

強相関電子系に対する数値計算からのアプローチ

黒木 和彦

東京大学・大学院理学系研究科・物理学専攻

§1. 序

銅酸化物における高温超伝導¹⁾の発見をきっかけに強相関電子系に対する関心が高まり、多くの理論的研究が行われてきた²⁾。電子相関が強い場合に問題を正確に解くのは困難であり、厳密解が求まる特殊な場合を除き、なんらかの近似的な扱いによる解析的なアプローチか、有限系に対する数値計算を行う必要がある。前者は無限系の性質を議論できる代わりに近似の良さを評価するのが難しい。一方、後者は有限系の範囲内では問題をほとんど正確に解くが、有限サイズであることに起因する、無限系では本質的でない効果(有限サイズ効果)の影響を受けてしまう恐れがある。そういう意味で両者は相補的な関係にあると言える。本サブゼミでは、数値計算からのアプローチに焦点を当てて、方法論の説明とその応用例を解説する。

1.1 高温超伝導とハバード模型

高温超伝導体の母体となる銅酸化物は La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ といった物質であり、 CuO_2 を単位胞とする2次元平面を有するのが特徴である。これらの物質のフェルミ準位近傍の状態には、 CuO_2 単位胞あたり1個の電子が存在している。バンド理論によれば、単位胞あたり奇数個の電子がある場合には、系はよい金属になるはずであるが、これらの物質は絶縁体である。この矛盾は、バンド理論では、斥力相互作用のために電子と電子が避け合う効果—電子相関効果—が無視されているのに対して、これらの物質では銅のd軌道が局在しているために強い電子相関がはたらく系になっていることに起因する。

この絶縁体状態を直観的に理解するために、各 CuO_2 単位胞に一つのサイトを対応させたタイト・バインディング模型を考えよう³⁾。ハミルトニアンに取り込む要素は非常に単純化して (i) 電子があるサイトから別のサイトに移動する、(ii) 同じサイトに二つの電子が来たら、斥力(オン・サイト斥力という)を感じて U だけエネルギーが上がる、という二点に絞る。ハミルトニアンを第二量子化の形で書くと、

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} [c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}] + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

ここで $c_{i\uparrow}^\dagger (c_{i\downarrow}^\dagger)$ は i 番目のサイトにスピンの z 成分 $+1/2 (-1/2)$ の電子を生成する演算子、 $c_{i\sigma}$ は対応する消滅演算子であり、フェルミオンの反交換関係 $\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$ 等を満たす。 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は i 番目のサイトにおける σ スピン電子の数演算子である。右辺第一項の $\langle i,j \rangle$ は

サイトの組について和をとることを意味し、この項は電子が i サイトから j サイトへ(あるいはその逆) 振幅 t_{ij} で移動することをあらわす運動エネルギー部分である。 t_{ij} のうち最隣接サイト間の移動振幅が最も大きいので、それを t とおき、次隣接以降の移動振幅を無視することもある。本サブゼミではそのような場合を考えることにする。一つのサイトには同じ σ を持った電子は二つ来れない(フェルミオンなので $n_{i\sigma}$ の固有値は0か1)ので、電子間斥力は異なる σ を持つ電子間に限られる。そのようなオン・サイト斥力の効果を表したのが右辺第二項である。このような模型をハバード模型という。ハバード模型は磁性の問題で古くから研究されてきた模型であるが、高温超伝導の発見により再び脚光を浴び、現在でも精力的に研究されている。銅酸化物高温超伝導体の模型として考えるときには格子の形は2次元の正方格子をとる。また、現実的と思われるパラメーターは $t \sim 0.4 \text{ eV}$, $U \sim 5 \text{ eV}$ 程度であり⁴⁾、 U/t は ~ 10 でかなり大きい。

ハバード模型でサイト数 N と電子数が等しい場合を、最大許容電子数の半分ということで、half-filled という。half-filled で、 U/t が大きいとすると、電子はサイトからサイトへ移動して運動エネルギーを得るよりも、一つ一つ別のサイトに局在して U を感じないようにした方がエネルギー的に得である。これが現実の物質がバンド理論に反して絶縁体になっている理由である。このように電子相関の効果で生じる絶縁体をモット絶縁体という。

モット絶縁体の状態に正孔を注入(ドーピング)する(すなわち電子を抜く)、あるいは電子をドーピングすると金属化する。これは例えば $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のように原子価の異なる元素で一部置換する (La^{3+} に対して Sr^{2+})、あるいは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ のように酸素量を増やすといった方法で実現される。金属化した状態で温度を下げていくと、転移温度 T_c (最大 150K 程度) 以下で超伝導になるわけである。したがって理論的には電子数を half-filled からずらしたときのハバード模型の性質に興味を持たれる。特に興味を持たれるのは、電子間の相互作用としては斥力しか考えていないのに超伝導が起こることがあるか、という点である。BCS 理論からわかるように超伝導には電子間の引力が必要であるが、通常それはフォノンを媒介として引き起こされ、電子間のクーロン斥力は引力を弱めて超伝導を壊す方向に働くと考えられる。それに対してここでは逆に、強い電子相関こそが高い超伝導転移温度の起源なのではないか、という見地から、フォノンを考えずに電子間斥力だけで超伝導が起こる可能性を探究することになる⁵⁾。

実際、ハバード模型に対しては摂動論、平均場近似、繰り込み群など様々な解析的な理論があり、その多くは超伝導が起こり得ることを結論している⁶⁾。ただし、これらは「厳密」な扱いではなく、 $U/t \ll 1$ あるいは $U/t \gg 1$ とした極限からのアプローチによるものである。ところが銅酸化物では U/t が中間的な領域にあり、上記のような解析的アプローチが適当かどうかの評価が難しい。このような場合には、有限系に対する数値計算を行い、解析的な結果と相互に比較検討することが必要となる。

以下、第2節では、ハバード模型の解析に使われて来た数値計算のいくつかの手法をとりあげて解説する。各方法とも基本的な流れの説明に重点をおき、具体的な式の導出は原論文に譲った部分が多い。また、これらの方法論の最近の発展については触れる余裕がないので、興味のある方は原論文を参照していただきたい。

第3節では、第2節で説明した方法をハバード模型に対して適用したいくつかの計算結果を、実験結果と照らし合わせながら紹介する。

§2. 数値計算の手法

2.1 自由電子の問題： $U = 0$ の場合

多体問題に行く前に $U = 0$ の2次元正方格子上的ハバード模型について考えてみよう。 N サイトに M 個の $\uparrow$ 電子、 M' 個の $\downarrow$ 電子の系を考える。 $x(y)$ 方向のサイト数を $N_x(y)$ ($N = N_x N_y$) として周期的境界条件を課せば、フーリエ変換

$$c_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ik \cdot r_i} c_{i\sigma}, \quad k = \left(\frac{2\pi m_x}{N_x}, \frac{2\pi m_y}{N_y} \right),$$

$$m_{x(y)} = -\frac{N_{x(y)}}{2} + 1, \dots, \frac{N_{x(y)}}{2} - 1, \frac{N_{x(y)}}{2} \quad (2.1)$$

を導入してハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \epsilon(k) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (2.2)$$

$$\epsilon(k) = -2t[\cos(k_x) + \cos(k_y)] \quad (2.3)$$

と書ける。(2.3) 中の $c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$ は波数 k を持つ σ スピン電子の数演算子であり、その固有値は 0, 1、対応する固有状態は $|0\rangle$, $c_{k\sigma}^\dagger |0\rangle$ とわかっているの、全系の固有状態は

$$|\phi\rangle = c_{k_1\uparrow}^\dagger \cdots c_{k_{M\uparrow}}^\dagger c_{k_1\downarrow}^\dagger \cdots c_{k_{M'\downarrow}}^\dagger |0\rangle$$

$$\propto \prod_{m=1}^M \left[\sum_{i=1}^N e^{ik_m \cdot r_i} c_{i\uparrow}^\dagger \right] \prod_{m'=1}^{M'} \left[\sum_{j=1}^N e^{ik_{m'} \cdot r_j} c_{j\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \quad (2.4)$$

の形になる。この状態の第一量子化における波動関数は Slater 行列式で与えられる。波数の組 $\{k_m\}$, $\{k_{m'}\}$ を一つ指定すると一つの固有状態が決まる。例えば、基底状態を求めたければバンド分散 (2.3) のエネルギーの低い方から順番に波数を選べばよい。

周期的境界条件を課さないときはフーリエ変換を導入

することはできない。しかし、この場合でも $U = 0$ ならば実空間における一電子の位置固有状態 $\{c_{i\sigma}^\dagger |0\rangle\}$ ($i = 1, \dots, N; \sigma = \uparrow, \downarrow$) を基底にとってハミルトニアンを $N \times N$ 行列で表すことができる。この行列は例えば $N = 100$ サイト程度なら計算機で簡単に対角化できる。

