

博士論文

多軌道ハバードモデルにおけるスピン軌道物理の数値的研究

埼玉大学大学院
理工学研究科 物質科学コース
近野 直也

指導教員 品岡 寛 助教

2022年2月24日

0.1 概要

物理現象の多くは、物質を構成する電子の状態から説明される。電子間に働く電子相関によって、電子は非自明な状態を取り、興味深い物性が見られるようになる。物質の解析は、実験だけでなく理論的な手法によっても進められている。代表的な手段の一つがモデル解析である。これは物質を構成する結晶構造を模した格子モデルを仮想的に作り、その中で電子の相互作用の効果をシミュレートするものである。よく知られたモデルであるハバード模型は、電子が決められた格子点上にのみ存在するという強束縛近似の下で、電子間相互作用を考えるものである。電子間の相互作用や飛び移りの強さなどはパラメータ化され、自在に変化させられる。一般的には、各パラメータに対する状態を決定し、それらをまとめたものを相図として表現する。相図の情報を現実の物質と照らし合わせることで、実験の結果を裏付けたり、新しい現象の発見や、物質の開発に繋ぐことができる。しかし現実の物質は無数の電子から構成され、それらが複雑に相互作用している。電子の数が多くなると、電子相関の取り扱いが極めて難しくなる。多体問題では、解析的に解くことは不可能である。

そこで、理論的なアプローチでは、様々な方法で計算を実行する工夫がなされてきた。その一つが近似で、相互作用の効果を簡単なものにみなして取り扱う方法である。最も簡単な近似の一つが平均場近似である。これはある電子1つに注目したとき、他の電子の影響を平均化し、それを電子が感じるポテンシャルとして扱うものである。1電子の問題に落とし込むことから、電子相関を無視した近似とも言える。電子相関を考慮した近似としては、揺らぎ交換近似 (FLEX)、動的平均場理論 (DMFT) のような手法が考案されている。例えば DMFT は、動的な平均場を考え、解くべきモデルを有効不純物模型として扱う手法である。この手法では、局所的な電子相関を精密に取り入れることができる。

DMFT による先行研究では、多軌道ハバード模型を用いた数値解析が行われている。ハバード模型は最も単純な模型であるが、軌道秩序の存在、励起子絶縁体と四極子秩序の対応などの非自明な物性を明らかにしている。それらを踏まえて、我々の目的は、電子間相互作用が起こす物理を一般的かつ定量的に明らかにすることである。具体的には、クーロン相互作用の強さ U 、スピン軌道相互作用の強さ λ 、電子数 n という3つのパラメータに関する相図の作成し、その電子状態を解明することである。本研究の遂行には、先行研究と同じ DMFT に基づく解析が合理的と考えられる。しかし、DMFT は不純物ソルバーに由来する計算時間の問題を抱えており、多数のパラメータを振るような計算は極めて困難となる。

そこで本研究では、物理的性質を概ね捉える際に広く使われる平均場近似によって相図を作成する。平均場近似は、秩序を過大評価する、電子相関を無視しているという欠点はあるが、基礎的な物理の議論には差し支えない結果を出している。その結果を基に、DMFT 等での数値解析への足掛かりを作ることが、研究目的の一つでもある。以下に、本研究の主な成果を記す。

- 軌道自由度で分類された多極子秩序変数の構築

多極子とは、静電ポテンシャルの多重極展開に用いられるもので、電荷分布の異方性を点群に基づき表している。近年では、スピン軌道相互作用の影響下のようなスピンと軌道両方の自由度が絡み合う物理を扱う際に有効な道具として用いられるようになってきている。その演算子を有効全角運動量 j_{eff} 軌道の部分空間に射影することで、軌道対角・非対角の成分に分類された36個の(1粒子)多極子演算子を構築した。それにより各多極子演算子について、軌道混成の有無とその大きさをそれぞれ重み付けて表現することができる。また、その重みは多極子演算子の期待値と等しく、相を分類するための秩序変数として利用できる。

- $U - \lambda$ 相図、 $n - U$ 相図の作成

本研究では、平均場近似に基づく自己無撞着計算を行い、与えられたパラメータに対応する基底電子状態を決定する。パラメータにはクーロン相互作用の強さ U 、スピン軌道相互作用の強さ λ 、電子数 n を指定する。ま

た、温度に関しては、特段記述がない限りは絶対零度を仮定する。得られた電子状態を上記の多極子秩序変数で分類することで、3種のパラメータに関する相図を作成する。その際、金属・絶縁体や磁気秩序・軌道秩序に加えて、軌道混成の有無とその種類に関する分類を行なった。その結果、従来では四極子秩序と共存していたとされる励起子絶縁相では、実際には隠れた非対角磁気双極子により秩序が形成されていることを明らかにした。

また、相と多極子秩序変数の関係を詳細に調べるため、 $U - \lambda$ 強度図を作成した。これによりパラメータに対して軌道混成の強度変化や、相の移り変わりを視覚的に理解することができる。

- 量子臨界終点の存在

通常、ある程度 U を大きくすると磁気転移を起こす。今回、磁気転移点よりもさらに U の大きな領域で、軌道の対称性を自発的に低下する相転移を確認した。これは極めて小さい λ にてクロスオーバーに変化する一次転移である。また、この一次転移の直後に、四極子などの高次多極子が増幅されることを明らかにした。

目次

0.1	概要	1
第 1 章	序論	5
1.1	強相関電子系の物理	5
1.2	5d 電子系の物理	6
1.3	5d 電子系の物質例	10
1.4	固有状態	12
1.5	多軌道ハバード模型	13
1.6	数値解析の先行研究	14
1.7	本研究の目的	16
第 2 章	モデルと数値解析手法	18
2.1	ハバード模型	18
2.2	平均場近似	21
2.3	自己無撞着計算	23
2.4	密度行列	24
第 3 章	多極子	26
3.1	多極子演算子	26
第 4 章	完全な多極子基底の構築	29
4.1	多極子演算子の再構築	29
4.2	軌道自由度に則した多極子の分類	31
第 5 章	結果	35
5.1	U - λ 相図	35
5.2	$n-U$ 相図	45
第 6 章	総括	51
	参考文献	54
付録 A	l_z 基底	56
付録 B	ハートリー・フォック方程式	58
付録 C	密度行列のユニタリー変換	62
付録 D	球テンソル演算子の具体形	64

付録 E	軌道自由度に則した多極子演算子の計算手順	66
付録 F	完全分極状態における平均場ハミルトニアン	70

第 1 章

序論

1.1 強相関電子系の物理

磁性、伝導性のような物質の特性は、物質を構成する電子と、それらの相互作用によって説明される。特に電子間相互作用が強く働く物質群を、強相関電子系という。強相関電子系の物理は、1930年代でのNiOなどMott絶縁体の発見を皮切りに、物性物理学の代表的な分野の一つとして研究が進められてきた [1]。その後も重い電子系、高温超伝導、量子スピン液体、トポロジカル物性のような非自明な物性の舞台として関心を集めてきた。強相関電子系では、互いに働くクーロン斥力のため、他の電子との位置関係に強い制限がかかるようになる。すると電子はなるべくエネルギーを低くするため、電子同士が離れて局在するように分布することになる。一方、電子間相互作用が弱く働く弱相関系では、他の電子の影響を考えずに移動ができる。このように電子が結晶内を自由に飛び回ることができる時、電子は遍歴性を持つという。

強相関電子系特有の物理としては、Mott絶縁体が有名である。通常、物質の伝導性はフェルミ準位がエネルギーバンド内かバンド間の禁制帯にあるかで決まり、前者は金属、後者は絶縁体となる。これは弱相関系において絶縁体の性質を良く説明できる機構で、このように実現した絶縁体はバンド絶縁体という。一方、強相関系ではバンド理論では説明できない絶縁体を実現する。強相関系では、強い電子相関のために各サイト(原子)にある電子が束縛され、局在しやすくなる。電子の運動エネルギー($\sim W$: バンド幅)よりも相互作用 U の方が大きくなると、局在状態が安定となって電子は動けなくなる。こうして伝導性を失って絶縁体になったものをMott絶縁体という。単軌道の場合、上記のようなMott絶縁化が起こるのは、電子が各原子に奇数個ずつ存在する場合である。

このような物理をよく説明するものとして、ハバード模型が知られている。まず、電子は原子のある一点に束縛され(タイトバインディング近似)、サイト i, j で指定される格子点上だけを飛び移れるものと仮定する。加えて同じサイト上にある電子間のみクーロン相互作用が働くと考えたものがハバード模型である。単軌道の場合のハバード模型のハミルトニアンは、次式のように表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \\ &= \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \end{aligned} \quad (1.1)$$

ただし t_{ij} はサイト j から i への飛び移りの強さ、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ はスピン、 $c_{i\sigma}^\dagger, c_{i\sigma}$ は生成・消滅演算子である。以下は飛び移りが最近接サイト間のみで異方性もなく、飛び移り積分が $t_{ij} \rightarrow t$ という定数であると仮定する。式 1.1 の第 1 項は運動エネルギー項、第 2 項は相互作用項に対応する。相互作用項は同じサイトに 2 つ電子が存在するとき、エネルギーが U 増加することを表している。2 つの項を同時に対角化することができないため、電子の飛び移りと、電子間相互作用が競合するという効果がハバード模型で表されている。 $U \gg t$ のとき、第 2 項だけを考えると、クーロン相互作用のため同じサイトに 2 つの電子が同時に存在できず、各サイトで 1 個の電子が局在した配置をとる。この性質は、これまでに紹介した Mott 絶縁体そのものである。基底状態では

サイト毎に電子が1個孤立して配置されるので、パウリの排他律を避け、電子が仮想的にホッピングして運動エネルギーを得ることができる。その結果、サイト毎にスピンの逆を向く反強磁性的配列を取りやすい。実際、単軌道ハバード模型の有効ハミルトニアンを求めると、反強磁性的配列では $-4t^2/U$ のエネルギー利得があることがわかる。そのためハバード模型は極めて単純ではあるが、強相関電子系をよく説明できる模型である。

Mott 絶縁体において最も注目すべき性質は、反強磁性 Mott 絶縁体にキャリアをドーピングすることで超伝導体に変化することである。銅酸化物高温超伝導体を例に挙げると、初期に発見された Ba-La-Cu-O 化合物で超伝導転移温度は 20K を超え、現在では高圧下という条件は付くものの転移温度 153K の物質が見つまっている [2, 3]。La₂CuO₄ のように CuO₂ 面を持つ銅酸化物では、Cu あたりの d 電子数が 9 個である。そのため最もエネルギーが高い軌道はハーフフィリングとなっている。またクーロン相互作用が強く働くため、反強磁性秩序を伴う Mott 絶縁体となる。この反強磁性 Mott 絶縁体の CuO₂ 面にキャリアをドーピングすることで、反強磁性秩序が消失した後に超伝導転移するということが知られている。しかしその機構は、現在でも詳細には理解されていない。上記で述べた銅酸化物は 3d 電子系であるが、5d 電子系において Sr₂IrO₄ などでも似た性質を持つ Mott 絶縁体となることが知られている [4]。この物質では強い SOC の効果によって有効的にハーフフィリングの単軌道系となり、反強磁性 Mott 絶縁体となる。そのため銅酸化物超伝導体と同様にドーピングすることで、超伝導体になることが期待されている。

物質中の局所的な電子の状態やエネルギーは、主量子数 n と方位量子数 l によって決まる。主量子数 n は軌道の大きさやエネルギー、原子核からの距離を決めるものである。 n は自然数 $n = 1, 2, 3, \dots$ をとり、それぞれ電子殻の K 殻、L 殻、M 殻に対応する。方位量子数 l は電子分布の形や方位を決めるものである。 l は非負整数 $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ をとり、小さい方から順に s、p、d、f という記号で区別される。また l は軌道角運動量に対応し、 l が大きいほど原子核から離れた位置に電子が分布している。量子力学的には各々の電子は、波動関数により決まる空間分布に確率的に存在しているとされる。この分布のことを軌道といい、主量子数と方位量子数 (軌道角運動量) によって 3d 軌道や 4f 軌道などに分類される。ある軌道に注目したとき、その軌道は方位量子数 l に対し、 $2l + 1$ 重に縮退している。d 軌道の場合 $l = 2$ なので、 $2 \times 2 + 1 = 5$ 重に縮退している。ある軌道の電子が原子核から距離 r の位置に存在する確率 (動径分布) は、波動関数を構成する動径関数 $R(r)$ を用いて $r^2[R(r)]^2$ と表せる。図 1.1 は、各軌道についての動径分布を表したものである。ある n, l に対応する軌道は、 $n - l - 1$ 個の節を持っている。また、動径分布のピークの位置と原子核間の距離 r が、その軌道のボア半径となる。

周期表の 3 ~ 11 族に属する遷移金属原子は、d 軌道に不対電子を持つ。このことから遷移金属化合物の多くは、d 電子系と呼ばれる。同じ d 電子系の中でも、主量子数によって 3d 電子系、4d 電子系、5d 電子系という物質群に分類される。またそれぞれの物質群はエネルギースケールが異なり、それに伴って電子配列や物性も大きく異なっている。図 1.1 に示されるように、主量子数が大きいほど動径分布のピークは原子核から離れた位置に存在する。また、3d 軌道の動径関数には節が一つもないが、5d 軌道の動径関数には節が 2 つある。このため、3d 軌道は原子核に近い位置に分布が偏っているが、5d 軌道では原子核から遠い位置にも電子が分布している。よって、原子核の周りに存在する電子の密度は、3d 電子系の方が高く、5d 電子系の方は低くなる。密度が高いほど、電子同士は近くに存在することになるので、有効的なクーロン相互作用 U は大きくなる。典型的な物質例では、銅酸化物 LaCuO₃ の場合 $U \sim 7\text{eV}$ [5]、イリジウム酸化物 Sr₂IrO₄ の場合 $U \sim 2\text{eV}$ [6] という値が第一原理計算により得られている。

1.2 5d 電子系の物理

本研究では、主に 5d 電子系を想定した数値解析を行う。そこで本節では、5d 電子系のエネルギースケールや電子配列を決定する要因となる、結晶場効果とスピン軌道相互作用について説明する。

電子には、電子間のクーロン相互作用以外にも、電子状態を左右するいくつかの影響が及んでいる。その一

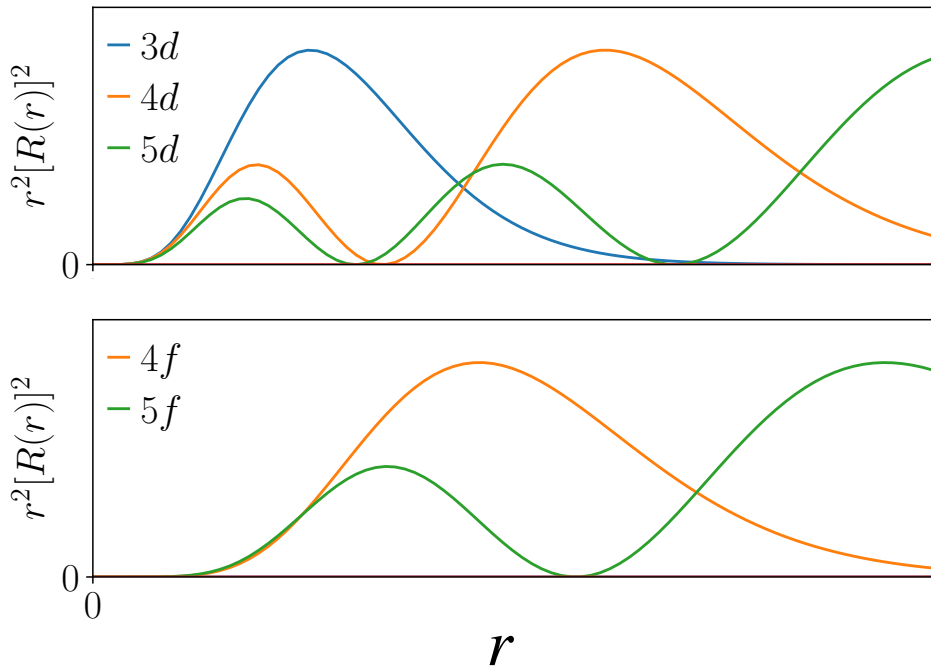


図1.1 水素原子 $Z=1$ における d 軌道、f 軌道の動径分布 $r^2[R(r)]^2$ をプロットしたもの。図上は d 軌道、図下は f 軌道の動径分布を表す。各動径分布は、それぞれピークの値を 1 にするように定数を掛けた。

つが結晶場効果である。これは周囲の原子・イオンからの静電ポテンシャルとして扱われる^{*1}。多くの物質の場合、図 1.2 のように遷移金属原子の周囲に酸素イオン (配位子) が八面体を成すように配位している。例えば Sr_2IrO_4 では、八面体 IrO_6 を形成する。正八面体配置の場合、結晶場は立方対称となっていて、その対称操作は O_h 群に属する。

ここで各々の酸素イオンを単なる負電荷に置き換えて、それらが作る静電ポテンシャルによる遷移金属原子への影響を考える。はじめに何の影響も受けていない d 軌道は 5 重縮退していて、それらは配位によって d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ に区別される。このうち d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} は軸の間に広がった軌道で、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ は直交座標の軸上に広がった軌道である。次に遷移金属原子が直交座標の原点にあり、負電荷が正八面体を成すよう x, y, z 軸上に置かれている状況を考える。すると $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道にある電子は、軸上の負電荷と位置が近いことから、クーロン相互作用により反発する。その結果、軌道間に大きさ $10Dq$ のエネルギー差が生まれて d 軌道の縮退が解け、2 重縮退した $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と、3 重縮退した d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に分裂する。ここで D は結晶場分裂の強さ、 q は遷移金属原子-配位子間の距離で決まるパラメータである。この $10Dq$ という表式は結晶場が立方対称の場合に成り立つもので、配位子の配置によって係数等は変わる。以降、縮退した $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ の 2 軌道を e_g 軌道、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} の 3 軌道を t_{2g} 軌道と呼ぶこととする。この名称は、それぞれの軌道が持っている対称性に由来する。

3d 軌道と 5d 軌道とでは、結晶場効果によって同じように対称性が低下するが、軌道分裂の大きさが異なる。結晶場効果は、最外殻 d 軌道が原子核から離れているほど大きく働く傾向にある。よって、より軌道が外側にある 5d 電子系の方が結晶場分裂は大きくなっている。分裂の大きさは、吸収スペクトルやラマンスペクトルの

*1 本論文では、周囲のイオンを負電荷に置き換えて、それが作る静電ポテンシャルを結晶場と表記する。より詳細には結晶場の他に、周囲の原子・イオンの電子軌道との混成、及びその電子によるクーロン相互作用の影響も及ぶ。またこれら全ての効果をまとめたものを配位子場と呼ぶ。ただし結晶場を除く 2 つの効果は、結晶場効果に補正をかけることで有効的に扱える。

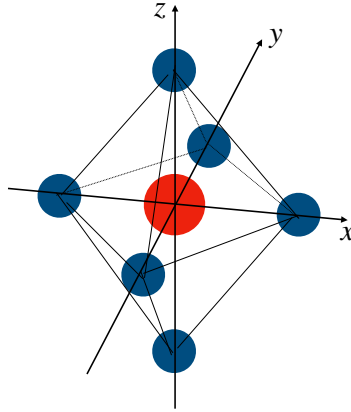


図1.2 遷移金属原子を中心に、酸素イオンが周囲に正八面体状に配位した様子。

測定によって実験的に求められる他、第一原理計算によって見積もることもできる [7]。実験値による $e_g - t_{2g}$ 軌道の結晶場分裂の大きさは、銅酸化物 (3d) の場合 $\sim 1.5\text{eV}$ 程度 [8]、イリジウム酸化物 (5d) の場合 $\sim 4\text{eV}$ 程度である [9]。

結晶場効果の他に、軌道のエネルギー準位を変える主要な効果がスピン軌道相互作用 (SOC) である。古典的には、電子から見て相対的に回転している陽子は円電流を作る。円電流はビオ・サバールの法則により、電子の位置に磁場を発生させる。この磁場が電子のスピンと相互作用するというのが SOC であり、その表式は一般の多電子系において

$$H_{\text{SOC}} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (1.2)$$

と与えられる。ただし λ は SOC の強さ、 $\hat{\mathbf{L}}$ と $\hat{\mathbf{S}}$ はそれぞれ全軌道角運動量、全スピン角運動量である。正確には SOC は Dirac 方程式より相対論的效果として導入されるものであり、古典的に求めた λ は因子 2 だけずれる。 λ は原子番号 Z が大きい程強く働き、およそ Z の 4 乗に比例する^{*2}[10]。主量子数が大きい原子で構成された物質ほど、同じ主量子数では方位量子数 l が大きいほど SOC は強く作用する傾向にある。よって SOC の効果は 3d 電子系では小さく、5d 電子系では強く作用する。第一原理計算等により、Cu 原子 ($Z = 29$) では $\lambda \sim 0.1\text{eV}$ 、Ir 原子 ($Z = 75$) では $\lambda \sim 0.5\text{eV}$ という値が得られている [11, 12]。後に示すように、 t_{2g} 軌道は SOC によって 4 重縮退した $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道と、2 重縮退した $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に分裂する。ただし j_{eff} は有効全角運動量である。この分裂により、異なる j_{eff} 軌道間には大きさ $3\lambda/2$ のエネルギー差が生じている。

図 1.3 は、3d 電子系及び 5d 電子系におけるクーロン相互作用、結晶場分裂、SOC のエネルギースケールを比較したものである。3d 電子系では、5d 電子系と比べて結晶場と SOC の影響は弱い。したがって、d 軌道間のエネルギー差も小さくなる。また、結晶場分裂 ($\sim 1.5\text{eV}$) に比べ、フント結合 ($\sim 2\text{eV}$) の方が大きいことを考慮すると、3d 軌道に電子が占有される際は、フント則に基づきスピン S を最大にするように埋められていく。したがって、スピンの自由度のみ考慮すれば基底状態が決まる。一方、5d 電子系では結晶場分裂が最も強く、クーロン相互作用と SOC は近いエネルギースケールになっている。ここで立方対称な結晶場を仮定すると、5d 軌道の分裂の様子は図 1.4 のように表される。5d 電子系では結晶場分裂 ($\sim 4\text{eV}$) がクーロン相互作用などと比べて大きく、 e_g 軌道と t_{2g} 軌道には混成がないと仮定する。すると 5d 電子数が 6 以下であれば、低エネルギー側にある t_{2g} 軌道だけを議論すればいいことになる。次に SOC の効果によって、 t_{2g} 軌道はさらに 1:2 に分裂する。しかしクーロン相互作用の強さが λ と近いことから、両者は競合関係にあり、基底状態は自明に決まらない。またスピン自由度と軌道自由度は独立ではなく、両者を同時に取り扱わなければならない

^{*2} スピン軌道相互作用は電子と原子核間の相互作用なので、間にある内殻電子によって遮蔽される。このとき原子番号は実効的に $Z \rightarrow Z - S_{nl}$ (S_{nl} は遮蔽定数) と補正される。

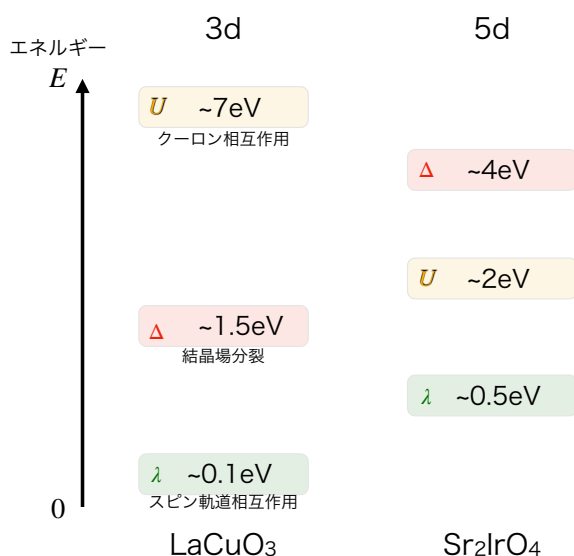


図1.3 3d 電子系物質 (LaCuO₃) と 5d 電子系物質 (Sr₂IrO₄) におけるクーロン相互作用の強さ U 、スピン軌道相互作用の強さ λ 、立方対称な結晶場による分裂の大きさ Δ を比較した図。エネルギーの値は本文中で引用したものに準拠する。

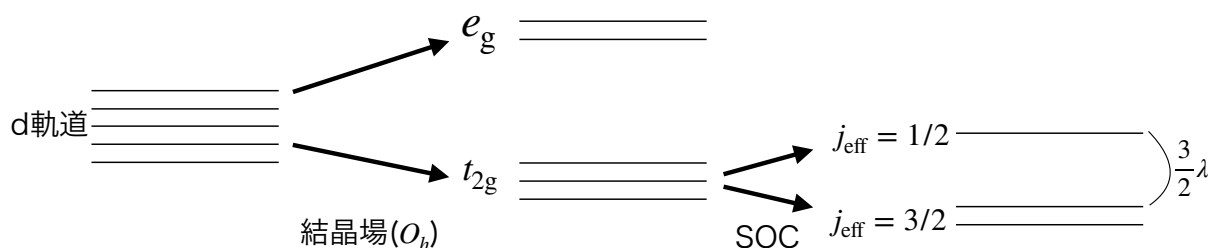


図1.4 d 軌道の縮退が立方対称な結晶場、SOC により解かれる様子を表した図。

め、定性的な理解がより難しい。

そこで近年ではスピンと軌道両方の自由度を取り扱える道具として、多極子の概念が導入されている [13]。多極子は球面調和関数により定義され、波動関数の電荷分布、磁化分布を複数の極に展開するのに用いられる。多極子は各々が点群により分類されるような対称性を持っており、直感的な理解がしやすいという利点がある。例えば磁気秩序は磁気双極子、軌道秩序は電気四極子を秩序変数として表すことができる*3。元々多極子は、f 電子系において用いられていた概念である。f 電子系では結晶場効果に比べて SOC の影響が強く、軌道自由度が残ることで全角運動量 j が大きな状態を取る。例えば 1 個の f 電子を考えると、6 重縮退した $j = 5/2$ が基底多重項となる。このような電子状態を理解するための道具として多極子が使われてきたという経緯がある [14, 15, 16, 17]。しかし 5d 電子系でも SOC が比較的強く働き、後述する有効的な合成角運動量 j_{eff} を良い量

*3 例えば立方対称など対称性の高い結晶場効果を考えると、軌道は完全には分裂せず、縮退が残ることがある。するとエネルギー的に等価な軌道が複数存在することになり、電子はいずれの軌道に占有するかの軌道自由度が生じる。電子間相互作用などで特定の軌道に選択的に電子が占有されたり、隣り合うサイトで軌道が周期を持つように並ぶとき、軌道秩序が生じているという。

子数とする状態が実現する。したがって、f 電子系で議論されていた多極子により議論されていた非自明な状態が、5d 電子系においても実現すると予想される。実際、実験によっても 5d 遷移金属化合物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ や $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ で多極子秩序が実現していることが報告されている [18, 19]。そのため、5d 電子系における多極子、スピン軌道自由度の物理にも注目が集まっている。

