

共鳴ハートリーフォック法とその1次元電子系への応用

京都大学理学部

井川淳志、富田憲一、福留秀雄

§1 共鳴ハートリーフォック近似¹⁾

1次元電子系やある種の分子など電子間相互作用に起因する大きな量子揺らぎをもつフェルミオン多体系に対してはRPAやあるいはそれに低次のモード-モードカップリングを考慮するだけの近似では不十分である。しかしこれらの系を扱う一般的近似方法はまだなく、これまでのところ数値厳密対角化法や量子モンテカルロ法による扱いに頼らざるを得ない。しかし前者は小さな系にしか適用できないし、後者はいわゆる negative sign 問題や(基底状態と同じ対称性を持つ)励起状態の計算ができない欠点を持つ。また、どちらの方法でもその計算結果から量子揺らぎの物理的描像を取り出すことは容易でない。

大きな量子揺らぎをもつフェルミオン多体系のハートリーフォック energy functional は、しばしば複数の local minimum (ハートリーフォック解) をもつ。こうした系の量子揺らぎはむしろこれらのハートリーフォック解を重ね合わせた(共鳴させた)波動関数

$$|\Psi\rangle = \sum_{f=1}^{N_s} |f\rangle C_f \quad (1)$$

で近似するのが自然であろう。式(1)は通常量子化学で行われている直交基底を用いたCI展開とは異なり、展開基底 $|f\rangle$ は一般には互いに非直交である点に特徴がある。coherent state 表現 $|\Psi\rangle = \int |u\rangle \langle u|\Psi\rangle du$ の考え方言えば、 $U(N)$ 群上の関数 $\langle u|\Psi\rangle$ を N_s 個の波束 $\langle u|f\rangle$ の和として表現する近似だと言える。

非対角項 $\langle f|H|g\rangle$ が大きいときは、 $|f\rangle$ がもとのハートリーフォック解からずれる効果が重要なので共鳴下で $|f\rangle$ を決め直す必要がある。 $\{C_f, |f\rangle\}$ は、エネルギー期待値

$$E = \frac{\langle \Psi|H|\Psi\rangle}{\langle \Psi|\Psi\rangle} = \frac{\sum_{fg} C_f^* C_g \langle f|H|g\rangle}{\sum_{fg} C_f^* C_g \langle f|g\rangle} \quad (2)$$

を最小にするように最適化される。 C_f に関する変分から $\{C_f\}$ を決めるCI方程式

$$A^f = \sum_g C_g (\langle f|H|g\rangle - E \langle f|g\rangle) = 0, \quad f = 1, 2, \dots, N_s \quad (3a)$$

が、 $|f\rangle$ に関する変分より各 S-det 中の orbitals を決める式

$$B_{\mu\alpha}^f = \sum_g C_g (\langle f|f_\alpha^\dagger f_\mu H|g\rangle - E \langle f|f_\alpha^\dagger f_\mu|g\rangle) = 0, \quad f = 1, 2, \dots, N_s$$

$$\alpha = 1, \dots, n \text{ occupied orbitals} \quad \mu = n+1, \dots, N \text{ unoccupied orbitals} \quad (3b)$$

が得られる。非収束の困難を避けるため、式 (3) は直接最適化法のアルゴリズムによって解く。²⁾ 得られた CI 係数や S-dets を分析することで量子ゆらぎの物理的な理解ができる。

§2 1次元半充填ハバードモデルの量子揺らぎ^{2),3)}

共鳴ハートリーフォック法を1次元ハバードモデルに適用してみよう。このモデルは厳密解が得られているので、新しい近似方法の有効性を確認するのに都合がよい。

1次元半充填ハバードモデルのハートリーフォック基底状態は反強磁性的長距離秩序を持った spin density wave (SDW) 状態である。ハートリーフォック方程式にはこの様な解以外に非線形低励起であるソリトン (図1)、ポーラロンといったオーダーパラメーターの局所欠陥解が存在する。特にソリトン解はその両側で SDW の位相を逆転させており、長距離スピン相関の揺らぎを考える上で重要な解である。これら電子オーダーパラメーターの欠陥解を量子揺らぎの基本単位として1次元ハバードモデルの量子揺らぎを理解できるのではないかと考えている。

周期境界条件を課した N サイト 1 次元ハバードモデル (ハバードリング) の (symmetry adapt された) 共鳴ハートリーフォック状態として

$$|\Psi^k\rangle = \sum_{f=1}^{N_S} S C_f^k \sum_{m=0}^{N-1} \cos(km) T^m (1+R)(1 \pm I_S) |f\rangle = \sum_{f=1}^{N_S} |^S f_k\rangle S C_f^k \quad (4)$$