2.2 厳密対角化法

ところが U が有限になって多体問題になるととたんに問題は難しくなる。適当な基底をとってハミルトニアンを行列として表すことは可能であるが、もはや一電子基底では表現しきれず、多体の基底をとる必要がある。例えば、波数空間で考えれば $U = 0$ の固有状態 (2.4) 一つ一つを基底と考えることも可能であるし、あるいは実空間で考えて、

$$|\psi\rangle = c_{i_1\uparrow}^\dagger c_{i_2\uparrow}^\dagger \cdots c_{i_{M\uparrow}}^\dagger c_{j_1\downarrow}^\dagger c_{j_2\downarrow}^\dagger \cdots c_{j_{M'\downarrow}}^\dagger |0\rangle \quad (2.5)$$

を基底として取ることもできる。もちろんどのような基底の取り方をしても基底の数は変わらず、その数は $N_B = (N C_M)(N C_{M'})$ 個ある。ここで、 $N C_M$ は N 個の中から M 個取り出す組合せの数で $N!/[M!(N-M)!]$ である。これから想像できるように基底の数は N, M, M' の増加とともに急激に増える。例えば、 $N = 10, M = M' = 5$ に対して $N_B = 63,504$ 、 $N = 14, M = M' = 7$ に対して、 $N_B = 11,778,624$ となる。全ての行列要素をメモリーに記憶させておいて対角化する通常の方法では基底の数は数千程度が限界であるので、上の例の場合などは扱えない。多体問題を正確に解くのがいかに難しいかがわかる。

実際に厳密対角化の計算で用いられているのは Lanczos 法と呼ばれる方法である。すなわち、ある方法で逐次的に生成された基底を用いてハミルトニアン行列をつくると、基底の生成を適当なところで打ち切って行列の次元を大幅に落としても、基底状態や低エネルギーの励起状態に関しては非常によい精度で求まる^{7,8)}。それでも計算機のメモリーの限界から、これまでに行われたハバード模型の厳密対角化は最高で 16 サイト程度である。

2.3 基底状態に対する補助場量子モンテ・カルロ法

厳密対角化法は答えが正確に求まるなど、様々な利点を持っているが、超伝導や反強磁性といった長距離秩序の有無を調べるには、より大きなサイズの系を扱う必要が生じる。厳密対角化では取り扱えないような数 10 から 100 サイト程度の系に対してはモンテ・カルロ法が威力を発揮する⁹⁾。中でも、ほぼ(後述する誤差の範囲内で) 厳密に物理量を計算できる手法として、補助場を用いた量子モンテ・カルロ法がある。そこでの発想は、多体問題を、変動する外場中の自由電子の問題に焼き直すことである。ここではまず、基底状態に対する補助場量子モンテ・カルロ法をハバード模型を例にとって説明しよう¹⁰⁻¹³⁾。

2.3.1 定式化

一般に、あるハミルトニアン H の基底状態 $|\Psi_G\rangle$ は、それと直交しない試行関数 $|\phi_T\rangle$ を使って

$$|\Psi_G\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \exp(-\beta H/2) |\phi_T\rangle \quad (2.6)$$

と書ける。すると物理量 O の基底状態における期待値は

$$\frac{\langle \Psi_G | O | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\langle \phi_T | e^{-\beta H/2} O e^{-\beta H/2} | \phi_T \rangle}{\langle \phi_T | e^{-\beta H} | \phi_T \rangle} \quad (2.7)$$

として求めることができる。つまり、(2.7) 式の右辺の計算が実行できればよいわけだが、そのためには演算子や状態をなんらかの基底をとって行列で表現する必要がある。ここでは、実空間における一電子の位置固有状態を基底にとることを考える。2.1節で述べたように運動エネルギーの部分は一体なのでよいが、電子間相互作用の部分は二体なので、このままで表現できない。

そこで、以下のような操作を行なう。まずハバード・ハミルトニアンを

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1, \\ H_0 &= -t \sum_{(i,j), \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}), \\ H_1 &= U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \end{aligned} \quad (2.8)$$

のように一体の部分と二体の部分に分けて考える。問題なのは二体の部分なので、指数の肩において H_0 と H_1 を分離して、別々に扱いたい。しかし H_0 と H_1 は可換でないために、単純に $e^H = e^{H_0} e^{H_1}$ と分離するわけにはいかない。そこで、

$$\rho(\beta) \equiv \langle \phi_T | e^{-\beta H} | \phi_T \rangle = \langle \phi_T | (e^{-\Delta\tau H})^L | \phi_T \rangle \quad (2.9)$$

と書き、 $\Delta\tau = \beta/L$ が十分小さいとして、各 $e^{-\Delta\tau H}$ に対して、Trotter-Suzuki 公式¹⁴⁾

$$e^{-\Delta\tau H} = e^{-\Delta\tau H_0/2} e^{-\Delta\tau H_1} e^{-\Delta\tau H_0/2} + O((\Delta\tau)^3) \quad (2.10)$$

を適用する。さらに $e^{-\Delta\tau H_1}$ に対して、離散型の Hubbard-Stratonovich 変換^{15, 16)}

$$\begin{aligned} e^{-\Delta\tau U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}} &= \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} e^{[2\alpha s(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) - \Delta\tau U (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})]}, \\ \alpha &= \frac{1}{2} \cosh^{-1}(e^{\Delta\tau U/2}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

を適用する。ここで s を Stratonovich 変数という。この変換によって

$$\begin{aligned} e^{-\Delta\tau H_1} &= \frac{1}{2^N} \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} w_{1\uparrow}(s_1, \dots, s_N) w_{1\downarrow}(s_1, \dots, s_N), \\ w_{1\sigma}(s_1, \dots, s_N) &= \prod_{i=1}^N e^{(\pm 2\alpha s_i n_{i\sigma} - \Delta\tau U n_{i\sigma}/2)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

($\uparrow, \downarrow$ に対応して $+, -$) となり、 $e^{-\Delta\tau H_0/2} = w_0$ と置くと

$$\begin{aligned} e^{-\beta H} &= \frac{1}{2^{NL}} \sum_{\{s_i(l)=\pm 1\}} \prod_{\sigma} \prod_{l=1}^L D_{l\sigma}, \\ D_{l\sigma} &= w_0 w_{1\sigma}(s_1(l), \dots, s_N(l)) w_0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる。指数の肩が全て一体の演算子となって見かけ上、自由電子の問題になったが、その代償として 2^{NL} 個の和をとる必要が生じた。対象とする系はサイト数 $N \sim 100$ であり、また Trotter 分解数 $L \sim O(100)$ が必要なので、この和はとても直接にはとれない。そこで、この和を後述するモンテ・カルロ法によるサンプリングで代用するのである。電子間の相互作用をなくした代わりに導入された Stratonovich 変数は、間接的に電子間斥力を媒介する外場のような役割をはたしており、補助場と呼ばれる。そして、補助場を導入するモンテ・カルロ法を補助場量子モンテ・カルロ (Auxiliary Field Quantum Monte Carlo; AFQMC) 法という。

指数の肩が全て一体の形になったので、初期の目標であったように一電子の位置固有状態を基底にとって演算子や状態を行列で表現し、実際の計算を実行することができる。今、 $\uparrow$ 電子と $\downarrow$ 電子が M 個ずつある系を考える。($\uparrow$ と $\downarrow$ の数が異なる場合にも簡単に拡張できる。) そのような系において一つの Slater 行列式で表される状態 $|\psi_\sigma\rangle$ は、

$$|\psi_\sigma\rangle = \prod_{m=1}^M \left[\sum_{i=1}^N (\psi_\sigma)_{im} c_{i\sigma}^\dagger \right] |0\rangle \quad (2.14)$$

と、 $N \times M$ 次元の行列 ψ_σ を用いて表せる。このとき、

$$\langle \psi_\sigma | \psi'_\sigma \rangle = \det({}^t \psi_\sigma \psi'_\sigma) \quad (2.15)$$

となることが示せる。ここで、右辺は $M \times M$ 行列の行列式である。また演算子 $w_0, w_{1\sigma}$ は一電子状態を基底にとって、それぞれ

$$b_0 = \exp(-K), \quad (2.16)$$

$$(b_{1\sigma})_{ij} = \exp\left(\pm 2\alpha s_i - \frac{\Delta\tau U}{2}\right) \delta_{ij} \quad (2.17)$$

という $N \times N$ 行列で表される。ここで (2.16) 式右辺の K は i, j が最隣接サイト同士の場合のみ $K_{ij} = -\Delta\tau t/2$ という要素を持つ $N \times N$ 行列である (次隣接以上のホッピング t_{ij} を考える場合は、 $K_{ij} = -\Delta\tau t_{ij}/2$)。