1.3 5d 電子系の物質例

本節では、5d 電子系化合物をいくつか紹介する。

- Sr_2IrO_4

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4(5d^5)$ は層状ペロブスカイト構造を持ち、 $T_N \sim 240\text{K}$ で反強磁性を伴う絶縁体転移する物質である [20, 4, 21]。この物質の特徴は、SOC の効果によって Mott 絶縁体になることである。 Sr_2IrO_4 の Ir 原子には周囲に八面体配置で酸素イオンが位置しており、近似的に立方対称な結晶場を受ける。よって 5d 軌道は e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂しており、 t_{2g} の 3 軌道に電子が 5 つ入った系となる。 t_{2g} 軌道は縮退しているが、SOC によって t_{2g} 軌道は $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道と $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に分かれる*4。この物質では SOC が強いので、 j_{eff} 軌道間のエネルギー差も大きくなる。すると自由度のある 5 個の電子のうち、4 個は $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に入り切り、残った 1 個が $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に入る。その結果、有効的にハーフフィリングの単軌道と見なすことができ、Mott 絶縁体を実現する条件の一つを満たす。本来、5d 電子系における電子相関は 3d 電子系に比べ弱く、対してバンド幅は広いいため、Mott 絶縁体にはならないはずである。しかし分裂した $J_{\text{eff}} = 1/2$ のバンド幅 W は狭く、Mott 転移の条件である $U \gtrsim W$ を満たす。このように SOC によって Mott 絶縁体となる物質は SOC 誘起 Mott 絶縁体と呼ばれている。図 1.5 は LDA (局所密度近似) により得られたバンド構造である [4]。まず (a) LDA は、第一原理計算により求められたバンド構造である。 $E - E_F = 0$ のフェルミ準位にバンドが重なっており、金属である。また LDA 計算の際にクーロン相互作用、SOC のエネルギー補正を加えた (b) LDA+ U 、(c) LDA+SO でもフェルミ準位にギャップは開かず、金属である。しかし LDA + SO + U においてギャップが有限になっており、絶縁体となることがわかる。このことから、理論的アプローチによっても SOC 誘起 Mott 絶縁体の実現が確認されている。

Sr_2IrO_4 など SOC 誘起 Mott 絶縁体に注目が集まった原因は、反強磁性 Mott 絶縁体にドーピングすることで高温超伝導体に変化することによる。このような性質は、3d 電子系の銅酸化物高温超伝導体でよく知られている。よって、同じく反強磁性 Mott 絶縁体になっている Sr_2IrO_4 などにドーピングを行うことで、5d 電子系でも高温超伝導体を実現することが期待されている。しかし現時点では、実験でドーピングされた SOC 誘起 Mott 絶縁体が超伝導を示すという報告はされていない。

- $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$

レニウム酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、パイロクロア構造を持つ $5d^2$ 系である。本物質は非常に多くの性質を持っており、超伝導 $T_c \sim 1\text{K}$ 、圧力下で多種多様な相が出現、電気トロイダル四極子秩序実現の可能性などが報告されている [23, 24, 22, 19, 25]。5d 遷移金属酸化物は、超伝導転移する物質は極めて少ないことが知られている。多極子秩序は従来 SOC が強く働く f 電子系で議論されていた題材である。通常、電気多極子は空間反転に対して奇、時間反転に対して偶パリティを持つ。同様に、磁気多極子は空間反転に対して偶、時間反転に対して奇パリティを持つ。一方、トロイダル多極子は上記のいずれにも属さない対称性を持つ多極子で、拡張された多極子として定義される。トロイダル多極子が生じた物質では、電気磁気効果の実現が期待されている。他にもレニウム酸化物 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ で多極子秩序が実現していることが報告されている [18, 19]。

*4 実際には $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道は正方対称な結晶場によって 0.1eV 程度の差で分裂している。

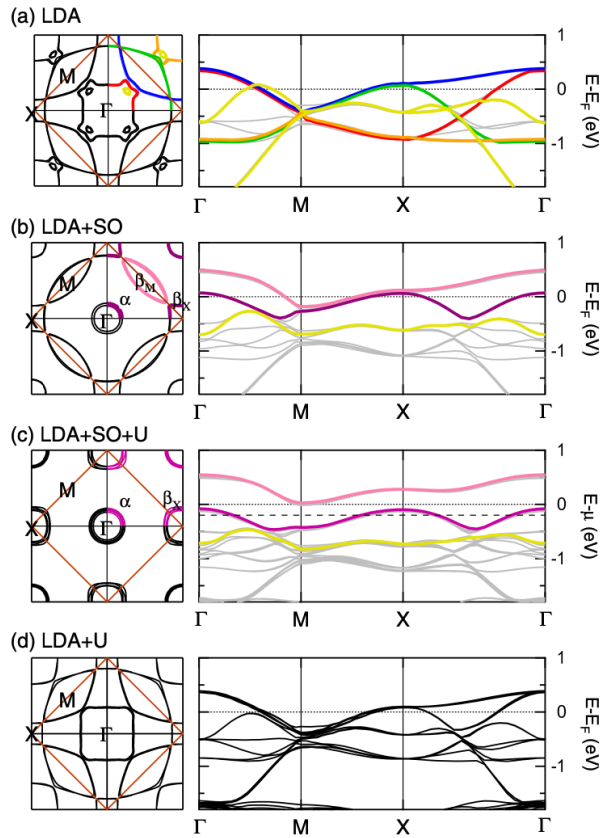


図1.5 LDA 計算で得られた Sr_2IrO_4 のバンド構造 [4]。+U、+SO はそれぞれ LDA の計算の際にクーロン相互作用、スピン軌道相互作用による軌道エネルギーの補正をしたものを表す。

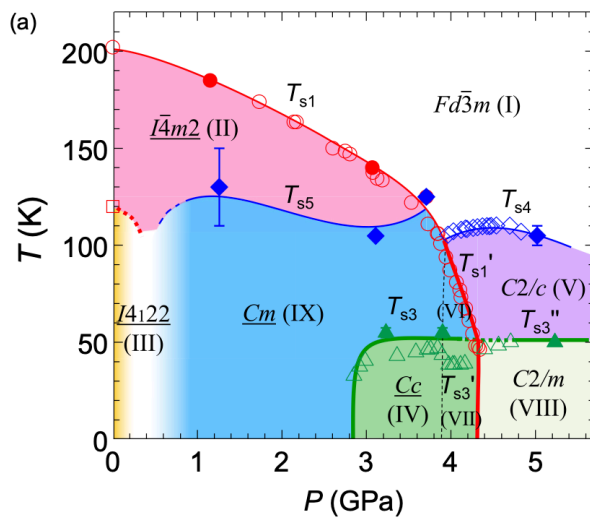


図1.6 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の温度-圧力相図 [22]。

遷移金属をレニウムからオスミウムに置換した $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7(5d^3)$ は大きく性質を変え、All-in-All-out 磁気構造を持ち金属絶縁体転移 ($T_N \sim 227\text{K}$) を示す物質となる [26, 27]。イリジウムに置換した $\text{Cd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7(5d^4)$ は、強磁性短距離秩序を示す物質となる [28]。このようにドーピングに応じて物性が劇的に変化するというのも、5d 系の興味深い性質と言える。こうした数々の物性には、5d 電子系特有の SOC とクーロン相互作用が拮抗する環境に由来しているのではないかと考えられる。

1.4 固有状態

本節では SOC の影響下における同時固有状態の導出と、軌道の縮退とエネルギー準位がどのように変化するかを説明する。また特に断りが無い限り、以降は 1 電子系の問題に限定して話を進める。

式 1.2 を見ると、軌道角運動量とスピン角運動量は結合して、それらの量子数 l, s はもはや独立ではなくなっている*5。そのため SOC 影響下の良い量子数は l, s ではなく、その合成で作られる全角運動量

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad (1.3)$$

によって決まる j である。 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 及び $\hat{\mathbf{J}}$ が \mathcal{H}_{SOC} と可換になっているかは、 $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ と交換関係が成り立つかを調べればわかる。まず $\hat{\mathbf{J}}^2$ との交換関係は、以下のように計算される。

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] \\ &= [\hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (1.4)$$

次に、 $\hat{\mathbf{J}}$ の z 成分 \hat{J}_z との交換関係は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} & [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] \\ &= [\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}] \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}} \cdot [\hat{S}_z, \hat{\mathbf{S}}] \\ &= (i\hat{L}_y, -i\hat{L}_x, 0) \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}} \cdot (i\hat{S}_y, -i\hat{S}_x, 0) \\ &= i(\hat{L}_y\hat{S}_x - \hat{L}_x\hat{S}_y) + i(\hat{L}_x\hat{S}_y - \hat{L}_y\hat{S}_x) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (1.5)$$

同様の計算を行えば、 \hat{J}_x, \hat{J}_y とも可換であることがわかる。

$\hat{\mathbf{J}}$ 及び $\hat{\mathbf{J}}^2$ が \mathcal{H}_{SOC} と可換であるから、 \mathcal{H}_{SOC} と $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z$ の同時固有状態 $|jj_z\rangle$ を作る事ができる。 $|jj_z\rangle$ は、 $\hat{\mathbf{L}}^2$ と \hat{L}_z の同時固有状態 $|l, l'\rangle$ 、 $\hat{\mathbf{S}}^2$ と \hat{S}_z の同時固有状態 $|s, s'\rangle$ を用いて

$$|jj_z\rangle = \sum_{l', s'} \langle l s l' s' | jj_z \rangle |l, l'\rangle |s, s'\rangle \quad (1.6)$$

と表される。ただし $\langle l s l' s' | jj_z \rangle$ はクレブシュ・ゴルダン係数である。同時固有状態 $|jj_z\rangle$ に $\hat{\mathbf{J}}^2$ と \hat{J}_z を作用させた場合、

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |jj_z\rangle = j(j+1) |jj_z\rangle \quad (1.7)$$

$$\hat{J}_z |jj_z\rangle = j_z |jj_z\rangle \quad (1.8)$$

という固有値が得られる。また $|jj_z\rangle$ は $|l, l'\rangle$ と $|s, s'\rangle$ の直積で表されるので、演算子 $\hat{\mathbf{L}}^2$ と $\hat{\mathbf{S}}^2$ を作用させた結果はそれぞれ

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |jj_z\rangle = l(l+1) |jj_z\rangle, \quad (1.9)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |jj_z\rangle = s(s+1) |jj_z\rangle, \quad (1.10)$$

*5 本論文では各種角運動量を扱う際に、演算子を表す場合は $\hat{\mathbf{L}}$ のように $\hat{}$ をつけて区別することとする。

となる。主量子数 j で指定される状態は、 z 成分 j_z を磁気量子数として区別される。まず一般の多電子系における主量子数 j の値は、角運動量の合成から $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ の範囲を取ることができる。1 電子系の場合、 $s = 1/2$ であるから $j = l + 1/2, l - 1/2$ の 2 通りとなる。次に各々の j について、 \hat{J} の z 成分より磁気量子数 j_z が与えられ、 $j_z = -j, -j + 1, \dots, j$ という値を取ることができる。例として 3 重縮退した p 軌道にある 1 つの p 電子の状態を考えると、 $l = 1, s = 1/2$ より $j = 3/2, 1/2$ の 2 通りが許される。 $j = 3/2$ の状態は 4 重に縮退していて、それらは $j_z = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ によって区別される。同様に、 $j = 1/2$ の状態は 2 重縮退しており、 $j_z = 1/2, -1/2$ によって区別される。

次に、d 軌道に十分強い立方対称な結晶場がかかっているときの 1 電子状態を考える。結晶場分裂によって e_g 軌道と t_{2g} 軌道の準位が十分なエネルギー差で分裂したと仮定すると、 e_g 軌道を見捨てて t_{2g} 軌道のみを考えればよい。 t_{2g} 軌道は、p 軌道と同じ 3 重縮退した軌道であるので、同様の角運動量や固有状態の取り扱いが成り立つように見える。実際、p 軌道と t_{2g} 軌道の軌道角運動量の間には、 $\hat{L}^p = -\hat{L}^{t_{2g}}$ の関係が成り立つ。ただし演算子 $\hat{L}^{t_{2g}}$ には、 \hat{L}^p が持つような交換関係は成り立たない。したがって $\hat{L}^{t_{2g}}$ の符号を反転させて、交換関係が成り立つようにする必要がある。以上の理由により、d 軌道における全角運動量は有効的に

$$\hat{J}_{\text{eff}} = \hat{L}^p + \hat{S} = -\hat{L}^{t_{2g}} + \hat{S} \quad (1.11)$$

と置き換えられる。よって $\hat{J} \rightarrow \hat{J}_{\text{eff}}$ 及び $j \rightarrow j_{\text{eff}}$ となることに注意すれば、p 軌道と同様の手続きで同時固有状態 $|j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle$ を作ることができる。 $|j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle$ においても、式 1.7 や式 1.9 のような関係は成り立っている。以降、断りが無い限り軌道角運動量は $\hat{L}^{t_{2g}}$ を扱うので、これを改めて \hat{L} と表記する。

最後に、同時固有状態 $|j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle$ を用いて \mathcal{H}_{SOC} (式 1.2) の固有値を求める。1 電子状態を考えているので $s = 1/2$ である。 $\hat{J}_{\text{eff}}^2 = (-\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 - 2\hat{L} \cdot \hat{S} + \hat{S}^2$ であることを使うと、 \mathcal{H}_{SOC} を $|j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle$ に作用させた結果は

$$\begin{aligned} \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} |j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle &= \frac{\lambda}{2} (-\hat{J}_{\text{eff}}^2 + \hat{L}^2 + \hat{S}^2) |j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle \\ &= \frac{\lambda}{2} (-j_{\text{eff}}(j_{\text{eff}} + 1) + l(l + 1) + s(s + 1)) |j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle \\ &= \frac{\lambda}{2} (-j_{\text{eff}}(j_{\text{eff}} + 1) + l(l + 1) + \frac{3}{4}) |j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle \end{aligned} \quad (1.12)$$

と計算できる。 $j_{\text{eff}} = l \pm 1/2$ であるから、固有値は

$$\begin{cases} -\frac{\lambda l}{2} & (j_{\text{eff}} = l + 1/2) \\ \frac{\lambda(l+1)}{2} & (j_{\text{eff}} = l - 1/2) \end{cases} \quad (1.13)$$

と計算される。 t_{2g} 軌道では $l = 1$ であるから、固有値は $j_{\text{eff}} = 1/2$ に対して λ 、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ に対して $-\lambda/2$ と決まる。よって t_{2g} 軌道では SOC の効果により、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 状態は $j_{\text{eff}} = 3/2$ 状態と比べて $3\lambda/2$ だけエネルギー準位が高くなっている。

1.5 多軌道ハバード模型

5d 電子系の解析は、実験だけでなく理論的な手法によっても進められている [29, 30, 31, 32]。理論的な解析でよく用いられる手法の一つは、コンピュータ等の計算機を用いて物理を再現する数値解析である。その手法の一つであるモデル解析は、格子の形状や相互作用の種類を決めて有効模型 (モデル) を構築し、それから得られるハミルトニアンを使って解析、議論するというものである。よく使われる模型の一つはハバード模型であり、最も簡単な単軌道の場合は 1.1 節で紹介したものと同じである。

本節では、一般的な多軌道ハバード模型について説明を行う。まず、電子間相互作用と SOC を考慮したハミルトニアンが、以下のように表されるとする。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_{\text{SOC}}. \quad (1.14)$$

ただし \mathcal{H}_0 を非相互作用項、 \mathcal{H}_{int} をオンサイト相互作用項、 \mathcal{H}_{SOC} を SOC 項とする。第 1 項は運動エネルギー項に対応し、一般に以下のように定義される。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ij}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}. \quad (1.15)$$

ただし c^\dagger, c は生成・消滅演算子、 i, j はサイトの番号、 t_{ij} はホッピングパラメータ、 $\alpha(\beta)$ は軌道、 σ はスピンを表す。

第 2 項の \mathcal{H}_{int} は、オンサイトの Slater-Kanamori 相互作用ハミルトニアンであり、以下のように定義される [33, 34]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} = & U \sum_{i\alpha} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow} + U' \sum_{i,\alpha\neq\beta} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\beta\downarrow} \\ & + \sum_{i,\alpha>\beta,\sigma} (U' - J_{\text{H}}) n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \\ & + J_{\text{X}} \sum_{i,\alpha\neq\beta} c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\beta\downarrow}^\dagger c_{i\alpha\downarrow} c_{i\beta\uparrow} + J_{\text{P}} \sum_{i,\alpha\neq\beta} c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\alpha\downarrow}^\dagger c_{i\beta\downarrow} c_{i\beta\uparrow} \end{aligned} \quad (1.16)$$

$U, U', J_{\text{H}}, J_{\text{X}}, J_{\text{P}}$ はそれぞれ軌道内クーロン相互作用、軌道間クーロン相互作用、フント結合、スピンフリップ、ペアホッピングの強さを表している。原子極限など、相互作用が球対称な場合は $U' = U - 2J_{\text{H}}$ が成り立つ。

第 3 項の SOC 項は以下の通りである。

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \lambda \sum_{\alpha,\beta,\sigma,\sigma'} \langle \alpha | \hat{l} | \beta \rangle \langle \sigma | \hat{s} | \sigma' \rangle c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma'}. \quad (1.17)$$

ここで、 λ はスピン軌道相互作用の強さ、 \hat{l} と \hat{s} はそれぞれ軌道角運動量演算子、スピン角運動量演算子である。SOC 項は運動エネルギー項と同じ 1 体の演算子で表されるので、運動エネルギー項に繰り込んで扱うことができる。

t_{2g} 軌道の場合、軌道の添字 α, β には xy, yz, zx の 3 軌道が対応する。このときオンサイト相互作用項において、 $J_{\text{H}} = J_{\text{X}} = J_{\text{P}}$ という関係が成り立つ。 t_{2g} 軌道系における具体的な表式、取り扱いについては 2 章で議論する。

1.6 数値解析の先行研究

本節では、5d 電子系に関連した 3 軌道 (t_{2g} 軌道) ハバード模型解析の論文を二つ紹介する。一つ目の先行研究 [29] は、DMFT(動的平均場理論)+CT-HYB(混成関数展開連続時間量子モンテカルロ法)により 3 軌道ハバード模型を解析したものである [35, 36]。DMFT は非摂動的に局所的な電子相関を正確に取り入れることができるという点で、強力な数値解析手法として知られている。この論文では、 $n \leq 3, T = 1/50$ における $n - U$ 相図が求められている (図 1.7)。ただし、SOC の効果は考慮されていない。この相図からは、金属絶縁体転移、副格子を跨いだ軌道秩序の存在、フェルミ流体 - 非フェルミ流体相転移が確認されている。 $n \geq 1.5$ の強相関領域において、非フェルミ流体として振る舞うことが示されている。金属絶縁体転移は整数フィリングにおいて確認され、同時に磁気転移を伴う。また、強磁性相と反強磁性相どちらも存在することが確認されている。絶縁体転移や磁気転移にはクーロン相互作用パラメータ U/t がある程度大きいことが条件となるが、 $n = 3$ においては小さい U/t において転移することが示されている。これはハーフフィリングにおいてスピン

の期待値が最大となることによるものである。整数 n 近傍では、軌道秩序相 O1,O2,O3 に転移する。軌道秩序相から他の相への転移は 1 次転移である。同様の n, U 領域においてはハートリー・フォック近似によっても解析されており、その結果は図 1.7 の内挿図で示している通りである。その相図によれば、ハートリー・フォック近似でも $U/t \geq 10$ において軌道秩序相に転移することがわかり、DMFT+CTHYB の結果とも近い結果になっている。ただし磁気転移は比較的小さな U/t で起きており、軌道秩序相も広く分布している。これはハートリー・フォック近似の秩序を過大評価するという性質によるものと考えられる。

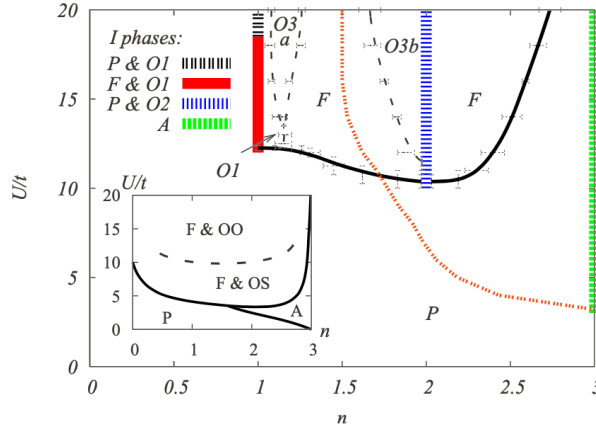


図1.7 文献 [29] で得られた $U - n$ 相図 ($\lambda = 0$)。内挿図はハートリー・フォック近似で同じ領域を数値解析した結果である。相 P,F,A はそれぞれ常磁性、強磁性、反強磁性を表す。また OO、O1、O2、O3 は軌道秩序相であり、OS は軌道対称な相を示す。図中の赤い線はフェルミ流体 - 非フェルミ流体相転移の境界で、 $n \leq 1.5$ 側がフェルミ流体相である。

2 つ目に紹介する先行研究 [32] では、SOC を考慮した 3 軌道ハバード模型の DMFT による数値解析が行われている。この研究では、電子数 $n = 4$ における $U - \lambda$ 相図 1.8 が作成され、反強磁性 (AF) 相や励起子絶縁 (EXI) 相、それらの共存相など複雑な電子状態の移り変わる様子が表されている。

電子状態は $|j_{\text{eff}} j_{\text{eff}}^z\rangle$ を用いて議論される。EXI 相は、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道と $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道との間に混成があり、かつ絶縁体の状態である*6。その秩序変数は、(1 粒子) 密度行列の j_{eff} に関して非対角なブロックの行列要素である。その意味で EXI 相における秩序のことを、以下では非対角秩序と呼ぶことにする。 λ が極めて大きい領域では、NI(非磁性絶縁) 相に転移する。この相は $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道と $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道とのエネルギー差 ($= 3\lambda/2$) が十分大きくなったことで、低エネルギー側の $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に 4 つの電子が全て入った状態である。相図 1.8 より、NI 相から λ を小さくしていくと、EXI(+AF) 相を必ず経由することがわかる。

またこの論文では、多極子を用いた議論も行われている。ここでの多極子は、有効全角運動量 J の多項式で表示される。図 1.9 は多極子モーメントの λ 依存性を表したもので、(a) は $U = 12$ 、(b) は $U = 3$ を指定している。多極子モーメントは磁気双極子 J_z と電気四極子 $O_u = O_{3z^2 - r^2} = (3J_z^2 - J^2)/2$ が有限になりうる。これらは相の秩序変数とみなすことができ、例えば反強磁性相 AF は J_z が秩序変数となる。秩序のない Metal(金属) 相、NI 相では、いずれのモーメントもゼロとなる。また EXI 相及び AF 相との共存相である EXI+AF 相では O_u が有限なことから、四極子が秩序変数であると考えられる。このことは非対角秩序が異なる j_{eff} 軌道間で起こるもので、軌道秩序の一種であることを意味している。

DMFT では計算の過程で格子模型から不純物模型へのマッピングを行い、不純物問題を解く必要がある。この不純物問題を解くという過程が、極めて難しいことが知られている。例えば不純物ソルバーとして主に使わ

*6 ここで述べている励起子は、 Ta_2NiSe_5 などで議論される励起子とは異なるものであることに注意する [37]。後者の定義では、Ta 5d 軌道の電子と、Ni 3d-Se 4p の混成軌道のホールが電子間相互作用で組んだペアのことを励起子と呼んでいる。

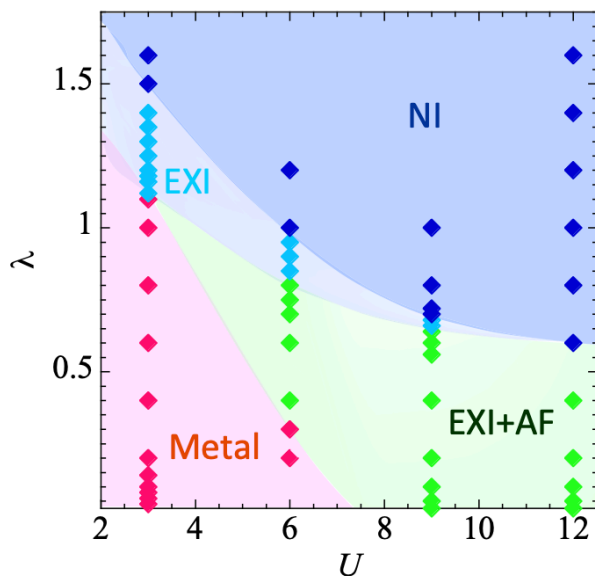


図1.8 文献 [32] で得られた $U - \lambda$ 相図 ($n = 4$)。相 NI、EXI、AF はそれぞれ非磁性絶縁体、励起子絶縁体、反強磁性を表す。

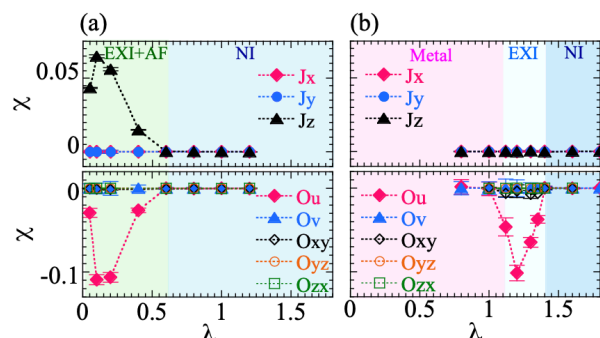


図1.9 (a) $U = 12$, (b) $U = 3$ における多極子モーメント χ の λ 依存性を示した図。 J, O はそれぞれ磁気双極子、電気四極子を表す。また $u \equiv 3z^2 - r^2$, $v \equiv x^2 - y^2$ である。背景の色、相の名称は図 1.8 に準拠する。

れている連続時間量子モンテカルロ法 (CT-QMC) の場合、CT-QMC では低温において統計ノイズが指数関数的に増大するという欠点がある [38, 39]。特に、多軌道系、ドーピング系、スピン軌道相互作用のある系を扱う場合には、この問題はより深刻となる。そのため、DMFT による数値計算で単純に複数のパラメータを振って、広範囲に相探索を行うことは現実的ではない。また、DMFT による数値解析では、 $n = 4$ 以外の電子数での $U - \lambda$ 相図は明らかになっていない。

1.7 本研究の目的

これまで述べたように、5d 電子系ではクーロン相互作用と SOC が競合することで多彩な物性を実現していると予想される。これを数値解析手法により一般的かつ定量的に理解することが第 1 の目標である。これらの競合には、系の電子数依存性も大きく影響していることが予想される。電子数に応じて、どのような電子状態が実現しているかを知ることが第 2 の目標である。また、SOC の効果により、特に電子数が 1 ~ 3 の系では複雑なスピン・軌道複合自由度を持っていると考えられる。この複合した自由度は j_{eff} を量子数として表現される。よって j_{eff} に基づいて電子状態を適切に区別し、理解することが第 3 の目標である。ただし第三の目標を達成するための方法は自明ではない。そこで多極子を拡張し、 j_{eff} についての自由度を明瞭にする表現の構築方法を考案することが第 4 の目標となる。以上をまとめると、

- U, λ をパラメータとして振ることで、両者の競合やその役割を理解する。
- 電子数 n の依存性に着目し、それらが 5d 電子系での物性にどう影響するかを調べる。
- U, λ の競合により期待される複雑なスピン・軌道複合自由度の役割を理解する。
- 多極子を用いて j_{eff} 軌道自由度を明瞭に表示する手法を考案する。

が今回の研究における目標である。

数値解析にあたっては、先行研究で用いられていた計算手法 DMFT により同様の計算を行うことが合理的であると考えられる。しかし前節で述べた問題のため、3つのパラメータ n, U, λ 全てを網羅する相探索は現実的ではない。そこでまずは簡単な近似手法により、実現する電子状態を予想すべきと考えた。前節で紹介したように先行研究 [29] では、ハートリー・フォック (平均場) 近似によって、DMFT での解析同様に軌道秩序の存在や相境界の位置を概ね捉えている。また平均場近似の範囲であっても、SOC 影響下での 3 軌道ハバード模型の数値解析は満足に行われていない。そこで本研究では、SOC を考慮した有効 t_{2g} 軌道ハバード模型を構築する。この模型を平均場近似で扱うことで 1 粒子密度行列を決定し、新たに定義した多極子により状態を分類する。ただし、平均場近似ではあるが、起こりうる全ての局所的な対称性の低下を考慮する。最後に $n - U - \lambda$ 3 つの変数に関する種々の相図を作成し、結果をまとめて議論する。

