

博士論文

物質に即したクーゲル・コムスキーモデルの  
構築とその解析

埼玉大学大学院 理工学研究科  
理工学専攻 物質科学コース

岩崎 龍太

指導教員 星野 晋太郎 助教

令和5年3月



## 論文要旨

$d$  電子系や有機化合物を始めとする多軌道強相関係では、電子のスピン自由度と原子・分子軌道自由度の協奏効果により、交差相関応答などの豊かな物理現象が観測されている。これらの現象を理解するためには現実的なパラメータを用いた理論計算が必要である。また多軌道系の中でも原子番号の大きな  $5d$  電子系では、スピン軌道相互作用がクーロン相互作用と同程度のエネルギースケールとなる。このような相対論的效果を含む多軌道強相関係で物質に即した議論を行う場合、第一原理計算によるパラメータを用い、かつクーロン相互作用やスピン軌道相互作用を正確に取り扱った上で解析を行う必要があるが、計算コストが膨大であるため極めて困難である。

本研究では強相関極限に注目する。強相関極限下では強いクーロン斥力により電子が各原子に局在し、絶縁化する（モット絶縁体）。モット絶縁体では、磁性やスピン軌道液体状態などの現象として電子の多体効果が顕著に現れる。電荷自由度を凍結させ、局在有効モデルに還元することで、電子間相互作用の取り扱い及びバンド構造の組み込みの両立は、遍歴電子系と比較して実現しやすくなる。局在有効モデルは、1 軌道ハバードモデルからハイゼンベルグモデルを導く場合と同様に、摂動の各過程でのエネルギー計算により得られる。軌道自由度が存在する場合はクーゲル・コムスキーモデルとして知られ、磁性や伝導現象などの解析に用いられてきた。本研究では、強相関極限下の秩序状態を、現実物質の電子構造を反映させた局在有効モデルを構築して解析することを目的とする。以下に有効モデル構築手法の詳細を述べる。

有効ハミルトニアンとは、注目する低エネルギー領域（モデルヒルベルト空間）において厳密なエネルギーを与えるハミルトニアンである。これを得るため、まず初めに非摂動的に扱う、原子内のハミルトニアンを対角化しエネルギー構造を調べることでモデルヒルベルト空間を策定する。そして次に、モデルヒルベルト空間の次元数を  $N$  とすると、原子間のホッピングを 2 次摂動で取り入れることで  $N^2 \times N^2$  行列として有効ハミルトニアンを得る。これを局所的な演算子で展開することで局在有効モデルが構築される。本研究ではこれをフラレン化合物及び  $5d$  パイロクロア酸化物に適用した。

## フラレン化合物のスピン軌道モデルの解析

フラレン化合物は、銅酸化物と類似した温度-圧力相図をもつ多軌道強相関係であるが、分子内相互作用の 1 つであるフント結合が反強磁性的であるという点で他の多軌道系と決定的に異なる。そこでフラレン化合物特有の反強磁性フント結合が生み出す物性を強相関極限において明らかにするため、3 軌道ハバードモデルの解析を行った。まず分子極限の解析では、反強磁性フント結合の効果により、ダブロンで記述される多電子状態が基底状態となることがわかった。その基底状態を元に、第一原理計算による強束縛モデルのホッピングパラメータを 2 次摂動で取り入れることで、体心立方格子構造の一種である A15 構造と面心

立方格子 (fcc) 構造に対するフラレン化合物の局在有効モデルを構築した。構築の際には、電子の生成消滅演算子を行列表示し、行列演算を活用して実行した。

そして構築された有効モデルに対して平均場近似を適用して準定量的な解析を行った。その結果、A15 構造のモデルでは反強磁性秩序状態が生じ、さらに低温でダブロンにより記述される 2 種類の軌道秩序状態が発現することを明らかにした。この秩序状態はフラレン結晶が有する点群  $T_h$  の対称性によって理解できる。また fcc 構造のモデルにおいては時間反転対称性の破れたダブロン軌道秩序状態が生じることがわかった。これらのダブロンで記述される軌道秩序状態はこれまでに観測されておらず、実験的な同定が待たれる。

## 物質に即したクーゲル・コムスキーモデルによる解析枠組みの構築

フラレン化合物の局在有効モデル構築手法を拡張し、任意の物質において第一原理計算によるパラメータを用いた現実的なクーゲル・コムスキーモデルの構築手法を確立した。1 軌道の場合は、得られた有効ハミルトニアンをスピン演算子で展開することでハイゼンベルグモデルを得るが、一般の多軌道系ではどのような物理量で展開すればよいか非自明である。そこで、物理系の詳細に依存しない  $SU(N)$  生成子による展開で、任意の多軌道系に対して物質に即した局在有効モデルへの還元が可能であることを着想した。

構築された有効モデルは、平均場理論や古典近似などの既存の手法を用いて現実的な計算コストで解析が可能である。 $SU(N)$  生成子のままでは物理的意味が分かりにくい、非摂動ハミルトニアンの波動関数や電子の生成消滅演算子を用いて、スピンや軌道モーメントに加え二重占有率など、元の電子系における物理量を計算することが可能である。

本研究ではデモンストレーションとして、強いスピン軌道相互作用、複雑なホッピング及び副格子自由度をもつ、5d パイロクロア酸化物  $Cd_2T_2O_7$  に対してこの枠組みを適用した。原子内の電子数  $n = 1$  について、最低エネルギーからそれぞれ  $N = 2, 4, 6$  準位をモデルヒルベルト空間として採用したモデル ( $SU(N = 2, 4, 6)$  モデル) を系統的に構築し、平均場解析及び  $SU(N)$  コヒーレント状態を活用した古典モンテカルロ法による解析を行った。その結果、全てのモデルにおいて低温で All-In-All-Out 磁気構造が得られた。また、古典モンテカルロ法による解析では、熱・空間ゆらぎによる転移温度の抑制が見られた。さらに、得られた平均場解を元に乱雑位相近似により量子ゆらぎを取り込み、励起スペクトルを計算した。その結果として全てのモデルに共通してマグノン励起に対応するスペクトルが得られる一方、軌道自由度が存在する  $SU(4,6)$  モデルに特有の、軌道励起を記述するオービトンの励起スペクトルを得た。

この枠組みは、任意のモット絶縁体において実験と直接的に比較可能な解析ができる点で画期的である。本研究は今後多くの物質に適用するための基礎となり、モット絶縁体の物質設計において効率的な物性開拓につながる点で意義がある。

# 目次

論文要旨	i
<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 強相関電子系	1
1.1.1 モット絶縁体	1
1.1.2 多軌道電子系	8
1.2 目的	14
1.3 本論文の構成	15
<b>第 2 章 多軌道ハバードモデル</b>	<b>16</b>
2.1 軌道縮退のない場合	16
2.2 多軌道電子系	18
2.2.1 結晶場効果	19
2.2.2 スピン軌道相互作用	23
2.2.3 クーロン相互作用	25
<b>第 3 章 強相関極限解析</b>	<b>29</b>
3.1 局在有効モデルの構築	29
3.1.1 一般論	29
3.1.2 1 軌道ハバードモデルへの適用	30
3.2 平均場理論	32
3.2.1 熱力学関数	33
3.2.2 感受率	34
3.2.3 線形安定性解析	36
<b>第 4 章 フラーレン化合物のスピン軌道モデル</b>	<b>37</b>
4.1 フラーレン有効モデルの構築	37
4.1.1 強相関極限下における 3 軌道ハバードモデル	37
4.2 等方的モデルの数値計算結果	42
4.2.1 等方的なスピン軌道モデル	42
4.2.2 $n = 1$ の場合	43
4.2.3 $n = 3$ の場合	50
4.3 フラーレン化合物に対する解析結果	56
4.3.1 A15 構造	56
4.3.2 fcc 構造	60
4.3.3 考察	62

---

<b>第 5 章 一般の多軌道系に対する強相関極限解析</b>	<b>64</b>
5.1 物質に即したクーゲル・コムスキーモデル	64
5.2 平均場理論による計算結果	69
5.2.1 物理量の定義	69
5.2.2 分散関係	70
5.2.3 温度依存性	70
5.3 古典モデルによる解析	72
5.3.1 $SU(N)$ コヒーレント状態を用いた古典近似	72
5.3.2 運動方程式	74
<b>第 6 章 結論</b>	<b>75</b>
6.1 フラーレン化合物のスピンの軌道モデルの解析	75
6.2 物質に即したクーゲル・コムスキーモデルによる解析枠組みの構築	76
<b>付 録 A 軌道モーメントの定義</b>	<b>77</b>
A.1 $p$ 電子系の場合	77
A.2 $d$ 電子系の場合	79
<b>付 録 B エルミートな有効ハミルトニアンの定式化</b>	<b>83</b>
B.1 有効ハミルトニアンの定義とその種類	83
B.2 波動演算子	84
B.2.1 波動演算子の満たす関係式	84
B.2.2 波動演算子の摂動論による構築	86
B.3 エルミートな有効ハミルトニアンの行列要素	87
<b>付 録 C <math>SU(N)</math> 生成子</b>	<b>89</b>
<b>付 録 D 軌道モーメントの回転</b>	<b>90</b>
D.1 回転操作	90
D.2 軌道モーメントの回転	91
<b>付 録 E 古典近似の詳細</b>	<b>93</b>
E.1 $SU(N)$ コヒーレント状態の具体形と満たす関係式	93
E.2 過剰緩和法	95
<b>付 録 F <math>SU(2)</math> モデルへの適用</b>	<b>97</b>
<b>参考文献</b>	<b>99</b>
<b>謝辞</b>	<b>115</b>
<b>論文目録</b>	<b>116</b>

# 第1章 序論

## 1.1 強相関電子系

### 1.1.1 モット絶縁体

#### 1.1.1.1 モット絶縁体と磁性

固体中では磁気秩序や軌道秩序など、様々な相転移が観測されている。そのような秩序状態は、固体中に存在する  $10^{24}$  個に上る電子の協力現象として、電荷自由度やスピン自由度、軌道自由度が顕在化するために発現する。固体中の物理現象の担い手である電子の相互作用のないハミルトニアンは、断熱近似かつ非相対論極限の下で光速  $c^{-2}$  の寄与まで考えると

$$\mathcal{H}_0 = \int d\mathbf{r} \bar{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi - \frac{\hbar e}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar e}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) - \frac{\hbar^2 e}{8m^2 c^2} \text{div} \mathbf{E} \right] \psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

のように書かれる [1]。  $\bar{\psi}(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r})$  はそれぞれ位置  $\mathbf{r}$  に電子を消滅及び生成するスピノル場の演算子である。  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  は電子の運動量、  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  はベクトルポテンシャルとそれにより生じる磁場、  $\boldsymbol{\sigma}$  はパウリ演算子、  $e (< 0)$  は電子の素電荷である。  $\Phi$  及び  $\mathbf{E}$  は固体を構成する原子やイオンの作る静電ポテンシャルとそれにより生じる電場である。1行目は非相対論的な項である。第1項と第2項はそれぞれ運動エネルギー及び静電エネルギーを表す。2行目は相対論効果による項である。第3項は外部磁場に対する応答を記述するゼーマン項、第4項は運動エネルギーの相対論補正である。第5項はスピン軌道相互作用を表す。最後に第6項はダーウィソ項であるが、原点に有限の振幅をもつ  $s$  軌道の電子以外は重要ではない。このハミルトニアンには電子の感じるポテンシャルや外場に対する応答を記述する項が全て含まれるため、物性物理学における第一原理的なハミルトニアンとも考えられる。このことは固体中において多彩な物理現象が発現するという事実と一見相反するように思われるが、物質の多様さは原子核の配置や種類の違いによるものであることを考えると、物質の個性は原子核の静電ポテンシャル  $\Phi$  を通して反映される。

(1.1) 式の1体ハミルトニアンをブロッホ関数で展開し、スピンや軌道などの内部自由度について対角化することで、電子が原子核のつくる周期的なポテンシャルを感じながら運動する際の分散関係であるエネルギーバンドを得ることができる。このエネルギーバンドを用いて物質の伝導性などの物性を調べることができる。この理論をバンド理論という。なお、実際の計算では(1.1)式に加え局所密度近似(local density approximation, LDA)などにより相互作用を取り入れることで現実的なバンド構造を得る。バンド理論によると、フェルミ準位がエネルギーバンドを横切る場合には無限小のエネルギーで励起が可能であるため、金属である。そうではなく、バンドに電子が全く占有されていない場合や、完全に占有されてい

る場合には絶縁体となる。このような、バンド理論により説明される絶縁体をバンド絶縁体という。バンド理論によれば、電子のスピン自由度が存在するため、ユニットセル中の電子数が奇数の場合には必ず金属であると結論される。

関連の弱い電子系においてバンド理論は成功を収めており、解析の出発点となっている。しかし全ての物質に対して適用できるわけではなく、バンド理論からは金属であることが示唆されるが、実験的には絶縁体であるような物質も数多く存在する [2, 3]。そのような物質に対して、クーロン相互作用の重要性が指摘された [4-7]。電子間のクーロン相互作用を表すハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}') \quad (1.2)$$

