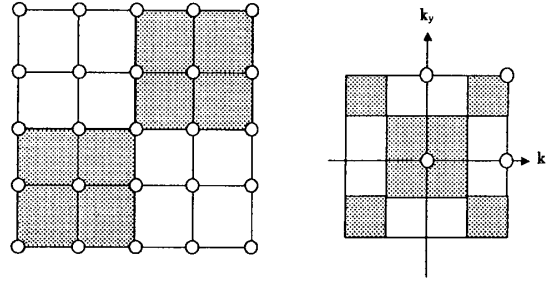


図 3.1: (a) 格子をクラスターに分割する。(b) ブリルアンゾーンを、代表点(白丸)を含むセルに分割する。

Green 関数である。DMFT のときと同様に、 $\bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon)$ から、

$$g(\mathbf{K}, \varepsilon) = \frac{1}{\bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon)^{-1} + \bar{\Sigma}(\mathbf{K}, \varepsilon)} \quad (3.3)$$

をつくと、これは、あるクラスター内での多体効果を取り除いた Green 関数になっている。これはさらに、

$$\bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon) = g(\mathbf{K}, \varepsilon) + g(\mathbf{K}, \varepsilon) \bar{\Sigma}(\mathbf{K}, \varepsilon) \bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon) \quad (3.4)$$

とも書ける。実空間に直すと、 i, j, ℓ, m をクラスター内のサイトとして

$$\bar{G}_{ij} = g_{ij} + \sum_{\ell, m} g_{i\ell} \bar{\Sigma}_{\ell m} \bar{G}_{mj} \quad (3.5)$$

よって、 $d \rightarrow \infty$ のときと同様に、 $g_{ij}(\varepsilon)$ を無摂動の Green 関数として、その中に埋め込まれているクラスター原子上で U が働いているようなクラスター問題を数値的に解いてやれば、新たに自己エネルギー $\Sigma_{ij}(\varepsilon)$ 、または $\Sigma(\mathbf{K}, \varepsilon)$ が求められる。以上を繰り返して、 N_c 個の \mathbf{K} 点における自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{K}, \varepsilon)$ を自己無撞着に求める方法を、動的クラスター近似(DCA)という [64, 65, 66]。これは $d \rightarrow \infty$ における動的分子場理論の $d < \infty$ への拡張の一つの方法であると考えられている。この理論の長所は、 $N_c = 1$ で DMFT となり、 $N_c = N$ で近似無しとなること、理論の解析性が保障されていることである。

なお、 $\bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon)$ はセルの状態密度

$$\rho_{\mathbf{K}}(\varepsilon') = \frac{N_c}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\mathbf{K}+\mathbf{k}'}) \quad (3.6)$$

を用いると、

$$\bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon) = \int d\varepsilon' \frac{\rho_{\mathbf{K}}(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon' - \Sigma(\mathbf{K}, \varepsilon)} \quad (3.7)$$

と書ける。さらにこれは、 $\text{Im}\Gamma_{\mathbf{K}}(\varepsilon) < 0$ であるような関数 $\Gamma_{\mathbf{K}}(\varepsilon)$ を用いて、

$$\bar{G}(\mathbf{K}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \Sigma(\mathbf{K}, \varepsilon) - \varepsilon_{\mathbf{K}} - \Gamma_{\mathbf{K}}(\varepsilon - \Sigma(\mathbf{K}, \varepsilon))} \quad (3.8)$$

と書ける。なぜならば、

$$\bar{G}^0(\mathbf{K}, \varepsilon) = \int d\varepsilon' \frac{\rho_{\mathbf{K}}(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon' + i\delta} \quad (3.9)$$

とおくと、 $\text{Im}\bar{G}^0(\mathbf{K}, \varepsilon) = -\pi\rho_{\mathbf{K}}(\varepsilon) < 0$ であるから、必ず、 $\text{Im}\Gamma_{\mathbf{K}}(\varepsilon) < 0$ であるような適当な関数 $\Gamma_{\mathbf{K}}(\varepsilon)$ を用いて、

$$\bar{G}^0(\mathbf{K}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{K}} - \Gamma_{\mathbf{K}}(\varepsilon)} \quad (3.10)$$

と書けるためである。

DCA の応用としては、 d 波超伝導 [67]、Mott 転移 [68, 69]、disorder [70, 71] などがある。random 系の理論である CPA は、これまではクラスターに拡張すると解析性が壊れるなどの困難があったが、Jarrell ら [70] は DCA を用いて、これらの克服に成功した。