本論文の構成は以下の通りである。まず第 2 章では、本研究で用いた数値解析手法と有効 t_{2g} 軌道モデルについて紹介する。第 3 章では、数値解析の結果を解釈するための道具としての多極子を導入する。第 4 章では多極子を拡張し、完全な多極子のセットを構築する手法、及び多極子を有効全角運動量 j_{eff} に関して対角・非対角要素に分離する手法について解説を行う。第 5 章では、数値解析の結果と考察について、相図等を用いて解説する。第 6 章では、得られた数値解析の結果を総括する。

第 2 章

モデルと数値解析手法

2 章では本研究で用いる多軌道ハバード模型の定義、数値解析手法について説明する。まず第 1 節では、 t_{2g} 軌道系を記述するハバード模型とハミルトニアンを定義する。また有効全角運動量で作られる同時固有状態を定義し、その行列表現を示す。第 2 節では、平均場近似について説明し、平均場ハミルトニアンを導出する。第 3 節では、平均場ハミルトニアン固有値問題が、密度行列に関して自己無撞着に解かれることを示す。最後に、密度行列を使って 1 体の演算子の期待値を求められること、また 1 体の演算子で構築される正規直交基底を使って、密度行列を展開する方法を述べる。

2.1 ハバード模型

1.5 節で定義した多軌道ハバード模型から出発し、本研究で用いる t_{2g} 軌道系を記述する 3 軌道ハバード模型の定義、その具体的な表式、行列表現を求めることが本節の目的である。一般的な多軌道ハバード模型のハミルトニアンは、式 1.15、1.16、1.17 で与えられている。特に指定がない限り、以降は絶対零度 $T = 0$ であることを仮定する。

まず運動エネルギー項 H_0 を考える。本論文で考える t_{2g} 軌道は 3 重に縮退していて、かつ軌道とホッピングに異方性がないと仮定する。このとき式 1.14 において、ホッピングパラメータ t_{ij} は定数 ($= t$) かつ軌道対角として扱える。この条件の下、非相互作用系の 1 粒子状態 γ の状態密度 (DOS) が幅 $W = 4t$ の半円型

$$\rho_\gamma(\omega) = \sqrt{4t^2 - \omega^2}/\pi, \quad (2.1)$$

で与えられると仮定する。本論文では、 $t = 1$ をエネルギーの単位に選ぶ。全体の DOS $\rho(\omega)$ は、1 粒子状態 γ に関して $\rho_\gamma(\omega)$ の和をとった $\rho(\omega) = \sum_\gamma \rho_\gamma(\omega)$ で与えられる。DOS の形状は相互作用に影響されず、常に半円型を維持していると仮定する。また模型の格子は特に指定せず、具体的な形状は定義しないことにする。格子を指定しないことにより、幾何学的フラストレーションやネスティングなどの空間的な構造に依存して秩序を増大させる効果を除外するのが目的である。そのため今回の数値解析では、波数と副格子は定義されないことに注意する。

第 2 項のオンサイト相互作用項 \mathcal{H}_{int} (式 1.16) では、系が t_{2g} 軌道であり、相互作用が球対称であることを仮定する。この条件の下では、 $J_H = J_X = J_P$ と $U' = U - 2J_H$ という関係が成り立っている [34]。式 1.16 の 5 つの項を簡潔に表すため、対称化された相互作用テンソル $v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ を導入し、 \mathcal{H}_{int} を以下のように記述する。

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'\sigma\sigma'} v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\sigma'}^\dagger c_{i\beta'\sigma'} c_{i\alpha'\sigma}. \quad (2.2)$$

ここで $v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ は、 $v_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = U$, $v_{\alpha\beta\alpha\beta} = U - 2J_H$, $v_{\alpha\beta\beta\alpha} = v_{\alpha\alpha\beta\beta} = J_H$ ($\alpha \neq \beta$) として定義される。対称

化された相互作用テンソルは、一般に以下の性質を持っている。

$$v_{\alpha\alpha'\beta'} = 0, \quad (2.3)$$

$$v_{\alpha\beta\alpha'\alpha'} = 0, \quad (2.4)$$

$$v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = v_{\beta\alpha\beta'\alpha'}. \quad (2.5)$$

$v_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ はさらに

$$\tilde{v}_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \equiv v_{\alpha\beta\alpha'\beta'} - v_{\alpha\beta\beta'\alpha'}. \quad (2.6)$$

によって反対称化される。反対称化された相互作用テンソル \tilde{v} は、以下の性質を持つ。

$$\tilde{v}_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = -\tilde{v}_{\alpha\beta\beta'\alpha'} = -\tilde{v}_{\beta\alpha\alpha'\beta'} \quad (2.7)$$

よって、反対称化された相互作用テンソルでオンサイト相互作用項を書き直すと

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'\sigma\sigma'} \tilde{v}_{\alpha\beta\alpha'\beta'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\sigma'}^\dagger c_{i\beta'\sigma'} c_{i\alpha'\sigma}. \quad (2.8)$$

である。ここで因子 $1/2$ が、和の重複を考慮して付けられることに注意する。

第3項の SOC 項は、式 1.17 と同じ表式である。本節では、具体的に角運動量演算子 \hat{l}, \hat{s} の行列要素を記載しておく。行列要素を t_{2g} 軌道 xy, yz, zx の順におくと、軌道角運動量演算子 \hat{l} の行列表現はそれぞれ以下のようになっている。

$$\hat{l}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

$$\hat{l}_y = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

$$\hat{l}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

次にスピン角運動量演算子 \hat{s} の行列表現は、 $s = 1/2$ のパウリ演算子によりそれぞれ以下のように定義される。

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

$$\hat{s}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

$$\hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

ただし基底は \uparrow, \downarrow の順とする。

上記の軌道角運動量演算子 \hat{l} は、 p 軌道 (t_{1u}) で定義される軌道角運動量演算子 \hat{l}^p の符号を反転させたものに等しい。すなわち、行列要素が p 軌道 z, x, y の順に並んでいるとすると

$$\hat{l}_x^p = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

$$\hat{l}_y^p = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

$$\hat{l}_z^p = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

となっている。ただし t_{2g} 軌道の角運動量演算子 \hat{l} は、交換関係 $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hat{l}_z$ などを満たさないことに注意する*1。そのため SOC 影響下の t_{2g} 軌道では、 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ が良い量子数にならず、代わりに有効全角運動量 $\hat{J}_{\text{eff}} = -\hat{L} + \hat{S}$ が良い量子数となる。ここで、大文字の \hat{L}, \hat{S} はスピン \times 軌道空間に拡張した角運動量演算子で、 \hat{l} と \hat{s} から以下のように拡張される。

$$\hat{L} = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \langle \alpha | \hat{l} | \beta \rangle c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma}, \quad (2.18)$$

$$\hat{S} = \sum_{\alpha, \sigma, \sigma'} \langle \sigma | \hat{s} | \sigma' \rangle c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma'}. \quad (2.19)$$

これまでも述べてきたように、 t_{2g} 軌道系では、全角運動量が有効的に $\hat{J}_{\text{eff}} = -\hat{L} + \hat{S}$ と表され、 \hat{J}_{eff}^2 が保存量となる。以降、 t_{2g} 軌道に 1 個の d 電子がある状態を考える。1 電子状態では軌道・スピン角運動量の大きさが $l = 1, s = 1/2$ であるから、許される主量子数 j_{eff} の値は $3/2$ と $1/2$ である。 j_{eff} で表される 1 粒子状態はさらに z 成分 $j_{\text{eff}}^z = -j_{\text{eff}}, -j_{\text{eff}} + 1, \dots, j_{\text{eff}}$ を磁気量子数として区別される。そこで \hat{J}_{eff}^2 と \hat{J}_{eff}^z の同時固有状態 $|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle$ を考えると、1 粒子状態の基底は

$$|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle = (|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$$

のように作られる。有効全角運動量と同時固有状態の性質、角運動量の合成については、1 章 4 節で述べている通りである。ここでは軌道角運動量 l_z の固有状態 $|l_z, l_z'\rangle = |1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle$ とスピン角運動量 s_z の固有状態 $|s_z, s_z'\rangle = |1/2, +1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle$ を使って、具体的に $|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle$ を求める。ただし、有効全角運動量の合成をするため、 l_z ではなく $l_z' = -l_z$ を使って固有状態を作る。 l_z' の固有状態については、 xy, yz, zx 軌道の基底 $|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$ から導出する場合を付録 A にまとめている。合成で得られた同時固有状態は以下の通りである。

$$|j_{\text{eff}} = 3/2, j_{\text{eff}}^z = \pm 3/2\rangle = |l_z' = \pm 1\rangle |s_z' = \pm 1/2\rangle, \quad (2.20)$$

$$|j_{\text{eff}} = 3/2, j_{\text{eff}}^z = \pm 1/2\rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} |l_z' = \pm 1\rangle |s_z' = \mp 1/2\rangle + \frac{\sqrt{6}}{3} |l_z' = 0\rangle |s_z' = \pm 1/2\rangle, \quad (2.21)$$

$$|j_{\text{eff}} = 1/2, j_{\text{eff}}^z = \pm 1/2\rangle = \frac{\sqrt{6}}{3} |l_z' = \pm 1\rangle |s_z' = \mp 1/2\rangle - \frac{\sqrt{3}}{3} |l_z' = 0\rangle |s_z' = \pm 1/2\rangle. \quad (2.22)$$

ただし t_{2g} 基底 ($|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$) と l_z 基底 ($|l_z' = +1\rangle, |l_z' = 0\rangle, |l_z' = -1\rangle$) との間には、以下の関係が成り立つ。

$$|l_z' = +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), \quad (2.23)$$

$$|l_z' = 0\rangle = |xy\rangle, \quad (2.24)$$

$$|l_z' = -1\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle). \quad (2.25)$$

改めて $|xy\rangle |s_z' = +1/2\rangle \rightarrow |xy, \uparrow\rangle, |yz\rangle |s_z = 1/2\rangle \rightarrow |yz, \downarrow\rangle$ のように表記すると、式 2.20~2.22 は以下のよ

*1 本論文では自然単位系 $\hbar = 1$ を指定する。

うに変形される。

$$|j_{\text{eff}} = 3/2, j_{\text{eff}}^z = 3/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz, \uparrow\rangle + i|zx, \uparrow\rangle) \quad (2.26)$$

$$|j_{\text{eff}} = 3/2, j_{\text{eff}}^z = 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|xy, \uparrow\rangle + |yz, \downarrow\rangle + i|zx, \downarrow\rangle) \quad (2.27)$$

$$|j_{\text{eff}} = 3/2, j_{\text{eff}}^z = -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|xy, \downarrow\rangle + |yz, \uparrow\rangle - i|zx, \uparrow\rangle) \quad (2.28)$$

$$|j_{\text{eff}} = 3/2, j_{\text{eff}}^z = -3/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz, \downarrow\rangle - i|zx, \downarrow\rangle) \quad (2.29)$$

$$|j_{\text{eff}} = 1/2, j_{\text{eff}}^z = 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(-|xy, \uparrow\rangle + |yz, \downarrow\rangle + i|zx, \downarrow\rangle) \quad (2.30)$$

$$|j_{\text{eff}} = 1/2, j_{\text{eff}}^z = -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(-|xy, \downarrow\rangle + |yz, \uparrow\rangle - i|zx, \uparrow\rangle) \quad (2.31)$$

よって t_{2g} 基底での行列要素の並びを $xy \uparrow, xy \downarrow, yz \uparrow, yz \downarrow, zx \uparrow, zx \downarrow$ としたとき、 t_{2g} 基底から j_{eff} 基底へ移るユニタリ変換 V の行列表現は以下ようになる。

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

2.2 平均場近似

本節では平均場近似を行い、一般的な運動エネルギー項と相互作用項からなるハミルトニアン近似形を求めることが目的である。まずハミルトニアンを

$$H = \sum_{ij}^N t_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{4} \sum_{ijkl}^N \tilde{v}_{ijkl} c_i^\dagger c_k c_j^\dagger c_l \quad (2.33)$$

のように定義する。ただし i, j はスピンと軌道両方の自由度を指定する添字、 N は自由度の数とする。また \tilde{v}_{ijkl} は反対称化された相互作用テンソルであり、式 2.6 で定義したものと同一性質を持つ。次に、演算子 A, B の平均場近似は、以下のように導入される。

$$\begin{aligned} AB &= \{ \langle A \rangle + (A - \langle A \rangle) \} \{ \langle B \rangle + (B - \langle B \rangle) \} \\ &\simeq \langle A \rangle B + \langle B \rangle A - \langle A \rangle \langle B \rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$

次に、式 2.33 の第 2 項を平均場近似することを考える。このとき以下の二点に注意しなければならない。まず演算子 A, B の選び方は $A = c_i^\dagger c_k, B = c_j^\dagger c_l$ と $A = c_i^\dagger c_l, B = c_j^\dagger c_k$ の 2 通りあることである。次に、式 2.33 から出発すると、後者の演算子の選び方をするにはフェルミオンの交換を 3 度行う必要があるため、負符号が付くということである。以上に注意して式 2.33 の第 2 項を平均場近似すると、以下の表式を得る。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4} \sum_{ijkl}^N \tilde{v}_{ijkl} c_i^\dagger c_k c_j^\dagger c_l \\ &\simeq \frac{1}{4} \sum_{ijkl}^N \tilde{v}_{ijkl} \left(\langle c_i^\dagger c_k \rangle c_j^\dagger c_l + c_i^\dagger c_k \langle c_j^\dagger c_l \rangle - \langle c_i^\dagger c_l \rangle c_j^\dagger c_k - c_i^\dagger c_l \langle c_j^\dagger c_k \rangle - \langle c_i^\dagger c_k \rangle \langle c_j^\dagger c_l \rangle + \langle c_i^\dagger c_l \rangle \langle c_j^\dagger c_k \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.35)$$

ここで反対称化された相互作用テンソルの性質を使い、演算子の添字 i, j, k, l を並び替えて整理すると、平均場近似後の式 2.33は

$$\begin{aligned} H &= \sum_{ij}^N t_{ij} c_i^\dagger c_j + \sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} \langle c_i^\dagger c_k \rangle c_j^\dagger c_l - \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} \langle c_i^\dagger c_k \rangle \langle c_j^\dagger c_l \rangle \\ &= \sum_{ij}^N T_{ij} c_i^\dagger c_j - \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} \langle c_i^\dagger c_k \rangle \langle c_j^\dagger c_l \rangle, \end{aligned} \quad (2.36)$$

と表される。ただし

$$T_{ij} \equiv t_{ij} + \sum_{kl}^N \hat{v}_{ikjl} \langle c_k^\dagger c_l \rangle, \quad (2.37)$$

とした。式 2.36の第2項は定数項なので、全エネルギーのシフトである。SOC項(式 1.17)は1体の演算子で表現されるので、第1項に繰り込んで扱うことができる。またクーロン相互作用は、平均場近似によって式 2.37の第2項として表される。その係数は、 $\langle c_k^\dagger c_l \rangle$ のように演算子の期待値として与えられている。この係数を、以下で定義される(1粒子)密度行列 D を使って表現する [40]*2。

$$D_{ij} \equiv \langle c_i^\dagger c_j \rangle. \quad (2.38)$$

D を用いて式 2.37を書き直せば

$$T_{ij} = t_{ij} + \sum_{kl}^N \hat{v}_{ikjl} D_{kl} \quad (2.39)$$

となる。

付録 B で示すように、ハートリー・フォック近似と平均場近似は同等の近似である。ここでハートリー・フォック近似とは、多電子状態を以下で示す1粒子状態 $|\phi_i\rangle$ の直積で近似するものである。

$$|\Phi\rangle = d_1^\dagger d_2^\dagger \cdots d_{N_e}^\dagger |0\rangle = |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle \cdots |\phi_{N_e}\rangle \quad (2.40)$$

ただし N_e は全電子数、 $|0\rangle$ は真空である。 $|\Phi\rangle$ はハートリー・フォック基底状態もしくは単一スレーター行列式と呼ばれる。また $|\phi_i\rangle$ と c^\dagger の間には、以下の関係が成り立っている。

$$|\phi_\alpha\rangle = d_\alpha^\dagger |0\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N_e), \quad (2.41)$$

ただし

$$c_i^\dagger = \sum_{\alpha}^N U_{i\alpha}^* d_\alpha^\dagger, \quad (2.42)$$

$$c_i = \sum_{\alpha}^N U_{i\alpha} d_\alpha. \quad (2.43)$$

とする。 $|\Phi\rangle$ を用いてハミルトニアン の期待値 (= 系の全エネルギー) $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ を定義し、これを未定乗数法と変分原理によって最小化することによってハートリー・フォック方程式が導かれる。特に、ハートリー・フォック方程式の未定乗数部分に対角化されたものを正準ハートリー・フォック方程式という。正準ハートリー・フォック方程式は、平均場ハミルトニアンに関する固有値方程式と等価な方程式になっている。

*2 一般的な密度行列の定義は $\langle c_i c_j^\dagger \rangle$ であり、本論文の定義は c と c^\dagger が入れ替わっていることに注意する。

$c_i^\dagger c_j$ の期待値を、ハートリー・フォック基底状態 Φ を用いて計算する。式 B.4、2.43によって変形すると、計算結果は以下の通りとなる。

$$\begin{aligned}
& \langle c_i^\dagger c_j \rangle \\
&= \langle \Phi | c_i^\dagger c_j | \Phi \rangle \\
&= \sum_{\alpha\beta}^N \langle \Phi | U_{i\alpha}^* U_{j\beta} d_\alpha^\dagger d_\beta | \Phi \rangle \\
&= \sum_{\alpha\beta}^N \langle \phi_\alpha | U_{i\alpha}^* U_{j\beta} d_\alpha^\dagger d_\beta | \phi_\beta \rangle \\
&= \sum_{\alpha\beta}^N \delta_{\alpha\beta} U_{i\alpha}^* U_{j\beta} \\
&= \sum_{\alpha}^N U_{i\alpha}^* U_{j\alpha}. \tag{2.44}
\end{aligned}$$

ただし α は 1 粒子状態 $|\phi_\alpha\rangle$ を区別する添字である。上式 4 行目より、ハートリー・フォック基底状態 Φ で期待値を計算しても、結果は 1 粒子状態 ϕ_α で期待値を計算したものと同じになっていることがわかる。

2.3 自己無撞着計算

本節では、式 2.36で表される平均場ハミルトニアン固有値問題が自己無撞着に解かれることを示し、その計算過程を説明する。

式 2.36中の T_{ij} を対角化し、その固有値を $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N$ とする。各固有状態 i の粒子占有数 n_i は、固有値 ϵ_i と部分 DOS $\rho_i(\omega)$ を用いて以下の積分を計算すると求まる。

$$n_i = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega - \mu + \epsilon_i) \Theta(-\omega) d\omega. \tag{2.45}$$

ただし、 μ は化学ポテンシャルである。また $\Theta(\omega)$ は階段関数

$$\Theta(\omega) = \begin{cases} 0 & (\omega > 0) \\ 1/2 & (\omega = 0) \\ 1 & (\omega < 0) \end{cases} \tag{2.46}$$

であり、絶対零度でのフェルミ分布に等しい。ここで得られた n_i は、ハミルトニアン \mathcal{H} の対角基底における、密度行列の対角成分に等しい。この関係を利用して、以下のような手順で自己無撞着計算を実行することができる。

STEP1. 初期条件として適当な密度行列 D とパラメータ U (クーロン相互作用の強さ)、 λ (SOC の強さ)、 n (全電子数) を指定する。

STEP2. D 、 U 、 λ を用いて行列 T (式 2.37) の行列要素を計算する。

STEP3. 行列 T の固有値を求める。ここで $T' = V^\dagger T V$ のように対角化されるものとする。

STEP4. 式 2.45により DOS を積分し、対角基底の密度行列 D' と化学ポテンシャル μ を求める。その際、 $\text{Tr}[D'] = n$ になるよう決定する必要がある^{*3}。

STEP5. 元の基底における更新後の密度行列 \tilde{D} を求めるため、 D' の基底を $\tilde{D} = V^* D' V^T$ によって変換す

^{*3} μ を決める際は、全電子数 n は μ の増加に対して単調増加することを利用し、二分探索などで求めるとよい。

る*4。

STEP6. \tilde{D} を STEP2 の D に代入する。ただし \tilde{D} をそのまま代入するのではなく、 $(1-q)\tilde{D}+qD \rightarrow D$ ($0 \leq q \leq 1$) のように更新前の密度行列と混ぜ合わせて代入する*5。本論文では、 $q = 0.2$ として計算した。

以上の STEP2 ~ 6 を繰り返すことで、密度行列が自己無撞着に決まる。

2.4 密度行列

密度行列を用いて任意の 1 粒子演算子の期待値が計算できることを示す。任意の 1 粒子演算子 \hat{A} は、第二量子化表示で

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (2.47)$$

と表される。この演算子に対し、式 B.2 で表されるハートリー・フォック基底状態 $|\Phi\rangle$ を用いて期待値を求めてみる。1 粒子演算子について、1 粒子状態 $|\phi_i\rangle$ の規格直交性を考慮すると、演算子 \hat{A} の期待値は以下のように記述される。

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \sum_{ij} \langle \Phi | A_{ij} c_i^\dagger c_j | \Phi \rangle \\ &= \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \langle \Phi | A_{ij} U_{i\alpha}^* U_{j\beta} d_\alpha^\dagger d_\beta | \Phi \rangle \\ &= \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} A_{ij} U_{i\alpha}^* U_{j\beta} \\ &= \sum_{ij} \sum_{\alpha} A_{ij} U_{i\alpha}^* U_{j\alpha}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

ただし 2 行目から 3 行目の変形で $\langle \Phi | d_\alpha^\dagger d_\beta | \Phi \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ を使った。ここで (1 粒子) 密度行列 D について

$$D_{ij} = \sum_{\alpha} U_{i\alpha}^* U_{j\alpha} \quad (2.49)$$

という関係が成り立っていることを利用すると、式 2.48 は

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{ij} D_{ij} A_{ij} \\ &= \sum_{ij} D_{ji}^* A_{ij} \\ &= \text{Tr}[D^* A] \end{aligned} \quad (2.50)$$

のようにトレース和として書ける。ただし 2 行目の変形で D がエルミート行列 $D_{ij} = D_{ji}^*$ であることを使った。よって、任意の 1 粒子演算子 A のハートリー・フォック基底状態 $|\Phi\rangle$ による期待値 $\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle$ は、1 粒子密度行列を使って計算されることになる。

次に、 N 個のエルミートな 1 粒子演算子

$$\hat{A}_\xi = \sum_{ij} (A_\xi)_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (\xi = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (2.51)$$

4 このときのユニタリー変換は STEP3 の V ではなく、複素共役の V^ になることに注意する。この問題については、付録 C で言及している。

*5 このような操作を行わないと、密度行列が収束しないことがある。

の組を使って、密度行列 (の複素共役) D^* を以下のように展開することを考える*6。

$$D^* = \sum_{\xi}^N C_{\xi} A_{\xi}. \quad (2.52)$$

ただし A_{ξ} は演算子 \hat{A}_{ξ} の行列表現、 C_{ξ} は展開係数である。また 1 粒子演算子の組 \hat{A}_{ξ} は正規直交化されている、つまり

$$\text{Tr}[A_{\xi} A_{\eta}^{\dagger}] = \delta_{\xi\eta} \quad (2.53)$$

という関係が成り立っていると仮定する。このとき、式のトレース和はユニタリ変換に対して不変となる。式 2.52 の両辺に A_{η}^{\dagger} を右側からかけてトレース和を取ると、正規直交条件より

$$\text{Tr}[D^* A_{\eta}^{\dagger}] = C_{\eta} \quad (2.54)$$

が成り立つ。ここで A_{ξ} がエルミート行列 ($A_{\xi}^{\dagger} = A_{\xi}$) であることを使うと、

$$C_{\eta} = \text{Tr}[D^* A_{\eta}^{\dagger}] = \text{Tr}[D^* A_{\eta}] = \langle \hat{A}_{\eta} \rangle \quad (2.55)$$

が成り立つ。よって展開係数 C_{η} は演算子 \hat{A}_{η} の期待値に等しい。

*6 詳細は付録 C で述べるが、 A と行列の足を揃えるために、 D の複素共役を取る必要がある。

第 3 章

多極子

本章では、1 電子状態の解釈に用いる多極子の紹介を行う。初めに多極子を定義し、その概略を述べる。次に、等価演算子の方法によって多極子演算子を角運動量演算子の積で表示できることを述べる。最後に、多極子の具体形を導出し、これを用いて密度行列の直交基底を作る。

3.1 多極子演算子

波動関数の異方性を表す手法として、電荷分布 $\rho_e(\mathbf{r})$ または磁化分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ を球面調和関数 $Y_{lm}(\mathbf{r})$ に射影し、電荷分布の歪みを回転対称性に基づいて分類する方法が有効とされている。そこで、以下のような演算子を定義する [13]。

$$Q_{lm} = \int d\mathbf{r} O_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

$$M_{lm} = \int d\mathbf{r} O_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho_m(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

$$O_{lm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} |\mathbf{r}|^l Y_{lm}(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Q_{lm} 、 M_{lm} 、 $O_{lm}(\mathbf{r})$ をそれぞれ電気多極子モーメント、磁気多極子モーメント、球テンソルと呼ぶ。多極子モーメントは、球テンソル $O_{lm}(\mathbf{r})$ による展開として表される。 $O_{lm}(\mathbf{r})$ の具体的な形は付録 D で示しているように、位置 (x, y, z) の多項式として表現される。多極子は $l = 0, 1, 2, \dots$ によってランクが決まり、 $m = -l, -l+1, \dots, l$ によって種類が決まる。また 2^l 極子と名前が付いていて、 $l = 0$ から順に単極子 (monopole)、双極子 (dipole)、四極子 (quadrupole)、八極子 (octupole)、十六極子 (hexadecapole) などと呼ばれる。

空間反転操作 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ を考えると、電荷分布 $\rho_e(\mathbf{r})$ 、磁化分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ 、球面調和関数 $Y_{lm}(\mathbf{r})$ はそれぞれ $\rho_e(\mathbf{r}) \rightarrow \rho_e(-\mathbf{r})$ 、 $\rho_m(\mathbf{r}) \rightarrow -\rho_m(-\mathbf{r})$ 、 $Y_{lm}(\mathbf{r}) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(-\mathbf{r})$ という対称性を持つ。このことから空間反転操作に対し、電気多極子モーメント Q_{lm} は $(-1)^l$ 、磁気多極子モーメント M_{lm} は $(-1)^{l+1}$ という偶奇性を持っていることがわかる。よって空間反転対称性がある系を考えている場合、 l が偶数である電気多極子モーメント、 l が奇数である磁気多極子モーメントのみが有限である。 l の偶奇で Q_{lm} と M_{lm} が区別されることと $\rho_e(\mathbf{r})$ 、 $\rho_m(\mathbf{r})$ の空間反転対称性を利用し、改めて多極子モーメントを

$$O_{lm} = \int d\mathbf{r} O_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

と定義する。ただし $\rho(\mathbf{r})$ は電子の密度である。

次に、1 電子系における多極子 (モーメントの) 演算子、第二量子化表示と、その期待値を求める。式 3.4 を演算子として表す場合、球テンソル $O_{lm}^*(\mathbf{r}')$ と電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を、演算子 $\hat{O}_{lm}^*(\mathbf{r}')$ と $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ にそれぞれ置き換え

ればよい。1 個の電子が位置 \mathbf{r}' に局在しているとき、電子密度の演算子は

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.5)$$

と書ける。よって、式 3.4 を演算子として表した 1 体の多極子演算子は

$$\hat{O}_{lm} = \int d\mathbf{r} \hat{O}_{lm}^*(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \hat{O}_{lm}^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \hat{O}_{lm}^*(\mathbf{r}') \quad (3.6)$$

となる。このことから 1 体の多極子演算子 \hat{O}_{lm} は、球テンソル演算子 $\hat{O}_{lm}^*(\mathbf{r}')$ そのものに等しい。

次に第二量子化表示の多極子演算子を、任意の 1 粒子状態 $|i\rangle$ を用いて以下のように定義する。

$$\hat{O}^{lm} = \sum_{ij} \langle i | \hat{O}_{lm}^* | j \rangle c_i^\dagger c_j, \quad (3.7)$$