である。クーロン相互作用のうち最大の寄与をもつ局所的な項のみを残し、(1.1) 式及び (1.2) 式を、ブロッホ関数のフーリエ変換により定義されるワニエ関数<sup>1</sup>で展開することで

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \quad (1.3)$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'} \quad (1.4)$$

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \quad (1.5)$$

と得られる [9]。ここで、 $c_{i\sigma}, c_{i\sigma}^{\dagger}$  はそれぞれサイト  $i$  にスピン  $\sigma$  の電子を消滅及び生成する演算子である。 $\mathcal{H}_t$  はサイト  $j$  スピン  $\sigma'$  の状態からサイト  $i$  スピン  $\sigma$  の状態への電子のホッピングを表しており、 $t_{ij}^{\sigma\sigma'}$  はその大きさである。一方  $\mathcal{H}_U$  は、電子がサイト  $i$  を二重占有するときのみ有限となることから、局所的なクーロン相互作用を表しており、 $U$  はその大きさである。これはハバードモデルと呼ばれ、固体の電子物性を解析する基本的なモデルである。各サイト及びスピン自由度について平均化されたホッピングの値を  $t$  と書くことにすると、 $t/U \ll 1$  の場合には、電子がホッピングし二重占有状態をつくるとエネルギー的に損であることから、電子は各サイトに局在する。このような、強い電子間相互作用による絶縁体をモット絶縁体という。

金属状態とモット絶縁体状態との間の転移をモット転移という。ベーテ格子において動的平均場理論 (dynamical mean-field theory, DMFT) により計算された、電子間相互作用に対する状態密度の変化を図 1.1 に示す [3, 10]。 $t^*$  はベーテ格子の配位数によって規格化されたホッピングの値で、 $U/t^* = 4$  では  $\omega = 0$  での状態密度がゼロであることから、 $U/t^* = 3$  との間でモット転移が起こり絶縁体となっている。 $\omega > 0$  ( $\omega < 0$ ) で有限の状態密度となっている部分が上部 (下部) ハバードバンドである。

モット絶縁体では、電子は各サイトに1つずつ存在することになるため、電荷自由度は凍結する。一方スピン自由度については活性なままであるため、系は磁氣的に活性である。このことはバンド絶縁体とは対照的である。(1.3) 式を  $t/U \ll 1$  で展開すると、有効ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = I \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.6)$$

<sup>1</sup>実際の計算ではゲージ自由度を調節することで最局在化させたものが用いられる [8]。



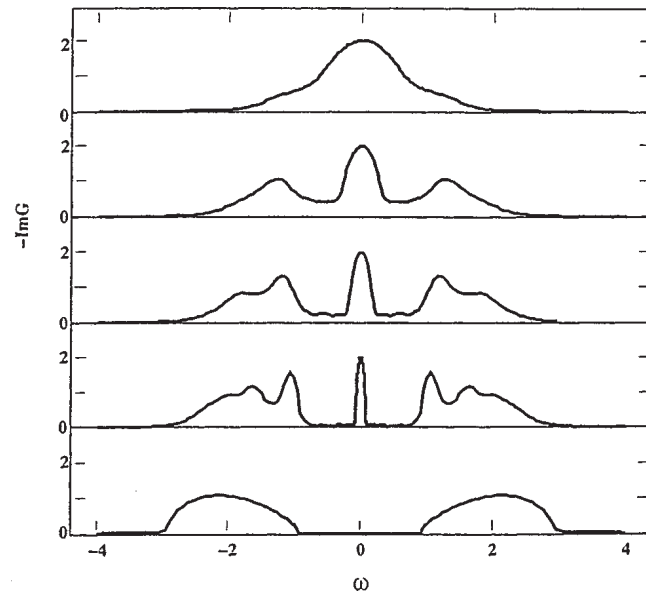


図 1.1:  $T = 0$  において動的平均場理論により計算された、ベーテ格子におけるハーフフィロドのハバードモデルの状態密度 [3, 10]。  $\omega = 0$  はフェルミ準位を表す。上から  $U/t^* = 1, 2, 2.5, 3, 4$  のもの。

と得られる。 $S_i$  はサイト  $i$  におけるスピン  $1/2$  のスピン演算子で、 $I$  は結合定数であり  $I = 4t^2/U$  である。よって  $I > 0$  であるため、モット絶縁体では最近接スピン間に反強磁性的な相互作用がはたらく。

### 1.1.1.2 モット絶縁体と電子相関

バンド理論の不成立からモット絶縁体が発見されたが、モット絶縁体の1つである銅酸化物に酸素をドーピングした物質における高温超伝導の発見 [11] を皮切りに、電子相関の重要性が注目されるようになった。電子間相互作用の大きな物質群は強相関電子系と呼ばれ、物性物理学の中で精力的に研究が行われている分野の1つである。

モット絶縁体の例として、銅酸化物の温度-ドーピング濃度  $x$  の相図を図 1.2 に示す [12]。  $x = 0$  では低温で反強磁性が見られ、モット絶縁体である。相図上で左(右)に向かうと電子(ホール)ドーピングに対応するが、ドーピング濃度  $x$  が増加すると系は金属となる。そのような領域で温度を下げると反強磁性相が抑制され、超伝導相が現れる。このような、ドーム状の超伝導相に反強磁性相が隣接する温度-(化学)圧力相図は、強相関電子系の特徴である。

### 1.1.1.3 モット絶縁体と軌道自由度

グッドイナフ・金森の規則 [13-15] に代表されるように、軌道自由度と磁性が深く結びついていることは 1950 年代から知られていたことである。しかし 2008 年に  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  において、強いスピン軌道相互作用によりモット絶縁体となる、スピン自由度と軌道自由度の結合したモット絶縁体(スピン軌道モット絶縁体)が発見された [16, 17]。

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  は Ir 原子が酸素八面体に囲まれており、 $d$  軌道が  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂する。さらに  $t_{2g}$  軌道は強いスピン軌道相互作用により分裂し、 $j_{\text{eff}} = 3/2$  状態と  $j_{\text{eff}} = 1/2$  状態

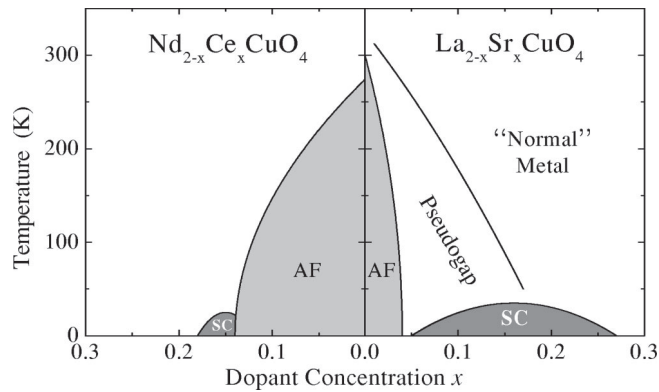


図 1.2: 強相関電子系である、銅酸化物の温度-ドーピング濃度相図 [12]。  $x = 0$  から右 (左) にゆくほどホール (電子) ドーピング濃度が大きいことを表す。AF 及び SC はそれぞれ反強磁性相、超伝導相を表す。

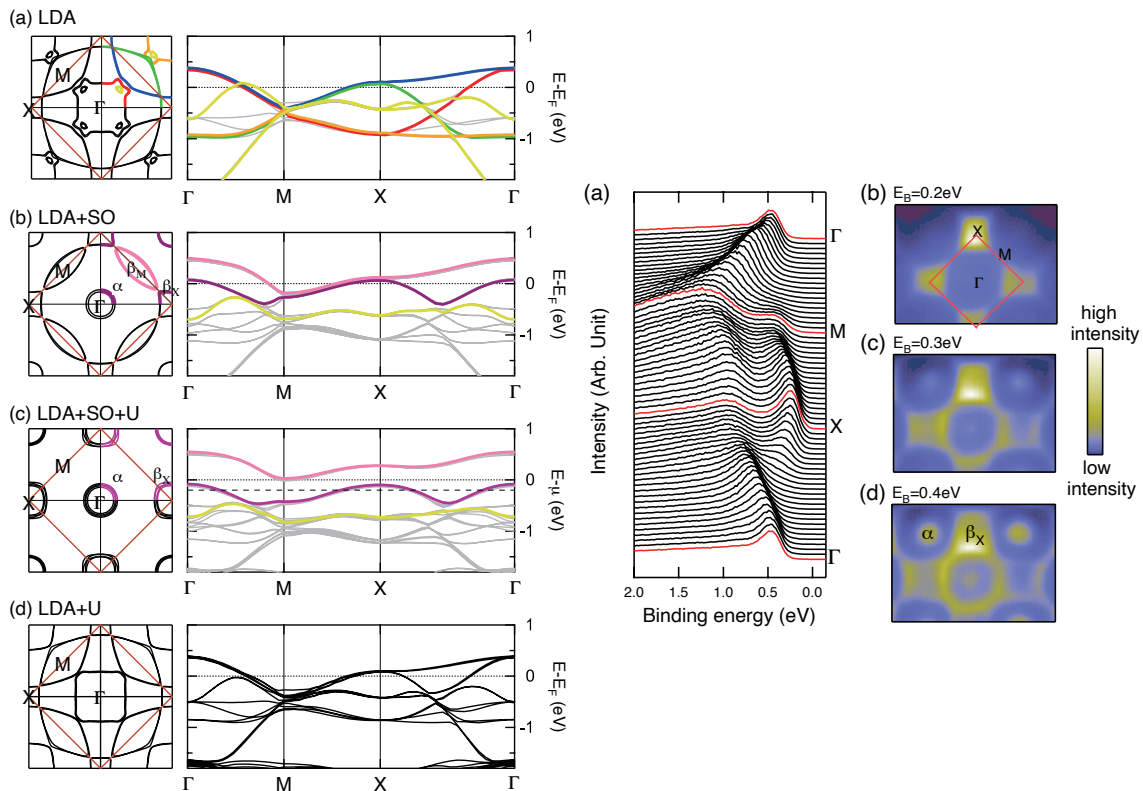


図 1.3: (左) LDA の下で計算された  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  のフェルミ面とエネルギーバンド及び (右) ARPES によるスペクトル [16]。 (左、a) LDA のみの計算結果。 (左、b) LDA にスピン軌道相互作用の補正を取り入れた計算結果。 (左、c) LDA にスピン軌道相互作用とクーロン相互作用の補正を取り入れた計算結果。 (左、d) LDA にクーロン相互作用の補正を取り入れた計算結果。なお、(左、c) ではフェルミ面が存在しないので、バンド図中の破線におけるエネルギー面 ( $E_B = 0.2 \text{ eV}$  に対応する) で切った価電子バンドの形状を示している。 (右、a) ブリルアンゾーン上の高対称点を通る経路における、 $E_B = 2 \text{ eV}$  までの電子の分散曲線。 (右、b-d)  $E_B = 0.2, 0.3, 0.4 \text{ eV}$  での ARPES 強度。

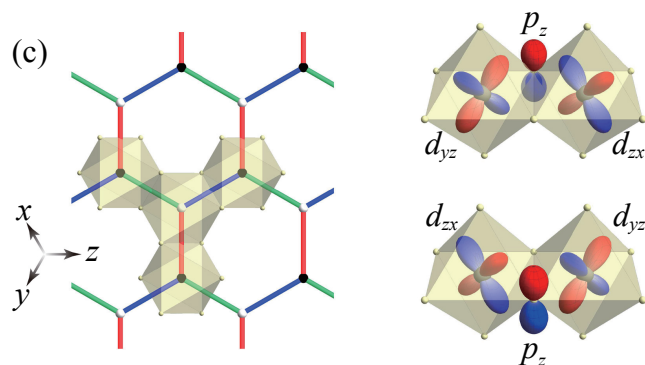


図 1.4: (左) キタエフモデル、(右) 最近接磁性イオン間の 2 種類のホッピング過程 [22]。左図において白丸と黒丸は磁性イオン、色の塗られた領域は酸素八面体を表す。

に分裂する。この物質の電子配置は  $5d^5$  であるため、 $j_{\text{eff}} = 3/2$  状態は完全に占有されるが、 $j_{\text{eff}} = 1/2$  状態はハーフフィールドとなり、電子相関が強い場合にはモット絶縁体となる可能性がある。

LDA によるフェルミ面とエネルギーバンドの計算結果を図 1.3 (左) に示す [16]。(a), (b), (d) はそれぞれ LDA、LDA にスピン軌道相互作用の補正を取り入れたもの、LDA にクーロン相互作用の補正を取り入れた計算結果である。いずれもフェルミ準位上にバンドが存在することから金属である。一方 (c) は LDA にスピン軌道相互作用とクーロン相互作用の補正を取り入れたもので、バンド間にエネルギーギャップが生じ、絶縁体となる。