試行関数が $|\phi_T\rangle = |\phi_{T\uparrow}\rangle |\phi_{T\downarrow}\rangle$ と分離できるとし、 $|\phi_{T\sigma}\rangle$ は一つの Slater 行列式で表される状態であるとする、

$$\begin{aligned} \rho(\beta) &= \frac{1}{2^{NL}} \sum_{\{s_i(l)=\pm 1\}} W(\{s_i(l)\}), \\ W(\{s_i(l)\}) &= \prod_{\sigma} \det({}^t \phi_{T\sigma} B_{1\sigma} \cdots B_{L\sigma} \phi_{T\sigma}), \\ B_{l\sigma} &= b_0 b_{1\sigma}(s_1(l), \dots, s_N(l)) b_0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる。

2.3.2 物理量の計算

モンテ・カルロ サンプリングの手順を説明するために、物理量を計算することを考えよう。まず、一体の演算子 $c_{k\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ に対して、基底状態における期待値 $G_\sigma(k, j) \equiv \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle$ を (2.7) 式に基づいて計算する。そのために

$$\langle L_\sigma(l) \rangle = \langle \phi_{T\sigma} | D_{1\sigma} \cdots D_{l-1\sigma} w_0,$$

$$|R_\sigma(l)\rangle = w_{1\sigma}(s_1(l), \dots, s_N(l)) w_0 D_{l+1\sigma} \cdots D_{L\sigma} |\phi_{T\sigma}\rangle \quad (2.19)$$

という記号を導入しておこう。すると β が十分大きいとして、

$$\begin{aligned} G_\sigma(k, j) &= \frac{\sum_{s_i(l)} \langle L_\sigma(L/2) | c_{k\sigma}^\dagger c_{j\sigma} | R_\sigma(L/2) \rangle \langle L_{-\sigma}(L/2) | R_{-\sigma}(L/2) \rangle}{\sum_{s_i(l)} W} \\ &= \frac{\sum_{s_i(l)} P_W \text{sign} W(G_\sigma(L/2))_{jk}}{\sum_{s_i(l)} P_W \text{sign} W} \end{aligned} \quad (2.20)$$

ここで、

$$(G_\sigma(l))_{jk} \equiv \frac{\langle L_\sigma(l) | c_{k\sigma}^\dagger c_{j\sigma} | R_\sigma(l) \rangle}{\langle L_\sigma(l) | R_\sigma(l) \rangle} \quad (2.21)$$

は $N \times N$ の行列であり、虚時刻 l における一体のグリーン関数と呼ばれる。また、

$$P_W \equiv \frac{|W(\{s_i(l)\})|}{\sum_{s_i(l)} |W(\{s_i(l)\})|} \quad (2.22)$$

である。(2.20) 式が示すところは、確率 P_W に従って Stratonovich 変数の配置 $\{s_i(l)\}$ (サンプル) を選び出し、選び出された N_s 個のサンプルに対する平均値、

$$\frac{\frac{1}{N_s} \sum_{n=1}^{N_s} \text{sign} W(G_\sigma(L/2))_{jk}}{\frac{1}{N_s} \sum_{n=1}^{N_s} \text{sign} W} \quad (2.23)$$

を計算すればよいということである。このように、大きな重みを持つ配置の寄与を優先的に取り入れて、少ない数のサンプルで真の値に近い値を予測する方法を importance sampling という⁹⁾。(2.22) 式で W の絶対値を考えているのは、確率は非負でなくてはならないからである。絶対値をとったために (2.23) 式の分母分子の中に $\text{sign} W$ が入ってくることに注意しよう。

一つの固定された Stratonovich 変数配置に対しては (外場中の) 自由電子の問題であるから、 $\langle L_\sigma(l) | \cdots | R_\sigma(l) \rangle$ の計算は実行できる。(2.21) 式の $G_\sigma(l)$ は具体的には

$$G_\sigma(l) = R_\sigma(l) [{}^t L_\sigma(l) R_\sigma(l)]^{-1} {}^t L_\sigma(l) \quad (2.24)$$

によって計算できることが示せる。ここで ${}^t L_\sigma(l)$, $R_\sigma(l)$ はそれぞれ $\langle L_\sigma(l) |$, $|R_\sigma(l)\rangle$ に対応する行列である。また、二体の演算子 $c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{l\sigma}$ に対しては、 $\langle L_\sigma(l) | \cdots | R_\sigma(l) \rangle$ ではさむときに Wick の定理が成立する。例えば、

$$\begin{aligned} &\langle L_\uparrow(l) | c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{l\uparrow} | R_\uparrow(l) \rangle \\ &= \langle L_\uparrow(l) | c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} | R_\uparrow(l) \rangle \langle L_\uparrow(l) | c_{j\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} | R_\uparrow(l) \rangle \\ &\quad - \langle L_\uparrow(l) | c_{i\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} | R_\uparrow(l) \rangle \langle L_\uparrow(l) | c_{j\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} | R_\uparrow(l) \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

が成り立つ。これによって $G_\sigma(l)$ の計算に帰着する。三体以上の演算子の場合も同様である。

2.3.3 Stratonovich 変数配置の更新

物理量を計算するには確率 P_W で Stratonovich 変数の配置を選び出せばよいことがわかったが、そのような配置はある時系列によって生成することができる⁹⁾。その時系列とは以下のようなものである。 $P_W(a)$ を配置 a に対する P_W 、配置が a から b に遷移する確率を $p(a \rightarrow b)$ と書くことにする。

$$P_W(a)p(a \rightarrow b) = P_W(b)p(b \rightarrow a) \quad (2.26)$$

(詳細つり合いの条件) を満たすような遷移確率 $p(a \rightarrow b)$ で配置を連鎖的に生成していくと定常状態において配置 a が実現する確率は $P_W(a)$ となることが示せる⁹⁾。このような $p(a \rightarrow b)$ の取り方は一意的ではないが、

$$p(a \rightarrow b) = \frac{P_W(b)}{P_W(a) + P_W(b)} \quad (2.27)$$

(熱浴法) や、

$$p(a \rightarrow b) = \min\{1, P_W(b)/P_W(a)\} \quad (2.28)$$

(メトロポリス法) が採用されることが多い。これからわかるように配置を確率 P_W に従って生成するには現在の配置 a と新しく採用しようとする配置 b の間の重みの比 $r \equiv P_W(b)/P_W(a) = |W(b)/W(a)|$ がわかればよい。今の場合、 i 番目のサイトに対応する虚時刻 l の Stratonovich 変数の符号を変える前と変えた後の $W(\{s_i(l)\})$ の比、

$$\begin{aligned} r &= r_\uparrow r_\downarrow, \\ r_\sigma &= \frac{|\det({}^t \phi_{T\sigma} B_{1\sigma} \cdots B_{l\sigma} (\cdots - s_i(l) \cdots) \cdots B_{L\sigma} \phi_{T\sigma})|}{|\det({}^t \phi_{T\sigma} B_{1\sigma} \cdots B_{l\sigma} (\cdots + s_i(l) \cdots) \cdots B_{L\sigma} \phi_{T\sigma})|} \end{aligned} \quad (2.29)$$

を計算すればよい。

Stratonovich 変数の更新の流れを示すと、

1. 虚時刻 l において、全てのサイト $i = 1, \dots, N$ に関して r を計算して $s_i(l)$ を更新する。
2. 1 を $l = 1, \dots, L$ について行う。
3. $l = L$ までいったら、今度は逆に $l = L, L-1, \dots, 1$ と虚時間を逆にたどって同じことを行う。
4. 上記の虚時間の往復 1 ~ 3 を繰り返す。この往復一回一回のことを Monte Carlo sweep という。

以上が基底状態における AFQMC 法の大筋である。原理的にはこれで物理量が計算できるわけであるが、実際の計算をする上ではいくつかの困難が残されている。以下にそれを説明しよう。

2.3.4 規格直交化

基底状態の性質を見るためには十分大きな β をとって、 β をそれ以上大きくしても、計算している物理量が変わらないことを確認しなくてはならない。(基底状態のフォーマリズムでは β は温度の逆数ではないので、 β に関して収束していない計算結果は物理的な意味を失う。) 大きい β をとると、 $B_{l\sigma}$ を次々にかけていくに従って、次第に ${}^t L_\sigma(l)$, $R_\sigma(l)$ の性質が悪くなり、計算が破綻する。そこで、虚時

刻 l_0 ごとに ${}^iL_\sigma(l)$ の規格直交化を以下のように行う¹⁷⁾。 $M \times N$ 行列を M 個の N 次元行ベクトルの集まりとみなして、これらを Gram-Schmidt の直交化法で規格直交化すると、

$${}^iL_\sigma(l_0) = R_{1\sigma} D_{1\sigma} {}^i\tilde{L}_\sigma(l_0) \quad (2.30)$$