ただし

$$|i\rangle = c_i^\dagger |0\rangle \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (3.8)$$

であり、 N は 1 粒子状態の数とする。同様に、多極子演算子の期待値は、密度行列 D を使って以下のように計算できる。

$$\langle \hat{O}^{lm} \rangle = \text{Tr}[D(\hat{O}^{lm})^\dagger] \quad (3.9)$$

ここで 1 電子状態として、(一般の) 角運動量 $\hat{\mathbf{J}}$ とその z 成分 \hat{J}_z の同時固有状態 $|j, j_z\rangle$ を選び、 \hat{O}^{lm} の期待値を計算することを考える。期待値の計算には、行列要素 (式 3.7) を求める必要がある。球テンソルは元々 x, y, z の多項式で表されているので、 \hat{O}^{lm} は演算子 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ の積で表される。これを $|j, j_z\rangle$ によって行列要素を計算するのは困難である。そこで有効な手法として、等価演算子の方法が知られている。位置 $\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ で表される $\hat{O}^{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ の行列要素と、角運動量 $\hat{\mathbf{J}}$ で表される $\hat{O}^{lm}(\hat{\mathbf{J}})$ の行列要素の間には、比例関係

$$\langle j, j_z | \hat{O}^{lm}(\hat{\mathbf{r}}) | j, j_z' \rangle \propto \langle j, j_z | \hat{O}^{lm}(\hat{\mathbf{J}}) | j, j_z' \rangle \quad (3.10)$$

が成り立っている。この関係は、Wigner-Eckart の定理から一般的に導かれる。両者は比例関係にあることから、空間・時間反転対称操作や回転操作に対して同じ対称性を持っている。よって多極子演算子に関して $\hat{\mathbf{r}} \rightarrow \hat{\mathbf{J}}$ と置換して行列要素を計算しても、同じ対称性の議論が可能である。ただし $\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ から角運動量演算子 $\hat{\mathbf{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ に置き換えた場合、角運動量演算子の各成分は互いに非可換であることに注意する。角運動量演算子はエルミート演算子であるが可換ではないので、それらの積は一般にエルミート演算子ではない。そのため、置換後の $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ の積をさらに対称和で置き換える必要がある。 $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ を演算子 $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ で置き換えた場合の対称和は

$$\hat{x}^l \hat{y}^m \hat{z}^n \rightarrow \frac{l!m!n!}{(l+m+n)!} \sum_P P(\hat{J}_x^l \hat{J}_y^m \hat{J}_z^n) \quad (3.11)$$

で表される。ここで、 P は置換操作であり、和は演算子の順序について可能な全ての置換を取るものとする。対称和をとることにより、置換後の多極子演算子はエルミート演算子になっている。角運動量演算子 $\mathbf{J} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ で表される各多極子演算子の具体形は、それぞれ以下の通りである [41]。

電気単極子

$$N = 1$$

点群 Γ_{4u} に属する磁気双極子

$$M_x = J_x \quad (3.12)$$

$$M_y = J_y \quad (3.13)$$

$$M_z = J_z \quad (3.14)$$

点群 Γ_{3g} に属する電気四極子

$$Q_u = \frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2) \quad (3.15)$$

$$Q_v = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2) \quad (3.16)$$

点群 Γ_{5g} に属する電気四極子

$$Q_{xy} = \frac{\sqrt{3}}{2} \overline{J_x J_y} \quad (3.17)$$

$$Q_{yz} = \frac{\sqrt{3}}{2} \overline{J_y J_z} \quad (3.18)$$

$$Q_{zx} = \frac{\sqrt{3}}{2} \overline{J_z J_x} \quad (3.19)$$

点群 Γ_{2u} に属する磁気八極子

$$T_{xyz} = \frac{\sqrt{15}}{6} \overline{J_x J_y J_z} \quad (3.20)$$

点群 Γ_{4u} に属する磁気八極子

$$T_x^\alpha = \frac{1}{2}(2J_x^3 - \overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x}) \quad (3.21)$$

$$T_y^\alpha = \frac{1}{2}(2J_y^3 - \overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y}) \quad (3.22)$$

$$T_z^\alpha = \frac{1}{2}(2J_z^3 - \overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z}) \quad (3.23)$$

点群 Γ_{5u} に属する磁気八極子

$$T_x^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6} (\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x}) \quad (3.24)$$

$$T_y^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6} (\overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y}) \quad (3.25)$$

$$T_z^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6} (\overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z}) \quad (3.26)$$

ここで、 $\overline{J_x J_y}$ は $J_x J_y$ に関する対称和を取ることを意味する。また、係数は単極子が $N = 1$ となるように選んでいる。ここで Γ_{4u} などは、Bethe 記号における多極子が属する点群の既約表現を表している。以上で定義した多極子演算子を $\hat{\mathcal{O}}_\xi$ 、その行列表現を \mathcal{O}_ξ と表す。ここで ξ は l, m をまとめて表す添字とする。演算子の行列表示の規格化を $\text{Tr}[\mathcal{O}_\xi \mathcal{O}_\xi^\dagger] = 1$ として定義すると、

$$\mathcal{O}_\xi = \frac{\mathcal{O}'_\xi}{\text{Tr}[\mathcal{O}'_\xi \mathcal{O}'_\xi^\dagger]} \quad (3.27)$$

により規格化できる。ただし規格化前の演算子の行列表現を \mathcal{O}'_ξ とした。規格化した多極子演算子には、規格直交関係

$$\text{Tr}[\mathcal{O}_\xi^\dagger \mathcal{O}_{\xi'}] = \delta_{\xi\xi'} \quad (3.28)$$

が成り立つ。規格化を行うことで、演算子の期待値を多極子モーメントの大きさとして比較することができる。これらの演算子の組を直交基底とみなし式 2.52 のように 1 粒子密度行列を展開することによって、1 電子状態を多極子の概念に基づいて分類することができる。

第 4 章

完全な多極子基底の構築

本章では、従来用いられてきた多極子を再構成し、完全な多極子のセットを導出する方法について述べる。第 1 節では、 t_{2g} 軌道系でスピン軌道相互作用を考慮した際に、従来の定義では完全な多極子のセットを構築できないことを説明し、その解決策及び 36 個の完全な多極子演算子を定義する方法を述べる。第 2 節では、量子数 j_{eff} に関して多極子を分類する方法について述べる。

4.1 多極子演算子の再構築

本論文の研究対象である $5d$ 電子系は、3 軌道 (t_{2g} 軌道) 系でありスピン軌道相互作用が有意に働いている。よって、今考えている局所ハミルトニアン \mathcal{H}_{SOC} と可換になるのは、有効全角運動量

$$\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}} = -\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad (4.1)$$

であり、 j_{eff} とその z 成分 j_{eff}^z が良い量子数となる。また、これらの同時固有状態は

$$|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle = (|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle) \quad (4.2)$$

の 6 つである。

t_{2g} 軌道系では、SOC の効果によって多重項は低エネルギーの 4 重の $j_{\text{eff}} = 3/2$ 状態と、高エネルギーの 2 重の $j_{\text{eff}} = 1/2$ 状態に分裂する。 $n = 4$ の系では、SOC が十分強いならば、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 多重項に全電子が占有される。このとき、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道の自由度は失われ、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 状態のみを考えればよいことになる。クーロン相互作用の効果により、自発的に対称性が低下することで、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道と $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に混成が生じる。このような混成状態にあるとき、系は 1 章 6 節で述べた非対角秩序状態になっている。このとき (1 粒子) 密度行列において、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ と $j_{\text{eff}} = 3/2$ に関して非対角なブロックの行列要素が有限である状態として記述される。

しかし $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}}^2$ 及び $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}}$ は、スピン軌道相互作用項 \mathcal{H}_{SOC} と可換になっているので、保存量であることに加え、 j_{eff} に関して同時対角化可能となっている。そのため、 $\hat{J}_{\text{eff}}^x, \hat{J}_{\text{eff}}^y, \hat{J}_{\text{eff}}^z$ の行列表現は、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ の 4×4 成分と $j_{\text{eff}} = 1/2$ の 2×2 成分はブロック対角になっており、残り 2 つの非対角なブロック ($2 \times 4, 4 \times 2$) の行列要素は全てゼロになっている。以降、これら非対角ブロックのことを j_{eff} 非対角成分もしくは j_{eff} 非対角ブロックと呼ぶこととする。この問題は、多極子演算子を扱う場合でも同様である。多極子演算子は、等価演算子の方法により $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}}$ の積として表される。しかし上記で述べた問題のため、 $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}}$ により多極子演算子を構築すると、 j_{eff} 非対角ブロックの行列要素は全てゼロになる。そのため $4 \times 4 + 2 \times 2 = 20$ 個以上の多極子演算子は定義できなくなる*1。また、多極子演算子の j_{eff} 非対角成分がゼロとなっていることから、この多極子演算子を使

*1 本来 t_{2g} 軌道では、八極子までの計 16 個が有限な多極子である。しかし 1 個の単極子、3 個の双極子は $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角ブロックと $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角ブロックどちらにも有限な行列要素を持っていて、後述する射影演算子 $P_{3/2}, P_{1/2}$ によってそれぞれ 2 つの独立な直交する演算子に分けることができる。よって定義可能な多極子演算子は最大 20 個になる。

って密度行列を展開すると、 j_{eff} 非対角成分に関する情報は落とされてしまう。よって、非対角秩序相を表す秩序変数を $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}}$ や多極子で記述できないことになる。

そこで $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}}$ の代わりに軌道・スピン角運動量の線型結合で表される演算子

$$\mathbf{K} = \alpha \hat{\mathbf{L}} + \beta \hat{\mathbf{S}} \quad (4.3)$$

を定義する [42]。ここで α, β は実数である。ここで

$$\mathbf{K}^2 = (\alpha \hat{\mathbf{L}} + \beta \hat{\mathbf{S}})^2 = \alpha^2 \hat{\mathbf{L}}^2 + 2\alpha\beta \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \beta^2 \hat{\mathbf{S}}^2 \quad (4.4)$$

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2\alpha\beta} (\mathbf{K}^2 - \alpha^2 \hat{\mathbf{L}}^2 - \beta^2 \hat{\mathbf{S}}^2) \quad (4.5)$$

という関係が成り立っている。 $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2$ は $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ と可換であるから、 $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ の線型結合 \mathbf{K} 及び \mathbf{K}^2 と可換である。よって $\mathcal{H}_{\text{SOC}} \sim \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ は \mathbf{K}^2 と可換である。ここで \mathbf{K} と \mathbf{K}^2 は可換だとは限らないことに注意すると、 \mathbf{K} と \mathcal{H}_{SOC} が可換であるか否かは、 \mathbf{K}^2 と可換であるか否かで決まることがわかる。そこで次の交換関係

$$[K_\mu, L_\nu S_\nu] = [\alpha L_\mu + \beta S_\mu, L_\nu S_\nu] \quad (4.6)$$

を計算する。ただし $\mu, \nu = x, y, z$ である。角運動量には完全反対称テンソル ϵ_{ijk} を用いて

$$[L_i, L_j] = \sum_k i\epsilon_{ijk} L_k \quad (4.7)$$

という関係が成り立つので、これより式 4.6 を変形すると以下の通りとなる。

$$\begin{aligned} & [\alpha L_\mu + \beta S_\mu, L_\nu S_\nu] \\ &= \alpha \sum_\lambda i\epsilon_{\mu\nu\lambda} L_\lambda S_\nu + \beta \sum_\lambda i\epsilon_{\mu\nu\lambda} L_\nu S_\lambda \\ &= i(\alpha + \beta) \sum_\lambda \epsilon_{\mu\nu\lambda} L_\mu S_\nu \\ &= i(\alpha + \beta) (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}})_\lambda. \end{aligned} \quad (4.8)$$

ここで外積 $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}}$ について

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}} = \sum_\lambda i\epsilon_{\mu\nu\lambda} L_\nu S_\lambda \vec{e}_\lambda \quad (4.9)$$

であることを使った。よって $\alpha + \beta = 0$ のときは、 \mathbf{K} と \mathbf{K}^2 が可換になっている。これは t_{2g} 軌道の有効全角運動量 $\hat{\mathbf{J}}_{\text{eff}} = -\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ が該当する。

$\alpha + \beta = 0$ でない限り、 \mathbf{K} は \mathbf{K}^2 及び \mathcal{H}_{SOC} とは非可換になる。 α, β の選び方には任意性があるが、本論文では p 軌道の全角運動量と同じである $\alpha = 1, \beta = 1$ と選ぶことにする。 \mathbf{K} は \mathcal{H}_{SOC} と可換ではなくなったため、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ と $j_{\text{eff}} = 1/2$ に関して同時対角化できなくなっている。よって、 \mathbf{K} は $6 \times 6 = 36$ 個の行列要素のいずれもが有限になりうる。 \mathbf{K} は $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ の線型結合で表されるので、等価演算子の方法で \mathbf{K} で表示さ

れる多極子演算子を構成できる。 \mathbf{K} によって置き換えたランク 3 までの多極子演算子は、以下の通りである。

$$N = 1 \quad (4.10)$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{K} \quad (4.11)$$

$$Q_{xy} = \overline{K_x K_y} \quad (4.12)$$

$$Q_{yz} = \overline{K_y K_z} \quad (4.13)$$

$$Q_{zx} = \overline{K_z K_x} \quad (4.14)$$

$$Q_{3z^2-r^2} = 3K_z^2 - \mathbf{K}^2 \quad (= Q_u) \quad (4.15)$$

$$Q_{x^2-y^2} = \overline{K_x^2 - K_y^2} \quad (= Q_v) \quad (4.16)$$

$$T_{xyz} = \overline{K_x K_y K_z} \quad (4.17)$$

$$T_{x(5x^2-3r^2)} = \overline{K_x(5K_x^2 - 3\mathbf{K}^2)} \quad (= T_x^\alpha) \quad (4.18)$$

$$T_{y(5y^2-3r^2)} = \overline{K_y(5K_y^2 - 3\mathbf{K}^2)} \quad (= T_y^\alpha) \quad (4.19)$$

$$T_{z(5z^2-3r^2)} = \overline{K_z(5K_z^2 - 3\mathbf{K}^2)} \quad (= T_z^\alpha) \quad (4.20)$$

$$T_{x(y^2-z^2)} = \overline{K_x(K_y^2 - K_z^2)} \quad (= T_x^\beta) \quad (4.21)$$

$$T_{y(z^2-x^2)} = \overline{K_y(K_z^2 - K_x^2)} \quad (= T_y^\beta) \quad (4.22)$$

$$T_{z(x^2-y^2)} = \overline{K_z(K_x^2 - K_y^2)} \quad (= T_z^\beta) \quad (4.23)$$

\mathbf{K} を用いた場合でも、 t_{2g} 軌道では十六極子より高次の多極子演算子の期待値はゼロである。しかし密度行列は $6 \times 6 = 36$ 個の行列要素を持つので、この定義で有限となる 16 個の演算子だけでは密度行列の完全な基底にはならない。そこで次節では、36 個の演算子を定義するための手法について解説する。

4.2 軌道自由度に則した多極子の分類

前節では、非対角成分を含む多極子を構築する方法を述べた。ただし密度行列を完全な多極子基底で展開するには 36 個の多極子が必要であるのに対し、現時点では 16 個しか定義されていない。そこで局所射影演算子 $P_{3/2}$ と $P_{1/2}$ を用いて上記の演算子を拡張することで、36 個の多極子演算子を生成する。

$P_{3/2}$ と $P_{1/2}$ はそれぞれ演算子を $j_{\text{eff}} = 3/2$ 部分空間と $j_{\text{eff}} = 1/2$ 部分空間に射影するもので、その具体形は以下の通りである。

$$P_{3/2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.24)$$

$$P_{1/2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

ただし行列の基底は $|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle = (|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$ の順に並んでいるとする。つまり $P_{3/2}$ は $j_{\text{eff}} = 3/2$ の対角要素にのみ 1 という値を持ち、 $P_{1/2}$ は $j_{\text{eff}} = 1/2$ の対角要素にのみ 1 という値を持つ行列である。この二つの射影演算子を多極子演算子に作用させ、行列要素を図 4.1 で表すような 4 つのブロック a, b, c, d に分割する。以下では、各ブロックを構成する多極子とその導出を説明する。 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 部

$$\left(\begin{array}{c|c} \left(\frac{3}{2} \otimes \frac{3}{2} \right) & \left(\frac{3}{2} \otimes \frac{1}{2} \right) \\ \hline a & \text{Off-diagonal} \\ & c \ \& \ d \\ \hline \left(\frac{1}{2} \otimes \frac{3}{2} \right) & \left(\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} \right) \\ \text{Off-diagonal} & \\ c \ \& \ d & b \end{array} \right)$$

図4.1 $j_{\text{eff}} \otimes j_{\text{eff}}$ 部分空間に射影された多極子秩序変数を表した図。密度行列は j_{eff} 対角、非対角に関して計4つのブロック a, b, c, d に展開される。ブロック a は $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角の要素を持ち、1個の単極子、3個の双極子、5個の四極子、7個の八極子で構成される。ブロック b は $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角の要素を持ち、1個の単極子、3個の双極子で構成される。ブロック c と d は j_{eff} 非対角の要素を持ち、いずれも3個の双極子、5個の四極子で構成される。

分空間に射影された演算子は

$$N^{3/2, \text{even}} (\equiv N^a) \propto P_{3/2} \quad (4.26)$$

$$M_{\mu}^{3/2, \text{odd}} (\equiv M_{\mu}^a) \propto P_{3/2} M_{\mu} P_{3/2} \quad (4.27)$$

$$Q_{\lambda}^{3/2, \text{even}} (\equiv Q_{\lambda}^a) \propto P_{3/2} Q_{\lambda} P_{3/2} \quad (4.28)$$

$$T_{\xi}^{3/2, \text{odd}} (\equiv T_{\xi}^a) \propto P_{3/2} T_{\xi} P_{3/2} \quad (4.29)$$

となる。ただし μ, λ, ξ は同じランクの多極子を区別する添字とする。また“even”及び“odd”は時間反転操作 $\mathcal{T} = \exp(-i\pi J_y) \mathcal{K} = \sum_{n=0}^{\infty} (1/n!) (-i\pi J_z)^n \mathcal{K}$ (\mathcal{K} は複素共役操作) に対して符号反転をするかしないかを表す。この射影は、元の演算子の $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角に属するブロックの行列要素だけを残し、他のブロックの行列要素は全てゼロにする操作である。すなわちブロック行列 A, B, C, D と、 A と同じサイズの単位行列 I に対して

$$\begin{pmatrix} I & O \\ O & O \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & C \\ D & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & O \\ O & O \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} A & O \\ O & O \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

というブロック行列の演算を行ったことに相当する。本論文では、このブロックに属する多極子を右上添字 a で表現する。射影後の演算子は時間反転操作 \mathcal{T} について

$$\mathcal{T} M_{\mu}^{3/2, \text{odd}} \mathcal{T}^{-1} = -M_{\mu}^{3/2, \text{odd}} \quad (4.31)$$

$$\mathcal{T} Q_{\lambda}^{3/2, \text{even}} \mathcal{T}^{-1} = +Q_{\lambda}^{3/2, \text{even}} \quad (4.32)$$

のように変換される。同様に、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 部分空間に射影された演算子は

$$N^{1/2, \text{even}} (\equiv N^b) \propto P_{1/2} \quad (4.33)$$

$$M_{\mu}^{1/2, \text{odd}} (\equiv M_{\mu}^b) \propto P_{1/2} M_{\mu} P_{1/2} \quad (4.34)$$

である。本論文では、このブロックに属する多極子を右上添字 b で表現する。四極子と八極子は $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角ブロックに有限な値を持たないので、 $P_{1/2} Q_{\lambda} P_{1/2} = P_{1/2} T_{\xi} P_{1/2} = 0$ となる。

非対角部分空間への射影には、 $P_{3/2}M_\mu P_{1/2}$ と $P_{1/2}M_\mu P_{3/2}$ の二通りあることから、多極子基底の構築には s, t を実数として $sP_{3/2}O_\xi P_{1/2} + tP_{1/2}O_\xi P_{3/2}$ のような線型結合の任意性がある。今回は、エルミートかつ時間反転操作に対して“even”と“odd”になるような組み合わせを選んだ。時間反転操作に対して“odd”な非対角要素の演算子は

$$M_\mu^{\text{offd,odd}} (\equiv M_\mu^c) \propto P_{3/2}M_\mu P_{1/2} + P_{1/2}M_\mu P_{3/2} \quad (4.35)$$

$$Q_\lambda^{\text{offd,odd}} (\equiv Q_\lambda^d) \propto -i(P_{3/2}Q_\lambda P_{1/2} - P_{1/2}Q_\lambda P_{3/2}) \quad (4.36)$$

であり、それぞれ磁気双極子、磁気四極子に対応する。一方、時間反転操作に対して“even”な非対角要素の演算子は

$$M_\mu^{\text{offd,even}} (\equiv M_\mu^d) \propto -i(P_{3/2}M_\mu P_{1/2} - P_{1/2}M_\mu P_{3/2}) \quad (4.37)$$

$$Q_\lambda^{\text{offd,even}} (\equiv Q_\lambda^c) \propto P_{3/2}Q_\lambda P_{1/2} + P_{1/2}Q_\lambda P_{3/2} \quad (4.38)$$

であり、それぞれ電気双極子、電気四極子に対応する。電気双極子については、

$$\mathbf{M}^{\text{offd,even}} \propto \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}} = (\hat{L}_y \hat{S}_z - \hat{L}_z \hat{S}_y, \hat{L}_z \hat{S}_x - \hat{L}_x \hat{S}_z, \hat{L}_x \hat{S}_y - \hat{L}_y \hat{S}_x) \quad (4.39)$$

という関係が成り立つ。ここで定義した電気双極子 M_μ^d 、磁気四極子 Q_λ^d は、それぞれ先に定義した磁気双極子、電気四極子と時間反転対称性が逆転している。そのような性質を持つ $M_\mu^{\text{offd,even}}, Q_\lambda^{\text{offd,odd}}$ を右上添字 d で表現し、それ以外の非対角ブロックに属する多極子 $M_\mu^{\text{offd,odd}}, Q_\lambda^{\text{offd,even}}$ を右上添字 c で表現する。ただし、添字 d で表される多極子は、空間反転対称性が破れていない限り期待値は有限にならない。本論文のモデルの条件では d 成分は有限にはならず、 a, b, c 成分のみが有限となる。

j_{eff} 対角成分と非対角成分は、 j -パリティによって区別される。 j -パリティは、次のような射影演算子

$$\mathcal{P} = P_{3/2} - P_{1/2} \quad (4.40)$$

を使って導入される。これを固有状態に作用させると

$$\mathcal{P}|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle = (-1)^{j_{\text{eff}}-1/2}|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle \quad (4.41)$$

という固有値が得られる。この固有値が j -パリティを表している。例えば \mathcal{P} による変換を磁気双極子 M の j_{eff} 対角、非対角成分にそれぞれ実行した結果は、以下ようになる。

$$\mathcal{P}M_\mu^{3/2,\text{odd}}\mathcal{P}^{-1} = M_\mu^{3/2,\text{odd}}, \quad (4.42)$$

$$\mathcal{P}M_\mu^{\text{offd,odd}}\mathcal{P}^{-1} = -M_\mu^{\text{offd,odd}}. \quad (4.43)$$

このことから、 j_{eff} 対角なブロック a, b に属する多極子は j -パリティが $+1$ であり、 j_{eff} 非対角なブロック c, d に属する多極子は j -パリティが -1 となる。

以上の分類により、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角、非対角成分 2 種の合計 $16 + 4 + 8 + 8 = 36$ 個の多極子演算子を定義したことになる。全演算子のランクや属するブロック、時間反転対称性、 j -パリティをまとめたものを表 4.1 に記す。また、磁気双極子 M_z の各ブロックへ射影された演算子を具体的に計算するまでの過程を付録 E にまとめている。

多極子	ブロック	ランク	時間反転	j -パリティ	多項式	点群		
j_{eff} -diagonal	$N^{3/2,\text{even}}$	a	0 (monopole)	+	(electric)	+	1	Γ_{1g}
	$M_{\mu}^{3/2,\text{odd}}$	a	1 (dipole)	-	(magnetic)	+	x, y, z	Γ_{4u}
	$Q_{\lambda}^{3/2,\text{even}}$	a	2 (quadrupole)	+		+	$3r^2 - z^2, x^2 - y^2$	Γ_{3g}
							xy, yz, zx	Γ_{5g}
	$T_{\xi}^{3/2,\text{odd}}$	a	3 (octupole)	-		+	xyz	Γ_{2u}
							$x(5x^2 - 3r^2), y(5y^2 - 3r^2), z(5z^2 - 3r^2)$	Γ_{4u}
						$x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)$	Γ_{5u}	
j_{eff} -offdiagonal	$N^{1/2,\text{even}}$	b	0	+		+	1	Γ_{1g}
	$M_{\mu}^{1/2,\text{odd}}$	b	1	-		+	x, y, z	Γ_{4u}
	$M_{\mu}^{\text{offd},\text{odd}}$	c	1	-		-	x, y, z	Γ_{4u}
	$Q_{\lambda}^{\text{offd},\text{even}}$	c	2	+		-	$3r^2 - z^2, x^2 - y^2$	Γ_{3g}
							xy, yz, zx	Γ_{5g}
	$M_{\mu}^{\text{offd},\text{even}}$	d	1	+		-	x, y, z	Γ_{4u}
						$3r^2 - z^2, x^2 - y^2$	Γ_{3g}	
						xy, yz, zx	Γ_{5g}	

表4.1 スピン軌道相互作用下での t_{2g} 軌道における完全な多極子演算子と、その物理的性質の一覧。添字はそれぞれ $\mu = x, y, z$, $\lambda = xy, yz, zx, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$, $\xi = xyz, x(5x^2 - 3r^2), y(5y^2 - 3r^2), z(5z^2 - 3r^2), x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)$ である。ただし $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ である。

第 5 章

結果

本章では、数値解析の結果を紹介する。前章で定義したモデルを用い、ハートリー・フォック近似に基づく自己無撞着計算を行うことで基底状態を決定する。得られた基底状態を、前章で新たに定義した多極子秩序変数によって分類し、2つの相図を作成した。

1. $U - \lambda$ 相図

本節では、まず $n = 4$ の場合に注目し、作成した $U - \lambda$ 相図等を用いて解析結果を紹介する。ここでは一般的に用いられている多極子秩序変数と、新たに定義した多極子秩序変数の比較も行う。その後、 $n = 4$ 以外の整数 n についての $U - \lambda$ 相図を議論する。また、各整数 n の秩序変数の絶対値に関する強度図を作成し、各々の電子状態と秩序変数の比較を行う。

2. $n - U$ 相図

λ を固定した $n - U$ 相図を議論する。この節では特に、非整数 n にもみ現れる相と、 λ が大きい領域に現れる相に着目する。

5.1 $U - \lambda$ 相図

本節では、まず典型的な例として電子数 $n = 4$ の場合について議論する。図 5.1 は、 $n = 4$ における $U - \lambda$ 相図である [42]。相は、多極子演算子の期待値を秩序変数として分類されている。この相図からは、常磁性金属相 (PM)、常磁性絶縁相 (PM)、磁性金属相 (MM)、磁性絶縁相 (MI) の 4 つの相が同定される。相に付けられている番号 I は磁気双極子 M のみが有限な相、番号 II は四極子 Q または八極子 T が有限な相を表す。PM 相及び PI 相は、無秩序な常磁性相であり、自発的な対称性の低下は見られない。PI 相では、スピン軌道相互作用 (SOC) によって $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道と $3/2$ 軌道が完全に分離している。よって低エネルギー側の $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に 4 つの電子全てが占有し、高エネルギー側の $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道は空の状態になっている。これは所謂バンド絶縁体である。 U の増加に伴い、これらの相は時間反転対称性を破る磁気転移を起こし、MM 相及び MI 相に変化する。PM 相-MM 相及び MM 相-MI 相の境界は曲線となっている。一方、PM 相-PI 相及び PI 相-MI 相の境界は線形である。PM 相-PI 相の境界線は、 $U = 0, \lambda = 8/3$ を終点とする。これはスピン軌道相互作用によるエネルギー変化分 $3\lambda/2$ と、部分 DOS の幅 $4t$ が等しいという条件からも求めることができる。一方、後者の境界線は U と λ が競合した結果として線形に伸びている。この境界線の傾きはフロント結合 J_H に比例する。