角度分解光電子分光 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) によるスペクトル強度を図 1.3 (右) に示す。(a) はブリルアンゾーン中の高対称点を通る経路上における、電子の束縛エネルギー  $E_B = 2$  eV までの電子の分散関係である。(b-d) は  $E_B = 0.2, 0.3, 0.4$  eV での ARPES 強度である。(b) では X 点で構造が見られ、 $E_B$  を大きくすると (d) では  $\Gamma$  点で構造が見られるようになる。これは (左、c) に示した LDA+SO+U の計算結果と一致する。よって、これらの理論計算と実験結果を通して  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  はクーロン相互作用だけでなくスピン軌道相互作用により初めて絶縁体となるスピン軌道モット絶縁体であることが明らかとなった。

このスピン軌道モット絶縁体が注目された背景には、キタエフモデルの対応物質であるという理論提案がされたことにある [18]。キタエフモデルは 2 次元蜂の巣格子上にスピン  $S = 1/2$  を並べたもので、3 種類ある最近接スピン間においてそれぞれ異なる成分のイジング型相互作用をもつモデルである。このモデルは厳密解が存在し、その基底状態が量子スピン液体であることが特徴である [19–22]。さらに、キタエフモデルはマヨラナフェルミオンにより記述することができるため、量子計算技術への応用という視点からも注目されている。

キタエフモデルとスピン軌道モット絶縁体との対応を図 1.4 に示す [22]。図 1.4 (左) は磁性イオン ( $\text{Ir}^{4+}$ ) が中心に置かれた酸素八面体 ( $\text{IrO}_6$ ) である。それぞれの酸素八面体が辺共有をすることにより蜂の巣格子を形成する。図 1.4 (右) は最近接磁性イオン間のホッピング過程を示したものである。磁性イオンの  $d$  電子は酸素の  $p$  軌道を介した超交換相互作用をするが、このような軌道選択性により磁性イオン間の結合定数に異方性が生じる。これにより図 1.4 (左) で赤、緑、青で示したように、3 種類の最近接磁性イオン間の結合定数の異なるキタエフモデルが実現する。なお、現実物質においては等方的なハイゼンベルグ型相

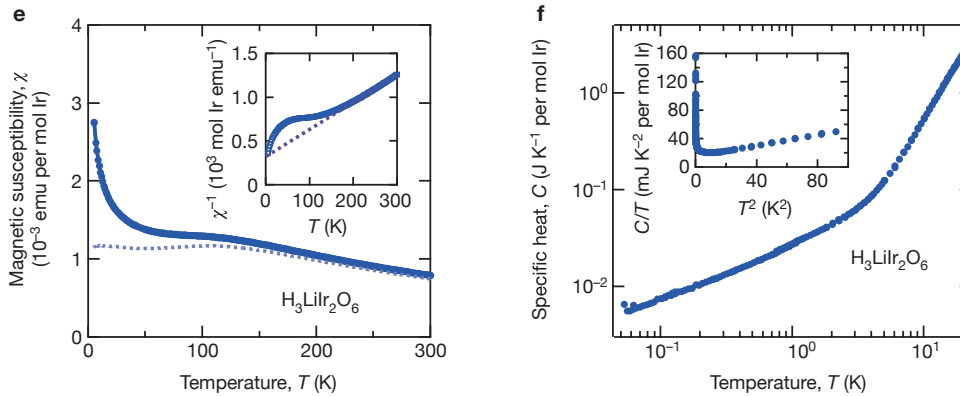


図 1.5:  $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  の (左) 帯磁率及び (右) 比熱の温度依存性 [26]。帯磁率における点線は、低温におけるキュリー項の寄与を引いたものである。

相互作用も存在することが知られ、これらの相互作用を組み合わせたキタエフ・ハイゼンベルグモデルによる理論解析で多彩な相図が得られている [23–25]。

以上のような理論提案の下、候補物質として  $\alpha\text{-Na}_2\text{IrO}_3$  や  $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 、 $\alpha\text{-RuCl}_3$  などにおいて量子スピン液体状態の探索が行われたが、これらはいずれも低温で磁気秩序を示すことがわかった [27–29]。一方スピン軌道モット絶縁体  $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  では、磁気相互作用のエネルギースケールの 1% 程度の温度領域まで磁気秩序を示さないことが明らかとなった [26]。その帯磁率及び比熱の温度依存性を図 1.5 に示す。帯磁率と比熱共に低温 (0.05 K) まで異常が見られない。さらに図 1.5 (左) のインセットは逆帯磁率の温度依存性であるが、そこからキュリー・ワイス温度を見積もると  $\theta_{\text{CW}} = -105$  K であることから、十分低温ではスピン液体状態が実現していると考えられる。

別のスピン軌道モット絶縁体  $\alpha\text{-RuCl}_3$  ではマヨラナフェルミオンによる量子熱ホール効果の報告もある [30, 31]。電子による整数量子熱ホール効果と量子スピン液体状態での量子熱ホール効果のモード図及び  $\alpha\text{-RuCl}_3$  の温度–磁場相図を図 1.6 に示す。図 1.6(a) 及び (b) は、灰色の矢印で示した面直磁場による熱伝導のモード図である。赤 (青) で示した領域は温度の高い (低い) 領域であり、赤と青の矢印は熱流を表す。(a) は電子による量子熱ホール効果であるが、緑色の球で示したエッジを流れる電子が熱を運び、ホール係数  $\kappa_{xy}$  は負となる。一方、(b) に示した量子スピン液体状態ではスピンの黄色の球で示したマヨラナフェルミオンと六角形で示した  $Z_2$  渦に分裂する [20]。そして熱は電気的に中性なマヨラナフェルミオンのエッジカレントとして運ばれ、 $\kappa_{xy}$  は正となりその値は電子による量子熱ホール効果の量子化値の半分となる [32–35]。

図 1.6(c) は  $\alpha\text{-RuCl}_3$  の温度磁場相図である。この測定では  $c$  軸から  $60^\circ$  傾けた方向に磁場をかけている。この物質のキタエフ相互作用の値は  $J_K \simeq 80$  K である [36–38] ことから、 $T \lesssim J_K/k_B$  の領域ではスピン液体状態である。低磁場では  $T_N \simeq 7$  K において磁気秩序し、反強磁性的なジグザグ構造である。しかし磁場を強くすると  $\mu_0 H_{\parallel}^* \simeq 7$  T において磁場の面内成分により磁気秩序が消失し、スピン液体状態となる。赤色は、熱ホール係数が半整数で一定値をとる領域であり、マヨラナフェルミオンが存在することの証拠であると考えられている。そしてさらに磁場を強くすると量子熱ホール効果が消失する。

以上のようにモット絶縁体は、電子間相互作用により生み出される物理現象の舞台として、現在に至るまで新たな話題を提供し続けている物質群である。

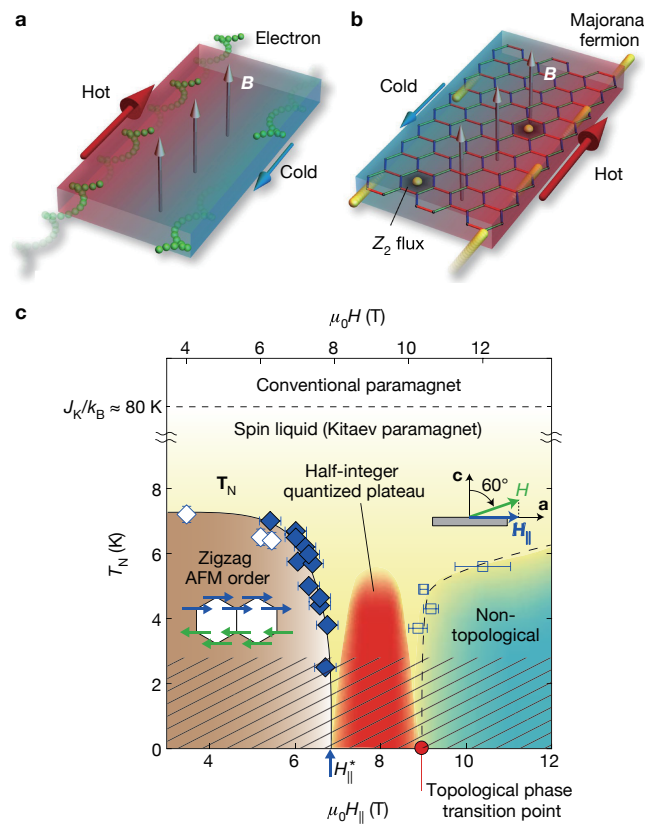


図 1.6: 面直磁場下での (a) 電子による整数量子熱ホール効果と (b) 量子スピン液体状態での量子熱ホール効果の模式図及び (c)  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> の温度-磁場相図 [30]。なお、(c) における斜線は熱ホール効果の測定を行うことのできなかった領域である。

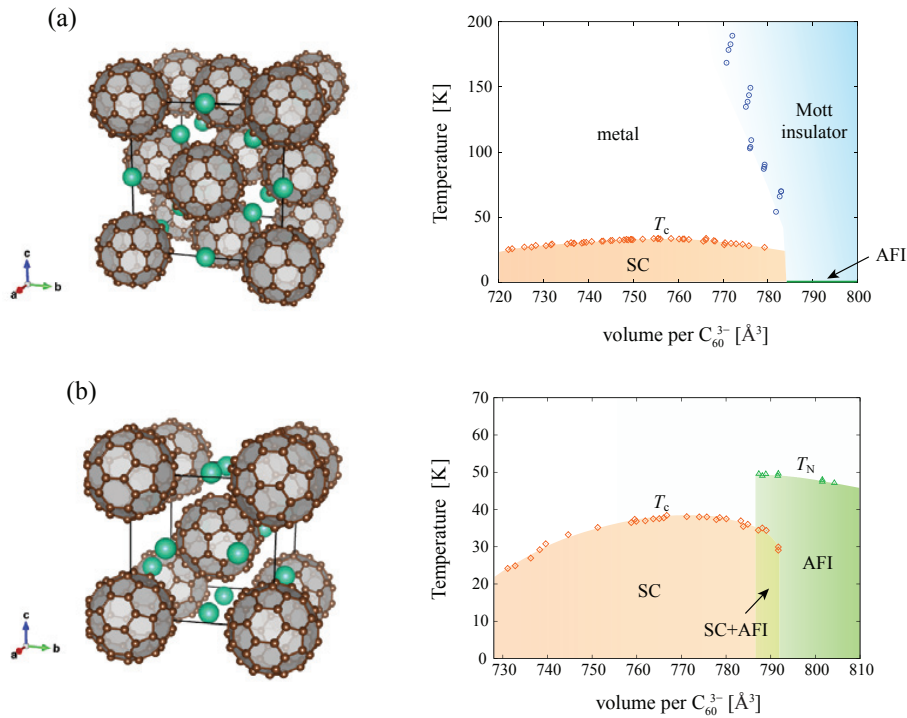


図 1.7: フラーレン化合物  $A_3C_{60}$  の結晶構造と温度–圧力相図 [39]。(a)、(b) はそれぞれ fcc 構造及び A15 構造のものである。結晶構造において緑色で示されているものはドーパされたアルカリ金属  $A^+$  イオンを表す。なお、(a) においてはフラーレン分子の向きの自由度は無視している。相図中の AFI は反強磁性絶縁体相を表す。

### 1.1.2 多軌道電子系

前節の後半において主に示したように、多軌道電子系は磁気秩序やスピン液体状態、マルチフェロイクスなどの豊かな物理現象を示すことから注目されている。以下では軌道自由度をもつ強相関電子系の例としてフラーレン化合物と 5d パイロクロア酸化物の背景を簡単にまとめる。

#### 1.1.2.1 フラーレン化合物

アルカリ金属をドーパしたフラーレン化合物  $A_3C_{60}$  は、3重縮退した  $t_{1u}$  分子軌道<sup>2</sup>に3電子が存在する、多軌道強相関物質である。その結晶構造は、体心立方格子構造の一種である A15 構造及び fcc 構造をとる。それぞれの結晶構造と、温度–圧力相図を図 1.7 に示す [39]。図 1.8 に、面心立方格子 (fcc) 構造のフラーレン分子固体と、fcc 構造のフラーレン化合物  $Cs_3C_{60}$  のバンド構造を示す [39]。図 1.8(a) のフラーレン分子固体では、最高占有分子軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) である  $h_u$  軌道が完全に占有されている。一方、図 1.8(b) の  $Cs_3C_{60}$  では、 $Cs^{3+}$  イオンのドーパにより、最低非占有分子軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) である  $t_{1u}$  軌道がハーフフィルドとなる。