3.1.2 Self-Consistent Cluster 近似

$d < \infty$ の効果を取り込む方法として、他の方法も提案されている。Schiller と Ingersent[72] は、系全体の自由エネルギーを Green 関数 G_{ij} と自己エネルギー Σ_{ij} の汎関数として

$$\Omega_{\text{DMFT}}[G_{ij}, \Sigma_{ij}] = -\text{Tr} \ln[(i\omega_n + \mu)\delta_{ij} - t_{ij} - \Sigma_{ij}] - \text{Tr}(\Sigma G) + \Phi[G_{ij}] \quad (3.11)$$

と表わす ($\Phi[G_{ij}]$ は Luttinger functional と呼ばれる) と、

$$G_{ij} = [i\omega_n + \mu - t_{ij} - \Sigma_{ij}]^{-1}, \quad \Sigma_{ij} = \frac{\delta\Phi}{\delta G_{ij}} \quad (3.12)$$

と書けることから出発して、 Φ を、1 サイト、2 サイト、... で表わされる部分の和として、

$$\Phi = \sum_i \tilde{\Phi}_1[G_{ij}] + \sum_{\langle ij \rangle} \tilde{\Phi}_2[G_{ii}, G_{jj}, G_{ij}] + \dots \quad (3.13)$$

展開し、2 サイト以上の項を無視することにより、2 サイトまでの相関効果を取り入れた動的分子場理論の $d < \infty$ への拡張を定式化した。ただし、今のところ、Falikov-Kinball モデルなど簡単な模型に対してしか計算は行なわれていない。

3.1.3 スピン揺らぎの理論との結合

常磁性状態を仮定すると、動的帯磁率 $\chi_m \equiv \chi^{zz}$ ($(g\mu_B)^2$ 単位) について

$$\frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega (n(\omega) + \frac{1}{2}) \frac{3}{N} \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \chi_m(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.14)$$

の和則が成り立つ。ここで、 $n(\omega)$ は Bose 分布関数で、 $S_i^z = (1/2)(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$ である。すべてのサイトは同等であるとして、 $\langle (S_i^z)^2 \rangle = (1/4)(\langle n \rangle - 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle)$ ($n = n_\uparrow + n_\downarrow$) を用いると、

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega (n(\omega) + \frac{1}{2}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \chi_m(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{4} \langle n - 2n_\uparrow n_\downarrow \rangle \quad (3.15)$$

が成り立つ。同様に、 $\langle (n_\uparrow + n_\downarrow - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n + 2n_\uparrow n_\downarrow - \langle n \rangle^2 \rangle$ を用いると、電荷感受率 χ_c に関して、

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega (n(\omega) + \frac{1}{2}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \chi_c(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{4} \langle n + 2n_\uparrow n_\downarrow - n^2 \rangle \quad (3.16)$$

が成り立つ。帯磁率を RPA で計算すると、

$$2\chi_m^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)}, \quad 2\chi_c^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + U\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (3.17)$$

となるが、ここでは、分母の U を有効値 U_m 、 U_c で置き換え、低エネルギー極限で成り立つ、反並行スピン間の 2 体分布関数 $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ と U_c 、 U_m との関係式

$$U_c = [g_{\uparrow\downarrow}(0) + \delta g_{\uparrow\downarrow}]U, \quad U_m = g_{\uparrow\downarrow}(0)U, \quad g_{\uparrow\downarrow}(0) = \frac{\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle}{\langle n_\uparrow \rangle \langle n_\downarrow \rangle} \quad (3.18)$$

を用いて、上の和則を各温度で満たすように決めることにする。これを Two-particle-self-consistent (TPSC) 近似という [73]。すなわち、

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega (n(\omega) + \frac{1}{2}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \frac{\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U_m \Pi_0(\mathbf{q}, \omega)} &= \langle n \rangle - 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle, \\ \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega (n(\omega) + \frac{1}{2}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \frac{\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + U_c \Pi_0(\mathbf{q}, \omega)} &= \langle n \rangle + 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle - \langle n \rangle^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

強相関の極限では $\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle \rightarrow 0$ 、 $S_i^z = S(S+1) = 3/4$ となる。この理論によれば、弱・中相関の領域で、量子モンテカルロ法の結果をよく再現し、また、2 次元以下では揺らぎのために転移温度が 0 となるという Mermin-Wagner の定理 [10] を満足する。さらに、FLEX では出ない Hubbard ピークも再現される。