5.1.1 $n = 4, \lambda = 0$ の場合

まず、スピン軌道相互作用のない $\lambda = 0$ における電子状態に着目する。ただし本論文では $\lambda = 10^{-5}$ の結果を、 $\lambda = 0$ として扱う。 $\lambda = 0$ ではスピンと軌道が完全に独立し、スピン角運動量 $\langle \hat{S} \rangle$ および軌道角運動量 $\langle \hat{L} \rangle$ の向きが不定となる。計算を簡単にするため、微小に λ を入れることで、角運動量の向きを固定している。

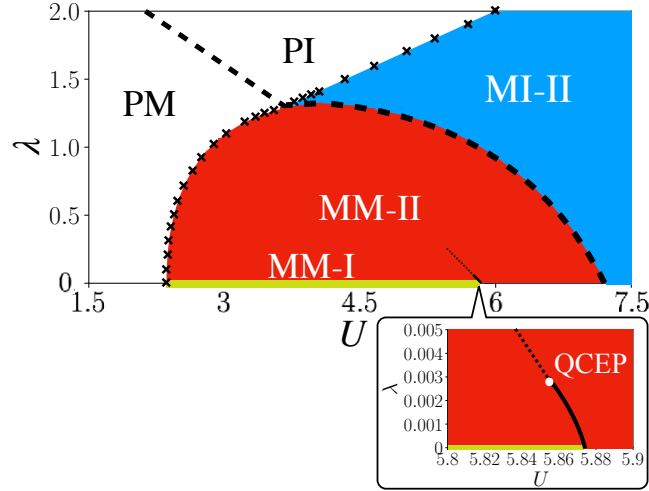


図5.1 $n = 4$ における U - λ 相図。PM, PI, MM, MI, QCEP はそれぞれ常磁性金属相、常磁性絶縁相、磁性金属相、磁性絶縁相、量子臨界終点を表す。また内挿図は、量子臨界終点近傍を拡大したものである。ここで量子臨界終点とは、 $\lambda = 0, U \sim 5.68$ から繋がる 1 次転移 (内挿図中の太線) がクロスオーバーに変化する点のことを指す。MM 及び MI に付いた番号 I, II はそれぞれ自発的な軌道の対称性の破れが起きていない相と、起きている相を表す。PM-PI 間及び MM-II-MI-II 間に引かれた破線は金属-絶縁体転移の境界を表す。

さらに、スピン角運動量 (磁化) を z 方向にのみ有限になるよう設定している。スピン軌道相互作用の下では、軌道角運動量はスピン角運動量と平行もしくは反平行に現れるので、軌道角運動量も z 成分のみが有限になりうる。

図 5.2 は、従来の定義 ($\hat{J}_{\text{eff}} = -\hat{L} + \hat{S}$) で構成された多極子秩序変数の U 依存性を表すものである。ただし規格化はされていない。上記の条件を課したため、 M_z 、 $Q_u(3z^2 - r^2)$ 、 $T_z^\alpha(z(5z^2 - 3r^2))$ と電気単極子 N が有限になりうる。 N は単に系の電子数 n を表すだけであり、その期待値は $n = 4$ に等しい。 N を除くどの秩序変数も、 $U \leq 2.6$ ではゼロである。 $U_{c1} \simeq 2.6$ で磁気転移を起こし、常磁性金属相 (PM) から磁性金属相 (MM-I) に移る。MM-I 相では、時間反転対称性が破れ、磁気双極子 M_z が活性化する。 M_z の臨界指数は $1/2$ である。また $U \sim 3$ 程度で M_z は一定となる。これは完全にスピン分極したためである。次いで $U_{c2} \simeq 5.86$ にて自発的な軌道対称性の低下が起こり、電気四極子 Q_u と磁気八極子 T_z^α が活性な MM-II 相に転移する。このとき図 5.4 で示すように、軌道角運動量モーメントの z 成分 (\hat{L}_z) も同時に有限となっている。よって、この相は磁気秩序と軌道秩序の共存相である。このような軌道秩序は、 $\lambda = 0$ における DMFT+CT-HYB 計算でも再現されている [29]。さらに U を増加させていくと、 Q_u, T_z^α は増大し、 M_z は減少していく。 $U \sim 6$ で M_z と Q_u の大小関係が逆転し、 Q_u の方が大きくなる。すなわち磁気双極子の秩序から、電気四極子の秩序に変化している。 $U_{c3} \simeq 7.2$ に達すると金属から絶縁体に転移して MI-II 相に変化する。この転移と同時の $M_z = 0, \langle \hat{L}_z \rangle = 1$ になり、以降 $\langle \hat{L}_z \rangle$ は一定となる。ここで M_z がゼロであるのは、 $-\langle \hat{L}_z \rangle + \langle \hat{S} \rangle_z = 0$ となるためである。

一方、図 5.3 は今回新たに定義した ($\mathbf{K} = \hat{L} + \hat{S}$ で構成された) 完全な多極子基底による秩序変数の U 依存性を表すものである。磁化が z 方向にのみ出るように初期条件を設定したため、有限となるのは $M_z^a, M_z^b, M_z^c, Q_u^a, Q_u^c, T_z^{aa}$ の 6 つ (と電気単極子 N^a, N^b) である。これらの秩序変数は規格化されている。図 5.2 と比較すると、多極子のランクが同じものは同じ相に対する秩序変数になっている。例えば四極子 Q_u と Q_u^a は、いずれも MM-II 相や MI-II 相など軌道秩序相の秩序変数である。一方で Q_u^c は $\lambda = 0$ ではゼロとなっている。 Q_u^c は j_{eff} 軌道非対角の混成があり、かつ軌道の対称性が低下した状態のとき有限となる。 $\lambda = 0$ のときは軌道縮退が 1:2 以上に分裂せず、 Q_u^c はゼロのままであると考えられる。 λ 有限では SOC の効果で軌道の縮退が完

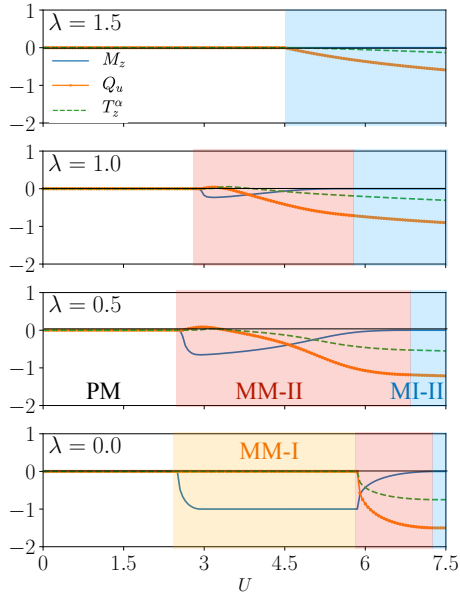


図5.2 $n = 4$ 及び $\lambda = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ における、従来の定義による多極子秩序変数 (磁気双極子 M_z 、電気四極子 Q_u 、磁気八極子 T_z^α) の U 依存性。

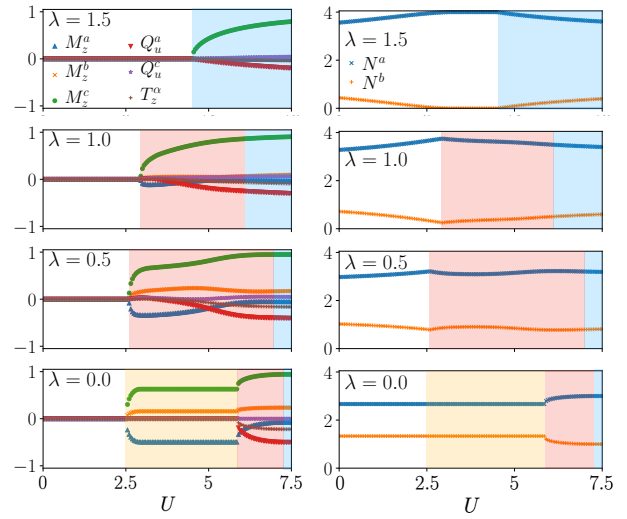


図5.3 $n = 4$ 及び $\lambda = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ における完全な多極子秩序変数の U 及び λ 依存性を表した図。図左は磁気双極子 M_z^a, M_z^b, M_z^c 、電気四極子 Q_u^a, Q_u^c 、磁気八極子 $T_z^{\alpha a}$ を、図右は電気単極子 N^a, N^b を表示している。添字 a, b, c はそれぞれ $j_{\text{eff}} = 3/2$ 成分、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 成分、 $j_{\text{eff}} = 3/2 - 1/2$ 混成成分を示す。図中の背景色は、図 5.2 の相を表す色に対応している。

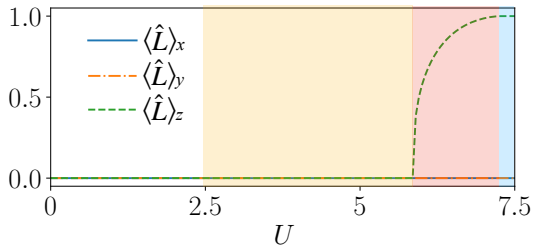


図5.4 $n = 4, \lambda = 0$ における軌道角運動量の期待値 $\langle \hat{L}_x \rangle, \langle \hat{L}_y \rangle, \langle \hat{L}_z \rangle$ の U 依存性。背景の色は図 5.2 の相を表す色と対応する。

全に解け、 Q_u^c も有限になる。また図 5.2 と比べ、 M_z と M_z^a 、 Q_u と Q_u^a は似た U 依存性を持っていることがわかる。これは従来の多極子秩序変数が j_{eff} 対角ブロックの要素だけで構成されていることに加え、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道対角成分を表す a 成分の寄与が最も大きくなるからである。

図 5.5 は、軌道角運動量 $l_z = -1, 0, +1$ の基底に射影された部分 DOS (状態密度) の各相での様子を表したものである。 $\lambda = 0$ においては、平均場は l_z 基底に関して対角になっている。6 つある基底ベクトルはスピン $\sigma = \uparrow, \downarrow$ と $l_z = -1, 0, +1$ の直積として表現される。 U が小さい方から順に見ると、初めは各軌道のスピンの乱雑になった常磁性 (PM) 相である。このときの電子配列は図 5.7 で表すように、6 つのスピン軌道に等しく電子が占有している。 $U_{c1} \simeq 2.6$ で磁気転移があり、スピン \uparrow と \downarrow の分裂が起こる。MM-I 相の $U \simeq 3.0$ 付近でリフシツク転移があり、スピンが完全に分極し $\langle \hat{S}_z \rangle = 1$ となる。このとき図 5.5 もしくは図 5.7 でも示すように、3 つの \uparrow スピン軌道に電子が完全に埋まり、残る 1 電子は \downarrow スピン軌道に $1/3$ 個ずつ入っている。また、 \uparrow, \downarrow ス

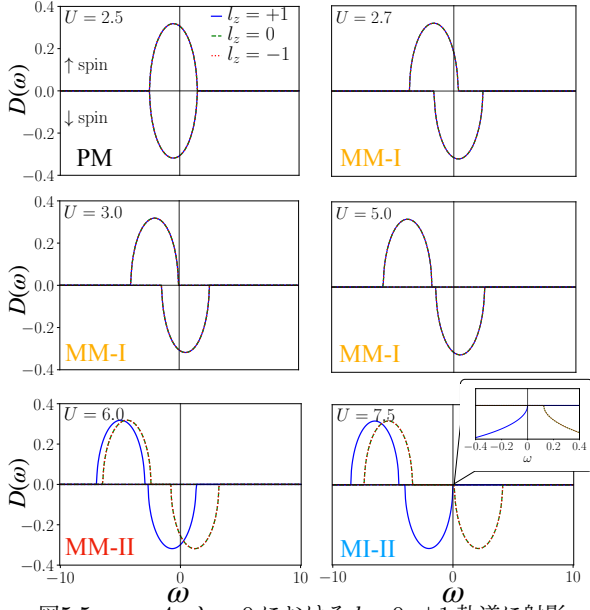


図5.5 $n = 4$, $\lambda = 0$ における $l_z = 0, \pm 1$ 軌道に射影された部分 DOS の U 依存性。

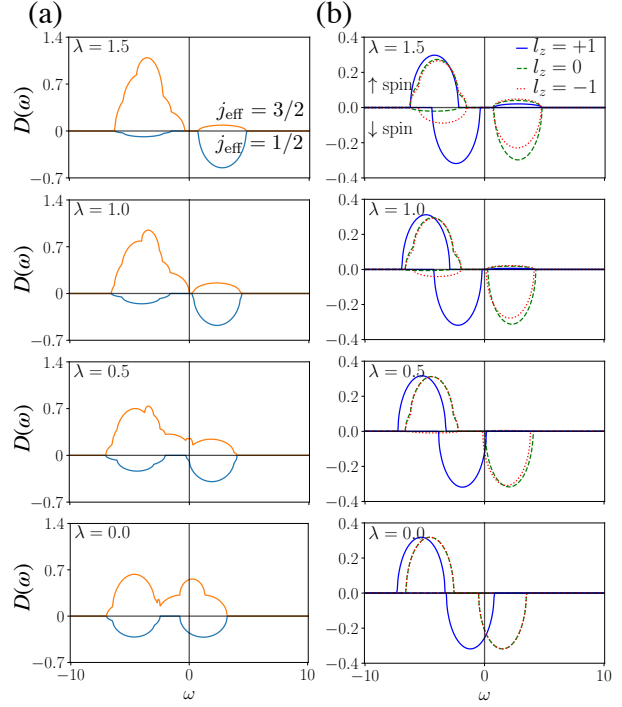


図5.6 $n = 4$, $U = 6$ における DOS の λ 依存性を表した図。左側は j_{eff} 軌道、右側は $l_z = 0, \pm 1$ 軌道に射影された DOS である。フェルミエネルギーは $\omega = 0$ に移動してある。

ピン軌道はそれぞれ3重に縮退しており、 $\langle \hat{L} \rangle_z = 0$ のままである。次に $U \geq U_{c2}$ で自発的な軌道対称性の破れが起こり、対称性が低下する。この領域では、部分 $l_z = +1\downarrow$ DOS は $l_z = 0\downarrow$ DOS および $l_z = -1\downarrow$ DOS から分離する。すなわち、 \downarrow スピンに関して軌道は1:2に分裂し、 $\langle \hat{L} \rangle_z$ は有限となる。 \uparrow スピンに関しては、3軌道とも完全に占有されたままである。 $U = U_{c3}$ に達すると、フェルミ準位 $\omega = 0$ に有限のギャップが開いて絶縁相 (MI-II) に転移する。同時に $\langle \hat{S} \rangle_z = 1$ 、 $\langle \hat{L} \rangle_z = 1$ に固定される。このときの電子配列は \uparrow スピン軌道に電子が3個入り、 $l_z = +1\downarrow$ の軌道に1個の電子が入っている。絶縁体となる電子配列を密度行列 (と平均場) が対角となる基底で見ると、必ず各スピン軌道には電子が0個もしくは1個占有した配列になっている。

最後に、 $U = U_{c2}$ にある MM-I 相-MM-II 相間の相転移に注目する。転移近傍における MM-II 相の秩序変数 Q_u^a の振る舞いを表したものが図 5.8 である。 $\lambda = 0$ では、 Q_u^a は転移の前後で連続変化ではなく、急激な跳びとヒステリシスを示している。よってこの相転移は一次転移である。 λ を増加すると速やかに一次転移的な振る舞いは消えていき、 $\lambda \sim 0.003$ で完全に跳びがなくなる。したがって $\lambda \sim 0.003$ 、 $U \sim 5.68$ が量子臨界終点であり、それ以降はクロスオーバーに変化する。その変化の様子は図 5.1 及びその内挿図で示している。この $\lambda \sim 0.003$ という値は、転移前後でのエネルギー差と近い値である。よって、一次転移によるエネルギー利得が、SOC の効果でのエネルギー利得に負けることで、一次転移がクロスオーバーに変化すると考えられる。

5.1.2 $n = 4$, λ 有限の場合

次に λ が有限の場合を考察する。スピン軌道相互作用の影響下では、高次多極子 Q_u と T_z^α が M_z と結合し、 M_z が有限ならば Q_u, T_z^α も有限となっている。この状態は、図 (5.1) における MM-II 相で表される。よって

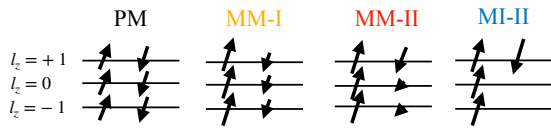


図5.7 $n = 4$, $\lambda = 0$ での各状態における電子配列を模した図。密度行列は軌道角運動量の z 成分 $l_z = -1, 0, +1$ に関して対角化されている。矢印の向きはスピンを、矢印の長さはその軌道に対する電子占有数を表す。ここでは矢印が最も長いものを占有数 1 としている。

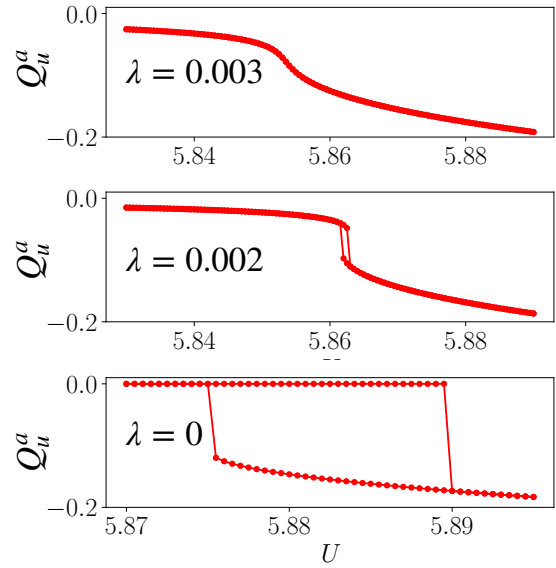


図5.8 一次転移近傍での秩序変数 (Q_u^a) のヒステリシス現象。およそ $\lambda \sim 0.003$ でヒステリシスは消滅する。

$\lambda = 0$ 上にて M_z のみが有限だった MM-I 相は、 λ 有限ですべて MM-II 相へと変化する。磁気転移に必要な U の値は、 λ と共に増加していく。すなわち、スピン軌道相互作用が磁気秩序を阻害していることを意味する。図 5.1 によれば、磁気転移の境界線は $\lambda \sim 1.3$ で金属-絶縁体転移の境界線と重なる。境界線が重なるよりも λ が大きい領域では、いずれの境界線も直線に変化する。

図 5.6 は、 $U = 6$ における j_{eff} 対角基底および l_z 対角基底に部分 DOS を射影したものの λ 依存性を示している。 λ が小さい MM-II 相では、 l_z 対角基底に射影された部分 DOS は半円から変形せず、LS 結合の描像が良いことがわかる。一方 λ が大きくなるにつれ、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道の DOS はフェルミエネルギー $\omega = 0$ 以下に移動する。すなわち、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に大半の電子が占有され、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道が空になる。この振る舞いは前節でも述べた通りであり、 λ 大の領域で j_{eff} 描像が良いことを表している。他方 l_z 対角基底で見ると異なる l_z の軌道が混成しており、もはや良い描像ではなくなっていることがわかる。

次に、 λ 増加に対する多極子秩序変数の変化に注目する。まず従来の定義による多極子秩序変数 (図 5.2) を見ると、 λ 増加に伴って M_z, Q_u, T_z^a いずれも小さくなっている。特に M_z の減衰が顕著で、 $\lambda = 1.5$ ではどの U に対してもゼロのままであることがわかる。 M_z が常に不活性なので、PI 相から MM-II 相を挟まず MI-II 相へと転移するようになる。また M_z が小さくなったことで、比較的大きい値を持つ Q_u が広い範囲で支配的になる。

次に、今回新たに定義した完全な多極子基底での秩序変数 (図 5.3) を見ると、いずれの U, λ においても磁気双極子の j_{eff} 非対角成分である M_z^c が最も大きくなっている。ただし $\lambda = 0$ における MM-I 相では、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角成分の M_z^a が M_z^c とほぼ同じ大きさになっている。また、 $U = U_{c2}$ に達すると M_z^a は減衰し始める一方で、 M_z^c はさらに増大することがわかる。ただし M_z^a はゼロではない定数値に収束する。電気単極子は N^a と N^b に分かれ、それぞれ $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道と $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に占有した電子の数となる。これらの U, λ 依存性は図 5.3 右に示した通りである。電気単極子 N^a, N^b を見ることで、常時性金属相 PM と常時性絶縁相 PI を区別できる。PI 相は強い SOC の効果で、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道と $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道が大きく分離し、前者に 4 つの電子全

てが入った状態 ($N^a = 4, N^b = 0$) となっている。 $n = 4$ において $N^b = 0$ となるのは PI 相に限られるが、後述する $n \leq 1$ における MM-II(a) 相でも $N^b = 0$ になっている。 U が増加して MI-II 相に達すると、 N^a が減少し N^b は増大するようになる。これは異なる j_{eff} 軌道間の混成が大きくなっていることを反映している。

完全な多極子秩序変数と、従来の多極子秩序変数との違いは、MI-II 相で顕著になる。従来の多極子秩序パラメータでは、 $U \geq U_{c3}$ において M_z がゼロになっている。 M_z が消失したことで、電気四極子 Q_u が代わりに支配的となる。よって MI-II 相は、電気四極子秩序相である。この相の性質は、文献 [32] で議論されていた EXI (励起子絶縁体) 相と定性的に同一である。一方、完全な多極子基底の秩序変数を見ると、同領域で M_z は非対角要素 M_z^c として残っていることがわかる。したがって、この領域では電気四極子秩序ではなく、隠れた非対角成分の磁気双極子秩序が実現していると言える。すなわち文献 [32] における EXI 相の秩序変数は、本研究で定義される M_z^c であると予想される。

5.1.3 他の整数 n の場合

図 5.9 は、 $n = 1, 2, 3, 5$ における基底状態の $U - \lambda$ 相図である。 $n = 4$ の場合については、前節及び図 5.1 で示した通りである。

全 n に共通する事項として、相は磁性、伝導性の有無の組み合わせからなる PM、PI、MM、MI の 4 種類が基本となる。 $n = 4$ では見られなかった相として、 $n = 1$ の U 大の領域にある MI-II(a) 相、 $n = 3$ の $\lambda = 0$ 上にある MI-I 相、 $n = 5$ にある MM-I(b) 相、MI-I(b) 相が挙げられる。後に詳しく述べるが、相の名前に付けられたアルファベット (a), (b) はそれぞれ $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角の成分のみが有限になっていることを表す。例えば MI-IIa 相は、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角成分 $M_z^a, Q_u^a, T_z^{\alpha a}$ のみが有限な相である。 $n = 3$ 以外では、 $\lambda \sim 0, U \sim 5.88$ に軌道対称性の低下を伴う一次転移及び量子臨界終点が存在する。一方、 $n = 3$ はハーフフィリングで、 $\lambda = 0$ のとき電子ホール対称となる。このときの電子配列を模したものが図 5.10 における $n = 3$ の場合で、スピン反転に関して対称性があることがわかる。3 つの \uparrow スピン軌道は完全に占有されているので、軌道対称性の低下及び一次転移が起こらない。すると $\lambda = 0$ 上では双極子 M_z よりランクが高い多極子は有限にならなくなる。こうした事情により、 $n = 3$ では $\lambda = 0$ 上に MM-II 相と MI-II 相が現れない。代わりに M_z のみが有限の MI-I 相が $n = 3, U \geq 3$ に現れる。 λ 有限では、SOC によってスピンと軌道両方の対称性が低くなるので、MM-II 相及び MI-II 相が現れるようになる。

$n = 5$ では、PM 相、MM-I(b) 相、MI-I(b) の境界が $\lambda \gtrsim 0.7$ から λ に関して平行になっている。これは以下のように理解できる。まず λ が U と比べて十分大きいとき、図 5.11 のように電子が配列している。 $n = 5$ では、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道を 4 つの電子で完全に占有し、残る 1 電子が $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に入る配列になっている。よって $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道だけに自由度が残り、実質的な単軌道系となっている。 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道にある 1 電子にはこれ以上の SOC の効果は及ばないので、 λ がいくら大きくなろうとも電子配列は変化しなくなる。その中では U の増減によってのみ電子状態が変化しうる。余りの 1 電子は U の大きさにより常磁性、磁性、スピン完全分極の状態を取ることができ、それぞれ PM 相、MM-I(b) 相、MI-I(b) 相が実現する。 U, λ 共に小さい領域では、軌道混成が有限となり、MM-II 相が現れる。図 5.9 によれば、 $\lambda \leq 0.7$ までは MM-II 相及び軌道混成が残っている。また MM-II 相と MM-I(b) 相の境界は U 軸と平行ではなく、わずかに傾いている。

ほぼ全ての電子が $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道を占有する観点で、 $n = 1$ と $n = 2$ の相図は似通った性質を持つ。 $n \leq 2$ の場合、SOC の大きさによらず、電子は常に高スピン配列をとることができる。この場合、 λ がある程度大きくなった時点で、磁気秩序に必要な U の上限が定まる。ところが $n = 3, 4$ の場合は、高スピン状態を取ろうとするクーロン斥力と、低スピン状態を実現しようとする SOC が競合する。そのため、常磁性 (PM) 相-磁性 (MM) 相の境界線は相図右上方向に伸びている。すなわち、 U と λ の大小関係によって状態が決まる。

他方、 $n = 4$ と $n = 5$ においても共通点がある。まず注目すべきは、PM 相と MM-II 相の境界が似た形の曲線を描いていることである。いずれも λ がある程度大きくなったところで相境界が U 軸と平行になり、MM-II

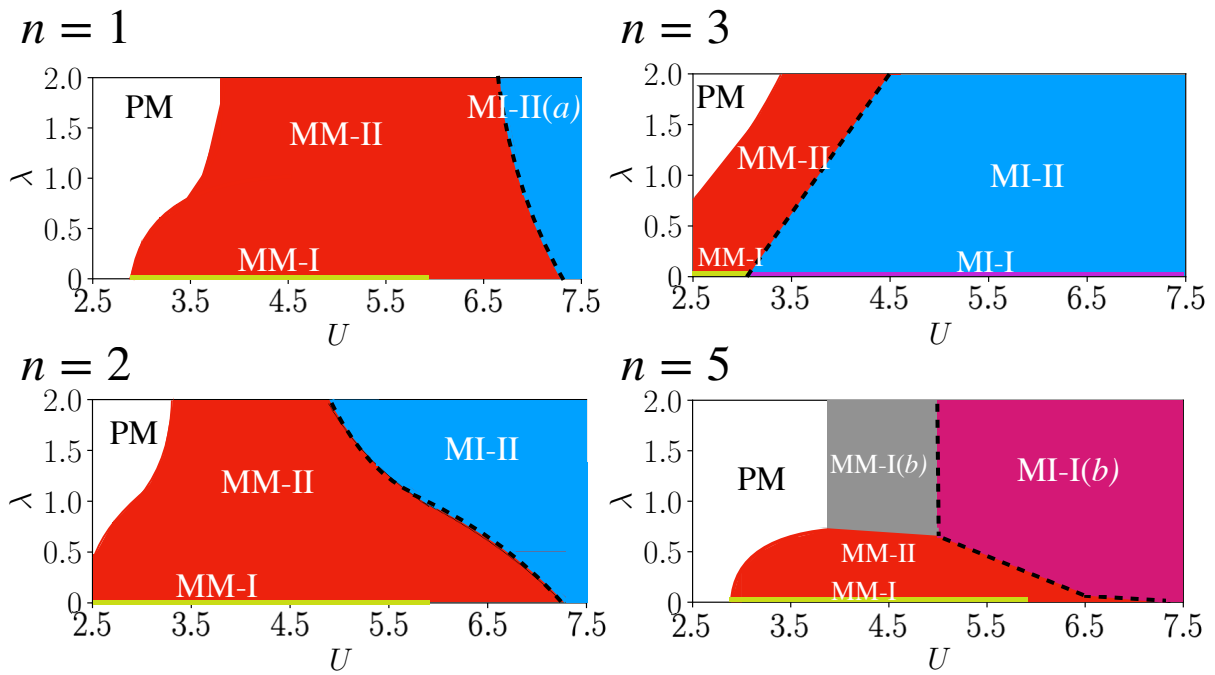


図5.9 電子数 $n = 1, 2, 3, 5$ における $U - \lambda$ 相図。 $n = 4$ については図 5.1 を参照のこと。 PM、PI、MM、MI はそれぞれ常磁性金属相、常磁性絶縁相、磁性金属相、磁性絶縁相を表す。 MM 及び MI に付いた番号 I、II はそれぞれ自発的な軌道の対称性の破れの有無を表す。また、相に付けられたアルファベット a 及び b は、対応するラベルの秩序変数のみが有限になっていることを表す。例えば MI-II(a) 相では、 M_z^a, Q_u^a, T_z^{aa} が有限である。