<sup>2</sup>原子における  $p$  軌道と類似した性質をもつ

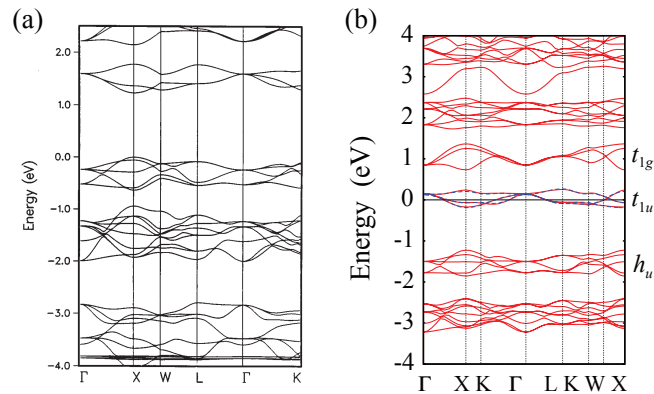


図 1.8: (a) フラーレン分子固体 [40] と (b) フラーレン化合物  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  [39] のエネルギーバンド。どちらもエネルギーはフェルミ準位から測っている。

この物質群は、近年多くの実験的知見が得られており、注目されている。フルーレン化合物がまず初めに注目されたのは、超伝導現象の発現である。超伝導転移温度が 40 K と高いことが特徴である [41–48]。発見直後から実験・理論の両面で精力的に研究され、その機構はフォノンが媒介する従来型  $s$  波の超伝導体であると考えられていた [40]。しかし 2009 年に、図 1.7 に示したような、ドーム型の超伝導相に反強磁性相が隣接する、強相関電子系特有の温度–圧力相図<sup>3</sup>が得られ、電子相関も重要な非従来型の超伝導体であることが明らかになった [39, 47, 49, 50]。

一方モット絶縁体相では、局在する電子が低スピン状態を形成し、 $t_{1u}$  軌道上の電子数が非均一となる。これにより、フルーレン分子の異方的な歪み（ヤーン・テラーフォノン）と電子との結合によりフルーレン分子が変形する。このような振る舞いはモット絶縁体相付近の金属相でも見られるが、そこから遠く離れた金属相では見られない [51, 52]。この異常な振る舞いはヤーン・テラー金属と呼ばれ、多軌道自由度が重要な役割を果たしている。またフルーレン薄膜の作成に成功し、電子ドーブとホールドーブの間に特徴的な非対称性が確認された [53, 54]。さらに、超伝導転移温度以上の温度領域における光励起で超伝導状態になる可能性（光誘起超伝導）が議論されている [55–57]。このように、フルーレン化合物は興味深い現象を提供してきている。

フルーレン化合物の軌道自由度に注目すると、冒頭で述べたように 3 重縮退した  $t_{1u}$  分子軌道がハーフフィールドとなっている。多軌道系特有の局所的な相互作用にフント結合があるが、通常これは強磁性的で異軌道間のスピンを平行にそろえるはたらきをする（高スピン状態）。しかしフルーレン化合物は、図 1.9 に示したように分子内のフント結合の値が小さい。これにより、ヤーン・テラーフォノンの効果をくりこんだ有効的なフント結合  $J_{\text{eff}} = J + J_{\text{ph}}(0)$  が反強磁性的になる点で他の多軌道系と決定的に異なる [39, 58–60]。このことは第一原理計算からも確認されている [39, 61]。この反強磁性フント結合により基底状態が低スピン状態となることで、フルーレン化合物に特有の低温物性の発現が予想される。

このような観点の下、反強磁性フント結合を持つ多軌道ハバードモデルの理論的研究が行われており、電子秩序状態の記述に適した DMFT を用いて様々な相図が明らかとなった [59, 61–70]。これらの解析を通してヤーン・テラー金属状態は、自発的軌道選択型モット状態と解釈され、非従来型の軌道秩序状態であることが明らかになった [65, 71]。また、多

<sup>3</sup>図 1.2 を参照。

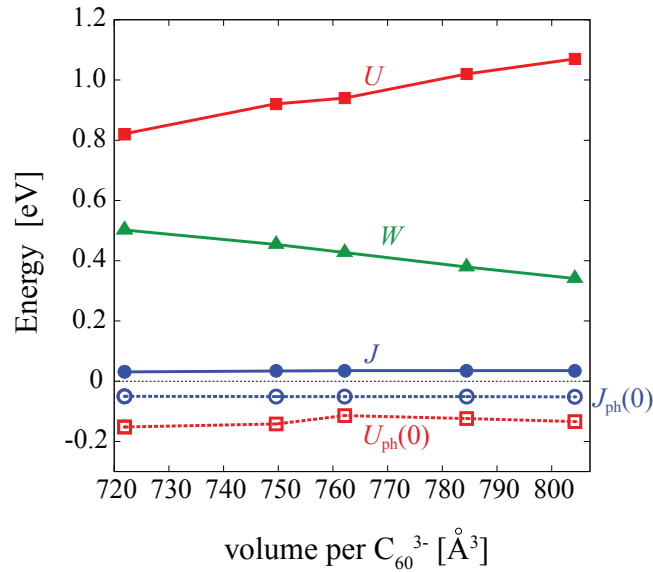


図 1.9: フラーレン化合物における分子内相互作用の圧力依存性 [39]。 $U, J$  はそれぞれ、電子系における軌道内クーロン相互作用及びフント結合の値である。 $U_{\text{ph}}(0), J_{\text{ph}}(0)$  はそれぞれ、軌道内クーロン相互作用、フント結合に与えるフォノンのくりこみ効果のゼロ周波数成分の値である。なお、参考のため DFT 計算により得られたバンド幅  $W$  も併せて示されている。

変数変分モンテカルロ法による 2 次元系の解析でも軌道の非対称性が報告されている [72]。

### 1.1.2.2 5d パイロクロア酸化物

5d パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{T}_2\text{O}_7$  の結晶構造を図 1.10 に示す。ただし、見やすくするために  $T$  及び  $O$  原子のみを示した。図 1.10(b) は 1 つのユニットセルを拡大したものであり、A~D で示した 4 種類の非等価な原子が存在する。A 副格子に注目すると、 $T$  原子を取り囲むように酸素八面体が形成されている。よって立方対称結晶場により  $d$  軌道が分裂<sup>4</sup>し、図 1.10(b) のようにとった、局所的な座標軸による  $t_{2g}$  軌道が理論解析に用いられる。また  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  で見たように、5d 電子系ではスピン軌道相互作用の重要性が指摘されている。

この物質群は遷移金属元素  $T = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$  の置換により多様な物性が発現する。常温常圧ではいずれの物質も金属であるが、低温や加圧領域では大きく異なった現象が観測されている。以下ではそれぞれの物質の背景を簡単にまとめる。

$T = \text{Re}$  では電子配置は  $5d^2$  である。図 1.11(a) は低温における電気抵抗率である [74]。 $T_c \sim 2 \text{ K}$  において超伝導転移が見られる [74, 77–81]。パイロクロア酸化物において初めて超伝導が観測されたこともあり、注目を集めた。また、図 1.11(b) はより広い温度領域における電気抵抗率の温度依存性 [75] であるが、温度低下に伴って構造相転移も生じることがわかっており、図 1.12 に示したように、複雑な温度–圧力相図となっている [76]。

さらに、近年では多極子秩序も指摘されており [76, 82–88]、実験・理論の両面から盛んに研究されている物質である。

<sup>4</sup>2.2.1 節を参照。



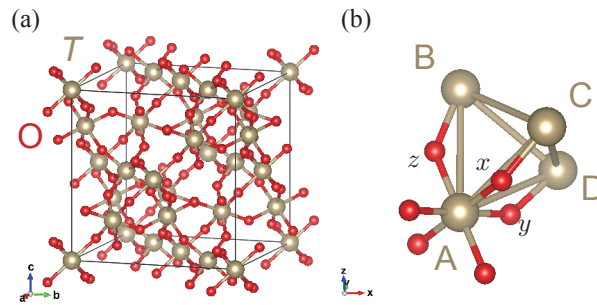


図 1.10: 5d パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{T}_2\text{O}_7$  の結晶構造 [73]。見やすくするために  $T$  原子及び  $O$  原子のみを示した。(b) は 1 つのユニットセルを拡大したものであり、 $A, B, C, D$  は非等価な原子のインデックスである。 $x, y, z$  は  $A$  副格子の局所的な座標軸を表す。

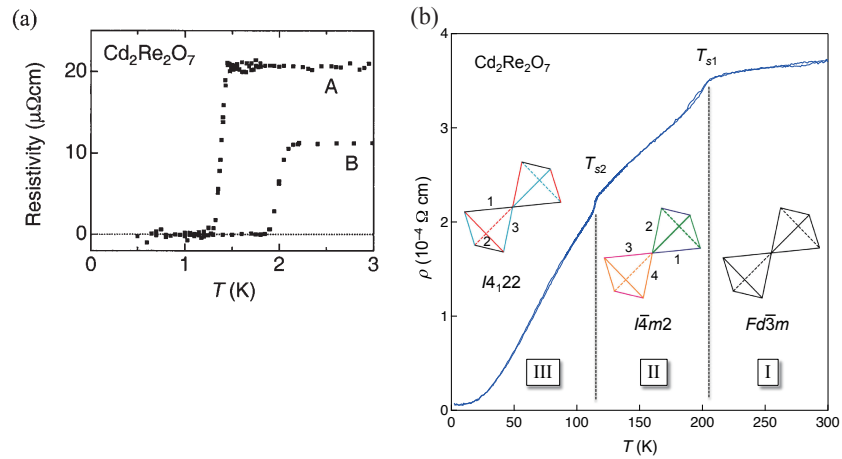


図 1.11: (a)  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の低温での電気抵抗率 [74]。A, B はそれぞれ降温過程、昇温過程のものである。(b) より広い温度領域における電気抵抗率の温度依存性 [75]。

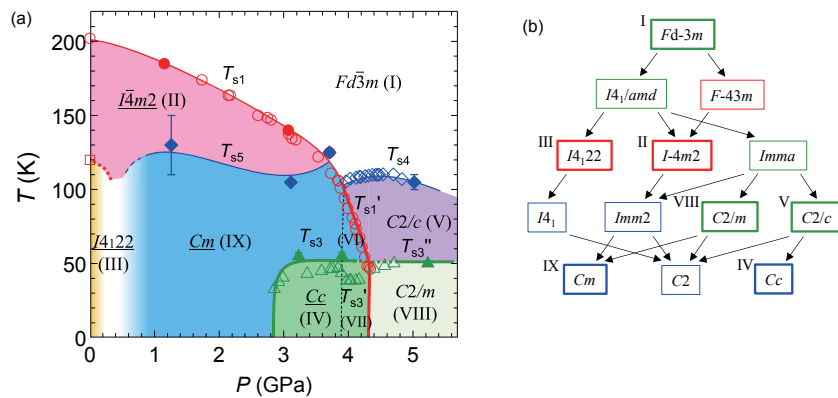


図 1.12: (a)  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の温度-圧力相図 [76] (b) 各相での結晶の対称性。I~IX は (a) と対応している。

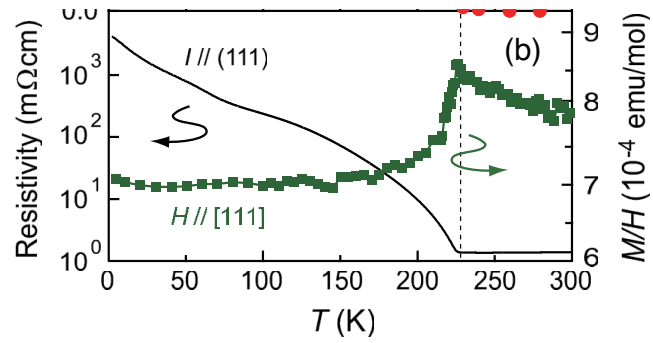


図 1.13:  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の (左) 電気抵抗率、(右) 磁化率の温度依存性 [89]。

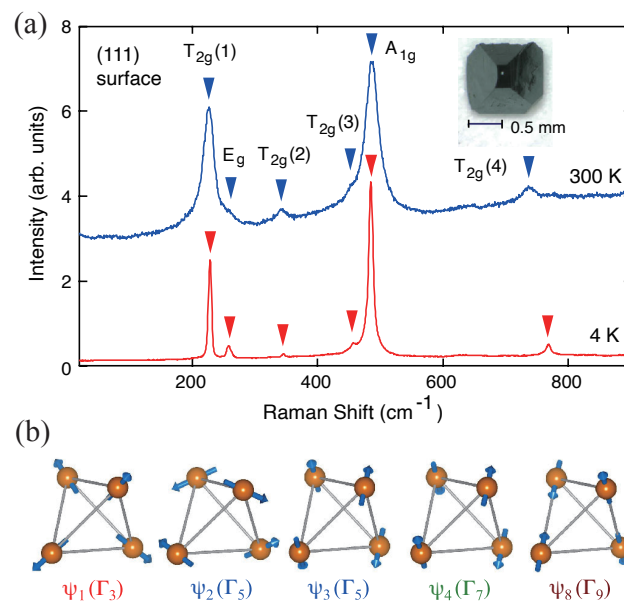


図 1.14:  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の結晶構造と磁気構造 [89]。(a) 4 K と 300 K におけるラマン散乱スペクトル。(b) 磁気構造の候補とその対称性。