をとる。ここで T は1サイト並進、 R はリング内に軸を持つ2回回転、 I_S はスピン反転で $1+I_S, 1-I_S$ はそれぞれスピンの1重項状態及び3重項状態への近似的射影になっている。

近似の評価の目安として相関エネルギーを取り上げる。表1に N_S 個の generating S-dets を用いたときに説明できる相関エネルギーの割合 ($\kappa = (E_{\text{SDW}} - E_{\text{ResHF}}) / (E_{\text{SDW}} - E_{\text{exact}}) \times 100$) を示した。ごくわずかの S-det だけで相関エネルギーの大部分を説明できていることがわかる。14 サイトの場合、 $S_Z = 0$ の独立な S-dets の数は $(N C_{N/2})^2 = 11,778,624$ にもなるのに対して我々の共鳴ハートリーフォック波動関数は $4NN_S = 336 \sim 1176$ しか含まない。とくに U が小さい程より少ない generating S-det で同じ割合の κ を説明できる。システムサイズが大きくなるにしたがって N_S を増加させる必要があるが、厳密対角化法がとても実行できない $N = 18, 22$ においても 80% 以上の相関エネルギーを説明できている。

つぎに図2に最適化された各 S-det の spin density (SD) 及び bond order (BO) を net 成分 alternating 成分に分けて示す。基底状態では全ての S-dets で charge density (CD) と spin bond order (SBO) は zero になっている。図中の数字は $|\langle ^S f_k | \Psi \rangle|^2 / |\langle ^S f_k | ^S f_k \rangle|^2$ を表す。図2a はやや変形した SDW 状態、図2b 2c は中性ソリトン2個の状態、この2つの configuration 間の共鳴はソリトン対の breathing motion を表している。図2d, 2e, 2f は4ソリトン状態である。たった6種類の S-dets のなかにこれら4ソリトン状態

が混じってくるということは、14 サイトといった相当短い鎖であってもソリトンの濃度揺らぎが重要であることを示している。

図3に異なる対称性毎に軌道最適化した共鳴ハートリーフォック近似による最低励起 branch の分散を示した。singlet (—●—), triplet (—*—) 励起の k 依存性は $N = \infty$ における homopolar 励起の sin 的な振舞い (—) をよく再現している。

§3 結合交代したハバードモデルに於ける量子揺らぎ^{5),6)}

次に結合交代した1次元ハバードモデル

$$H = \sum_{n=0}^{N-1} \{ [-1 + (-1)^{n-1} x] \sum_{\sigma} (a_{n+1,\sigma} a_{n,\sigma} + a_{n,\sigma}^{\dagger} a_{n+1,\sigma}) + U N_{n,+} N_{n,-} \} + \frac{Nk}{2} x^2 \quad (5)$$

に於ける量子揺らぎを考える。このモデルは U による dimerization の助長や励起状態の対称性の順序の逆転を示すが、これらは単なるハートリーフォックの計算では再現できず、量子揺らぎを取り入れることが必要である。結合交代したハバードモデルでの中性ソリトンは、長結合に中心を持つ type A (S_A^0) と短結合に中心を持つ type B (S_B^0) の2種類になる。 S_A^0 、 S_B^0 の生成エネルギーは x とともにそれぞれ減少、増大する。⁴⁾ また、 S_A^0 はソリトンの中心付近で結合交代を助長し、 S_B^0 は逆に結合交代を抑制する。この傾向は $U = 3 \sim 4$ で最大となる。

ハミルトニアン (5) にたいする共鳴ハートリーフォック状態は

$$|\Psi^k\rangle = \sum_{f=1}^{N_S} S C_f^k \sum_{h=1}^{N/2} \cos(hk) T^{2h} (1+R)(1 \pm I_S) |f\rangle \quad (6)$$

である。図4に $N = 14$, $N_S = 8$, $x = 0.05$ の場合の最適化された generating S-dets を示した。白丸は S_A^0 を黒丸は S_B^0 を表す。1 見して S_A^0 方が S_B^0 よりも多い。 $p(S_A^0) = \sum_{f=1}^{N_S} p_f N_f(S_A^0) / \sum_{f=1}^{N_S} p_f N_f(S^0)$ によってナイーブに評価される S_A^0 の割合は、約70%で U とともに増える傾向にある。従って $U \sim 4$ で最大となる結合交代の様子(図5)は、支配的な揺らぎである S_A^0 の結合交代の助長の振舞いによって理解できる。