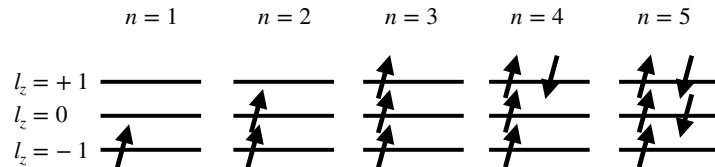


図5.10 $\lambda = 0$ かつ磁性絶縁相 (MI) における $l_z = 0, \pm 1$ 軌道に射影された電子状態を模したものの。平均場と密度行列はこの基底で対角になっている。

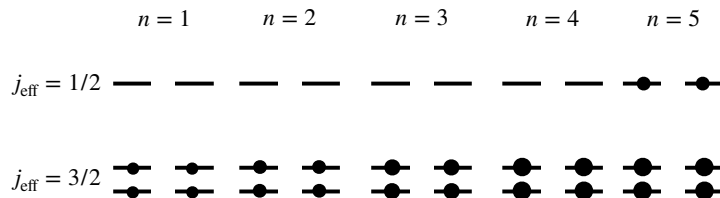


図5.11 $\lambda \gg U$ における j_{eff} 軌道に射影された電子状態を模したものの。各軌道には最大 1 個の電子が占有できる。図中の丸は占有電子を表し、その大きさは占有電子数を表す。最も丸が大きいものを電子数 1 としている。

相とは異なる相に転移する。その相は、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道が完全に占有されている PI 相もしくは MM-I(b) 相である。ここで $n = 4$ の PI 相を基準に、それより電子数が多くなった状態を考える。まず PI 相は余剰電子の存在により金属化することになる。すると $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道を 4 つの電子で完全に占有し、残る電子が $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に入るので、PI 相は MM-I(b) 相に変化することになる。ただし磁化がなければ PM 相となるので、MM-I(b) 相に変化するのは MI-II 相があった U の大きい側からとなる。電子数を増やしていくと単軌道のハーフフィリングに近づき、磁化が出やすくなる。よって MM-I(b) 相は U の小さい方へ拡大していく。こうして $n = 5$ に達すると、図 5.9 で示した相図に変化すると考えられる。したがって $n = 4$ での PI 相-MI-II 相間の境界線が、 $n = 5$ における PM 相-MM-I(b) 相間の境界線に変化していったと解釈できる。

5.1.4 $U - \lambda$ 強度図

本節では、各整数 n における多極子秩序変数の振る舞いを理解するために、 $U - \lambda$ 強度図を用いて説明を行う。図 5.12 は、 $n = 1, 2, 3, 4, 5$ における完全な多極子基底での秩序変数の絶対値の強度図を表している。この図では、秩序変数の絶対値の大きさを、色の濃さで表現している。ただし図右側にも示しているように、磁気双極子 M と、他の多極子 (Q, T) とでは色の示す範囲が異なっている。図中の実線及び破線は、それぞれ磁気転移及び金属絶縁体転移の境界線を表す。各領域における電子配列は、 $U \gg \lambda$ (図 5.10) と $\lambda \gg U$ (図 5.11) の場合を参考にして頂きたい。 $\lambda \sim U$ の領域では、これら 2 つの中間のような電子配列となっている。

$n = 3$ 以外では共通して、 $U_{c2} \sim 5.8$ にある量子臨界終点より U 大側で、高次多極子 $Q_u^a, Q_u^c, T_z^{\alpha a}$ が増幅されていることがわかる。 $n = 3$ では量子臨界終点及び一次転移が存在しないので、こうした秩序変数の増幅は確認できない。 $n = 5$ は、この増幅が見える範囲が極めて局所的になっている。これは一次転移の直上に絶縁体転移があり、 M_z^b しか有限でない MI-I(b) 相では $Q_u^a, Q_u^c, T_z^{\alpha a}$ が消失するからである。

以下では、各整数 n に対して特徴的な電子配列と多極子変数の様子について述べる。

- $n = 1$

$n = 1$ では、軌道対称性の低下した $U_{c2} \geq 5.8$ で Q_u^a が比較的大きくなっている。このときの Q_u^a は M_z^a と同程度の大きさであり、該当する領域は四極子秩序とも呼べる状態になっている。他にも $M_z^a, T_z^{\alpha a}$ など、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角である a 成分が増大しやすいことがわかる。その理由は、総電子数が少なく、大半の電子が低エネルギー側に位置する $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に占有されるためである。逆に $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道への占有は少なくなるので、 b, c 成分は小さくなる。より極端な状態が、 a 成分以外が消滅する MI-II(a) 相である。この相は、スピンの完全に分極する $U \geq 7$ に存在する。 $n = 1$ では、金属-絶縁体転移と同時に b, c 成分が消滅するため、MM-II(a) 相にはならない。絶縁体での電子配列は、 λ の大小に関わらず 1 個の電子が 1 つの軌道に占有した状態となっている。この電子配列は SOC の強さに関係なく維持されるので、秩序変数は相図の縦方向に同じ強度を持つことになる。 $U = 5$ 周辺の $T_z^{\alpha a}$ には色強度に谷が確認できるが、これは符号反転によるものである (例えば、図 5.2 における Q_u が同じ挙動を示している)。符号反転は $n = 1$ 以外でも生じている。

- $n = 2$

$n = 2$ では、 Q_u^c と $T_z^{\alpha a}$ の増大が顕著である。前者は $\lambda \sim 0$ での軌道対称性の低下に伴って増幅されるが、 λ が増加すると小さくなっていく傾向にある。一方、後者は λ の大きい領域で増幅されている。 $T_z^{\alpha a}$ は M_z と同じ既約表現 Γ_{4u} に属している。 M_z^a は $n = 2$ で比較的大きな値を持つので、 $T_z^{\alpha a}$ も同様に増幅されていると推測できる。

- $n = 3$

$n = 3$ では、高スピン状態と低スピン状態の両状態で性質が大きく異なる。 $U \gg \lambda$ のとき、基底状態は図

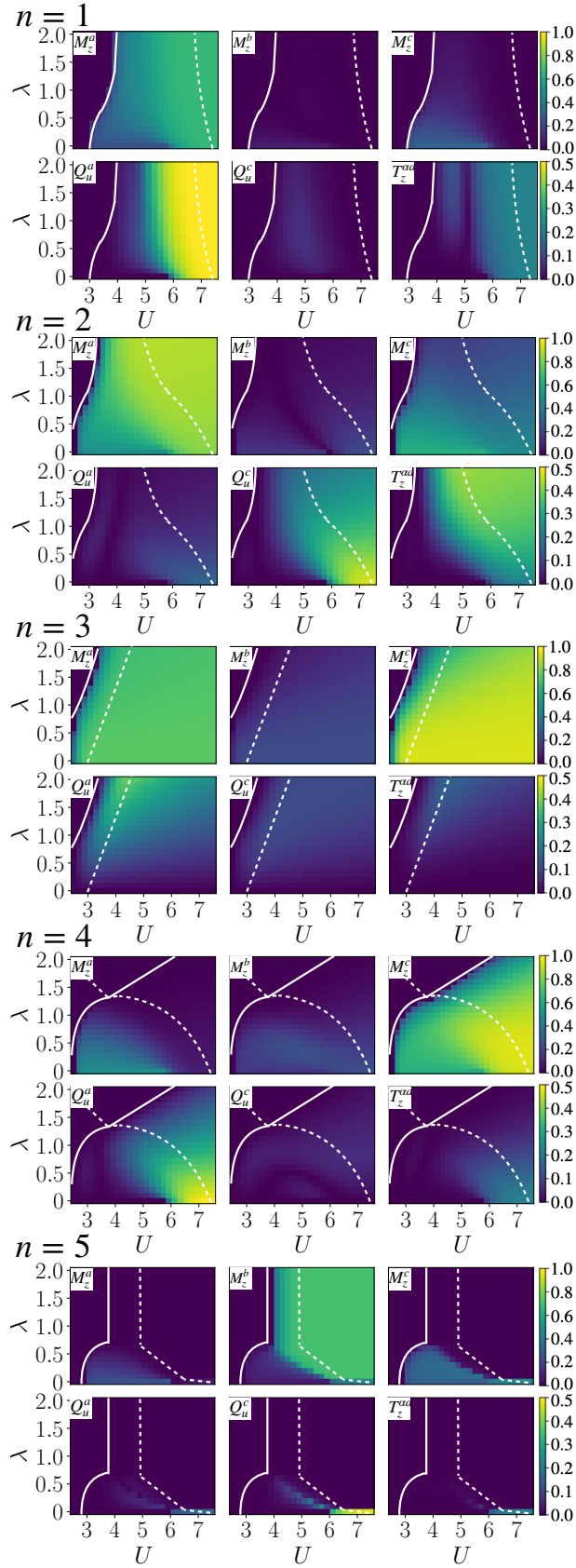


図5.12 $n = 1, 2, 3, 4, 5$ における秩序変数の強度図。絶対値が大きい程色が濃くなっている。ただし色に対応する絶対値の範囲は磁気双極子 M_z^a, M_z^b, M_z^c が 0 から 1 で、それ以外の多極子 (Q_u^a, Q_u^c, T_z^{aa}) は 0 から 0.5 となっている。図中の実線と破線はそれぞれ磁気転移と金属-絶縁体転移を表す。添字 a, b, c はそれぞれ $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角成分、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角成分、 $j_{\text{eff}} = 3/2-1/2$ 混成成分を表す。

5.10で示すように高スピン状態が安定となる。この状態では $\langle \hat{S} \rangle_z = 3/2$ 、 $\langle \hat{L} \rangle_z = 0$ である。軌道角運動量がゼロで固定されるため、 $\lambda = 0$ では U をいくら大きくしても軌道の対称性は低下しない。また、 $\lambda = 0$ では Q^u 及び T_z^α はゼロであるから、 $n = 3$ では磁気双極子 M_z の各成分のみが活性な金属絶縁相 (MI-I) が発現する。他の整数 n の場合は、軌道の対称性が低下した後絶縁体転移するため、 Q^u 及び T_z^α が有限な MI-II 相が発現している。一方、 $U \ll \lambda$ では、図 5.11 のような $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に 3 つ全ての電子が占有する低スピン状態が安定になる。この状態では $n = 1, 2$ と同様に $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道の寄与が小さくなるので、 b 成分の秩序変数は不活性になる。ただしクーロン斥力によって反発した電子の行き先は $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道しかないため混成は大きく、軌道非対角な c 成分は増幅される。

- $n = 4$

$n = 4$ の場合は、概ね前節で議論した通りである。 $n = 4$ 固有の状態として、 $\lambda \gg U$ に位置する常磁性絶縁相 (PI) が挙げられる。この相はスピン軌道相互作用によって 2 つの j_{eff} 軌道間にギャップが開き、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に 4 電子全てが占有している状態に対応する。このときの電子配列は、図 5.11 のようになっている。

多くの電子が $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道に占有されることから、対角要素を示す a, b 成分はいずれも小さい傾向にある。一方で、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道はほとんど埋まっているので、クーロン相互作用により反発した電子は $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に移りやすくなる。そのため、磁気双極子の混成成分 M_z^c は大きな値を持つ。しかし同じ混成成分である Q_u^c はほとんど非活性になっている。

- $n = 5$

$n = 5$ では、 U, λ 共に小さい領域を除き、2 つの $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道が完全に占有された状態となる。すなわち、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 単軌道として扱うことができる。よって、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道の寄与が失われ、 a 及び c 成分は不活性となる。 U 大あるいは λ 大の領域で、 a, c 成分が完全にゼロとなる。このとき、 b 成分 M_z^b のみが有限となる MM-I(b) 相、MI-I(b) 相が現れる。しかし、 U, λ 共に小さい場合には、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道の自由度が残っている。よって $\lambda \leq 0.7$ 、 $U \leq U_{c3} = 7.2$ の領域で a, c 成分が活性となる。注目すべき点として、 $\lambda \sim 0$ 、 $U \sim U_{c2} = 5.8$ での対称性の低下による秩序変数の増大が顕著である。 Q_u^c は $n = 5$ で最も大きくなり、 M_z の各成分とも競合する絶対値になる。

5.2 $n - U$ 相図

5.2.1 $\lambda = 0$ における $n - U$ 相図

図 5.13(a) は、 $\lambda = 0$ における基底状態の $n - U$ 相図である。いずれの n でも、常磁性相は U の小さい領域で現れる。 U を増加させると、基底状態は磁性金属相 (MM-I) に転移する。MM-I 相では、磁気双極子 M_z のみが有限である。さらに U を増加させると、自発的な軌道対称性の破れを起こしつつ、MM-I 相から MM-II 相に転移する。MM-II 相では、軌道角運動量 L 及び高次多極子が活性、すなわち $L_z \neq 0$, $M_z \neq 0$, $Q_u \neq 0$, $T_z^\alpha \neq 0$ である (図 5.2, 5.4 を参照)。しかし、 $n = 3$ だけは MM-II 相に転移するような対称性の低下は起こらない。なぜなら図 5.10 で示すように、十分 U が大きい場合は $\langle \hat{L} \rangle_z = 0$, $\langle \hat{S} \rangle_z = 3/2$ という \uparrow スピン軌道だけを占有し、 \downarrow スピン軌道は完全に空となる電子配置を取っている。このとき軌道の対称性が変化しても、電子配列には何も影響しないためである。

n が整数のとき、絶縁相が安定な基底状態になりうる。 $n = 3$ では $U \sim 3$ で絶縁体に変化する。これは、 $n = 3$ では強磁性的に電子が配列しやすく、その結果として \uparrow スピン軌道に 3 つの電子が完全に占有するためである。一方 $n = 3$ 以外の場合は、いずれも $U_{c3} \sim 7.2$ という同じ U において金属絶縁体転移が起こる。その理由は以下の通りである。図 5.10 は、 $n = 1, 2, \dots, 5$ における $U = 7.5$ での電子配列に対応する。 U が十分大きく絶縁体転移しているときは、スピンと軌道に関して完全に分極している。 $n \geq 3$ では、 \uparrow スピン軌道は完全に占有されており、自由度は \downarrow スピンだけに残る。逆に $n \leq 3$ では \downarrow スピン軌道は完全に空になっていて、 \uparrow スピンの電子しか存在していない。よって U が十分大きい場合は系をスピンレスとして扱うことができる。系をスピンレスとみなせる場合、 $n \geq 3$ では \downarrow スピンに関する電子ホール対称性が生まれる。このことから $n = 4.5$ に関して、MM-II 相より内側の相が対称になっていることを理解できる。同様に、 $n \leq 3$ では \uparrow スピン軌道のスピンレス系として扱えるため、 $n = 1.5$ に関して相は対称である。こうした事情は、量子揺らぎ

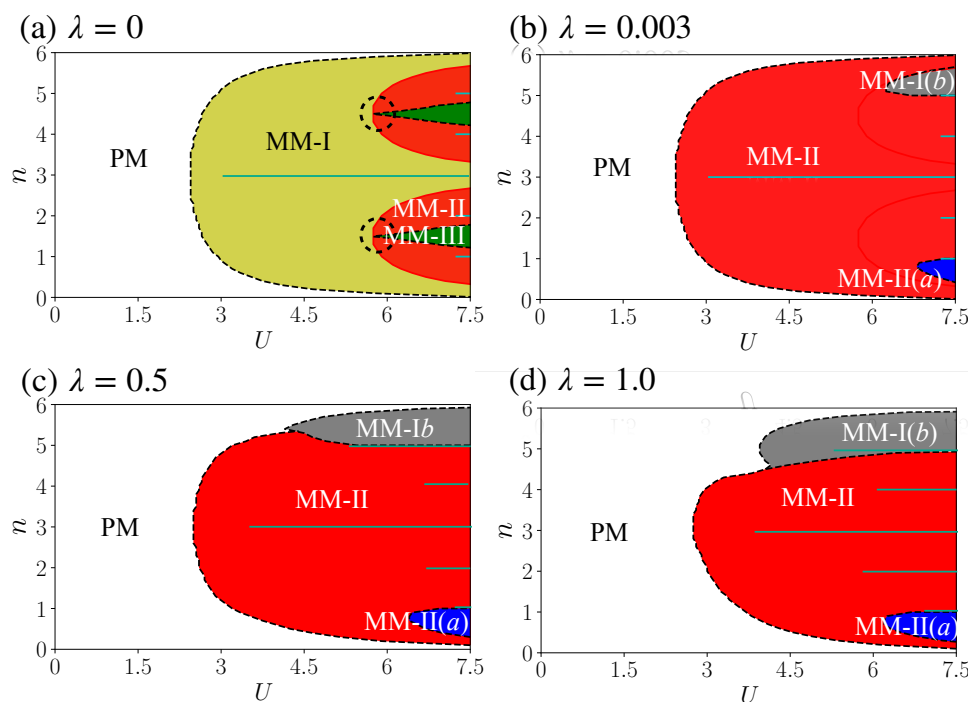


図5.13 $\lambda = 0, 0.003, 0.5, 1.0$ における $n - U$ 相図。PM、MM はそれぞれ常磁性相、金属磁性相を表す。図中の青い実線は絶縁体を表す。

を無視した絶対零度のハートリー・フォック近似であることが原因であると考えられる。また $\lambda = 0$ であるから系全体に関する電子ホール対称性が存在する。よって $n = 1$ と $n = 5$ 、 $n = 2$ と $n = 4$ などについて相図は対称になっている。MM-I 相と MM-II 相の境界は $n = 1, 2, 4, 5$ いずれも $U_{c2} \sim 5.8$ に存在し、量子臨界終点は $\lambda \sim 0.003$ に位置している。このことは、軌道の対称性の低下は電子間相互作用によって自発的に起きたもので、SOC の効果とは無関係であることを表している。

$1 < n < 2$ 及び $4 < n < 5$ では、MM-II 相から 2 次転移を介して MM-III 相に転移する。この転移でも、軌道の対称性の低下が起きている。3 つの MM 相は、部分 DOS の縮退によって区別することができる。図 5.14 は、 $U = 7.5$ において l_z 軌道に射影された DOS を表している。 $U = 7.5$ では、いずれの n 、相でもスピンは完全分極している。MM-I 相では、 \uparrow, \downarrow スピンいずれも 3 つの軌道は縮退している。MM-II 相では、軌道の縮退が一部解け、2 重縮退となる。MM-III 相では、完全に縮退が解けている。 $U \sim 5.5$ のとき $n = 1.5$ または $n = 4.5$ において、3 つの MM 相が接している。MM-I 相から MM-II 相の転移は 1 次転移であったが、これらの臨界点上では秩序変数は連続になっている。

図 5.15 は、 $\lambda = 0$ における秩序変数の電子数 n への依存性を表すものである。 $U = 5.5$ 以下では、いずれの n についても軌道の対称性低下は起こらず、 $n = 3$ に関して対称に秩序変数が変化している。 $\lambda = 0, U = 7.0$ では軌道の対称性が低下し、ランク 2 以上の多極子モーメントが発生している。

$n = 1$ 近傍に $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角成分の秩序変数のみが有限であり、他の成分が全てゼロとなる領域が存在する。したがって、MM-II(a) 秩序相が実現しているように見える。詳細は次節で詳しく述べるが、 $\lambda = 0$ ではこの秩序相は MM-II(a) 相ではなく、MM-II 相であると考えられる。

図 5.17 は、 $\lambda = 0$ かつ $n = 4.3, 4.5, 4.7$ における秩序変数の U 依存性を表したものである。前述の通り、 $n = 4.3$ では MM-I、MM-II、MM-III の三つ秩序相が存在している。MM-II、MM-III の前後で Q_u^c がゼロから有限に変化していることから、MM-III 相の秩序変数は Q_u^c と考えられる。 $n = 4.5$ では、MM-I 相-MM-II 相の境界と MM-II 相-MM-III 相の境界が重なっている。よって MM-I 相から MM-III 相に転移しているよう

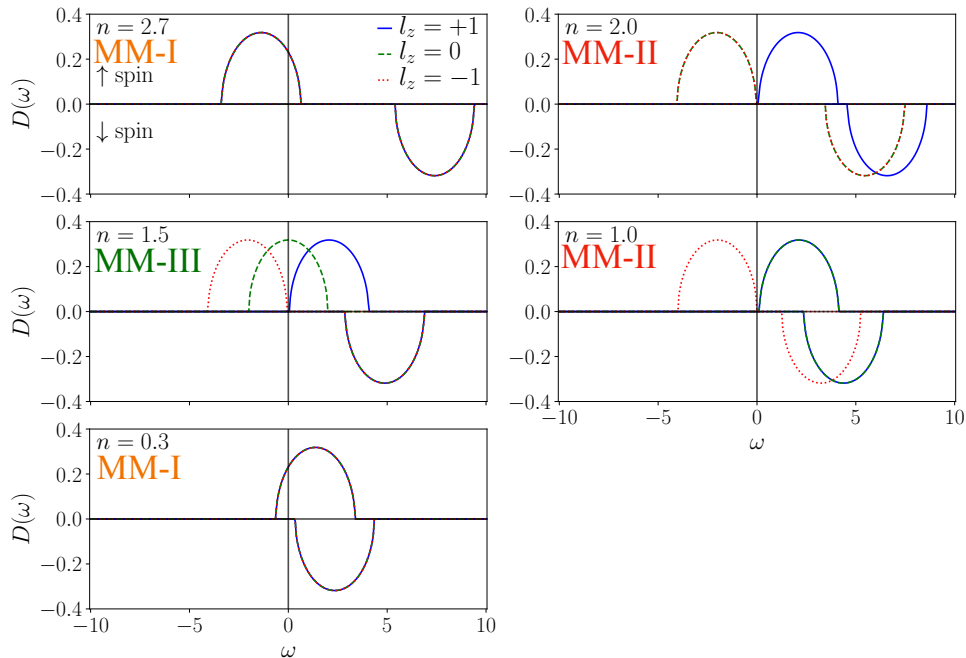


図5.14 $U = 7.5$ 、 $\lambda = 0$ における $l_z=0, \pm 1$ 軌道に射影された DOS の n 依存性を表した図。フェルミエネルギーは $\omega = 0$ に動かしている。

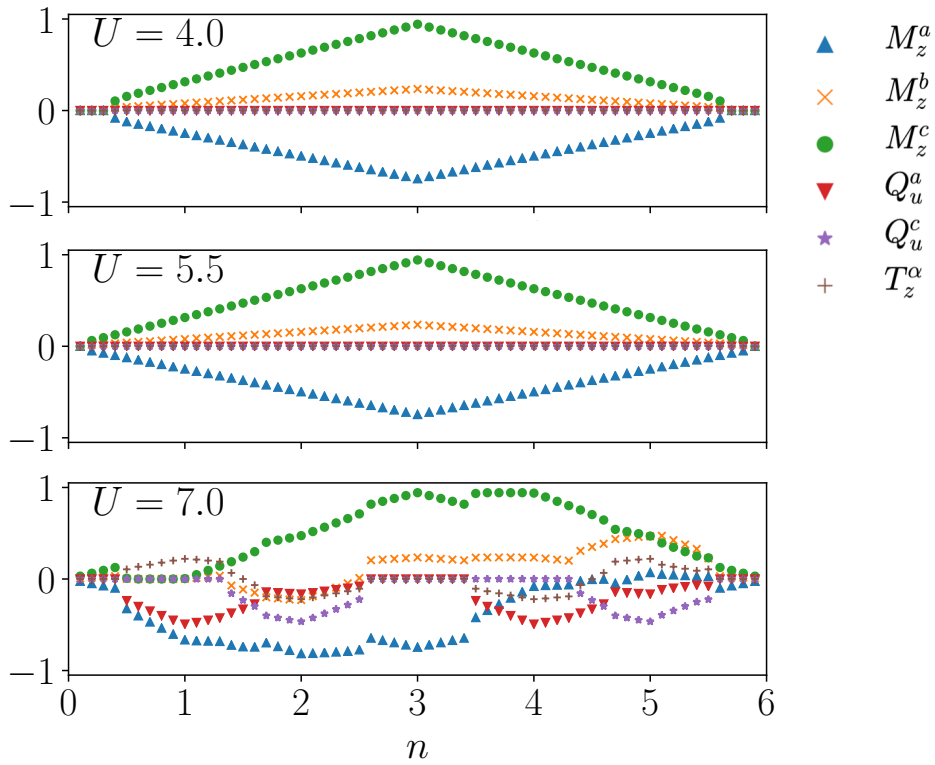


図5.15 $\lambda = 0$ における多極子秩序変数の n, U 依存性。

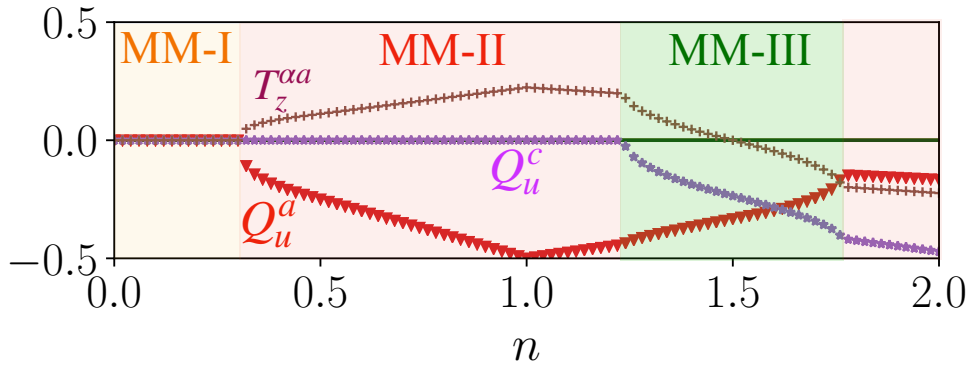


図5.16 $U = 7.0, \lambda = 0$ における高次の多極子秩序変数 $Q_u^a, Q_u^c, T_z^{\alpha\alpha}$ の n 依存性。

に見える。また、 $T_z^{\alpha\alpha}$ はどの U に対してもゼロであり、 M_z^a は $U \sim 7$ でゼロになるという特徴がある。 $n = 4.7$ は、 \downarrow スピン軌道内での電子-ホール対称性から、 $n = 4.3$ とは対称な電子状態になっている。しかし Q_u^c は MM-II 相の時点で有限になっている。これは j_{eff} 基底が $\lambda = 0$ で良い基底ではないことが原因だと考えられる。

次に、各相における相転移の種類を議論する。図 5.18 は、 $\lambda = 0, n = 4.3$ におけるエネルギーと、その 1 階微分と 2 階微分の U 依存性を示したものである。このときのエネルギーは U に比例して増加しており、転移点近傍以外では E' は一定かつ E'' はゼロである。