電子正孔対称のときは、スピンの自由度のみ考えれば十分である。守谷 [74] は、短距離の斥力のみを考えると、動的な帯磁率が一般に、

$$\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi_0(\mathbf{q}, \omega) + \lambda(\mathbf{q}, \omega)} \quad (3.20)$$

と書けることを用いて、 $\lambda(\mathbf{q}, \omega)$ を温度のみに依存する定数 $\lambda(T)$ で近似し、上の和則を用いて決めることとした。この理論では、帯磁率の逆数が適当な波数ベクトル \mathbf{Q} の周りで

$$\chi_0(\mathbf{q} + \mathbf{Q}, \omega)^{-1} \simeq \chi_0(\mathbf{Q}, \omega)^{-1} + Aq^2 - iC\omega + \dots \quad (3.21)$$

と展開できるとすると、和則が容易に計算でき、 $\lambda(T)$ または $\chi_{\mathbf{Q}}(T) \equiv \chi^{zz}(\mathbf{Q}, 0)$ を決定できる。この理論は SCR (Self-Consistent Renormalization) 理論とよばれており、いわゆる量子臨界点 (QCP) 近傍の異常な物性を導くことができる。QCP とは、たとえば、圧力により、磁気転移温度が減少して 0 となる点をいう。3 次元的な物質の反強磁性秩序が崩壊する場合、QCP の近傍では、磁気揺らぎに起因する比熱、電気抵抗がそれぞれ低温で $C_m/T \propto -\sqrt{T}$ 、 $R_m \propto T^{3/2}$ となることが示される。

TPSC 理論や SCR 理論は、1 サイトの量子揺らぎのみを取り込んでいる DMFT に比べ、サイト間の揺らぎを動的に取り込んでいるといえる。DMFT ではサイト間の磁気相関は静的な分子場理論と同等のレベルでしか考慮されていない。他方、TPSC や SCR は強相関系には用いることができない。守谷と瀧本 [75] は、上の SCR 理論を現象論的に強相関系に拡張した。そこでは、動的帯磁率を

$$\chi(\mathbf{Q} + \mathbf{q}, \omega) \simeq \frac{1}{\chi_L(\omega)^{-1} - J_{\mathbf{Q}}(T) + Aq^2} \quad (3.22)$$

と仮定し、局所帯磁率 χ_L の逆数を低エネルギーで展開し、 $\chi_L(\omega)^{-1} \simeq (1 - i\omega/\Gamma)/\chi_L(T)$ においている。しかし、強相関電子系では、 $\omega \lesssim T_K$ で大きなエネルギー依存性が存在するので、この $\chi_L(\omega)^{-1}$ を低エネルギーで展開せずに、DMFT の範囲で計算されたものを使えば、DMFT にスピンの揺らぎを取り込んだ、DMFT と SCR の統合理論ができると考えられる [43]。

スピンの揺らぎを、局在したスピンによるスピン波で記述することが許されるなら、電子とスピン波との結合系に対して、DMFT を適用することができる [76]。簡単のため、スピン波を 1 種類の boson で表わすことにすると、電子と boson の局所 Green 関数はそれぞれ

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\varepsilon)}, \quad D(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2 - \Pi(\omega)}, \quad (3.23)$$

と書ける。ここで、 $\omega_{\mathbf{q}}$ はスピン波のエネルギー、 $\Pi(\omega)$ は $\omega_{\mathbf{q}}^2$ に対する自己エネルギーである。サイト 0 での相互作用を取り除いた Green 関数は

$$G_0(\varepsilon) = \frac{1}{G(\varepsilon)^{-1} + \Sigma(\varepsilon)}, \quad D_0(\omega) = \frac{1}{D(\omega)^{-1} + \Pi(\omega)}, \quad (3.24)$$

となる。電子と boson とそれぞれの intersite 項をともに $1/\sqrt{d}$ でスケールしてやれば、自己エネルギーが局所的になることが示せる。そこで、 $\Sigma(\varepsilon)$ と $\Pi(\omega)$ をそれぞれ求める式を与えてやれば、これらの方程式が閉じ、自己無撞着に計算することができる。

3.2 現実的な系への拡張—バンド計算との融合

Anisimov ら [77] は、バンド計算の結果を tight-binding 模型で表わし、そこに短距離のクーロン斥力項を加えて、動的分子場理論と 2 次摂動論により多体効果を含んだバンドの計算を行った。