と書ける。ここで ${}^i\tilde{L}_\sigma(l_0)$ は規格直交化された M 個の N 次元行ベクトル、すなわち $M \times N$ 行列であり、 $D_{1\sigma}$ は $M \times M$ の対角行列、 $R_{1\sigma}$ は対角成分が 1 の $M \times M$ 三角行列である。次の時刻 $l_0 + 1$ では、 ${}^i\tilde{L}_\sigma(l_0)$ を基に ${}^i\tilde{L}_\sigma(l_0 + 1) = {}^i\tilde{L}_\sigma(l_0) b_{1\sigma}(l) b_0^i$ を計算し、同様に $l = 2l_0 - 1$ まで計算する。 $l = 2l_0$ では再び直交化を行う。 $R(l)$ についても同様である。ここで等式

$$\begin{aligned} G_\sigma(l) &= R_\sigma(l) [{}^iL_\sigma(l) R_\sigma(l)]^{-1} {}^iL_\sigma(l) \\ &= \tilde{R}_\sigma(l) [{}^i\tilde{L}_\sigma(l) \tilde{R}_\sigma(l)]^{-1} {}^i\tilde{L}_\sigma(l) \end{aligned} \quad (2.31)$$

が成立することが示せるので、実際の計算では性質の良い $\tilde{L}$, $\tilde{R}$ を用いればよいわけである。

2.3.5 負符号問題

P_W を非負にするために (2.23) 式に $\text{sign}W$ が入ってしまうことには、先に触れた。もし W の符号が正負同じ程度の割合で出現したとすると、 $\sum_n \text{sign}W$ は小さくなるので、(2.23) 式は $\sim 0/0$ の評価を行わなければならない、計算の精度が悪くなる。これは、このフォーマリズムだけでなく、量子モンテ・カルロ法一般において、しばしば顔を出す問題であり、負符号問題と呼ばれる^{9,10)}。負符号問題が深刻化するかどうかは、考えている模型、パラメーターの値、試行関数に大きく依存する。ハバード模型でいえば、まず最隣接サイト間ホッピングのみの一次元系の場合は厳密に負符号が出ない。しかし、一次元でも最隣接以外のホッピングを入れた場合や、二次元の場合には一般には負符号問題が生じる。この場合、大きな $U, D(E_F), \beta$ に対して深刻化する (ここで $D(E_F)$ はフェルミ準位近傍の状態密度)。基底状態の計算では β は大きくとるしかないので、必然的に扱える U は小さくなる。しかし、実際に興味があるのは、まさに U が大きい強相関領域なので、負符号問題を克服すべく、様々なアプローチがなされている。¹⁸⁾

2.3.6 試行関数

試行関数はなるべく基底状態に性質の近いものを選ぶことが、負符号問題の観点からも望ましい。 U が比較的小さい領域では $U = 0$ のときの基底状態 (2.4) がよい試行関数となる。また、2次元ハバード模型の half-filled においては、後述するように反強磁性的な秩序が強く発達するが、それに対応して試行関数として反強磁性的な長距離秩序状態 (ネール状態) $(\phi_{T\sigma})_{im} = \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_i) \pm \exp(i(\mathbf{k}_m + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}_i)$, $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ (複号はスピン $\uparrow, \downarrow$ に対応) をとると負符号が厳密に出なくなる¹³⁾。

ところで、自由電子系の基底状態を試行関数にとった場合、それがエネルギー的に縮退していないのは特定の電子数のときに限られる。例えば 2次元で考えると、

$(\pm k_x, \pm k_y), (\pm k_y, \pm k_x)$ という波数を持った一電子状態は縮退しているので、この中のどこに電子をいれてもエネルギーは変わらない。したがって、自由電子系の基底状態は縮退しないためには、同じエネルギーを持った一電子状態には、電子を完全に詰めるかまったく詰めないかのどちらかにする必要がある。このような場合のことを閉殻といい、そうでない場合を開殻という。閉殻の場合は試行関数が一意に決まるが、開殻の場合は任意性があり、どれを選ぶかによって負符号の出やすさが異なる。ただ、いずれにしても、開殻の場合は閉殻に比べて負符号が出やすく計算が困難である。

2.3.7 誤差の要因と評価

基底状態の量子モンテ・カルロ法において、誤差を生み出す要因は三つある。すなわち、(i) β が有限であること、(ii) $\Delta\tau$ が有限であること、(iii) モンテ・カルロサンプリングにおける統計誤差である。(i) と (ii) は系統的な誤差であり、計算している物理量が変化しなくなるまで β や L を大きくするか、変化の仕方から外挿して真の値を予測する必要がある。とるべき β としては $5/t$ から $10/t$ まで、パラメーター領域、見たい物理量によって変わる。また $\Delta\tau$ は 0.1 程度の値を用いるのが普通だが、 U が大きいほど $\Delta\tau$ は小さくする必要がある。当然、どの程度の精度で物理量を求めたいかによってもとるべき $\Delta\tau$ の小ささは変わる。

(iii) の誤差は異なった時系列を用いた p 回の測定を行い (あるいは一個の時系列で十分間隔をおいて測定された p 個の測定値を用い)、それらの平均値を $\bar{O}$ として、

$$\delta\bar{O} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^p (O_n - \bar{O})^2}{p(p-1)}} \quad (2.32)$$

として計算される⁹⁾。誤差は測定値の数 p に対して $\sim 1/\sqrt{p}$ のように振る舞う。一般に負符号が出るときは統計誤差が大きくなる。

2.4 有限温度における補助場量子モンテ・カルロ法

2.4.1 定式化

有限温度における AFQMC 法は多くの部分を基底状態の方法と共有するので、ここではその概略を説明するに留める¹⁹⁾。まず、有限温度の場合、粒子数を固定するのはなく、化学ポテンシャル μ を導入して大分配関数

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta(H - \mu N)) \quad (2.33)$$

を考える。有限温度の AFQMC では β は温度の逆数 $1/(k_B T)$ である。また、化学ポテンシャルを変化させてバンド・フィリング $n = (\text{電子数}/\text{サイト数})$ の期待値を調整する。基底状態の場合にやったのと同様に Trotter-Suzuki 分解と離散型 Hubbard-Stratonovich 変換を行うと、(2.13) 式より

$$Z = \frac{1}{2^{NL}} \sum_{\{\sigma_i(l)=\pm 1\}} \text{Tr} \prod_{\sigma} \prod_{l=1}^L D_{l\sigma} \quad (2.34)$$

ここで、 $D_{l\sigma} \equiv w_0 w_{1\sigma} w_0$ 中の $w_{1\sigma}$ は (2.12) 式において $U/2$ を $U/2 - \mu$ で置き換えたものである。

指数の肩が一体の形になっているために、一電子状態を基底にとって Trace の計算を実行することができ、その結果、

$$Z = \frac{1}{2^{NL}} \sum_{\{s_i(l)=\pm 1\}} W(\{s_i(l)\}),$$

$$W(\{s_i(l)\}) = \prod_{\sigma} \det \left[I + \prod_{l=1}^L B_{l\sigma} \right] \quad (2.35)$$

となる。

2.4.2 物理量の計算

一体のグリーン関数の平均値は

$$\langle c_{k\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle = \frac{\sum_{\{s_i(l)=\pm 1\}} \text{Tr} \left[c_{k\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} \prod_{\sigma} \prod_{l=1}^L D_{l\sigma} \right]}{\sum_{\{s_i(l)=\pm 1\}} W(\{s_i(l)\})}$$

$$= \frac{\sum_{\{s_i(l)\}} P_W \text{sign} W \frac{\text{Tr} \left[c_{k\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} \prod_{\sigma} \prod_{l=1}^L D_{l\sigma} \right]}{W}}{\sum_{\{s_i(l)\}} P_W \text{sign} W} \quad (2.36)$$

ここでも Trace の計算は実行可能で

$$\frac{\text{Tr} \left[c_{k\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} \prod_{\sigma} \prod_{l=1}^L D_{l\sigma} \right]}{W} = \left[\left(I + \prod_{l=1}^L B_{l\sigma} \right)^{-1} \right]_{kj}^{kj}$$

となることが示せる。ゆえに、基底状態の場合と同様に確率 P_W にしたがって Stratonovich 変数の配列を生成し、それらのサンプルに関して (2.37) 式の右辺の平均値をとればよいことになる。二体以上の量に関して (2.37) 式に相当する段階で Wick の定理が成立するのも基底状態の場合と同じである。

2.4.3 規格直交化、負符号問題、誤差

有限温度の方法でも低温だと (すなわち β が大きくなると) 行列 $\prod_l B_l$ の性質が悪くなる。したがって、ここでも基底状態の場合と同様に定期的に $\prod_l B_l$ の規格直交化を行うことによって、この問題を回避する必要がある¹²⁾。

また、基底状態の場合と同じく、 β や U を大きくすると負符号問題が深刻化する。ただし、有限温度では β を有限にとめておいても、「その温度での期待値」という物理的意味をもつ。そこで、しばしば、 β を小さく留めておいて、 U を大きくすることによって、比較的高温での強相関効果の議論がなされる。