相	伝導性	軌道混成	秩序変数
PM	金属	×	無
MM-I	金属	○	M_z^a, M_z^b, M_z^c
MM-I(b)	金属	×	M_z^b
MM-II	金属	○	$Q_u^a, Q_u^c, T_z^{\alpha a}$
MM-II(a)	金属	○	$Q_u^a, T_z^{\alpha a}$
MM-III	金属	○	Q_u^c
PI	絶縁体	×	無
MI-I	絶縁体	○	M_z^a, M_z^b, M_z^c
MI-I(b)	絶縁体	×	M_z^b
MI-II	絶縁体	○	$Q_u^a, Q_u^c, T_z^{\alpha a}$
MI-II(a)	絶縁体	○	$Q_u^a, T_z^{\alpha a}$

表5.1 各相の性質と秩序変数をまとめた表。

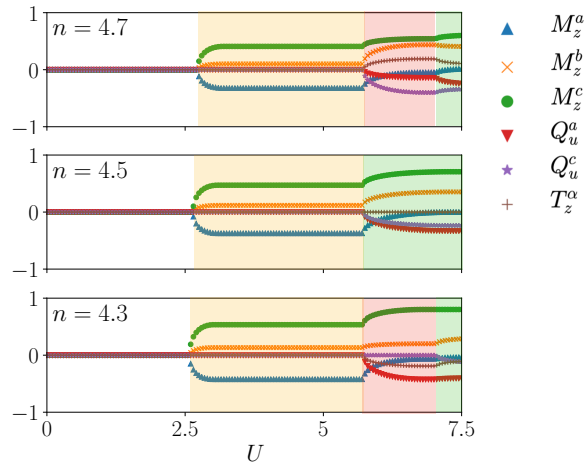


図5.17 $\lambda = 0$ 及び $n = 4.3, 4.5, 4.7$ における秩序変数の U 依存性。図中の背景色は、図 5.13の相の色に対応する。

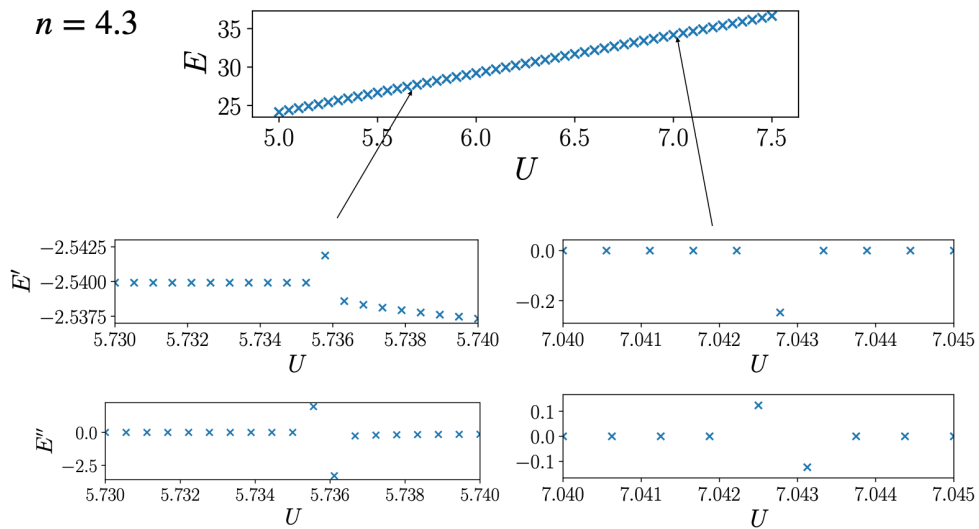


図5.18 $\lambda = 0, n = 4.3$ におけるエネルギー E とその1階微分 E' 、2階微分 E'' の U 依存性。

MM-II 相-MM-III 相の転移点は $U \sim 7.04$ にあり、こちらは二階微分が発散しているため 2 次転移である。スピン軌道相互作用が僅かでも加わると、この転移は速やかに消滅し、MM-II 相と III 相は区別できなくなる。MM-III 相の秩序変数は、 Q_u^c である。ただし Q_u^c がゼロから有限に変わるのは、図 5.16 からわかるように、 $n = 1$ 及び $n = 4$ 側からの相転移に限られる。その理由は、 j_{eff} 基底が $\lambda \sim 0$ において良い基底でないためであると考えられる。

5.2.2 λ 有限における $n-U$ 相図

図 5.13(b), 5.13(c), 5.13(d) は、 $\lambda = 0.003, 0.5, 1.0$ における基底状態の $n-U$ 相図である。図 5.13(b) で示すように、わずかでも λ が加わると、MM-I 相は MM-II 相に変化する。なぜなら、スピン軌道相互作用によって、磁気双極子 M と電気四極子 Q あるいは磁気八極子 T が結合し、 Q, T が有限になるためである (Sec. V 及び図 5.1 を参照)。MM-III 相はおよそ $\lambda \sim 0.0001$ を超えると MM-II 相に変化する。さらに λ を大きくすると、新たに MM-I(b) 相と MM-II(a) 相が現れる*1。これら 2 相は、 $\lambda = 1.0$ における秩序変数の挙動を表した図 5.19 を見ることで明瞭となる。MM-I(b) 相は $n = 5$ を中心に現れ、 λ 増加に伴って $n = 5$ 周囲に広がっていく。この相では 2 つの $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道が完全に占有され、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道にのみ自由度が残っている。また $j_{\text{eff}} = 3/2-1/2$ 間の混成は失われ、 a 及び c 成分の秩序パラメータが不活性になっている。MM-I(b) 相には、2 通りの成り立ちが考えられる。一つは上記のように強いスピン軌道相互作用によるもので、2 つの j_{eff} 軌道にエネルギー差が生まれ、低エネルギー側の軌道が完全に占有されることで自由度を失うものである。この場合

*1 n が整数の場合には絶縁体である MI-I(b) 相と MI-II(a) 相になる場合がある。

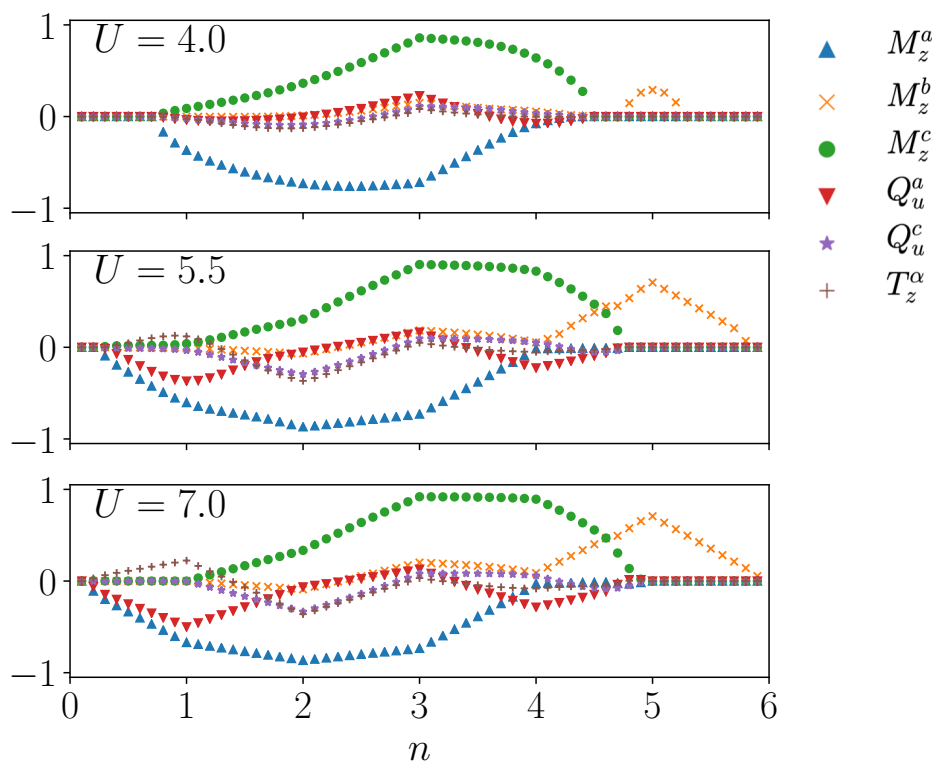


図5.19 $\lambda = 1.0$ における多極子秩序変数の n, U 依存性。

は、磁気転移のみでこの相が実現する。また、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道を埋めるのに必要な $n \geq 4$ であれば相実現の条件を満たす。二つ目は、強いクーロン相互作用によるものである。これは図 5.10 のように \uparrow スピン軌道に電子が 3 つ占有された後、 \downarrow スピン軌道に 2 つ以上の電子が入ることで秩序を形成する*2。この場合、 $n \geq 5$ であることに加え、絶縁体のように特定の軌道にのみ電子が配列することが条件となる。わかりやすい例は $n = 5$ かつ λ が小さい場合で、MM-II 相からこの相へ転移すると同時に、絶縁体転移が起きている。

MM-II(a) 相は $n \leq 1$ にのみ存在し、 a 成分の秩序変数 M_z^a, Q_u^a, T_z^{aa} のみが有限である。この相では、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道の自由度が失われ、実効的に $j_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道のみ 2 軌道系になっていると解釈される。この場合も $j_{\text{eff}} = 3/2-1/2$ 間の混成は失われるので、 b 及び c 成分の秩序パラメータが不活性になっている。MM-I(b) 相との相違点として、この相はスピン軌道相互作用によってではなく、強いクーロン相互作用が原因で生じていることである。すなわち、軌道秩序によってただ一つの軌道に電子が存在するようなときにこの相が実現している。このことは $n = 1$ の場合に (a) 相への転移と同時に絶縁体転移が起きていることから理解できる。 $n = 1$ ではどの U, λ に対しても MM-II(a) 相にはならず、必ず MI-II(a) 相になる。こうした事情により、 λ が増加しても相は広がらない。また、軌道に関して完全分極しているという性質から、PM 相との間には必ず中間状態として MM-II 相が挟まる。

前節 ($\lambda = 0$) において、MM-II(a) 相が存在しているように見えていたが、実際には単なる MM-II 相であると述べていた。以下はその理由についての説明である。まず注意しなければならないのは、 j_{eff} 基底は $\lambda = 0$ では良い描像ではないことである。 $\lambda = 0$ の場合、電子ホール対称性があり、 $n = 3$ に関して対称な電子状態になっている。しかし秩序変数は j_{eff} 部分空間で定義される多極子を用いたため、 $\lambda = 0$ であっても $n = 3$ 対称にならない (図 5.15 参照)。このとき 3 つの軌道は j_{eff} に関して区別できないので、実際には $j_{\text{eff}} = 3/2$ (もしくは $j_{\text{eff}} = 1/2$) 成分の秩序は生じていないはずである。しかし本論文では利便性のために $\lambda = 10^{-5}$ を加えて計算し、それにより有効軌道間にエネルギー差が生じている。その結果、MM-II(a) 相が発達しているように見えていたと考えられる。明確に MM-II(a) 相であると区別できるのは、軌道秩序によるエネルギー利得がスピン軌道相互作用によるエネルギー変化より小さくなることで、すなわち量子臨界終点のある $\lambda \sim 0.003$ 以上の領域である。

*2 $\lambda = 0$ では j_{eff} に関して軌道が区別できないから、MM-I(b) 相と MM-II 相は区別できないと考えられる。同様の問題は MM-II(a) 相にも言える。

第 6 章

総括

本論文では t_{2g} 有効 3 軌道ハバードモデルを構築し、平均場近似に基づきこれを解析した。特に電子状態をスピン・軌道自由度に関して詳細な分類を行う方法を新たに考案し、広いパラメータ領域についてその性質を定量的に明らかにした。本論文の結果を以下にまとめる。

- 軌道自由度で分類された多極子秩序変数の構築

多極子は、スピン軌道相互作用の影響下のようなスピンと軌道両方の自由度が絡み合う物理を扱う際に有効な道具である。第 4 章では多極子演算子を j_{eff} 軌道の部分空間に射影することで、 j_{eff} 軌道対角・非対角について 4 つのブロックに分類する手法を考案した。これにより 36 個の完全な多極子演算子の基底を構築した。この基底により密度行列を展開し、相分類に利用した。

- $U - \lambda$ 相図、 $n - U$ 相図の作成

第 5 章では平均場近似に基づく自己無撞着計算を行い、与えられたパラメータ (クーロン相互作用の強さ U 、スピン軌道相互作用の強さ λ 、電子数 n) に対応する基底電子状態を決定し、それを多極子によって分類した。電子状態は $0 \leq U \leq 7.5$ 、 $0 \leq \lambda \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 6$ の範囲で求められ、 $U - \lambda$ 相図、 $n - U$ 相図としてまとめられた。

また今回新たに定義した完全な多極子を用いることで、より詳細に電子状態を分類できた。従来では四極子秩序と共存していたとされる励起子絶縁相では、実際には隠れた非対角磁気双極子により秩序が形成されていることを明らかにした。また限られた電子数の範囲にのみ現れる相を 3 つ確認された。その内の 2 つは軌道混成が完全に失われた状態となっており、完全な多極子によって明確な秩序変数が与えられることを示した。

- 量子臨界終点の存在

λ が非常に小さい場合に、磁気転移点よりもさらに U の大きな領域で軌道の対称性を自発的に低下する相転移を確認した。これは $\lambda \sim 0.003$ という極めて小さい λ にてクロスオーバーに変化する一次転移である。一次転移及び軌道の対称性が低下することは既に DMFT による先行研究 [29] で報告されていたが、量子臨界終点の存在は今回の研究で新たに明らかになったことである。DMFT (動的平均場理論) による数値解析には計算時間増大の課題があり、高解像度の相探索は難しい。今回平均場近似を用い、高精度の数値解析が実行できたことが量子臨界終点の発見に繋がったとも言える。また、この一次転移の直後に、四極子などの高次多極子が増幅されることを明らかにした。

以上の解析の結果により U 、 λ 、 n の 3 つのパラメータに対してどのように電子状態が変化するかを議論した。さらに完全な多極子基底で展開することで、スピン軌道自由度に関して電子状態を直感的に理解できることを

示した。ここで同定された多彩な相の幾らかは、5d 電子系遷移金属化合物の非自明な物性とも整合する結果となっている。平均場近似はその性質上、電子相関を無視した近似である。従って、電子相関を考慮した場合には異なる結果が出てくることが予想される。しかし、既に DMFT によって得られている $\lambda = 0$ の $n - U$ 相図 [29]、 $n = 4$ の $U - \lambda$ 相図 [32] と比較し、平均場近似でもおよそその性質を捉えていることを確認した。本研究はここで一旦幕を閉じるが、今回得られた結果が、より高度な近似手法での数値解析を先導するものになれば喜ばしいと考えている。例えば、局所電子相関を精密に取り扱える DMFT により $n \leq 3$ などの領域で同様の相探索を実行することで、より興味深い結果が得られるのではないかと期待している。しかし DMFT に限らず、平均場以上の精度での近似手法を用いる場合、計算コストの増大が問題となる。近年、そのような問題を解決するため、温度グリーン関数の汎用的な数値圧縮基底が考案されている [43, 44]。数値圧縮基底の性質及びその低温依存性の解明は、筆者が貢献した研究成果である [45]。この基底は物性物理学に限らず量子化学等の幅広い計算手法に活用でき、計算コストの軽減、高速化が期待されている [46]。本論文を含むこれらの研究が、今後の数値解析において活用されれば幸いである。

謝辞

本論文は、埼玉大学大学院理工学研究科品岡研究室に、博士後期課程で在籍していた期間の研究をまとめたものです。本論文の執筆にあたり、本当に多くの方々に支えられてきたことを深く御礼申し上げます。

指導教員である品岡寛先生には、博士前期課程からの5年もの間、多くのことを教えていただきました。私の不甲斐なさにより研究遂行が停滞したり、幾度とも間違いを犯してきましたが、その都度寛大な対応をしていただきました。先生は仕事が早く、同時に多方面の研究にも携わっており、学生の私から見て驚かされるほど優秀な方だと感じました。そのような方の下で指導を受けられたことは、大変幸運であったと思います。長い間本当にお世話になりました。

星野晋太郎先生には、指導教員さながら多くの場面でお世話になりました。研究や講義、学習面では1対1で対応していただいたことも多々ありました。特に本研究に関しては、こうして博士論文として執筆するまで手厚くサポートしていただいたこと誠にありがとうございました。

物性理論研究室で同じ学生として過ごした皆にも大変お世話になりました。特に飯村翔馬さんには研究室配属からの長い期間、頼もしく優秀な先輩として物性物理学を教えて頂きました。目標の人物像であったと言っても過言ではありません。就職活動でのアドバイスも頂け、卒業後のお忙しい中でも変わらず接して頂いたこと感謝申し上げます。

私は6年間物性理論研究室に所属し、今では多数の後輩がいる先輩となってしまいました。頼りない先輩になってしまったことは悔やみきれませんが、皆のこれからの研究生活においてご活躍できるよう切に願っています。

最後に、博士課程まで進むことを快諾し、多大な支援の下で自由にやらせていただいた両親に感謝します。

参考文献

- [1] J. H. de Boer, E. J. Verwey, *Proceedings of the Physical Society* (1926-1948) 49 (4S) (1937) 59.
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64 (2) (1986) 189–193.
- [3] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, H. Eisaki, *Journal of the Physical Society of Japan* 82 (2) (2013) 023711.
- [4] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 076402.
- [5] M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14211–14228.
- [6] R. Arita, J. Kuneš, A. V. Kozhevnikov, A. G. Eguiluz, M. Imada, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 086403.
- [7] D. J. Newman, and Betty. Ng, *Crystal field handbook*, Vol. 43, Cambridge University Press Cambridge, 2000.
- [8] R. V. Pisarev, A. M. Kalashnikova, O. Schöps, L. N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 075160.
- [9] M. Moretti Sala, M. Rossi, A. Al-Zein, S. Boseggia, E. C. Hunter, R. S. Perry, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, N. B. Brookes, D. F. McMorrow, G. Monaco, M. Krisch, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 085126.
- [10] ランダウ、リブシッツ著、佐々木健、好村滋洋訳、量子力学 I 非相対論的理論 (東京図書, 1983 年).
- [11] W. Low, F. Seitz, and D. Turnbull, *Solid State Physics* (New York Academic Press, 1960).
- [12] J. P. Clancy, N. Chen, C. Y. Kim, W. F. Chen, K. W. Plumb, B. C. Jeon, T. W. Noh, Y.-J. Kim, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 195131.
- [13] 楠瀬博明, スピンと軌道の電子論 (講談社, 2019 年).
- [14] F. J. Ohkawa, H. Fukuyama, K. Yosida, *Journal of the Physical Society of Japan* 52 (5) (1983) 1701–1709.
- [15] R. Shiina, H. Shiba, P. Thalmeier, *Journal of the Physical Society of Japan* 66 (6) (1997) 1741–1755.
- [16] H. Kusunose, *Journal of the Physical Society of Japan* 77 (6) (2008) 064710.
- [17] H. Kusunose, R. Oiwa, S. Hayami, *Journal of the Physical Society of Japan* 89 (10) (2020) 104704.
- [18] D. Hirai, H. Sagayama, S. Gao, H. Ohsumi, G. Chen, T.-h. Arima, Z. Hiroi, *Phys. Rev. Research* 2 (2020) 022063.
- [19] J. W. Harter, Z. Y. Zhao, J.-Q. Yan, D. G. Mandrus, D. Hsieh, *Science* 356 (6335) (2017) 295–299.
- [20] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow, R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* 57 (1998) R11039–R11042.
- [21] T. Shimura, Y. Inaguma, T. Nakamura, M. Itoh, Y. Morii, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 9143–9146.
- [22] J.-i. Yamaura, K. Takeda, Y. Ikeda, N. Hirao, Y. Ohishi, T. C. Kobayashi, Z. Hiroi, *Physical Review B* 95 (2) (2017) 020102.
- [23] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 187001.

- [24] T. C. Kobayashi, Y. Irie, J.-i. Yamaura, Z. Hiroi, K. Murata, *Journal of the Physical Society of Japan* 80 (2) (2011) 023715.
- [25] Z. Hiroi, J. Yamaura, T. C. Kobayashi, Y. Matsubayashi, D. Hirai, *Journal of the Physical Society of Japan* 87 (2) (2018) 024702.
- [26] A. Sleight, J. Gillson, J. Weiher, W. Bindloss, *Solid State Communications* 14 (4) (1974) 357–359.
- [27] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, V. Keppens, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 195104.
- [28] J. Dai, Y. Yin, X. Wang, X. Shen, Z. Liu, X. Ye, J. Cheng, C. Jin, G. Zhou, Z. Hu, et al., *Physical Review B* 97 (8) (2018) 085103.
- [29] C.-K. Chan, P. Werner, A. J. Millis, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 235114.
- [30] T. Sato, T. Shirakawa, S. Yunoki, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 125122.
- [31] A. J. Kim, H. O. Jeschke, P. Werner, R. Valentí, *Phys. Rev. Lett.* 118 (2017) 086401.
- [32] T. Sato, T. Shirakawa, S. Yunoki, *Phys. Rev. B* 99 (2019) 075117.
- [33] J. Kanamori, *Progress of Theoretical Physics* 30 (3) (1963) 275–289.
- [34] A. Georges, L. d. Medici, J. Mravlje, *Annual Review of Condensed Matter Physics* 4 (1) (2013) 137–178.
- [35] P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 076405.
- [36] P. Werner, A. J. Millis, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 155107.
- [37] Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 026402.
- [38] A. J. Kim, P. Werner, R. Valentí, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 045108.
- [39] H. Shinaoka, Y. Motome, T. Miyake, S. Ishibashi, P. Werner, *Journal of Physics: Condensed Matter* 31 (32) (2019) 323001.
- [40] K. Blum, *Density matrix theory and applications*, Vol. 64, Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] H. Onishi, *Journal of the Physical Society of Japan* 80 (2011) SA141.
- [42] N. Chikano, S. Hoshino, H. Shinaoka, *Phys. Rev. B* 104 (2021) 235125.
- [43] H. Shinaoka, J. Otsuki, M. Ohzeki, K. Yoshimi, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 035147.
- [44] N. Chikano, K. Yoshimi, J. Otsuki, H. Shinaoka, *Computer Physics Communications* 240 (2019) 181–188.
- [45] N. Chikano, J. Otsuki, H. Shinaoka, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 035104.
- [46] J. Li, M. Wallerberger, N. Chikano, C.-N. Yeh, E. Gull, H. Shinaoka, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 035144.

付録 A

l_z 基底

本節では、スピンを考えない場合の l_z を良い量子数とする基底を導出し、 l_z 基底での密度行列を議論する。まず t_{2g} での軌道角運動量の行列表示は以下のように与えられる。

$$L_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$L_y = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$L_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

ただし基底は xy, yz, zx の順に並んでいる。SOC の効果が無い場合、スピンと軌道は独立に扱うことができる。そこでスピン自由度を無視し、軌道角運動量の z 成分

$$L_z^p = -L_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

に対する固有状態を作る。符号の選び方は、有効全角運動量の合成を考慮するためである。行列 $-L_z$ (式 A.4) を対角化すると、その固有値は $l_z = 1, 0, -1$ である。対角化のユニタリ変換を Φ とすると、以下の関係が成り立っている。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ i & 0 & -i \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$\Phi^\dagger L_z \Phi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

よって t_{2g} 基底 ($|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$) と l_z 基底 ($|l_z = +1\rangle, |l_z = 0\rangle, |l_z = -1\rangle$) との間には、以下の関係式が成り立つ。

$$|l_z = +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), \quad (\text{A.7})$$

$$|l_z = 0\rangle = |xy\rangle, \quad (\text{A.8})$$

$$|l_z = -1\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle). \quad (\text{A.9})$$

例として、各基底で密度行列がどのような行列要素を持っているかを説明する。まず電子数が $n = 1$ で $l_z = 1$ の軌道に電子が一個ある場合を考える。この状態は、本文における図 5.14 で示すように、 $\lambda = 0$ かつスピンの完全に分極した状態である。このとき l_z 基底での密度行列は

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

という行列要素を持つ。ただし行列要素は $l_z = +1, 0, -1$ の順に並んでいる。密度行列の基底を変換するユニタリ行列は Φ ではなく Φ^* であることに注意すると、 t_{2g} の基底に移す場合は以下のような変換で実行できる。

$$D_{t_{2g}} = \Phi^* D \Phi^T \quad (\text{A.11})$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}i \\ 0 & -\frac{1}{2}i & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

これは t_{2g} 軌道で見たときの密度行列である。行列要素より、 xy 軌道には電子は全くない一方、 yz 軌道と zx 軌道が混成している。

次に電子数 $n = 2$ で、 $l_z = 1$ の軌道に電子が一個と、 $l_z = 0$ の軌道に電子が一個あるときを考える。このときの密度行列は

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

となる。上記と同様の手続きで、 t_{2g} 軌道での密度行列が

$$D_{t_{2g}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}i \\ 0 & -\frac{1}{2}i & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

と得られる。 $n = 1$ の場合 (式 A.12) と比べると、 xy 軌道に電子があるか無いかの違いしかない。

電子数が $n = 3$ で、 $l_z = 1$ の軌道に電子が一個、 $l_z = 0$ の軌道に電子が一個、 $l_z = -1$ の軌道に電子が一個あるときの密度行列は

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

となる。同様にして、 t_{2g} 軌道での密度行列は

$$D_{t_{2g}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

と計算される。3つの軌道全てが完全に占有されているのでどの基底で見ても混成はなく、単位行列と同じになる。このことから $n = 3$ では、 $\lambda = 0$ かつスピンに関して完全に分極している場合、軌道の対称性が低下しないことがわかる。

付録 B

ハートリー・フォック方程式

本付録では、ハートリー・フォック近似及びハートリー・フォック方程式を導出し、その結果が平均場近似と同じであることを示す。まず 1 体の運動エネルギー項と 2 体の相互作用項を持つ一般的なハミルトニアンが次のように与えられているとする。

$$H = \sum_{ij}^N t_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{4} \sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, M) \quad (\text{B.1})$$

ただし演算子 c_i^\dagger, c_i はそれぞれサイト i にある電子の生成・消滅演算子、 t_{ij} はホッピングパラメータ (飛び移り積分)、 \hat{v}_{ijkl} は反対称化された相互作用テンソルで、式 2.6 で定義したものと同じ性質を持つ。次に、ハートリー・フォック基底状態を

$$|\Phi\rangle = d_1^\dagger d_2^\dagger \cdots d_{N_e}^\dagger |0\rangle = |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle \cdots |\phi_{N_e}\rangle \quad (\text{B.2})$$

と定義する。式 B.2 は N_e 個の 1 粒子状態 $|\phi_i\rangle$ の直積で表され、単一スレーター行列式とも呼ばれる。 $|\phi_i\rangle$ は、粒子の生成演算子 d_α^\dagger を用いて

$$|\phi_\alpha\rangle = d_\alpha^\dagger |0\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N_e) \quad (\text{B.3})$$

で表される。ただし $|0\rangle$ は真空状態である。ハートリー・フォック近似において、 $|\phi_i\rangle$ は平均場の効果を取り入れた 1 電子状態である。また電子の生成・消滅演算子 c_i^\dagger, c_i との間には、以下のユニタリー変換で関係づけられている。

$$c_i^\dagger = \sum_{\alpha}^N U_{\alpha i}^* d_{\alpha}^\dagger, \quad (\text{B.4})$$

$$c_i = \sum_{\alpha}^N U_{\alpha i} d_{\alpha}, \quad (\text{B.5})$$

$$\sum_i^N U_{i\alpha}^* U_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{B.6})$$

ただし $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタである。式 B.4 の両辺に $U_{\beta i}$ をかけて β に関する和をとると、逆変換

$$d_{\beta}^\dagger = \sum_i^N U_{i\beta} c_i^\dagger \quad (\text{B.7})$$

が得られる。式 B.6により、1 粒子状態 $|\phi_i\rangle$ が規格直交化されていることは、以下のようにして確認できる。

$$\begin{aligned}
\langle\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle &= \langle 0|d_\alpha d_\beta^\dagger|0\rangle \\
&= \langle 0|\sum_{ij}^N U_{i\alpha}^* U_{j\beta} c_i^\dagger c_j|0\rangle \\
&= \sum_{ij}^N U_{i\alpha}^* U_{j\beta} \delta_{ij} \\
&= \sum_i^N U_{i\alpha}^* U_{i\beta} \\
&= \delta_{\alpha\beta}.
\end{aligned} \tag{B.8}$$