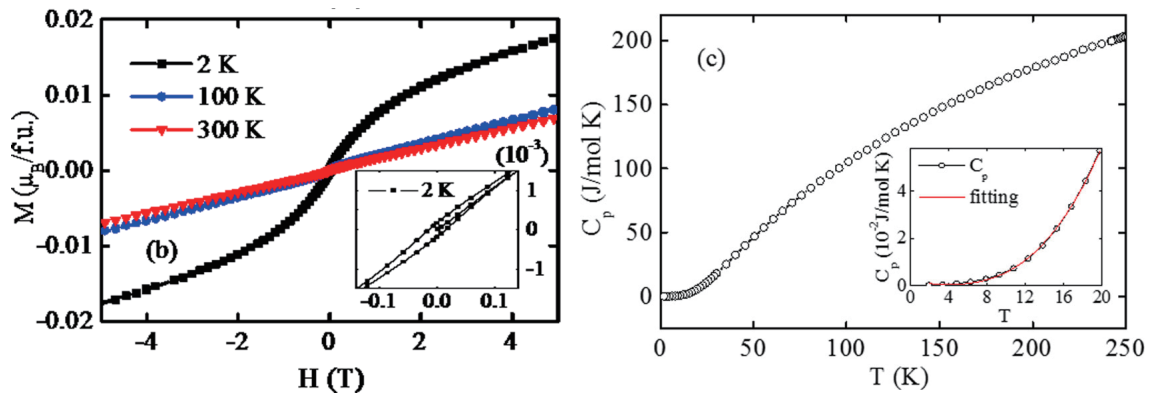


図 1.15:  $\text{Cd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の (左) 各温度における磁化の磁場依存性と (右) 比熱の温度依存性 [93]。

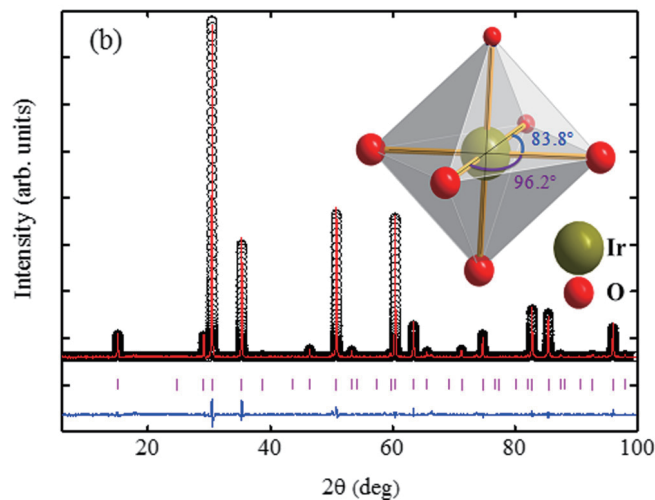


図 1.16:  $\text{Cd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の X 線回折スペクトル [93]。

$T = \text{Os}$  では電子配置は  $5d^3$  である。図 1.13 (左) に電気抵抗率の温度依存性を示す [89]。  $T = \text{Re}$  の場合とは対照的に、 $T_{\text{MI}} = 227 \text{ K}$  において金属絶縁体転移が観測されている。また図 1.13 (右) に示した磁化率の温度依存性によれば、同一の温度において磁化率に異常が見られ、絶縁相では磁気秩序を伴う。パイロクロア酸化物の磁気秩序は歪みを伴うものと伴わないものがあるが、この物質は歪みを伴わないと指摘されている [90, 91]。図 1.14(a) に 4 K と 300 K におけるラマン散乱スペクトル強度を示す [89]。金属相と絶縁相でピーク位置に違いはなく、このことから絶縁相における磁気構造は結晶構造の歪みを伴わない。これにより、図 1.14(b) に示した磁気構造の候補 [89, 92] のうち、 $\psi_1$  の All-In-All-Out (AIAO) 構造が実現する。

$T = \text{Ir}$  では電子配置は  $5d^4$  である。 $5d^4$  では、非磁性の全角運動量  $J = 0$  が基底状態となる<sup>5</sup>はずである [94]。しかし、この物質においては図 1.15 (左) に示したように、2 K において強磁性が観測されている [93]。図 1.15 (右) は比熱の温度依存性であるが、異常が見られないことから短距離秩序であると考えられている。Ir 原子を囲む酸素八面体と X 線回折スペクトルを図 1.16 に示す [93]。これによれば、酸素八面体の形状が歪んでいるため立方

<sup>5</sup>図 2.4(a) を参照。

対称結晶場の帰結から外れると考えられる。このことから、結晶場効果の重要性が指摘されている。

## 1.2 目的

本論文では、局所的な強いクーロン相互作用によって電子が局在化したモット絶縁体に注目する。この場合においても磁気秩序やマルチフェロイクス及びスピン液体など、スピン軌道自由度により多くの興味深い現象が発現する [3, 16–18, 26, 30, 95–98]。その物質固有の物性を明らかにすることは、物質設計における基礎という観点から重要な課題である。弱相関領域では、密度汎関数理論 (density functional theory, DFT) に基づくバンド計算により、電子物性の記述に成功している。一方強相関領域では、最局在ワニエ関数を用いた強束縛モデルの構築が有効であり、局所的なクーロン斥力をもつ多軌道ハバードモデルが基本的なモデルとして用いられる。しかし物質に即した理論計算は、膨大な数値計算コストがかかるため非常に困難である。そのため、現実的なセットアップで強相関電子系に適用可能な解析の枠組みが求められ、例えばハイスループット・スクリーニング [99] を用いた物性予測につながるものが期待される。

よく知られているように、1軌道ハバードモデルは強相関極限でハイゼンベルグモデルに還元される。ハイゼンベルグモデルの多軌道系への拡張はクーゲル・コムスキーモデルであり、強磁性フント結合に対して構築された [100, 101]。そしてスピン及び軌道の物理を記述する基本的なモデルとして、 $e_g$  軌道系や  $t_{2g}$  軌道系に適用され、解析されてきた [102–118]。本研究では、物質に即した強束縛モデルを用いてクーゲル・コムスキーモデルを構築し、スピンと軌道自由度の協奏により生じる多電子状態の織りなす秩序状態の解明を目指す。そして以下の2つの観点からこの目的を達成する。

**フラレン化合物の局在有効モデルの解析** 多軌道モット絶縁体であるフラレン化合物は、反強磁性フント結合をもつ点で他の多軌道系と異なる。これにより1つの軌道に二重占有した状態 (ダブロン) が活性化する。そこで、ダブロンの軌道自由度という視点から反強磁性フント結合の性質を明らかにすることで、フラレン化合物の磁気・軌道秩序状態を解明する。反強磁性フント結合をもつ局在有効モデルは、密度型の相互作用に対して構築されている [67] が、低温物性ではダブロンの軌道間遷移を記述するペアホッピングの効果が重要であると考えられ、より現実的なモデルを構築する必要がある。

**物質に即したクーゲル・コムスキーモデルによる解析枠組みの構築** より広い視点から多軌道系を見ると、多軌道強相関系の物性解明のためにはスピン軌道相互作用も重要である。そこで、スピン軌道相互作用や結晶場によるエネルギーの分裂、ノンコリニア磁性など、性質がよく調べられているプロトタイプ物質である  $5d$  パイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{T}_2\text{O}_7$  を例に、多軌道モット絶縁体に対して現実的な状況で解析を行うための一般的な枠組みを構築する。具体的には、第一原理計算から得られた強束縛モデルとスレーター・コンドンパラメータによる局所的なクーロン相互作用に基づいて、現実的なクーゲル・コムスキーモデルの構築及び解析手法を提案する。このような、現実的な局在有効モデルを構築する取り組みは有効スピン  $1/2$  モデル [23–25, 119–127] や、 $e_g$  及び  $t_{2g}$  軌道系 [128–134] に対して行われている。同様の取り組みとして、DFT+DMFT による解析も行われている [119, 127–130, 135–137]。し

かし、軌道自由度により多彩な物性が発現する多軌道モット絶縁体を効率的に解析するためには、スピン軌道相互作用及び任意の数のエネルギー準位をもつ系に適用できる、より一般的な枠組みが必要である。

### 1.3 本論文の構成

まず第 2 章では、多軌道強相関係における基本的なモデルである多軌道ハバードモデルを導出し、その各項について考察する。第 3 章では、本研究で用いる強相関極限解析について議論する。具体的には局在有効モデル構築手法の詳細を述べたあと、構築されたモデルに適用する平均場理論を用いて物理量の定式化を行う。第 4 章及び第 5 章が本研究の主たる成果である。第 4 章では多軌道モット絶縁体の 1 つである、フラレン化合物に対して強相関極限解析を行う。特に、フラレン化合物特有の反強磁性フント結合により実現する多電子状態に注目して議論する。等方的なホッピングをもつ系や局所的な電子数  $n = 1$  に対しても強相関極限解析を行い、それぞれの比較をすることで、強相関極限下のフラレン化合物に特有の物性を解明する。第 5 章では、第 3 章で議論した強相関極限解析手法を、任意の物質に対して拡張する。そして磁気的な性質などがよくわかっている  $5d$  電子系パイロクロア酸化物に対してデモンストレーションを行う。最後に第 6 章で全体のまとめを行う。付録 A では第 4 章及び第 5 章で導入する局所的な演算子についての詳細を述べる。付録 B では有効ハミルトニアンについてまとめ、その行列要素の具体形を求める。付録 C では、第 5 章で有効モデル構築時に用いる  $SU(N)$  生成子についての詳細とその構築方法についてまとめる。付録 D では、第 5 章で計算した軌道モーメントの変換についてまとめる。付録 E では、第 5 章の古典解析の詳細をまとめる。特に、 $SU(N)$  コヒーレント状態の具体形とその関係式について及び効率的な古典解析のために用いる、過剰緩和法について議論する。付録 F では第 5 章で構築した解析枠組みの最も簡単な例として、 $N = 2$  に対応する 1 軌道ハバードモデルに適用する。

## 第2章 多軌道ハバードモデル

この章では、強相関電子系の基本的なモデルであるハバードモデルを導く。まず軌道縮退のない場合から始め、多軌道ハバードモデルを導出する。そしてその各項について、軌道自由度が存在する系特有の効果に注目して議論する。

### 2.1 軌道縮退のない場合

断熱近似かつ非相対論極限により  $c^{-2}$  の寄与まで考えると、固体中の電子のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = \int d\mathbf{r} \bar{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi - \frac{\hbar e}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar e}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) - \frac{\hbar^2 e}{8m^2 c^2} \text{div} \mathbf{E} \right] \psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

のように書ける [1]。ここで  $\bar{\psi}(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r})$  はそれぞれ位置  $\mathbf{r}$  に電子を消滅及び生成するスピノル場の演算子である。 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  は電子の運動量、 $\mathbf{A}$  はベクトルポテンシャル、 $\boldsymbol{\sigma}$  はパウリ演算子、 $e (< 0)$  は電子の素電荷である。 $\Phi$  は原子もしくはイオンの作る静電ポテンシャルで

$$\Phi = \sum_i \frac{Z_{i,\text{eff}} e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (2.2)$$

である。 $Z_{i,\text{eff}}$  は内殻の遮蔽を考慮した有効的な原子番号である。また

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\nabla\Phi \quad (2.3)$$

である。1行目は非相対論的な項である。第3,5,6項はそれぞれゼーマン項、スピン軌道相互作用、ダーウィン項である。

以下では簡単のため、外場がないものとし、まずは軌道縮退のない場合を考える。結晶中の電子は各原子核にほとんど局在していると仮定する。これを強束縛近似という。この近似の下で、場の演算子は  $\mathbf{R}_i$  の原子核に最局在したワニエ関数  $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  を用いて

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i c_{i\sigma} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.4)$$

と展開できる。 $c_{i\sigma}^\dagger (c_{i\sigma})$  はサイト  $i$  にスピン  $\sigma$  の電子を生成 (消滅) する演算子である。また

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{ij} \quad (2.5)$$

を満たすようにとる。よってハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \quad (2.6)$$

$$t_{ij}^{\sigma\sigma'} = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + e\Phi + i \frac{\hbar^2 e}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \cdot (\mathbf{E} \times \nabla) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.7)$$

と書ける。 $i = j$ の項は電子の1体ポテンシャルを与えるが、第3項のスピン軌道相互作用については時間反転対称性により  $i \neq j$ の項のみが有限となる。ここで生成消滅演算子を

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (2.8)$$

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (2.9)$$

によりフーリエ変換すると、ハミルトニアン  $\mathcal{H}_0$  は波数  $\mathbf{k}$  について対角的になり、スピン自由度  $\sigma$  についてユニタリ変換

$$c_{\mathbf{k}n} = \sum_{\sigma} U_{n\sigma}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.10)$$

を施すことで

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_n \varepsilon_n(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}n}^\dagger c_{\mathbf{k}n} \quad (2.11)$$