$\Delta\tau$ が有限であることによって、系統的な誤差が生じ、モンテ・カルロ平均をとるときに統計誤差が生じるのは基底状態の場合と同じである。

2.5 変分モンテ・カルロ法

2.5.1 原理

変分法とは、変分パラメーターを含む適当な試行波動関数を導入し、エネルギーを最小にするようにパラメータを

最適化して基底状態に対する近似解を得る方法であるが、多体問題の場合、エネルギー (試行関数に対するハミルトニアン期待値) の計算は、多体波動関数に対する膨大な次元の内積となる。このエネルギー計算をモンテ・カルロ法で数値的に行うのが、変分モンテ・カルロ法 (Variational Monte Carlo; VMC) である²⁰⁾。試行関数としてはハミルトニアン基底状態に近い性質を持つと思われるさまざまな波動関数を考え、その各々に対して変分パラメーターを最適化し、最小化されたエネルギーを比較することにより、基底状態の性質を同定する。以下では、ハバード模型を例にとって VMC 法の説明をしよう²¹⁾。

2.5.2 試行波動関数

通常、VMC 法では、電子相関を取り入れた波動関数を

$$|\Psi\rangle = P_G |\Psi_0\rangle \quad (2.38)$$

という形に仮定する。ここで、 P_G は電子間斥力の効果によって電子がお互いの近くなるような重みを小さくするような射影演算子であり、例えば、オンサイト斥力 U による電子相関の効果を取り入れて、同一サイトに 2 電子が来る配置の重みを小さくする射影演算子は、Gutzwiller 型

$$P_G = \prod_i [1 - (1 - g)n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}] \quad (2.39)$$

($0 \leq g \leq 1$) にとることが多い。ここで g は変分パラメーター (のひとつ) となる。

次に $|\Psi_0\rangle$ の部分を考えよう。VMC 法では、この部分を Slater 行列式の形にとる。何も秩序を仮定しない常伝導状態であれば自由電子の基底状態、

$$\Psi_0(\mathbf{R}) = \det(\phi_{\uparrow}) \det(\phi_{\downarrow}),$$

$$(\phi_{\sigma})_{ij} = \exp(ik_i \cdot \mathbf{r}_{j\sigma}) \quad (2.40)$$

をとることが多い。ここで $\mathbf{r}_{j\sigma}$ は σ スピンを持つ j 番目の電子の座標であり、 $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_{1\uparrow}, \dots, \mathbf{r}_{M\uparrow}, \mathbf{r}_{1\downarrow}, \dots, \mathbf{r}_{M\downarrow}\}$ は全電子の配置である。

秩序状態として最も簡単なものは平均場近似解の形である。例えば超伝導状態なら BCS 波動関数

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle$$

$$\propto \prod_{\mathbf{k}} (1 + a_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (2.41)$$

$$a_{\mathbf{k}} \equiv \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}}$$

$$= \frac{\Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k})}{\epsilon(\mathbf{k}) - \mu + \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)^2 + \Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k})^2}} \quad (2.42)$$

である。ここで $\epsilon(\mathbf{k})$ はバンド分散 (2.3)、 $\Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k})$ は超伝導ギャップ (3.2.1 節参照)、 μ は化学ポテンシャルである。ただし、BCS 波動関数は粒子数一定の状態ではないので VMC 法では、これを粒子数 $2M$ 個の状態に射影したもの

を用いることが多い²²⁾。すなわち、

$$\begin{aligned}
 |\Psi_0\rangle &= \left(\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right)^M |0\rangle \\
 &= \left(\sum_{i,j} A(i-j) c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \right)^M |0\rangle \\
 &= \sum_{\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{r}_1\}} \det \begin{pmatrix} A(\mathbf{r}_{1\uparrow} - \mathbf{r}_{1\downarrow}) & A(\mathbf{r}_{1\uparrow} - \mathbf{r}_{2\downarrow}) & \cdots \\ A(\mathbf{r}_{2\uparrow} - \mathbf{r}_{1\downarrow}) & A(\mathbf{r}_{2\uparrow} - \mathbf{r}_{2\downarrow}) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \\
 &\quad \times c_{i_1\uparrow}^\dagger \cdots c_{i_M\uparrow}^\dagger c_{j_1\downarrow}^\dagger \cdots c_{j_M\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad (2.43) \\
 A(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}
 \end{aligned}$$

となる。ここで $i(j)_1, \dots, i(j)_{M(i)}$ は $\mathbf{r}_{1\uparrow(1)}, \dots, \mathbf{r}_{M(i)\uparrow(1)}$ をサイト番号の順番に並べ変えたものである。 $\det(\dots)$ が $\Psi_0(\mathbf{R})$ になり、 $\Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k})$ は変分パラメーターとなる。

2.5.3 エネルギーの計算

試行波動関数 Ψ によるエネルギー期待値 E は

$$E = \frac{\sum_{\mathbf{R}} \Psi^*(\mathbf{R}) H \Psi(\mathbf{R})}{\sum_{\mathbf{R}} |\Psi(\mathbf{R})|^2} \quad (2.44)$$

和は電子のあらゆる配置にわたってとる。前述したようにサイト数、電子数が多い場合にはこの和は膨大になり、実行することはできない。そこで、これをモンテ・カルロ法による importance sampling に適した形に変形する。

$$E = \sum_{\mathbf{R}} W(\mathbf{R}) \frac{H \Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})}, \quad (2.45)$$

$$W(\mathbf{R}) = \frac{|\Psi(\mathbf{R})|^2}{\sum_{\mathbf{R}'} |\Psi(\mathbf{R}')|^2} \quad (2.46)$$

すなわち、確率 (2.46) にしたがって電子の配置をモンテ・カルロ法により生成し、それらのサンプル配置に対する $[H \Psi(\mathbf{R})]/\Psi(\mathbf{R})$ の平均値を求めればよい。AFQMC 法の場合と異なり、負符号問題が生じないことが (2.45) 式の形からわかる。

ハミルトニアンとして最隣接サイト間のみホッピングのあるハバード模型を考えると、各配置 $\mathbf{R}$ に対して $[H \Psi(\mathbf{R})]/\Psi(\mathbf{R})$ は

$$\begin{aligned}
 &\frac{H \Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} \\
 &= -t \sum_{j\sigma} \sum_{\mathbf{a}} g_{\delta\mathbf{a}} \frac{\det D(\cdots, \mathbf{r}_{j\sigma} + \mathbf{a}, \cdots)}{\det D(\cdots, \mathbf{r}_{j\sigma}, \cdots)} + U N_d \quad (2.47)
 \end{aligned}$$

となる。(2.47) 式の右辺第一項は、電子のホッピングから来る寄与である。 $\mathbf{a}$ の和は全最隣接サイトにわたってとる。 $\delta\mathbf{a}$ は電子のホッピング前後における全二重占有サイト数の差である。右辺第二項はオン・サイト斥力から来る寄与で、 N_d は配置 $\mathbf{R}$ における全二重占有サイト数である。

以上で一組の変分パラメーターの値に対するエネルギー期待値が求まる。この計算を変分パラメーターの値を少しずつ変えて繰り返すことによって、一つの試行関数に対してエネルギー期待値最小を与える最適変分パラメーター値が決まる。さらに今度は試行関数を変えてみて、同じプロセスを行う。考えている試行関数のうち、最適化エネルギー期待値の最も低いものが、ハミルトニアン of 真の基底状態に近い性質を持つと考える。

2.5.4 長所と難点

VMC 法では負符号問題がないので、相互作用の大きさや電子数に強い制限をうけることなく、AFQMC 法と同程度のサイズの系を取り扱うことができる。反面、結果は変分試行波動関数に大きく左右されるので、その選び方が問題となる。例えば極端な可能性として、本来は常伝導状態なのに、常伝導状態の試行関数がありよくないために超伝導状態の試行関数のエネルギーの方が下がってしまう、という可能性もないとは限らない。VMC 法による計算結果を解釈する際には、このような点を常に考慮にいれる必要がある。

§3. ハバード模型への適用例

それでは、第2節で解説した手法を2次元正方格子上のハバード模型に適用した計算例を、反強磁性と超伝導に焦点を当てて紹介しよう。数値計算結果の他にも、適宜、理論的予備知識について触れたり、高温超伝導体の実験結果を引用したりすることとする。高温超伝導体の模型としてはハバード模型以外にもいくつか考えられているが、ここでは紙数の都合上、ハバード模型に話を限定する²⁴⁾。

3.1 反強磁性

現実の銅酸化物はドーピングされていない絶縁体の状態で低温にするとスピンの反強磁性的な長距離秩序を持つことが知られている。このことから、反強磁性と超伝導の間になんらかの可能性があるのでないかとの見方が強い。そこで、ここではスピンの秩序に関する数値計算結果を見てみよう。

3.1.1 スピン相関関数

有限系では一般に長距離秩序がたちえないので、秩序パラメーターそのものの期待値 $\langle O \rangle$ ではなく、そのゆらぎ $\langle O^2 \rangle$ 、すなわち相関関数を見るのが有用である。スピンの秩序を見る場合はスピン構造因子 (波数空間で定義されたスピン相関関数) をみる。スピン構造因子は