動的分子場理論は、(3.11) のような Green 関数 G と自己エネルギー Σ の汎関数 $\Omega_{\text{DMFT}}[G, \Sigma] = -\text{Tr} \ln(-G^{-1}) - \text{Tr}(\Sigma G) + \Phi[G]$ から、 Σ が局所的であるとして導くことができる [22]。一方、バンド計算でよく用いられる密度汎関数法では、系の自由エネルギーを電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と Kohn-Sham ポテンシャル V_{KS} の汎関数 $\Omega_{\text{LDA}}[\rho, V_{\text{KS}}]$ として与えることから出発する。

$$\Omega_{\text{LDA}}[\rho, V_{\text{KS}}] = -\text{Tr} \ln[(i\omega + \mu)\delta_{ij} - t_{ij} - V_{\text{KS}}] - \text{Tr}(V_{\text{KS}}\rho) + \text{Tr}(V_{\text{ext}}\rho) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.25)$$

これを ρ で変分することにより,

$$V_{\text{KS}} = V_{\text{ext}} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.26)$$

V_{KS} で変分することにより,

$$\left(\text{Tr}_\omega \frac{1}{(i\omega + \mu - V_{\text{KS}})\delta_{ij} - t_{ij}} \right) (\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

を得る。 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$ において, $\psi(\mathbf{r})$ に規格化条件をつけて変分すれば, Kohn-Sham 方程式を得ることができる。

Kotliar ら [78] は, これらを融合した汎関数

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{DMFT+LDA}}[\rho, \Phi_{\text{KS}}, G, \Sigma] = & -\text{Tr} \ln [i\omega_n + \mu + \nabla^2 - V_{\text{KS}} - \Sigma] - \int V_{\text{KS}} \rho d\mathbf{r} - \text{Tr}(\Sigma G) \\ & + \int V_{\text{ext}} \rho d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] + \text{Tr}(\Phi[G] - \Phi_{\text{dc}}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

を立てることにより, DMFT と LDA を統合した理論の建設を試みている。なお, 最後の項 $-\Phi_{\text{dc}}$ は相互作用の double counting の差し引きであるとしている。この定式化と, Cellular DMFT と呼ぶ新しい拡張動的分子場理論 [79] を用いて, Pu の α - δ 相間の転移の問題を論じている [80, 81]。

参考文献

- [1] A. Montorsi (Ed.), *Hubbard Model: A Reprint Volume* (World Scientific, 1992)
- [2] E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 1445.
- [3] S. Tomonaga, *Prog. Theor. Phys.* **5** (1950) 544.
- [4] J. M. Luttinger, *J. Math. Phys.* **4** (1963) 1154.
- [5] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A276** (1963) 238.
- [6] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **30** (1963) 275.
- [7] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A281** (1964) 401.
- [8] F. Yonezawa and K. Morigaki, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **53** (1973) 1.
- [9] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [10] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 1133.
- [11] W. Kohn and C. Majumdar, *Phys. Rev.* **138** (1965) A1617.
- [12] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149** (1966) 491.
- [13] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32** (1964) 37.
- [14] K. Yosida, *Phys. Rev.* **147** (1966) 223; A. Yoshimori and K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* **39** (1968) 970.
- [15] K. Yamada, *Prog. Theor. Phys.* **53** (1975) 970.
- [16] W. Metzner and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 324.
- [17] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg: *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 13.
- [18] 倉本義夫・酒井治「固体物理」(1994) 777.
- [19] 酒井治・倉本義夫「日本物理学会誌」vol.50 (1995) 615.