と書き直すことができる。ここで  $n$  はバンドインデックスである。 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  は電子が原子核のポテンシャル  $\Phi$  を感じながら結晶中を運動するときのエネルギーであり、結晶の並進対称性を用いると

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} U_{n\sigma}(\mathbf{k}) t_{ij}^{\sigma\sigma'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} U_{n\sigma'}^*(\mathbf{k}) \quad (2.12)$$

となる。よって、物質の個性はこの項に強く反映されることになる。

電子間のクーロン相互作用を表すハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}) \psi_\sigma(\mathbf{r}') \quad (2.13)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} U_{ijkl} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma} \quad (2.14)$$

である [138, 139]。ただし

$$U_{ijkl} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) \quad (2.15)$$

とした。 $3d$  電子系に対する行列要素の値は  $i, j, k$  をそれぞれ最近接サイトとして

$$U_{iiii} \sim 20 \text{ eV} \quad (2.16)$$

$$U_{ijij} \sim 6 \text{ eV} \quad (2.17)$$

$$U_{iiij} \sim 0.5 \text{ eV} \quad (2.18)$$

$$U_{ijik} \sim 0.1 \text{ eV} \quad (2.19)$$

$$U_{ijji} \sim U_{ijji} \sim 0.025 \text{ eV} \quad (2.20)$$

と見積もられている<sup>1</sup> [9]。よって、行列要素  $U_{ijkl}$  のうち最大の寄与をもつのは  $U_{iiii}$  であるため、この項のみを残し  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}$  を粒子数により表示すると

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \quad (2.21)$$

となる [9, 141]。  $U = U_{iiii} (> 0)$  とした。これはハバードモデルと呼ばれる。

## 2.2 多軌道電子系

次に本研究の対象である、軌道縮退のある場合を考える。(2.4) 式の展開で、原子軌道  $m$  の波動関数で

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{im} c_{im\sigma} \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.22)$$

$$\phi_m(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (2.23)$$

のように展開する。ここで  $R_{n\ell}(r)$  は主量子数  $n$ 、方位量子数  $\ell$  の動径波動関数、 $Y_{\ell m}(\Omega)$  は磁気量子数  $m$  の球面調和関数<sup>2</sup>である。以下では  $n$  及び  $\ell$  が指定された部分空間に注目して考える。この下で1体項及び相互作用項はそれぞれ

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ij} \sum_{mm'} \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij}^{m\sigma; m'\sigma'} c_{im\sigma}^\dagger c_{jm'\sigma'} \quad (2.24)$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} \sum_{\sigma\sigma'} U_{m_1 m_2 m_3 m_4}(i) c_{im_1\sigma}^\dagger c_{im_2\sigma'}^\dagger c_{im_3\sigma'} c_{im_4\sigma} \quad (2.25)$$

と書ける。ただし

$$t_{ij}^{m\sigma; m'\sigma'} = \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left[ \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + e\Phi \right) \delta_{\sigma\sigma'} + i \frac{\hbar^2 e}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \cdot (\mathbf{E} \times \nabla) \right] \phi_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.26)$$

$$U_{m_1 m_2 m_3 m_4}(i) = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{m_1}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi_{m_2}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{m_3}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi_{m_4}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) \quad (2.27)$$

であり、相互作用項については前節の議論をもとに最も寄与の大きい、原子内のもののみを残した。(2.24) 式及び (2.25) 式は多軌道ハバードモデルと呼ばれ、軌道自由度のある系における基本的なモデルとして理論解析に用いられる。以下では文献 [139, 142–145] を参考に、その各項について議論する。

<sup>1</sup> この値はクーロン相互作用そのものの値であるが、現実物質では他バンドの寄与などにより遮蔽され、1桁ほど小さくなる [140]。

<sup>2</sup> コンドン・ショートレイ位相

$$Y_{\ell m}^*(\Omega) = (-1)^m Y_{\ell, -m}(\Omega)$$

を用いる。



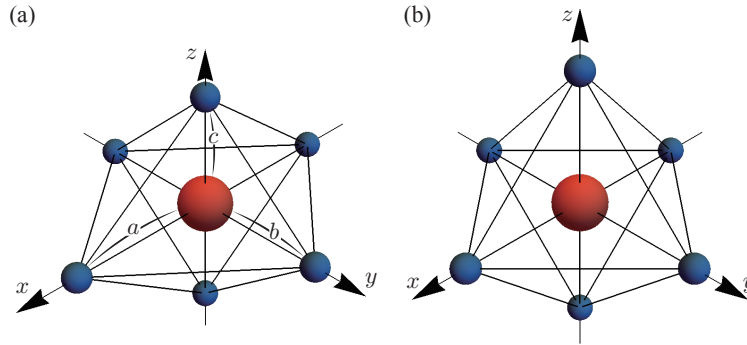


図 2.1: 青色で示したイオンが成す八面体の中央に、赤色で示した注目する原子が置かれている。(b) は (a) において  $a = b = c$  とした正八面体であり、立方対称な場合である。

### 2.2.1 結晶場効果

まずは 1 体項を考える。現実物質では構成する原子の種類やその配置の多様さにより様々な種類があり、多彩な物理現象が発現する。そのような実空間の情報は、軌道自由度が電子の波動関数の形状に対応したものであったことを考えると、主に軌道自由度を介して反映されると期待される。そこでまずは、(2.26) 式第 2 項のうち、周囲のイオンから受けるポテンシャルが  $i = j$  の局所的な原子内の電子に与える効果を考える。これを結晶場効果と呼ぶ。なお、この節では簡単のため同一軌道内のみを考えるが、一般には他の軌道間の混成が重要となる場合もある。

具体例を考える際には、図 2.1(a) のように、 $\mathbf{R}_i = (\pm a, 0, 0), (0, \pm b, 0), (0, 0, \pm c)$  に位置する最近接のイオンが、それらの成す八面体の中央に位置する原子内の電子へ与える効果を考える。簡単のため、全て同種のイオンであるとする。このような状況は 1.1.2.2 節で議論したように、 $5d$  パイロクロア酸化物を始めとして多くの遷移金属化合物において実現しており、 $O^{2-}$  イオンが八面体を構成する<sup>3</sup>。以下では陰イオンに囲まれていることを念頭に議論を行い、この場合には  $Z_{\text{eff}} > 0$  である。

結晶場効果を記述するハミルトニアン（結晶場ハミルトニアン）は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_i \sum_{mm'} \sum_{\sigma} \Delta_i^{mm'} c_{im\sigma}^{\dagger} c_{im'\sigma} \quad (2.28)$$

$$\Delta_i^{mm'} = e \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \Phi \phi_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.29)$$

のように書ける。球面調和関数の加法定理を用いることで、(2.2) 式の一部は

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2p+1} \frac{[\min(r, r')]^p}{[\max(r, r')]^{p+1}} \sum_{q=-p}^p Y_{pq}^*(\Omega) Y_{pq}(\Omega') \quad (2.30)$$

<sup>3</sup>図 1.10 を参照。

のように展開される。よって (2.2) 式は

$$\Phi = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=-p}^p r^p u_{pq} C_{pq}(\Omega) \quad (2.31)$$

$$u_{pq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} \sum_j \frac{Z_{\text{eff}} e}{R_j^{p+1}} Y_{pq}(\Omega_j) \quad (2.32)$$

$$C_{pq}(\Omega) = (-1)^q \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} Y_{pq}(\Omega) \quad (2.33)$$

のように周囲のイオンに関する部分  $u_{pq}$  により展開される。ただし強束縛近似下のため、電子の波動関数の広がり格子定数に比べて小さいとし  $r < R_j$  を用いた。

まずは展開係数  $u_{pq}$  について考える。球面調和関数は空間反転  $\Omega \rightarrow -\Omega$  に対して

$$Y_{\ell m}(\Omega) = (-1)^{\ell} Y_{\ell m}(-\Omega) \quad (2.34)$$

の対称性があるため

$$u_{pq} = [1 + (-1)^p] \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} \sum_j' \frac{Z|e|}{R_j^{p+1}} Y_{pq}(\Omega_j) \quad (2.35)$$

と書き直すことができ、 $p = (\text{偶数})$  の場合のみ有限となる。なお  $\sum_j'$  は  $\theta_j \in [0, \pi)$  及び  $\varphi_j \in [0, \pi)$  についてのみ和をとることを表す。

ここまでは一般論であるが、以下では図 2.1 の状況に絞って議論する。球面調和関数を天頂角と方位角の寄与に分けて記すと

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{\ell m}(\theta) \quad (2.36)$$

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^m(\cos\theta) \quad (2.37)$$

のようになる。ただし  $P_{\ell}^m(x)$  はルジャンドル陪関数である [146]。この表式を用いて (2.35) 式を計算すると、 $k \in \mathbb{N}$  として  $q = 2k + 1$  のときは

$$u_{p,2k+1} + u_{p,-(2k+1)} = 4i \sqrt{\frac{2}{2p+1}} \sum_j' \frac{Z|e|}{R_j^{p+1}} \Theta_{p,2k+1}(\theta_j) \sin[2(k+1)\varphi_j] \quad (2.38)$$

$$= 0 \quad (2.39)$$

となる。よって、(2.35) 式は  $p$  と  $q$  がともに偶数のときのみ有限の値をとり得る。先ほどと同様の  $k$  を用い、各イオンの寄与を足し上げると

$$u_{p0} = 2Z_{\text{eff}} e \sqrt{\frac{2}{2p+1}} \left[ \left( \frac{1}{a^{p+1}} + \frac{1}{b^{p+1}} \right) \Theta_{p0}\left(\frac{\pi}{2}\right) + \frac{1}{c^{p+1}} \Theta_{p0}(0) \right] \quad (2.40)$$

$$u_{p,2k} = 2Z_{\text{eff}} e \sqrt{\frac{2}{2p+1}} \left( \frac{1}{a^{p+1}} + (-1)^k \frac{1}{b^{p+1}} \right) \Theta_{p,2k}\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (2.41)$$

のように得られる。 $p = 6$  までの  $u_{pq}$  の表式を表 2.1 にまとめた。

表 2.1:  $p = 6$  までの  $u_{pq}$  の表式。

		$u_{pq}$ の表式	立方対称 ( $a = b = c$ ) の場合
$p = 0$	$q = 0$	$2Z_{\text{eff}}e \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \right)$	$\frac{6}{a} Z_{\text{eff}}e$
2	0	$Z_{\text{eff}}e \left[ -\left( \frac{1}{a^3} + \frac{1}{b^3} \right) + \frac{2}{c^3} \right]$	0
	$\pm 2$	$Z_{\text{eff}}e \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \frac{1}{a^3} - \frac{1}{b^3} \right)$	0
4	0	$\frac{1}{4} Z_{\text{eff}}e \left[ 3 \left( \frac{1}{a^5} + \frac{1}{b^5} \right) + \frac{8}{c^5} \right]$	$\frac{7}{2a^5} Z_{\text{eff}}e$
	$\pm 2$	$-\frac{\sqrt{10}}{4} Z_{\text{eff}}e \left( \frac{1}{a^5} - \frac{1}{b^5} \right)$	0
	$\pm 4$	$\frac{\sqrt{70}}{8} Z_{\text{eff}}e \left( \frac{1}{a^5} + \frac{1}{b^5} \right)$	$\frac{\sqrt{70}}{4a^5} Z_{\text{eff}}e$
6	0	$\frac{1}{8} Z_{\text{eff}}e \left[ -5 \left( \frac{1}{a^7} + \frac{1}{b^7} \right) + \frac{16}{c^7} \right]$	$\frac{3}{4a^7} Z_{\text{eff}}e$
	$\pm 2$	$\frac{\sqrt{105}}{16} Z_{\text{eff}}e \left( \frac{1}{a^7} - \frac{1}{b^7} \right)$	0
	$\pm 4$	$-\frac{3\sqrt{14}}{16} Z_{\text{eff}}e \left( \frac{1}{a^7} + \frac{1}{b^7} \right)$	$-\frac{3\sqrt{14}}{8a^7} Z_{\text{eff}}e$
	$\pm 6$	$\frac{\sqrt{231}}{16} Z_{\text{eff}}e \left( \frac{1}{a^7} - \frac{1}{b^7} \right)$	0

(2.31) 式を用いて (2.29) 式を求める。以下では、 $a = b = c$  の立方対称な結晶場が  $n = 2, \ell = 2$  の  $d$  電子へ与える効果について考える。なお、立方対称な結晶場の場合の  $u_{pq}$  の表式も表 2.1 にまとめてある。

(2.29) 式では動径方向と角度方向の積分が現れる。角度方向の積分については、クレブシュ・ゴルダン係数  $\langle jm, j'm' | JM \rangle$  を用いて書かれる 3j 記号

$$\begin{pmatrix} j & j' & J \\ m & m' & -M \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j-j'+M}}{\sqrt{2J+1}} \langle jm, j'm' | JM \rangle \quad (2.42)$$