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで $\mathbf{S}_i = (1/2) \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \hat{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}$ ($\hat{\sigma}$ はパウリ行列) は i サイトにおけるスピン $1/2$ のスピン演算子であり、 i, j の和は全てのサイトにわたってとる。 $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ は二体の演算子の期待値なので、基底状態なら2.3.2節に述べた方法で、また有限温度なら2.4.2に述べた方法で計算することができる。(3.1) 式の形は系のサイズを大きくすればするほど相関の長距離部分を足しあげる形になって

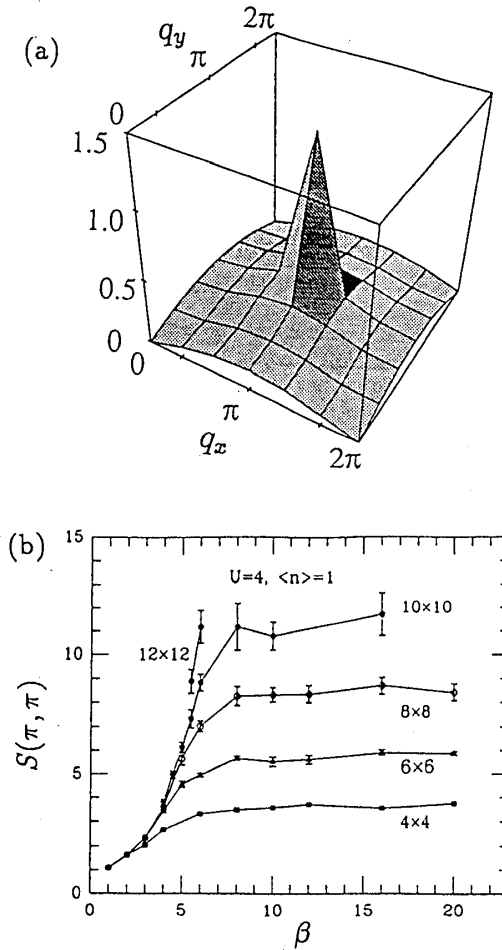


Fig. 1. (a) 基底状態 AFQMC 法によるスピン構造因子 $S(\mathbf{q})$ を (q_x, q_y) の関数としてプロット。 $U = 4t$, 6×6 サイト, 36 電子 (half-filled)²³⁾。 (b) 有限温度 AFQMC 法による $S(\pi, \pi)$ の $\beta (= 1/T)$ 依存性を様々なサイズに対してプロット。 $U = 4t$, $n = 1$ ¹²⁾。

いるので、スピンの波数 $\mathbf{q}$ の長距離的な相関を持っていれば、 $S(\mathbf{q})$ は系のサイズを大きくするとともに増大するはずである。

3.1.2 half-filled の場合

まずドープされていない状況に対応する half-filled におけるスピン相関関数をみてみよう。図 1(a) に AFQMC 法によって求めた基底状態の構造因子 $S(\mathbf{q})$ を示す²³⁾。 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ に鋭いピークがたって反強磁性的なスピン相関が発達しているのがわかる。また、図 1(b) に、有限温度の AFQMC 法を用いていくつかのサイズに対して $S(\pi, \pi)$ を計算したものを示す¹²⁾。低温で $S(\pi, \pi)$ がサイズとともに増大しており、反強磁性秩序が温度の低下とともに発達していることを表している。

隣り合うサイトのスピン間に反強磁性的相互作用が働くのは、直観的には、 $\uparrow$ と $\downarrow$ 電子が隣り合っているときは、どちらかの電子がとりに振幅 t で移動して、エネルギーが U だけ上がった中間状態を経て、再び振幅 t で元の位置に戻る、という二次摂動過程によって $-t^2/U$ だけエネルギーを下げるができるのに対して、 $\uparrow$ と $\uparrow$ が隣りあっているとそのような過程が許されないからである。

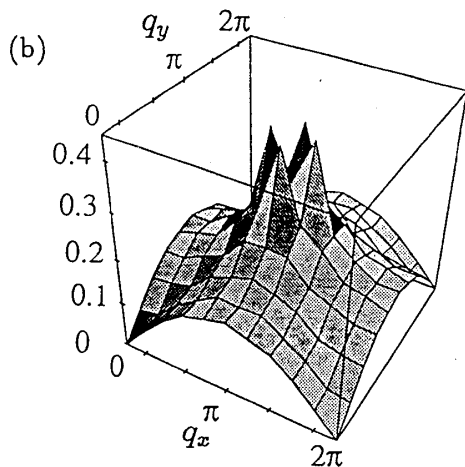
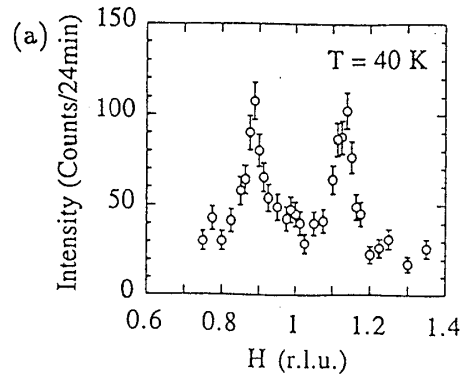


Fig. 2. (a) $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の中性子散乱強度を波数空間 (のある断面) でプロット²⁶⁾。 (b) 基底状態 AFQMC 法による $S(\mathbf{q})$ 。 $U = 4t$, 10×10 サイト, 82 電子²³⁾。

3.1.3 non-half-filled の場合

次にドープした場合を考えよう。実験的には、ある程度ドープすると反強磁性長距離秩序は消えるが、短距離でのスピン相関は残る。それは例えば $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の常伝導相における中性子散乱の実験で、 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ から少しずれたところに散乱強度のピークが観測されることからわかる (図 2(a))²⁵⁾。ドープされていないときの $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ のピークはスピンの $\uparrow\downarrow\uparrow\cdots$ の配列が格子点の並びに整合していることを示しているが、ピークが (π, π) から少しずれているということは、スピンの相関が格子と非整合になっていることを表している。

では、half-filled からずらした場合のハバード模型の量子モンテ・カルロ結果を見てみよう。 10×10 サイト, 82 電子の基底状態における $S(\mathbf{q})$ の計算結果を図 2(b) に示す²³⁾。 half-filled の場合と違って、この場合は (π, π) からずれた位置にピークが立つのがわかる。この計算結果は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ において実験的に観測された非整合スピン相関が少なくとも定性的には、ハバード模型で理解し得ることを表している。

3.2 超伝導の可能性

次に、ハバード模型における超伝導の可能性を数値計算によって調べた結果を紹介するが、その前に超伝導電子対の対称性について触れておこう。

3.2.1 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導

フォノンを電子間引力の起源とする通常の超伝導では、超伝導ギャップ関数 Δ_{sup} は波数に依存しない。これは実空間で言えば同じサイト内で対を作る場合に対応し、等方的 s 波超伝導という。しかし、銅酸化物における高温超伝導では、様々な実験から超伝導ギャップ関数が波数空間で

$$\Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k}) = \Delta_0 f_d(\mathbf{k}),$$

$$f_d(\mathbf{k}) = \cos k_x - \cos k_y \quad (3.2)$$

という依存性を持つことがわかってきた^{6,27)}。このように k_x 軸、 k_y 軸の方向で絶対値が最大となり、90 度回転に対して符号を変えるようなギャップを持つ場合を $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導という。これに対応する超伝導秩序パラメーター O_d は

$$O_d = \sum_{\mathbf{k}} f_d(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}$$

$$\propto \sum_i O_d(i), \quad (3.3)$$

$$O_d(i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\delta} g_d(\delta) [c_{i\uparrow} c_{i+\delta\downarrow} - c_{i\downarrow} c_{i+\delta\uparrow}] \quad (3.4)$$

である。ここで δ の和はサイト i の最隣接サイト全てにわたってとり、 δ が x 方向のベクトルのときは $g_d(\delta) = 1$ 、 y 方向のときは $g_d(\delta) = -1$ である。つまり実空間でいうと、隣り合うサイト間で電子対をつくり、 x 方向で組む場合と y 方向で組む場合とで秩序パラメーターの符号が異なる。

理論的にも、ハバード模型にはオン・サイト斥力があるの、等方的 s 波超伝導が起こるとは考えにくい、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導の可能性は指摘されている。それは、反強磁性的な揺らぎが発達しているときには、その揺らぎを媒介として電子間に運動量移行 $\sim (\pi, \pi)$ で斥力かつ最大になるような有効相互作用が働くからである²⁸⁾。すなわち、この有効相互作用によって電子対が波数 $(\pi, 0)$ 近傍から $(0, \pi)$ 近傍 (あるいは逆) へ斥力的に散乱される振幅が強くなるが、このような散乱過程が、波数 $(\pi, 0)$ と $(0, \pi)$ 近傍で絶対値が大きくかつ符号の反転した $\Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k})$ を持った超伝導、すなわち $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導に有利にはたらくことは、定性的には BCS 理論の枠内で説明できる²⁸⁾。