- [20] 山田耕作「電子相関」(岩波書店, 1993)
- [21] 斯波弘之「電子相関の物理」(岩波書店, 2001)
- [22] Y. Kuramoto and K. Miyake, *Dynamics of Heavy Electrons* (Oxford, 2001).
- [23] D. Vollhardt, *Correlated Electron Systems*, ed. V.J. Emery (World Scientific, Singapore, 1993), p. 57.
- [24] Y. Kuramoto, *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*, Eds. T. Kasuya and T. Saso (Springer, 1985), p.152.
- [25] C.-I. Kim, Y. Kuramoto and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 2414.
- [26] E. Müller-Hartmann, *Z. Phys. B* **76** (1989) 211.
- [27] A. Georges and G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 6479.
- [28] H. Kajueter and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 131.
- [29] M. Caffarel and W. Krauth, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1545.
- [30] M. Jarrell, *Phys. Rev. Lett.* **92** (1992) 168.
- [31] O. Sakai and Y. Kuramoto, *Solid State Commun.* **89** (1994) 307.
- [32] T. Saso: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 3912.
- [33] M. J. Rozenberg, G. Kotliar and X. Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 10181.
- [34] T. Obermeier, Th. Pruschke and J. Keller, *Phys. Rev. B* **56** (1997) R8479.
- [35] M. Ulmke, *Eur. Phys. J. B* **1** (1998) 301.
- [36] T. Momoi and K. Kubo, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R567.
- [37] T. Komatsu, Thesis, Kyoto University (1996).
- [38] R. Bulla: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 136.
- [39] R. Bulla, T. A. Costi and D. Vollhardt: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 045103.
- [40] R. Bulla and Potthoff: *Eur. Phys. J. B* **13** (2000) 257.
- [41] 上田和夫, 大貫惇睦「重い電子系の物理」(裳華房, 1998)
- [42] H. Schweitzer and G. Czycholl: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3724.
- [43] T. Saso: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 3941.
- [44] P. Nozières: *Ann. Phys. Fr.* **10** (1985) 19.
- [45] P. Nozières: *Eur. Phys. J. B* **6** (1998) 447.
- [46] Th. Pruschke, R. Bulla and M. Jarrell: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 12799.
- [47] A. Sumiyama, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 1294.
- [48] A. Yoshimori and H. Kasai: *Solid State Commun.* **58** (1986) 259.
- [49] R. Shiina: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 702.
- [50] T. Mutou: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 245102.
- [51] T. Mutou: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 165103.
- [52] M. S. Laad, L. Craco and E. Müllerhartmann: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195114.
- [53] T. Saso and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 6877.
- [54] T. Saso, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1175.
- [55] G. Aeppli and Z. Fisk: *Comments Condens. Matter Phys.* **16** (1992) 155.
- [56] M. Kasaya, F. Iga, M. Takigawa and T. Kasuya: *J. Mag. Magn. Mater.* **47 & 48** (1985) 429.

- [57] K. Sugiyama, F. Iga, M. Kasaya, T. Kasuya and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3946.
- [58] H. Okamura, S. Kimura, H. Shiozaki, T. Nanba, F. Iga, N. Shimizu and T. Takabatake: Phys. Rev. **B58** (1998) R7496; Phys. Rev. **B62** (2000) R13265.
- [59] T. Saso and H. Harima, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1131.
- [60] V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker and S. Aarj: Phys. Rev. **160** (1967) 476.
- [61] K. Urasaki and T. Saso: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3477.
- [62] A. Damascelli, K. Schulte, D. van der Marel, M. F ath and A. A. Menovsky: Physica B **230-232** (1997) 787.
- [63] Y. Takahashi and T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1451; Y. Takahashi, J. Phys.: Cond. Matter **9** (1997) 2593.
- [64] M. H. Hettler, et al.: Phys. Rev. **B58** (1998) R7475.
- [65] M. H. Hettler, et al.: Phys. Rev. **B61** (2000) 12739.
- [66] Th. Maier, et al.: Euro. Phys. J (1999).
- [67] Th. Maier, et al.: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1524.
- [68] S. Moukouri and M. Jarrell: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 167010.
- [69] C. Huscroft: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 139.
- [70] M. Jarrell and H. R. Krishnamurthy: Phys. Rev. **B63** (2001) 125102.
- [71] A. I. Lichtenstein and M. I. Katsnelson: Phys. Rev. **B62** (2000) R9283.
- [72] A. Schiller and K. Ingersent: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 113.
- [73] Y. M. Vil'k, L. Chen and A.-M. S. Tremblay: Phys. Rev. **B 49** (1994) 13267.
- [74] T. Moriya: "Spin fluctuations in Itinerant Electron Magnetism" (Springer, 1985)
- [75] T. Moriya and T. Takimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 960.
- [76] Y. Motome and G. Kotliar: Phys. Rev. **B 62** (2000) 12800.
- [77] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein: J. Phys. Cond. Matter **9** (1997) 767.
- [78] G. Kotliar and S. Y. Savrasov, in "New Theoretical Approaches to Strongly Correlated Systems", A. M. Tsvelick (Ed.) (Kluwer, 2001) p.259.
- [79] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, G. Palsson and G. Biroli: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 186401.
- [80] S. Y. Savrasov and G. Kotliar: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3670.
- [81] S. Y. Savrasov and G. Kotliar: Nature **401** (2001) 793. Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 186401.