図6にはスピン相関関数 $\langle S_0 S_m \rangle$ を示した。 U を大きくするにつれて短結合で結ばれた最近接サイト間の相関は大きくなるが長距離結合で結ばれた最近接サイト間の相関は小さいままである。1 サイト内及び最近接サイト間の singlet pair density 相関関数

$$L_{SP}(n) = \frac{\langle \Psi | E_{n,0}^{\dagger} \cdot E_{n,0} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (n = 0, 1), \quad E_{n,0} = (a_{n,+} a_{0,-} - a_{n,-} a_{0,+}) / \sqrt{2} \quad (7)$$

を計算すると $L_{SP}^{\text{Shortbond}}(1) + L_{SP}(0)$ が x の増加にともない急速に1に近づいている。これは結合交代したハバードモデルの基底状態が geminal product

$$|\Psi\rangle = \prod_{n=1}^{N/2} \left\{ \frac{C_1}{\sqrt{2}} (a_{2n-1,\uparrow}^{\dagger} a_{2n,\uparrow}^{\dagger} - a_{2n-1,\downarrow}^{\dagger} a_{2n,\downarrow}^{\dagger}) + \frac{C_2}{\sqrt{2}} (a_{2n-1,\uparrow}^{\dagger} a_{2n-1,\downarrow}^{\dagger} - a_{2n,\uparrow}^{\dagger} a_{2n,\downarrow}^{\dagger}) \right\} |0\rangle \quad (8)$$

でよく近似されることを示している。

基底状態と異なる対称性をもつ励起状態はそれぞれの対称性毎に S-dets を最適化してやることができる。また同じ対称性を持った励起状態にたいしては S-det は基底状態と同じものを用い CI 係数は CI 方程式 (3a) の 2 番目以降の固有状態をとる。図 7 に $x = 0.05$ の場合の 1 重項励起エネルギーの U 依存性を示す。 $U \sim 3$ で ${}^1A_2^-$ (■) と ${}^2A_1^+$ (●) が $U \sim 4$ で ${}^1A_2^-$ と ${}^1A_2^+$ (□) が逆転する様子を再現している。図 8 に ${}^1A_2^-$ 状態にたいして最適化された S-dets の構造を示した。励起エネルギーの振舞いから予測されるようにこの状態は荷電の揺らぎを含んでいる。

以上、1 次元半充填ハバードモデルで見てきたように共鳴ハートリーフォック法は揺らぎの具体的な描像を直感的に理解するのに役立つ新しい有力な近似方法である。今後多くの現実的な系に適用し個々の系での揺らぎの姿を明らかにしていくことが望まれる。一方、この新しい近似は原理的な面で解明すべき点も多い。例えば現在のところ、得られた波動関数の理解は非常にナイーブなものであり、より豊富な量子揺らぎの情報を取り出すためには非直交 S-dets で展開された波動関数を理解する方法を発展させる必要があると思われる。また、考察しているシステムの量子揺らぎを近似するためには何個の S-dets を取り込めば充分なのかを共鳴ハートリーフォック法内部の論理だけから知ることはできないものだろうか。1 次元電子系について言えばボソン化法や繰り込み群の方法など従来使われてきた近似方法との関連も明らかにする必要もある。

参考文献

- 1) H.Fukutome: Prog.Theor.Phys. 80(1988)417.
- 2) A.Ikawa, S.Yamamoto and H.Fukutome: J.Phys.Soc.Jpn. 60(1993)1653.
- 3) S.Yamamoto, A.Takahashi, and H.Fukutome: J.Phys.Soc.Jpn. 60(1991)3443.
- 4) N.Tomita and H.Fukutome: Solid State Commun. 81(1992)659.
- 5),6) N.Tomita, A.Ikawa and H.Fukutome: J.Phys.Soc.Jpn. in press

表 1

N	N_S	U					
		1	2	3	4	6	8
14	1	96.1	83.7	67.9	49.4		
	2		94.2	83.7	70.4		
	4	99.6	97.8	92.4	85.3		
	6	99.9	99.1	95.8	90.0		
	12				96.7	90.9	87.7
	15						90.7
	21						94.6
18	4			85.5			
22	4		92.4	78.7			

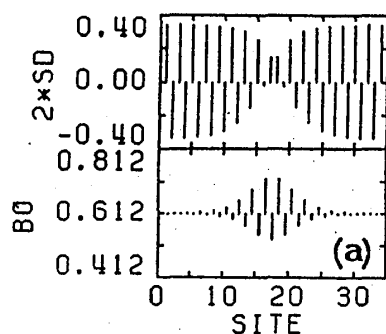


図 1