を用いて

$$\begin{aligned} & \int d\Omega Y_{p_1 q_1}(\Omega) Y_{p_2 q_2}(\Omega) Y_{p_3 q_3}(\Omega) \\ &= \sqrt{\frac{(2p_1+1)(2p_2+1)(2p_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ q_1 & q_2 & q_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.43)$$

と積分が実行でき [147]

$$c^p(\ell m, \ell' m') = \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\theta \sum_q Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{pq}(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \quad (2.44)$$

$$= (-1)^m \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} \begin{pmatrix} \ell & p & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & p & \ell' \\ -m & m-m' & m' \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

と得られる。なお、(2.45) 式では、方位角  $\varphi$  の積分から

$$q = m - m' \quad (2.46)$$

であることを用いた。 $c^p(\ell m, \ell' m')$  はガウント係数と呼ばれ、3j 記号の性質から

$$\ell + \ell' + p = \text{偶数} \quad (2.47)$$

$$|\ell - \ell'| \leq p \leq \ell + \ell' \quad (2.48)$$

のときのみ有限の値をとり得る。ガウント係数の具体的な値は文献 [142] などにまとめられている。

動径方向の積分を

$$\langle r^p \rangle = \int_0^\infty dr r^{p+2} R_{n\ell}^2(r) \quad (2.49)$$

と書くことにすると

$$\Delta_i^{mm'} = e \sum_{pq} (-1)^q \langle r^p \rangle u_{pq} c^p(\ell m, \ell m') \delta_{q, m'-m} \quad (2.50)$$

と書くことができる。

$d$  電子の場合には (2.48) 式の関係より、展開係数  $u_{pq}$  のうち  $p = 4$  までの効果が加わる<sup>4</sup>。基底を  $|m\rangle = (|2\rangle \ |1\rangle \ |0\rangle \ |-1\rangle \ |-2\rangle)^T$  ととって行列表示すると

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}(i) = Dq \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 5 \\ 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

$$D = \frac{35Z_{\text{eff}}e}{4a^5} \quad (2.52)$$

$$q = \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle \quad (2.53)$$

となる。ただし、エネルギーの原点を  $eu_{00} = 6Z_{\text{eff}}e^2/a$  にとった。 $D$  は周囲のイオンの情報もち、 $q$  は電場の作用を受ける電子の情報もち。特に  $D$  の符号は  $Z_{\text{eff}}$  の符号によって決まる。この節では周囲を陰イオンに囲まれた場合を考え  $Z_{\text{eff}} > 0$  として考えたが、周囲が陽イオンに囲まれている場合には  $Z_{\text{eff}} < 0$  とすればよい。

これを対角化することで、5重縮退していた  $d$  軌道は、図 2.2 のようにエネルギー固有値  $-4Dq$  となる 3重縮退した  $t_{2g}$  軌道と、 $6Dq$  となる 2重縮退した  $e_g$  軌道に分裂する。 $t_{2g}$  軌道及び  $e_g$  軌道の波動関数はそれぞれ

$$|d_{yz}\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{32}(r) \sin\theta \cos\theta \sin\varphi \quad (2.54)$$

$$|d_{zx}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{32}(r) \sin\theta \cos\theta \cos\varphi \quad (2.55)$$

$$|d_{xy}\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{32}(r) \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi \quad (2.56)$$

$$|d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} R_{32}(r) \sin^2\theta \cos 2\varphi \quad (2.57)$$

$$|d_{z^2}\rangle = |0\rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} R_{32}(r) (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.58)$$

である。

### 2.2.2 スピン軌道相互作用

次に (2.26) 式の第 3 項に対応するスピン軌道相互作用を考える。軌道自由度が存在するため、 $i = j$  の局所的な項も有限となり得る。このことは 1 軌道の場合とは対照的である。そこで、以下では局所的なスピン軌道相互作用について議論する。

原子やイオンの作る静電ポテンシャル  $\Phi$  から生じる電場のうち、 $i \neq j$  の寄与は互いに打ち消し合うため、 $i = j$  の寄与に比べて小さい。そこで、ここでは  $i = j$  の原子による電場

$$\mathbf{E}_i = \frac{Z_{i,\text{eff}}e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.59)$$

<sup>4</sup>同様の議論から、 $l = 1$  の  $p$  電子系では立方対称結晶場の効果は現れない。

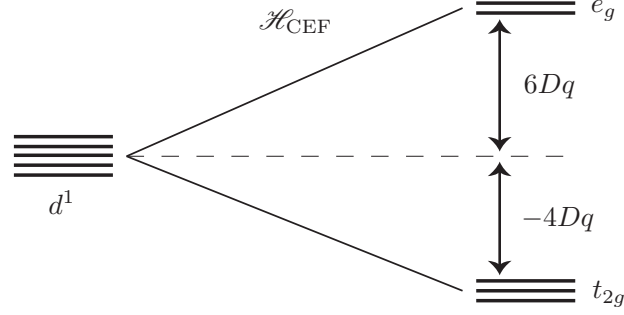


図 2.2: 立方対称な結晶場による  $d^1$  準位の分裂。

のみを考える。ここでは、内殻の電子によって遮蔽されたとしても注目している軌道以外の電子と原子核は全体として正に帯電しているものとし、 $Z_{i,\text{eff}} < 0$  とする。ここで  $\hbar$  あたりの軌道角運動量演算子

$$\boldsymbol{\ell} = -i\mathbf{r} \times \nabla \quad (2.60)$$

を定義し、 $\mathcal{H}_0$  のうちスピン軌道相互作用の部分を抜き出すと

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \sum_i \sum_{mm'} \sum_{\sigma\sigma'} \xi_i^{m\sigma;m'\sigma'} c_{im\sigma}^\dagger c_{im'\sigma'} \quad (2.61)$$

$$\xi_i^{m\sigma;m'\sigma'} = -\frac{\hbar^2 e}{2m^2 c^2} \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r}) \frac{Z_{i,\text{eff}} e}{r^3} \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}}{2}\right)_{\sigma\sigma'} \cdot \boldsymbol{\ell} \phi_{m'}(\mathbf{r}) \quad (2.62)$$

$$= -\frac{\hbar^2 e^2 Z_{i,\text{eff}} \langle r^{-3} \rangle}{2m^2 c^2} \langle m|\boldsymbol{\ell}|m'\rangle \cdot \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}}{2}\right)_{\sigma\sigma'} \quad (2.63)$$

となる。サイト中の全電子の軌道角運動量演算子及びスピン演算子を

$$\mathbf{L}_i = \sum_{mm'} \sum_{\sigma} \langle m|\boldsymbol{\ell}|m'\rangle c_{im\sigma}^\dagger c_{im'\sigma} \quad (2.64)$$

$$\mathbf{S}_i = \sum_m \sum_{\sigma\sigma'} \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}}{2}\right)_{\sigma\sigma'} c_{im\sigma}^\dagger c_{im\sigma'} \quad (2.65)$$

とするとスピン軌道相互作用を表すハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \sum_i \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (2.66)$$

$$\lambda_i = \mp \frac{\hbar e^2 Z_{i,\text{eff}} \langle r^{-3} \rangle}{4m^2 c^2 S_i} \quad (2.67)$$

となる。 $S_i$  はサイト  $i$  の全スピンである。複号のうち負（正）のものは注目している量子数  $n, \ell$  の部分空間の電子数が半数以下（以上）の場合に対応する。

以下では  $n = 3, \ell = 2$  の  $d$  電子において、前節で考えた結晶場効果により分裂した  $t_{2g}$  電子に対してスピン軌道相互作用の効果を議論する。また  $\lambda_i$  はサイトに依らないとし、以下では  $\lambda_{\text{SOC}}$  と書くことにする。サイト  $i$  におけるスピン軌道相互作用のハミルトニアンを行

列表示すると

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}}(i) = \frac{1}{2}\lambda_{\text{SOC}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & i & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 1 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & i & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

となる。ただし基底を  $|\gamma, \sigma\rangle = (|d_{yz}, \uparrow\rangle \ |d_{yz}, \downarrow\rangle \ |d_{zx}, \uparrow\rangle \ |d_{zx}, \downarrow\rangle \ |d_{xy}, \uparrow\rangle \ |d_{xy}, \downarrow\rangle)^T$  ととった。これを対角化することで、スピン自由度を含めて6重縮退していた  $t_{2g}$  軌道は、図 2.3 のようにエネルギー固有値  $-(1/2)\lambda_{\text{SOC}}$  となる4重縮退した  $j_{\text{eff}} = 3/2$  状態と、 $\lambda_{\text{SOC}}$  となる2重縮退した  $j_{\text{eff}} = 1/2$  状態に分裂する。 $j_{\text{eff}}$  は注目している  $n, l$  の部分空間で有効な全角運動量である。それぞれの波動関数を  $|j_{\text{eff}}, j_{\text{eff}}^z\rangle$  と書くことにすると

$$\left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d_{yz}, \uparrow\rangle + i|d_{zx}, \uparrow\rangle) \quad (2.69)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d_{yz}, \downarrow\rangle - i|d_{zx}, \downarrow\rangle) \quad (2.70)$$

$$\left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|d_{yz}, \downarrow\rangle - i|d_{zx}, \downarrow\rangle + 2|d_{xy}, \uparrow\rangle) \quad (2.71)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|d_{yz}, \uparrow\rangle - i|d_{zx}, \uparrow\rangle + 2|d_{xy}, \downarrow\rangle) \quad (2.72)$$

$$\left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|d_{yz}, \downarrow\rangle + i|d_{zx}, \downarrow\rangle + |d_{xy}, \uparrow\rangle) \quad (2.73)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(-|d_{yz}, \uparrow\rangle - i|d_{zx}, \uparrow\rangle + |d_{xy}, \downarrow\rangle) \quad (2.74)$$

のように書かれる。 $|j_{\text{eff}}, \pm j_{\text{eff}}^z\rangle$  の2状態は、 $K$  を複素共役演算子として、時間反転操作

$$\Theta = -i\sigma_y K \quad (2.75)$$

によって互いに結びついていることがわかる。これはクラマースダブルットと呼ばれる。

以上は  $t_{2g}^1$  の分裂であるが、多電子状態の分裂も同様に考えることができる。図 2.4 にその分裂の様子と基底状態の波動関数の形状をまとめる [94]。

### 2.2.3 クーロン相互作用

最後に相互作用項を考える。(2.30) 式の展開を用いることで、(2.27) 式は動径方向の積分と角度方向の積分に分けることができる。角度方向については 2.2.1 節と同様の議論からガウント係数で記述される。動径方向については経験的な値としてスレーター・コンドンパラメータ

$$F^p(nl, n'l') = e^2 \iint dr dr' r^2 R_{nl}^2(r) r'^2 R_{n'l'}^2(r') \frac{[\min(r, r')]^p}{[\max(r, r')]^{p+1}} \quad (2.76)$$

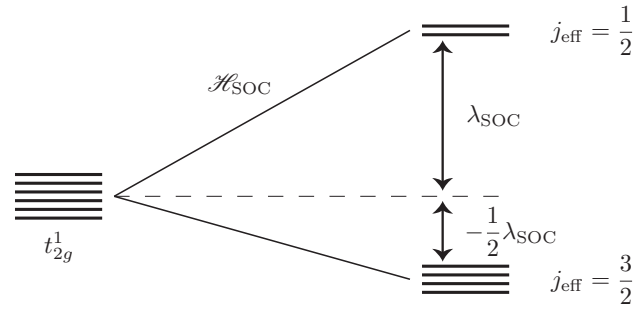


図 2.3: スピン軌道相互作用による  $t_{2g}^1$  準位の分裂。

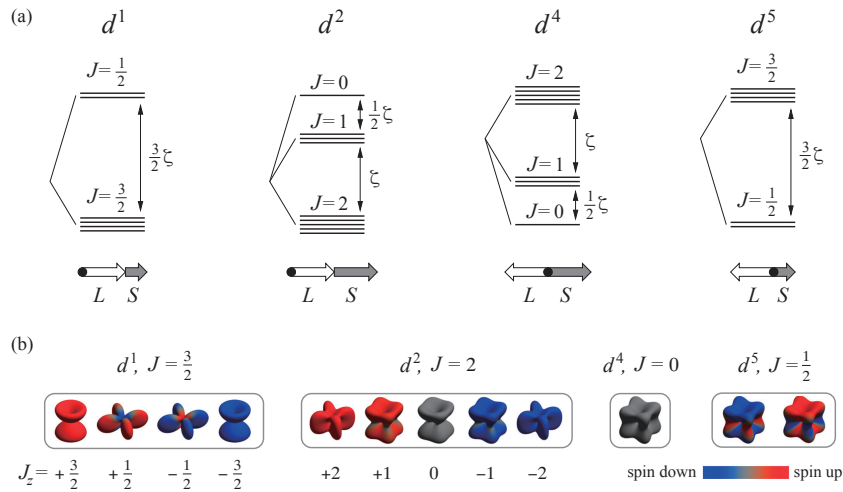


図 2.4: スピン軌道相互作用による  $t_{2g}$  準位の分裂 [94]。(a) 各電子数における多重項の分裂の様子。 $\zeta$  はスピン軌道相互作用の大きさである。(b) 各基底多重項の波動関数の形状。色はスピンの分布を表す。