3.2.2 超伝導相関関数

スピン秩序の場合と同様に、有限系において超伝導の可能性をみるには超伝導相関関数

$$S_d(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle O_d(i)^\dagger O_d(j) \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (3.5)$$

を計算する。ここで $\mathbf{q}$ は超伝導電子対の全運動量に対応するが、通常は波数 $\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ とが対を組んで全運動量は 0 なので、 $\mathbf{q} = 0$ のみを考えることが多い。スピン相関の場合と同様、超伝導秩序があれば超伝導相関関数は系のサイズとともに増大するはずである。

合と同様、超伝導秩序があれば超伝導相関関数は系のサイズとともに増大するはずである。

$U > 0$ のハバード模型の結果に行く前に、オン・サイト相互作用を人工的に引力 ($U < 0$) にしたハバード模型 (引力ハバード模型) に対する計算結果をみておこう。図 3(a) にいくつかのサイズに対して、等方的 s 波の相関関数を有限温度の AFQMC 法で計算した結果を示す²⁹⁾。低温で相関関数がサイズとともに増大しているのがわかる。電子間にオン・サイト引力があるのだから、等方的 s 波超伝導の相関が発達するのは予想どおりの結果と言える。

それでは斥力の場合をみてみよう。基底状態の AFQMC 法による超伝導相関関数の計算結果²³⁾ を図 3(b) に示す。これは $U/t = 4$ における $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導相関関数を、 6×6 から 16×16 までのサイズで様々なバンド・フィリングに対して計算した結果である²³⁾。超伝導相関関数に系統的なサイズ依存性はないことがわかる。他の対称性の相関関数に関しても同様である。これは $U > 0$ において超伝導が起こることに対して否定的な結果である。またこれを裏付けるものとして、 $\langle O_d(i)^\dagger O_d(j) \rangle$ を距離 $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ の関数として見ると、超伝導が起こらない $U = 0$ のときに比べて $U > 0$ のときの方が遠距離部分で小さな値をとる。

ここで、これらの結果に対して、幾つかの可能性が考えられる。(i) ハバード模型そのものが銅酸化物における超伝導状態を記述するには単純化され過ぎており、解析的な計算で超伝導がでてきてしまうのは近似のせいである、(ii) AFQMC 法では $U \sim 10t$ 程度の現実的な領域を扱えないが、大きな超伝導相関の発達はこの領域でないと起こらない、(iii) 扱っている系のサイズが ~ 100 サイトでは小さ過ぎる。ここでは (iii) の可能性^{30,31)} について述べたい。

量子モンテ・カルロ計算は閉殻のときの方が負符号問題が深刻化しにくいので、この条件の下で行なわれることが多い。すると、 $U = 0$ では電子が詰まっている最も高い準位 (highest occupied level; HOL) と電子が詰まっていない最も低い準位 (lowest occupied level; LUL) との間に有限のエネルギー差 Δ が開いてしまう。この差は 10×10 サイト程度の系では通常、 $0.1t$ 以上の大きさに達する。 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導は 3.2.1 節で述べたように波数 $(0, \pi)$ 近傍から $(\pi, 0)$ 近傍への電子対の散乱過程によって引き起こされるが、閉殻の場合、そのような散乱過程としては電子対を HOL から LUL に移動させるしかない。従って HOL-LUL 間のエネルギー差 Δ が超伝導の特徴的なエネルギー・スケールよりも大きかったら超伝導の兆候は検出できないはずである。実際、高温超伝導の転移温度 ($\sim 100\text{K}$) はハバード模型の言葉に直して、 $0.01t$ のオーダーであり、もしハバード模型の超伝導もこの程度のエネルギー・スケールのものだとすると、 ~ 100 サイト、閉殻ではその検出は難しいと考えられる。それに対して引力ハバード模型では人工的に大きな引力 $-U (> t)$ を入れているので超伝導のエネルギー・スケールが大きくなり、小さな有限系でも検出できたと考えられる。

斥力ハバード模型における上記のような問題を回避す

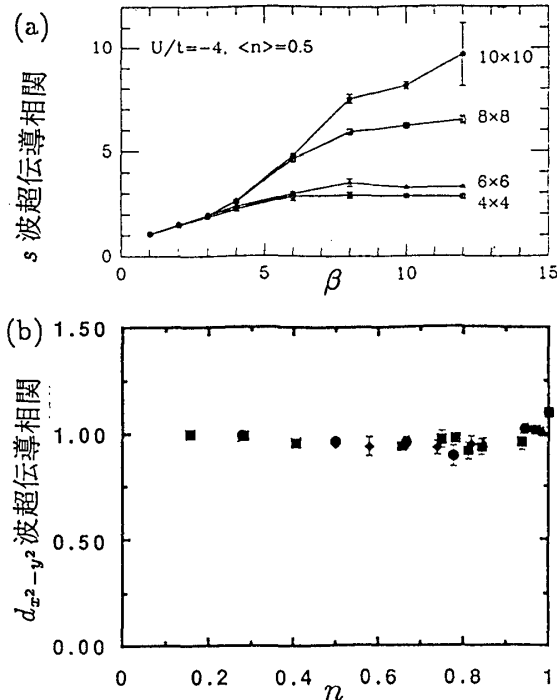


Fig. 3. (a) 有限温度 AFQMC 法による引力ハバード模型における等方的 s 波超伝導相関の β 依存性を様々なサイズに対してプロット。 $U = -4t$, $n = 0.5^{29)}$ 。(b) 基底状態 AFQMC 法による $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導相関 S_d をバンド・フィリングに対してプロット。 $U = 4t$ 。サイズは 6×6 (●), 8×8 (■), 10×10 (◆), 12×12 (▲), 16×16 (+)²³⁾。

るには系のサイズを非常に大きくして Δ を小さくすればよい (現実の Δ はもちろん無限小) わけだが、100 サイト程度が現在の計算機で扱えるサイズの限界である。次善の策として、開殻で計算すれば $\Delta = 0$ なのでフェルミ準位近傍における様々な散乱過程の効果を取り入れることができると考えられる。しかし、開殻の場合を扱うのが難しいのは 2.3.5 で述べた通りである。そこで、 x 方向と y 方向のホッピング t_x と t_y の値を微妙にずらして、波数 (k_x, k_y) と (k_y, k_x) との縮退をわずかに解き、この間にフェルミ準位が来るような電子数に対して (すなわち開殻に近い閉殻で)、基底状態における AFQMC 計算が行われた³⁰⁾。そのような場合の計算結果の例を図 4 に示す。これは 8×8 サイト、46 電子で $\langle O_d(i)^\dagger O_d(j) \rangle$ を実空間距離の関数としてプロットしたものである。 $t_x = 1$ として $t_y = 0.999$ にとると $\Delta < 0.01$ であり、このときは $U = 1$ のときの方が $U = 0$ よりも長距離で増大しているのがわかる。一方、同じサイズ、同じ電子数で $t_y = 0.95$ にとると $\Delta \sim 0.17$ になってしまうが、この場合は増大はほとんど見られない。

この計算結果は相関関数がサイズとともに増大することを示したのではないので、これだけでハバード模型において超伝導が起こることを結論するのは無理であるが、少なくとも、このような計算結果によって、ハバード模型における超伝導の可能性をより注意深く検討する必要があることは確かである。

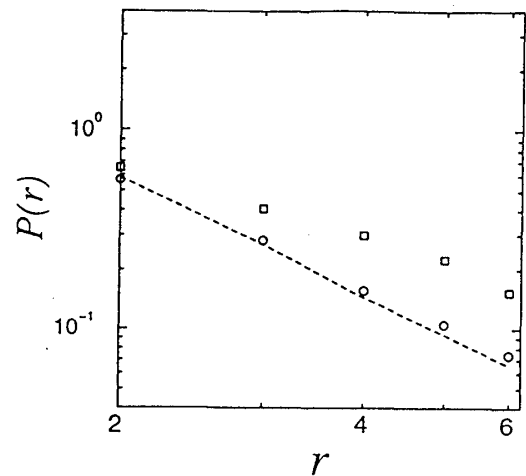


Fig. 4. 基底状態 AFQMC 法による $\langle O_d(i)^\dagger O_d(j) \rangle$ を実空間距離 $|i_x - j_x| + |i_y - j_y| = r$ (一定) のものについて和をとり、 r の関数としてプロット。 8×8 サイト、46 電子、 $t_x = 1$, $U = 1$, $t_y = 0.999$ (□), 0.95 (○), 破線は $U = 0$ ($U = 0$ は $t_y = 0.999$ と 0.95 と同じ)。