第一量子化表示での波動関数 ϕ_α とは

$$\begin{aligned}
|\phi_\alpha\rangle &= \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\phi_\alpha\rangle \\
&= \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \phi_\alpha(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{B.9}$$

の関係が成り立つ。ただし $|\mathbf{r}\rangle = c_i^\dagger|0\rangle$ 、 $\langle 0|c_i|\phi_\alpha\rangle = U_{i\alpha}$ である。

Φ を用いて、ハミルトニアン の期待値

$$\begin{aligned}
\langle\Phi|H|\Phi\rangle &= \langle\Phi|[\sum_{ij}^N t_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^N v_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k]| \Phi\rangle \\
&= \langle T\rangle + \langle V\rangle
\end{aligned} \tag{B.10}$$

を計算することが本節の目的の一つである。ここで演算子 c^\dagger, c を d^\dagger, d に変換する。まず式 B.10 の第 1 項については、直交条件 (式 B.8) より

$$\begin{aligned}
\langle T\rangle &= \langle\Phi|\sum_{ij}^N t_{ij} \sum_m^{N_e} U_{im}^* d_m^\dagger d_m U_{jm}|\Phi\rangle \\
&= \sum_{ij}^N t_{ij} \sum_m^{N_e} U_{im}^* U_{jm}
\end{aligned} \tag{B.11}$$

と計算できる。ハートリー・フォック基底状態では、粒子数 N_e より上の準位には粒子は存在しないので、 $m = 1, 2, \dots, N_e$ である。第 2 項は、 $d_m^\dagger d_n^\dagger d_{n'} d_{m'}$ について生成される m, n と消滅する m', n' が等しい項が有限になる。添字の組み合わせは m, n と m', n' の反転で二重に数えられることに注意し、

$$\begin{aligned}
\langle V\rangle &= \frac{1}{4} \langle\Phi|\sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} \sum_{mnm'n'}^{N_e} U_{im}^* U_{jn}^* d_m^\dagger d_n^\dagger d_{n'} d_{m'} U_{ln'} U_{km'}|\Phi\rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} \sum_{m>n}^{N_e} U_{im}^* U_{jn}^* U_{ln} U_{km}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

となる。

次に、

$$E_{\text{HF}} = \langle\Phi|H|\Phi\rangle = \sum_m^{N_e} \sum_{ij}^N t_{ij} U_{im}^* U_{jm} + \frac{1}{2} \sum_{m>n}^{N_e} \sum_{ijkl}^N \hat{v}_{ijkl} U_{im}^* U_{jn}^* U_{ln} U_{km} \tag{B.13}$$

を最小にするような U を変分法で求める。1 体の演算子 $d_m^\dagger d_n$ について、ハートリー・フォック基底状態 (式 B.2) を使って期待値を求めると、

$$\langle \Phi | d_m^\dagger d_n | \Phi \rangle = \delta_{mn} \quad (\text{B.14})$$

が成り立つ。これに式 B.7 を代入すると、 $|\phi_i\rangle$ は規格直交基底であることから

$$\sum_i^N U_{im}^* U_{in} = \delta_{mn} \quad (m, n = 1, 2, \dots, N_e) \quad (\text{B.15})$$

が得られる。上式を拘束条件に選び、未定乗数を ϵ_{mn} と定義して

$$\delta(E_{\text{HF}} - \sum_{mn} \epsilon_{mn} U_{im}^* U_{in}) = 0 \quad (\text{B.16})$$

を満たすような U を求める。求める解 Φ に要請する条件を含んでいるならば、変分を行う前のハミルトニアンに対して拘束条件を使っても、変分で得られる結果は等しい。そこで U_{im}^* の微小変化を δU_{im}^* として変分を実行すると

$$\begin{aligned} \delta(E_{\text{HF}}) &= \sum_j^N t_{ij} \delta U_{im}^* U_{jm} + \frac{1}{2} \sum_{n(\neq m)}^{N_e} \sum_{jkl}^N \hat{v}_{ijkl} \delta U_{im}^* U_{jn}^* U_{ln} U_{km} + \frac{1}{2} \sum_{n(\neq m)}^{N_e} \sum_{ikl}^N \hat{v}_{ijkl} U_{jn}^* \delta U_{im}^* U_{ln} U_{km} \\ &= \sum_j^N t_{ij} \delta U_{im}^* U_{jm} + \sum_{n(\neq m)}^{N_e} \sum_{jkl}^N \hat{v}_{ijkl} \delta U_{im}^* U_{jn}^* U_{ln} U_{km} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

を得る。1 行目第 3 項は j と i , k と l の入れ替えの後、 $\hat{v}_{ijkl} = \hat{v}_{jilk} = -\hat{v}_{jikl}$ を用いることで第 2 項と等しくなる。変分を δU_{jm} で実行した場合は、複素共役により δU_{jm}^* の変分と等価な結果が得られる。また $\delta \epsilon_{mn}$ で変分をすると、拘束条件 $\sum_i U_{im}^* U_{im} = 1$ が再現される。以上をまとめると

$$\begin{aligned} \delta(E_{\text{HF}} - \sum_{mn} \epsilon_{mn} U_{im}^* U_{in}) &= \sum_j^N t_{ij} \delta U_{im}^* U_{jm} + \sum_{n(\neq m)}^{N_e} \sum_{jkl}^N \hat{v}_{ijkl} \delta U_{im}^* U_{jn}^* U_{ln} U_{km} - \sum_{mn}^{N_e} \epsilon_{mn} \delta U_{im}^* U_{in} \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

を得る。これが任意の δU_{im}^* について成り立つから

$$\sum_j^N t_{ij} U_{jm} + \sum_{n(\neq m)}^{N_e} \sum_{jkl}^N \hat{v}_{ijkl} U_{jn}^* U_{ln} U_{km} - \sum_n^{N_e} \epsilon_{mn} U_{in} = 0 \quad (\text{B.19})$$

である。ここで i, m は任意に選ぶことができることと、

$$\langle d_j^\dagger d_l \rangle \equiv \langle \Phi | d_j^\dagger d_l | \Phi \rangle = \sum_n^{N_e} U_{jn}^* U_{ln} \quad (\text{B.20})$$

を用いると、式 B.19 は

$$\begin{aligned} [t_{ij} + \sum_{kl=1}^N \hat{v}_{ikjl} \langle d_k^\dagger d_l \rangle] U_{jm} &= \sum_n^{N_e} \epsilon_{mn} U_{in} \\ \rightarrow \mathbf{TU} &= \boldsymbol{\epsilon U} \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

と書き換えられる。ただし相互作用項において、添字 k と j を入れ替えた。これをハートリー・フォック方程式と呼ぶ。2行目は、1行目を行列 \mathbf{T} , ϵ とベクトル \mathbf{U} で表したもので、

$$T_{ij} \equiv t_{ij} + \sum_{kl=1}^N \hat{v}_{ikjl} \langle d_k^\dagger d_l \rangle$$

$$\mathbf{U} = (U_{1n}, U_{2n}, \dots, U_{N-1,n}, U_{Nn})^T$$

とした。ここで得られた行列 T は本文中の式 2.37 と同じであるから、ハートリー・フォック近似は平均場近似と同じであることがわかる。ただし式 B.21 は行列 ϵ が対角化されておらず、固有値方程式ではないことに注意する。 $\epsilon' \equiv V^\dagger \epsilon V$, $\mathbf{U}' \equiv V^\dagger \mathbf{U}$ (V はユニタリ行列) により対角化した

$$\mathbf{T}' \mathbf{U}' = \epsilon' \mathbf{U}' \tag{B.22}$$

が固有値方程式であり、これを正準ハートリー・フォック方程式という。

付録 C

密度行列のユニタリー変換

本論文における (1 粒子) 密度行列 D は

$$\begin{aligned} D_{ij} &= \langle c_i^\dagger c_j \rangle \\ &= \sum_{\alpha}^N U_{i\alpha}^* U_{j\alpha} \\ &= \sum_{\alpha}^N \langle \alpha | i \rangle \langle j | \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha}^N \langle j | \alpha \rangle \langle \alpha | i \rangle \\ &= \langle j | i \rangle \end{aligned} \tag{C.1}$$

と定義している。ただし

$$|i\rangle = c_i^\dagger |0\rangle, \tag{C.2}$$

$$|\alpha\rangle = d_\alpha^\dagger |0\rangle \tag{C.3}$$

$$\begin{aligned} c_i^\dagger &= \sum_{\alpha}^N \langle \alpha | i \rangle d_\alpha^\dagger \\ &= \sum_{\alpha}^N U_{i\alpha}^* d_\alpha^\dagger \end{aligned} \tag{C.4}$$

である。一方、一般の 1 体のエルミート演算子 \hat{A} は

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{ij}^N A_{ij} c_i^\dagger c_j \\ &= \sum_{ij}^N \sum_{\alpha}^N A_{ij} |i\rangle \langle j| \end{aligned} \tag{C.5}$$

と定義され、その行列要素 A は

$$A_{ij} = \langle i | \hat{A} | j \rangle \tag{C.6}$$

と表される。式 C.1 と式 C.6 を比べると、両者の行列の足を一致させるには、行列 D に複素共役操作 (または転置) をして i と j を入れ替える必要がある。そのため、 A と $D^*(D^T)$ は同じユニタリー変換によって基底が移されるが、 D は別のユニタリー変換で基底が移されることになる。そこで以下では、 D の基底を移すユニタ

リー変換がどのように表されるかを調べる。 A の基底を変換したものを \tilde{A} とおく。この変換操作におけるユニタリー変換の行列表現を V と定義すると、

$$\begin{aligned}\tilde{A} &= V^\dagger A V \\ A &= V \tilde{A} V^\dagger\end{aligned}\tag{C.7}$$

という関係が成り立つ。次に、密度行列 D を基底変換し、 \tilde{D} という行列に変換されたとする。基底変換に用いられるユニタリー行列を U とすれば、上式と同様にして

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= U^\dagger D U \\ D &= U \tilde{D} U^\dagger\end{aligned}\tag{C.8}$$

が成り立つ。ここで D^* は A と同じユニタリー変換で基底が移されることを考慮し、式 C.8 の両辺に複素共役操作を行うと、

$$\begin{aligned}D^* &= (U \tilde{D} U^\dagger)^* \\ &= U^* \tilde{D}^* U^T \\ &= V \tilde{D}^* V^\dagger\end{aligned}\tag{C.9}$$

が成り立つ。2 行目と 3 行目を比較し、 $U = V^*$ という関係にあることがわかる。

付録 D

球テンソル演算子の具体形

球面調和関数 Y_{pq} を以下のように定義する。

$$Y_{pq}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{q+|q|}{2}} \sqrt{\frac{2p+1}{4\pi} \frac{(p-|q|)!}{(p+|q|)!}} P_p^{|q|}(\cos\theta) e^{iq\phi} \quad (\text{D.1})$$

ただし、 $P_l^m(x)$ は Legendre 陪多項式であり、Legendre 多項式とは

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (\text{D.2})$$

の関係にある。添字 p, q はそれぞれ波動関数における方位量子数 l と磁気量子数 m に相当する量である。ここでは p は球テンソルのランク、 q は同ランクの球テンソルを区別する量に対応する。本文 3 章で導いたように、これらを用いて球面調和関数の実数表示を求めるとそれぞれ以下ようになる。^{*1}

$$Y_{pq}^c(\theta, \phi) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2p+1}{4\pi} \frac{(p-|q|)!}{(p+|q|)!}} P_p^0(\cos\theta) & (q=0) \\ \sqrt{\frac{2p+1}{2\pi} \frac{(p-|q|)!}{(p+|q|)!}} P_p^{|q|}(\cos\theta) \cos(q\phi) & (q>0) \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

$$Y_{pq}^s(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2p+1}{2\pi} \frac{(p-|q|)!}{(p+|q|)!}} P_p^{|q|}(\cos\theta) \sin(q\phi) \quad (q \geq 0) \quad (\text{D.4})$$

また、Legendre 多項式 $P_l(x)$ の具体形は以下の通りである。

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, \\ P_1(x) &= x, \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \\ P_4(x) &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 - 3), \end{aligned}$$

次に球テンソル $O_{pq}^{(c,s)}(\mathbf{r})$ を、直交座標-極座標の対応関係

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\phi, \\ y &= r \sin\theta \sin\phi, \\ z &= r \cos\theta \end{aligned}$$

^{*1} $Y_{pq}(\theta, \phi)$ を式 (D.1) として定義すると、実数化された $Y_{pq}^{c,s}$ にはさらに $\sqrt{2}$ の定数因子が付くべきである。しかし $p=0$ の球テンソルの値を 1 とするため、これを省略した。

を使って x, y, z により表現する。ランク 3 までの球テンソルを具体的に計算した結果は以下の通りである。

・ $p = 0$

$$O_{00}^{(c)}(\mathbf{r}) = 1 \quad (\text{D.5})$$

・ $p = 1$

$$O_{10}^{(c)}(\mathbf{r}) = z \quad (\text{D.6})$$

$$O_{11}^{(c)}(\mathbf{r}) = x \quad (\text{D.7})$$

$$O_{11}^{(s)}(\mathbf{r}) = y \quad (\text{D.8})$$

・ $p = 2$

$$O_{20}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) \quad (\text{D.9})$$

$$O_{21}^{(c)}(\mathbf{r}) = \sqrt{3}zx \quad (\text{D.10})$$

$$O_{22}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2) \quad (\text{D.11})$$

$$O_{21}^{(s)}(\mathbf{r}) = \sqrt{3}yz \quad (\text{D.12})$$

$$O_{22}^{(s)}(\mathbf{r}) = \sqrt{3}xy \quad (\text{D.13})$$

・ $p = 3$

$$O_{30}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}z(5z^2 - 3r^2) \quad (\text{D.14})$$

$$O_{31}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{3}}{4}x(5z^2 - r^2) \quad (\text{D.15})$$

$$O_{32}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{30}}{4}z(x^2 - y^2) \quad (\text{D.16})$$

$$O_{33}^{(c)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{5}}{4}x(x^2 - 3y^2) \quad (\text{D.17})$$

$$O_{31}^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{3}}{4}y(5z^2 - 3r^2) \quad (\text{D.18})$$

$$O_{32}^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{30}}{2}xyz \quad (\text{D.19})$$

$$O_{33}^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{5}}{4}y(3x^2 - y^2) \quad (\text{D.20})$$

付録 E

軌道自由度に則した多極子演算子の計算手順

本節では、本文 5 章で導入した完全な多極子基底と、それを j_{eff} 軌道に分類した演算子を具体的に計算する手順を紹介する。また、磁気双極子に相当する演算子 $M_z^a, M_z^b, M_z^c, M_z^d$ を具体的に導く。 t_{2g} 軌道で定義される軌道角運動量とスピン角運動量の行列表現は以下のように与えられる。

$$l_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.1})$$

$$l_y = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.2})$$

$$l_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.3})$$

$$s_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.4})$$

$$s_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.5})$$

$$s_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.6})$$

ただし \hat{l} の基底は xy, yz, zx の順である。また \hat{s} の各演算子はパウリ演算子である。次に、スピン \times 軌道空間での軌道・スピン角運動量演算子を以下のように定義する。

$$\hat{L} = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \langle \alpha | \hat{l} | \beta \rangle c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma}, \quad (\text{E.7})$$

$$\hat{S} = \sum_{\alpha, \sigma, \sigma'} \langle \sigma | \hat{s} | \sigma' \rangle c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma'}. \quad (\text{E.8})$$

これらの x, y, z 成分は以下の通りである。

$$L_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.9})$$

$$L_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.10})$$

$$L_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.11})$$

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.12})$$

$$S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.13})$$

$$S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.14})$$

ただし t_{2g} 基底での行列要素の並びは $xy \uparrow, xy \downarrow, yz \uparrow, yz \downarrow, zx \uparrow, zx \downarrow$ の順とする。次に、 \hat{L} 及び \hat{S} を t_{2g} 基底から j_{eff} 基底に変換する。そのユニタリー変換 V の行列表現は以下の通りである。

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{E.15})$$

ただし j_{eff} 基底は $|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle = (|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$ の順に並んでいるとする。 V を用いて、 t_{2g} 基底から j_{eff} 基底へ $L_{j_{\text{eff}}} = V^\dagger L_{t_{2g}} V$ のように変換される。

j_{eff} 基底へ移された \hat{L} 、 \hat{S} を用いて線型結合を作る。ここでは本文と同様に $\mathbf{K} = \hat{L} + \hat{S}$ という演算子を生成する。 \mathbf{K} の x, y, z 成分はそれぞれ以下の通りである。

$$K_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 & -\frac{5}{6} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{5}{6} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.16})$$

$$K_y = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & -\frac{2i}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{i}{2\sqrt{3}} & 0 & \frac{i}{3} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}i}{3} \\ 0 & -\frac{i}{3} & 0 & \frac{i}{2\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}i}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{i}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{2i}{\sqrt{6}} \\ \frac{2i}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{\sqrt{2}i}{3} & 0 & 0 & \frac{5i}{6} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}i}{3} & 0 & -\frac{2i}{\sqrt{6}} & -\frac{5i}{6} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.17})$$

$$K_z = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{6} & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 & -\frac{5}{6} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 & \frac{5}{6} \end{pmatrix}. \quad (\text{E.18})$$

K_x, K_y, K_z は磁気双極子 M_x, M_y, M_z に対応する演算子である。また、 $j_{\text{eff}} = 3/2 - 1/2$ のような非対角ブロックにも有限の値を持つことがわかる。これらの行列積によって、 \mathbf{K} で作られる多極子演算子が求まる。

最後に、 K で作られた多極子演算子を $j_{\text{eff}} \otimes j_{\text{eff}}$ 部分空間に射影する。ここでは、次の2つの演算子を用いて射影を行う。

$$P_{3/2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.19})$$

$$P_{1/2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.20})$$

以下では、 z 方位の磁気双極子 M_z に対する各部分空間への射影について解説する。本文でも述べたように、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角なブロックへの射影は

$$M_z^{3/2, \text{odd}} (\equiv M_z^a) \propto P_{3/2} M_z P_{3/2} \quad (\text{E.21})$$

という変換で行われ、

$$M_z^a = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{E.22})$$

が具体系である。これは、 M_z (式 E.18) から $j_{\text{eff}} = 3/2$ 対角なブロック行列のみを抜き出した形になっている。ただし、ここで得られた M_z^a は規格化されていない。同様に $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角なブロックへの射影は

$$M_z^{1/2,\text{odd}}(\equiv M_z^b) \propto P_{1/2} M_z P_{1/2} \quad (\text{E.23})$$

という変換で行われ、

$$M_z^b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{5}{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{5}{6} \end{pmatrix}. \quad (\text{E.24})$$

が具体系である。これは、 M_z (式 E.18) から $j_{\text{eff}} = 1/2$ 対角なブロック行列のみを抜き出した形になっている。非対角ブロックへの射影は、 $P_{3/2} M_z P_{1/2}$ と $P_{1/2} M_z P_{3/2}$ の線型結合によって2つの演算子を作ることができる。本論文では、2つの演算子をエルミート演算子かつ時間反転操作に関して偶か奇で区別するように生成する。まず、通常の磁気双極子のように時間反転操作に対して奇である演算子は以下のように生成される。

$$M_z^{\text{offd,odd}}(\equiv M_z^c) \propto P_{3/2} M_z P_{1/2} + P_{1/2} M_z P_{3/2}. \quad (\text{E.25})$$

$$M_z^c = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.26})$$

一方、時間反転操作に対して偶である非対角 M_z 演算子は以下のように生成される。

$$M_z^{\text{offd,even}}(\equiv M_z^d) \propto -i(P_{3/2} M_z P_{1/2} - P_{1/2} M_z P_{3/2}), \quad (\text{E.27})$$

$$M_z^d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{2}i}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{2}i}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}i}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}i}{3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.28})$$

M_z^d の行列要素は、行列積 $(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{S}})_z = \hat{L}_x \hat{S}_y - \hat{L}_y \hat{S}_z$ の行列要素に比例している。高次の多極子演算子は、 K の行列積によって同じ対称性を持つ演算子を作り、同様の射影を行うことで生成できる。例えば xy 方位の四極子 Q_{xy} の場合は、まず $Q_{xy} = \overline{K_x K_y} = (K_x K_y + K_y K_x)/2$ によって非対角要素を含む四極子演算子を作る。その後、 M_z と同様に $Q_{xy}^a = P_{3/2} Q_{xy} P_{3/2}$ などの変換によって各ブロックに射影すればよい。

付録 F

完全分極状態における平均場ハミルトニアン

本節は、 $\lambda \sim 0$ かつ $U \gg 1$ における自己無撞着方程式を解析的に導くことが目的である。本文中で示した図 5.3 などの秩序変数からもわかるように、上記の条件を満たす領域ではスピンに関して完全に分極している。そこで t_{2g} ハミルトニアンにおいてスピン完全分極の状態、すなわち \uparrow スピンだけが関与する項のみを考慮する。このとき Slater-Kanamori ハミルトニアン (式 2.2) についてはフント結合項のみが残り、

$$\begin{aligned}
 & (U - J_H) \sum_{\alpha > \beta, \sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \\
 & \rightarrow (U - J_H) \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\
 & = \frac{1}{2} (U - J_H) \sum_{\alpha, \beta} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\beta\uparrow} - \frac{1}{2} (U - J_H) \sum_{\alpha} n_{i\alpha\uparrow}
 \end{aligned} \tag{F.1}$$

と変形される。式 F.1 第 2 項は 1 体の演算子なので、運動エネルギー項に吸収できる。すると全ハミルトニアン (式 1.14) は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}\alpha} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} + \frac{\lambda}{2} \sum_{i\alpha\beta} \ell_{\alpha\beta}^z c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\beta\uparrow} \\
 &+ \frac{U - J}{2} \sum_{\alpha\beta} c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\alpha\uparrow} c_{i\beta\uparrow}^\dagger c_{i\beta\uparrow}
 \end{aligned} \tag{F.2}$$

ただし $\alpha, \beta = xy, yz, zx$ は d 軌道の自由度、 μ は化学ポテンシャルを示す。完全分極を仮定した場合、ハミルトニアンは電子ホール対称性を持つ。ここで軌道 α の基底を、軌道角運動量の z 成分 $l_z (= m)$ の基底にユニタリー変換することを考える。ユニタリー変換を V とすると、二つの基底間には、

$$c_{\mathbf{k}} = \sum_m V_{\mathbf{k}m} c_m \tag{F.3}$$

という関係が成り立つ。ここで λ が十分小さく、かつ t_{2g} 軌道は 3 重縮退していて $\alpha = \beta$ であるとみなせると仮定する。すると SO(3) 対称性により、

$$\sum_{\alpha} V_{m\alpha}^\dagger V_{\alpha m'} = \delta_{mm'} \tag{F.4}$$

が成り立つ。このとき

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{mm'} V_{\mathbf{k}m}^* c_m^{\dagger} V_{\mathbf{k}m'} c_{m'} \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{mm'} V_{m\mathbf{k}}^{\dagger} V_{\mathbf{k}m'} c_m^{\dagger} c_{m'} \\
&= \sum_m c_m^{\dagger} c_m
\end{aligned} \tag{F.5}$$

という関係が成り立つ。よって、式 F.2 は以下のように基底変換される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}m} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}m\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}m\uparrow} + \frac{\lambda}{2} \sum_{im} m c_{im\uparrow}^{\dagger} c_{im\uparrow} \\
&\quad + \frac{U - J_{\text{H}}}{2} \sum_{mm'} c_{im\uparrow}^{\dagger} c_{im\uparrow} c_{im'\uparrow}^{\dagger} c_{im'\uparrow}
\end{aligned} \tag{F.6}$$

ここで平均場近似を導入し、2 体の演算子部分を

$$\sum_{mm'} n_{im\uparrow} n_{im'\uparrow} \rightarrow 2 \sum_{m \neq m'} \left(\sum_{m'} \langle n_{im'\uparrow} \rangle \right) n_{im\uparrow} + \text{const} \tag{F.7}$$

と変形する。サイト i に関して全ての項が対角になっているので、以降は添字 i を省略する。また、SOC 項は i, m について対角で、 \mathbf{k} に依存しない。そこで平均場近似された相互作用項と SOC 項を第 1 項に含めてやると、式 F.6 は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}m} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \frac{\lambda}{2} m) c_{\mathbf{k}m\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}m\uparrow} + (U - J_{\text{H}}) \sum_{m \neq m'} \left(\sum_{m'} \langle n_{m'} \rangle \right) n_m \\
&= \sum_{\mathbf{k}m} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \Delta_m + \frac{\lambda}{2} m) c_{\mathbf{k}m\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}m\uparrow}
\end{aligned} \tag{F.8}$$

$$\Delta_m = (U - J_{\text{H}}) \sum_{m \neq m'} \langle n_{m'\uparrow} \rangle \tag{F.9}$$

ただし Δ_m は相互作用の平均場項である。電子数の期待値 $\langle n_{m'\uparrow} \rangle$ は、DOS とフェルミ分布の積を積分して求められることを利用すると、 $T = 0$ のとき

$$F(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} D(\varepsilon') d\varepsilon' \tag{F.10}$$

を用いて

$$\Delta_m = (U - J_{\text{H}}) \sum_{m' \neq m} F(\mu - \Delta_{m'} - \frac{\lambda}{2} m') \tag{F.11}$$

$$n = \sum_m F(\mu - \Delta_m - \frac{\lambda}{2} m) \tag{F.12}$$

が得られる。ただし n は電子数である。式 F.11 は自己無撞着に Δ_m が決まる方程式である。 U, J_{H} は必ず $(U - J_{\text{H}})$ という形で現れるので、以降は $(U - J_{\text{H}}) \rightarrow U$ と表記する。

次に Δ_m が満たすべき条件を調べる。 Δ_m の $m = -1, 0, +1$ に関する和をとると、以下の関係が導かれる。

$$\begin{aligned}
\sum_m \Delta_m &= 3Un - U \sum_m F(\mu - \Delta_m - \frac{\lambda}{2} m) \\
&= 3Un - Un \\
&= 2Un
\end{aligned} \tag{F.13}$$

そこで

$$x_m = \Delta_m - \frac{2}{3}Un \quad (\text{F.14})$$

を定義すると、これは

$$\sum_m x_m = 0 \quad (\text{F.15})$$

を満たす。 x_+, x_- の具体的な表式は、以下の通りである。

$$\begin{aligned} x_+ &= \Delta_+ - \frac{2}{3}Un \\ &= Un - UF(\mu - \Delta_+ - \frac{\lambda}{2}) - \frac{2}{3}Un \\ &= \frac{1}{3}Un - UF(\mu - x_+ - \frac{2}{3}Un - \frac{\lambda}{2}) \\ &= \frac{U}{3}[F(\mu - \Delta_+ - \frac{\lambda}{2}) + F(\mu - \Delta_0) + F(\mu - \Delta_- + \frac{\lambda}{2})] - UF(\mu - x_+ - \frac{2}{3}Un - \frac{\lambda}{2}) \\ &= \frac{U}{3}F(\mu' - x_- + \frac{\lambda}{2}) + \frac{U}{3}F(\mu' + x_+ + x_-) - \frac{2U}{3}F(\mu' - x_+ - \frac{\lambda}{2}) \end{aligned} \quad (\text{F.16})$$

$$\begin{aligned} x_- &= \Delta_- - \frac{2}{3}Un \\ &= \frac{U}{3}F(\mu' - x_+ - \frac{\lambda}{2}) + \frac{U}{3}F(\mu' + x_+ + x_-) - \frac{2U}{3}F(\mu' - x_- + \frac{\lambda}{2}) \end{aligned} \quad (\text{F.17})$$

ただし $\mu' = \mu + \frac{2}{3}Un$ とした。上記の 2 式は、 x_+, x_- に関する自己無撞着方程式である。また、 x_o は式 F.15 により決まる。