3.2.3 変分モンテカルロ計算

AFQMC 法では、基底状態や低温において、現実的な大きさの $U/t (\sim 10)$ を扱うのは難しい。このようなパラメーター領域における超伝導の可能性を調べるために VMC 法による計算が行われている。変分関数としては、秩序を仮定しない常伝導状態、 $d_{x^2-y^2}$ 超伝導状態 ($\Delta_{\text{sup}}(\mathbf{k})$ は (3.2) 式で与えられる)、反強磁性状態といったものが用いられる。

ここでは最近の山地らの計算結果を紹介しよう³¹⁾。まず、 10×10 サイト、84 電子、 $U = 8t$ における計算によると、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導状態のエネルギーが最も低く、常伝導状態 ($\Delta_{\text{sup}} = 0$) からのエネルギー利得はサイト当たり $\sim 0.0015t$ である。山地らはこの数値結果を実験結果と比較することを試みた。絶対零度での超伝導状態の常伝導状態からのエネルギー利得は絶対零度における臨界磁場を $H_c(0)$ として $H_c(0)^2/(8\pi)$ で与えられる。YBa₂Cu₃O₇ に対して実験的に評価された $H_c(0)$ は約 1 ~ 1.5 Tesla であるので、エネルギー利得は 1Cu あたり $0.0003 \sim 0.0004$ eV ということになる。これは $t \sim 0.4$ eV を使ってハバード模型に言葉に直すと、1 サイト当たり $\sim 0.001t$ のエネルギー利得であり、VMC 計算がかなり現実的な結果を与えていることがわかる。

次に 10×10 サイト、84 電子に固定して U を変化させると、超伝導状態のエネルギー利得は小さい U から $U \sim 8t$ くらいまで単調に増加し、それより大きい U では減少することがわかった。ところで、84 電子では $U = 0$ の基底状態における電子の詰まり方が開殻である。そこで、今度は電子数を動かして $U = 8t$ におけるエネルギー利得を求めると、 $0.001t$ 以上の比較的大きなエネルギー利得が得られるのは、フィリングが開殻 (あるいはそれに近い) 条件を満たす場合であり、閉殻の場合にはエネルギー利得は小さくなる ($< 0.0005t$) ことがわかった。以上のようなエネ

ギ-利得の U 依存性や電子数依存性を考えると、AFQMC法による計算で超伝導相関関数の増大が見られない場合というのは、閉殻であることと U が小さいこと(3.2.2節で述べた可能性(ii)と(iii))の両方が原因となっている可能性もある。

3.3 今後の課題

3.1節でスピン相関関数の計算から、高温超伝導体の磁気的性質の少なくとも一部がハバード模型の範囲内で理解可能であることを見た。また、ここでは紹介しなかったが、これ以外にも光電子分光実験で得られるバンド構造³²⁾や光吸収²⁾の実験結果などもハバード模型の数値計算でかなりよく再現できることもわかっている。ただし、これらは比較的、高いエネルギー・スケールの性質である。

それに対して、超伝導はもっと低いエネルギー・スケールの問題である。また、ここでは触れなかったが高温超伝導体では T_c より高温の常伝導相において既にギャップの発達が見られる。これは「擬ギャップ」と呼ばれ、最近非常に関心の高まっている問題であるが、これもエネルギー・スケールとしては超伝導と同程度に小さい。

これまでの数値計算結果と、解析的な結果とを併せて考えると、現実的な U/t (~ 10)を持つハバード模型における超伝導のエネルギー・スケールが銅酸化物における超伝導や擬ギャップのエネルギー・スケールに近い可能性は確かにあるといえる。しかし、そもそもその現実的なエネルギー・スケールというのが「高温」超伝導と言っても非常に小さく、有限系に対する数値計算から超伝導や擬ギャップの問題に最終的な結論を出せるのはもう少し先のこととなりそうである。

謝辞

青木秀夫教授(東大・理)はじめ、青木研大学院生の木村敬氏(現広島大・工)、有田亮太郎氏(東大・理)には共同研究を通して本テキストで扱った内容に関して日頃から有益な議論をしていただいた。また、山地邦彦氏(電総研)には最近のVMC計算の結果についていろいろと教えていただいた。この場を借りて感謝の意を表したい。前年度サブゼミ講師の諏訪雄二氏(日立基礎研)にはいろいろ御助言をいただき、また世話人の中西祥介氏(東大・理)はじめ、夏の学校関係者の皆様にもいろいろとご協力いただいた。ここに厚く御礼申し上げる。

- 1) 日本語による高温超伝導の総説として、固体物理 25 (1990) No.10, 「高温超伝導」特集号、日本物理学会誌 52 (1997) No.3, 特集「高温超伝導 10 年」
- 2) 高温超伝導に対する数値計算からの理論的アプローチに詳しいものとして、E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 763.
- 3) ここではハバード模型の詳しい導出過程には触れない。CuO₂単位胞の中には3種類の原子があるので、それを単位胞あたり1個のサイトしか持たない模型(単一バンド模型)で記述できるかどうかはいまだに決着していない問題である。
- 4) M.S. Hybertsen, M.Schlüter, and N.E. Christensen, Phys. Rev. B 39 (1989) 9028.
- 5) このような可能性を高温超伝導に対して最初に指摘したのはP.W. Anderson (Science 235 (1987) 1196) である。

- 6) 解説としてD.J. Scalapino, Phys. Rep. 250 (1995) 329.
- 7) 行列計算の日本語による解説書として、「マトリクスの数値計算」戸川隼人著、オーム社
- 8) Lanczos法の量子スピン系への適用を解説したものとして、田口善弘、西森秀稔、物性研究 45 (1986) 299.
- 9) (量子)モンテ・カルロ法全般に関する解説(集)として、K. Binder, ed., Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Topics. Curr. Phys. 7, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1986); H. De Raedt and A. Lagendijk, Phys. Rep. 127 (1985) 233-307; 宮下 精二、今田 正俊、固体物理 23 (1988) 連載「量子モンテ・カルロ法」(その1)から(その4); M. Suzuki, ed., Quantum Monte Carlo Methods in Equilibrium and Nonequilibrium Systems, Solid-State Sciences 74 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1987); M. Suzuki, ed., Quantum Monte Carlo Methods in Condensed Matter Physics, (World Scientific, Singapore, 1993).
- 10) ハバード模型における量子モンテ・カルロ法全般の解説として羽田野直道、物性研究 56 (1991) 459.
- 11) S. Sorella et al., Int. J. Mod. Phys. B 1 (1988) 993.
- 12) S.R. White et al., Phys. Rev. B 40 (1989) 506.
- 13) M. Imada and Y. Hatsugai, J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 3752, ここには基底状態の補助量子モンテ・カルロ法の方法論が詳述されている。本テキストの説明もこれに従っている。
- 14) M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. 56 (1976) 1454.
- 15) J.E. Hirsch, Phys. Rev. B 31 (1985) 4403.
- 16) これに対して連続型(積分型)Hubbard-Stratonovich変換もある(例えば¹¹⁾を参照)が、離散型の方が数値計算には適している。
- 17) G. Sugiyama and S.E. Koonin, Annals of Phys. 168 (1986) 1.
- 18) N. Furukawa and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 810.
- 19) 有限温度 AFQMC 法の説明は文献^{10, 12, 15)}に詳しい。
- 20) D. Ceperly, G.V. Chester, and M.H. Kalos, Phys. Rev. B 16 (1977) 3081.
- 21) ハバード模型に対する変分モンテ・カルロ計算の先駆的な研究として H. Yokoyama and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 1490; J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 3582.
- 22) T. Giamarchi and C. Lhuillier, Phys. Rev. B 43 (1991) 12943.
- 23) M. Furukawa and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3331.
- 24) 同じく単一バンドの模型として t - J 模型や、CuとOを異なるサイトとして扱う3バンド模型(d - p 模型)などがある。これらの模型に対する数値計算結果についてまとめた解説としては文献²⁾や、黒木和彦、青木秀夫、固体物理 32 (1997) 連載「多体電子論の新展開」(その11)から(その15)。
- 25) 解説としてB.O. Wells et al., Science 277 (1997) 1067.
- 26) K. Yamada et al., Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1626.
- 27) 日本語による解説として、日本物理学会誌 49 (1994) No.7 特集「高温超伝導体の凝縮対は s 型か d 型か」; 前田京剛、固体物理 28 (1993) 933.
- 28) D.J. Scalapino, E. Loh, and J.E. Hirsch, Phys. Rev. B 34 (1986) 8190.
- 29) R.T. Scalettar et al., Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1407.
- 30) K. Kuroki and H. Aoki, Phys. Rev. B 56 (1997) R14287; J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 1533.
- 31) T. Nakanishi, K. Yamaji, and T. Yanagisawa, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 294; 山地邦彦 他、電子技術総合研究所集報 61 (1997) No. 12, 579-589.
- 32) N. Bulut et al., Phys. Rev. B 50 (1994) 7215; D. Duffy et al., Phys. Rev. B 56 (1997) 5597; R. Preuss et al., Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1122.