表 2.2:  $d$  電子系に対するクーロン相互作用の行列要素をラカーパラメータにより表したものの [142]。  $(\xi, \eta, \zeta)$  は  $t_{2g}$  軌道  $d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}$  を表し、  $(u, v)$  は  $e_g$  軌道  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  を表す。なお、添字については  $(\xi, \eta, \zeta)$  及び  $(u, v)$  のそれぞれについて入替に関して対称である。

$U_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}$	ラカーパラメータによる表記
$U_{\zeta\zeta\zeta\zeta}$	$A + 4B + 3C$
$U_{\xi\eta\xi\eta}$	$A - 2B + C$
$U_{\xi\xi\eta\eta}$	$3B + C$
$U_{uuuu}$	$A + 4B + 3C$
$U_{uvuv}$	$A - 4B + C$
$U_{uuvv}$	$4B + C$
$U_{\zeta u \zeta u}$	$A - 4B + C$
$U_{\zeta v \zeta v}$	$A + 4B + C$
$U_{\zeta \zeta uu}$	$4B + C$
$U_{\zeta \zeta vv}$	$C$
$U_{\xi \eta \zeta u}$	$\sqrt{3}B$

が用いられる [148, 149]。

以上をまとめると、原子内の電子間クーロン相互作用の行列要素は

$$U_{m_1 m_2 m_3 m_4}(i) = (-1)^{m_3 - m_1} \delta_{m_1 + m_2, m_3 + m_4} \sum_p F^p(nl, nl) c^p(lm_1, lm_3) c^p(lm_2, lm_4) \quad (2.77)$$

と書くことができる。

以下では、  $n = 3, l = 2$  である  $d$  電子について考え、  $n$  及び  $l$  は省略する。ガウント係数についての条件 (2.47) 式及び (2.48) 式より、独立なパラメータは  $F^0, F^2, F^4$  の 3 種類である。スレーター・コンドンパラメータ及びガウント係数により計算された値をそのまま用いると煩雑になるため、それらの線形結合をとったラカーパラメータ

$$A = F^0 - \frac{49}{441} F^4 \quad (2.78)$$

$$B = \frac{1}{49} F^2 - \frac{5}{441} F^4 \quad (2.79)$$

$$C = \frac{35}{441} F^4 \quad (2.80)$$

がよく用いられる [150–153]。  $d$  電子系に対するクーロン相互作用の行列要素  $U_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}$  を表 2.2 にまとめた。これより、  $t_{2g}$  及び  $e_g$  軌道内ではそれぞれ

$$U_{\zeta\zeta\zeta\zeta} = U_{\xi\eta\xi\eta} + 2U_{\xi\xi\eta\eta} \quad (2.81)$$

$$U_{uuuu} = U_{uvuv} + 2U_{uuvv} \quad (2.82)$$

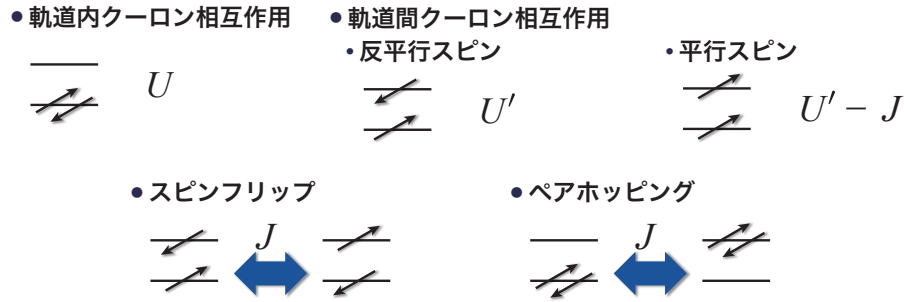


図 2.5: 多軌道ハバードモデルにおける原子内相互作用項の電子配置。相互作用の生じる 2 つの軌道のみを取り出した。

の関係があり、スレーター・金森相互作用

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} = & \frac{U}{2} \sum_{i\gamma\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma\sigma'}^\dagger c_{i\gamma\sigma'} c_{i\gamma\sigma} + \frac{U'}{2} \sum_{i\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'} c_{i\gamma\sigma} \\ & + \frac{J}{2} \sum_{i\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'}^\dagger c_{i\gamma\sigma'} c_{i\gamma'\sigma} + \frac{J'}{2} \sum_{i\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'} c_{i\gamma\sigma} \end{aligned} \quad (2.83)$$

が用いられる [154]。ただし立方対称な結晶場の下では表 2.2 で見たように  $U' = U - 2J$ ,  $J' = J$  である。第 1 項及び第 2 項が軌道内及び軌道間クーロン相互作用である。第 3 項のうち密度型のは第 2 項と結合し、スピンの平行な場合のエネルギー低下をもたらす。密度型でないものはスピンフリップを表す。最後に第 4 項がペアホッピングを表す。各項の電子配置を模式的に表したものを図 2.5 に示す。上段は密度型の相互作用であり占有数により表示した際に状態を変えないが、下段は量子力学的重ね合わせ状態をつくる。

## 第3章 強相関極限解析

この章では、本論文で一貫して用いる強相関極限下の解析手法についてまとめる。なお、本研究で対象としているのは多軌道系であるが、具体例としては簡単のため軌道自由度のない場合を取り上げる。軌道自由度がある場合にも同様の手順で解析ができる。以降の議論では自然単位系  $\hbar, k_B, c = 1$  を採用する。

### 3.1 局在有効モデルの構築

#### 3.1.1 一般論

この節では強相関極限解析の出発点である、局在有効モデルの構築手法についてまとめる。有効ハミルトニアンとは、注目するエネルギー領域（モデルヒルベルト空間）において厳密なハミルトニアンと同一のエネルギー固有値を得ることのできるハミルトニアンのことである [139, 155, 156]。厳密なハミルトニアン  $\mathcal{H}$  が以下のように非摂動項  $H_0$  と摂動項  $V$  に分けることができるとする。

$$\mathcal{H} = H_0 + V \quad (3.1)$$

モデルヒルベルト空間への射影演算子を  $P$ 、それと相補的なモデルヒルベルト空間外への射影演算子を  $Q$  とすると、これらは以下の関係を満たす。

$$P^2 = P, \quad Q^2 = Q, \quad P + Q = 1 \quad (3.2)$$

ただし  $P$  は  $[H_0, P] = 0$  を満たすようにとる。量子力学における摂動論の帰結 [157] を用いると、2次摂動までの有効ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(0)} = PH_0P \quad (3.3)$$

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(1)} = PVP \quad (3.4)$$

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} = PV \frac{1}{E_{\text{gs}} - H_0} QVP \quad (3.5)$$

ここで  $E_{\text{gs}}$  はモデルヒルベルト空間のエネルギー固有値である。

なお、ここでは第一励起状態のエネルギーと  $E_{\text{gs}}$  のエネルギー差が非常に大きい状況を考えており、モデルヒルベルト空間として単一のエネルギーのみをとる場合を仮定した。しかし多軌道系では多数のエネルギースケールが存在するため、第一励起状態とのエネルギー差が小さい場合も一般には考えられ、そのような場合にはエネルギーの異なる複数の準位をまとめてモデルヒルベルト空間に指定する方がより合理的であると考えられる。このような場合に上述の議論を適用すると、例えば (3.5) 式において、元のハミルトニアンの性質とは関

表 3.1: サイト  $i$  での粒子数  $n_i$  とエネルギー固有値及び対応する固有状態。

粒子数	エネルギー固有値	固有状態
$n_i = 0$	0	$ 0\rangle$
$n_i = 1$	0	$c_{i\sigma}^\dagger  0\rangle$
$n_i = 2$	$U$	$c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger  0\rangle$

係なく非エルミートな有効ハミルトニアンとなってしまう。この非エルミート性は基底の選び方に依存して生じたものであり、物理的なものではないため、このような非エルミート性は取り除かれるのが望ましい。複数準位をモデルヒルベルト空間とした場合のエルミートな有効ハミルトニアンの構築手法については第5章及び付録Bにて再考する。

### 3.1.2 1軌道ハバードモデルへの適用

この節では上述の有効ハミルトニアンの構築手法の具体例として、(2.21) 式の1軌道ハバードモデル

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \quad (3.6)$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} t_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} + \text{H.c.} \quad (3.7)$$

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \quad (3.8)$$

に適用する。ここで  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\sigma}$ ) はサイト  $i$  にスピン  $\sigma$  の電子を生成 (消滅) させる演算子である。 $\sum_{\langle ij \rangle}$  はサイトのペアについての和を表し、 $U (> 0)$  はクーロン相互作用の大きさである。 $t_{\sigma\sigma'}$  は、(2.7) 式に示したスピンに依存したサイト間のホッピングの大きさであり、以下では

$$t_{\sigma\sigma'} = -t\delta_{\sigma\sigma'} + i\lambda \cdot \sigma_{\sigma\sigma'} \quad (3.9)$$

のようにスピン軌道相互作用に由来する部分を  $\lambda$  として分けて表記する。また、簡単のため最近接サイト間のみホッピングするものとし、その大きさは全て等しいとした。

$\mathcal{H}_t$  は電子の遍歴性 (波動性) を表し、波数  $\mathbf{k}$  によって対角化され、電子のバンド構造を与える。 $\mathcal{H}_U$  は電子の局在性 (粒子性) を記述する項であり、粒子数  $n$  によって対角化される。このハバードモデルはシンプルであるが、電子の遍歴性と局在性の拮抗を記述でき、磁性や超伝導を始めとする様々な現象の解析に用いられている。しかし、それゆえ解析的に解くことは極めて難しく、通常は何らかの近似法や極限下での解析が行われる。そこで本研究では強相関極限 ( $t/U \ll 1$ ) に立つ。強相関極限はモット絶縁体相に対応し、電荷自由度は凍結するがスピン自由度については活性である。3.1.1 節において  $\mathcal{H}_U$  を非摂動的に、 $\mathcal{H}_t$  を摂動的に扱うことで、局在有効モデルを構築する。

まずモデルヒルベルト空間を指定するため  $\mathcal{H}_t = 0$  を考え、非摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}_U$  を対角化することでエネルギー構造を調べる。 $\mathcal{H}_U$  はサイトを混ぜる項をもたないため、サイトごとに独立に考えることができる。あるサイト  $i$  のエネルギー固有値と固有状態を粒子

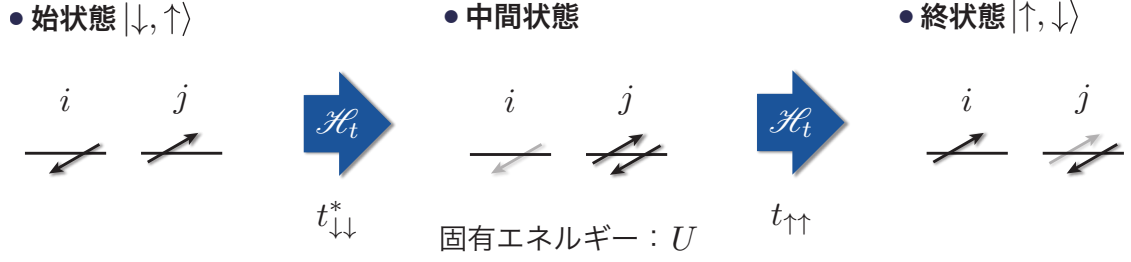


図 3.1: (3.12) 式の (2,3) 成分に対応する 2 次摂動過程の一部。中間状態としてサイト  $j$  を二重占有する状態を示したが、サイト  $i$  を二重占有する過程も存在する。なお、符号は考慮していない。

数ごとにまとめたものを表 3.1 に示す。本論文では低エネルギーの物理に興味があるため、2 重縮退した  $n_i = 1$  の状態をモデルヒルベルト空間として有効モデルを構築する。

以上で 1 サイトあたりのモデルヒルベルト空間が策定されたので、 $\mathcal{H}_t$  によって結ばれるサイト  $i, j$  について、(3.5) 式に則って摂動計算を行う。  $i, j$  の 2 サイトのモデルヒルベルト空間への射影演算子は

$$P_{ij} = \sum_{\sigma_i \sigma_j} |\sigma_i, \sigma_j\rangle \langle \sigma_i, \sigma_j| \quad (3.10)$$

と書くことができる。ただし

$$|\sigma_i, \sigma_j\rangle = c_{i\sigma_i}^\dagger c_{j\sigma_j}^\dagger |0\rangle \quad (3.11)$$

とした。摂動計算を実行し、有効ハミルトニアンを行列表示すると

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)}(i, j) = -\frac{1}{U} \begin{pmatrix} |t_{\uparrow\downarrow}|^2 + |t_{\downarrow\uparrow}|^2 & t_{\downarrow\downarrow}t_{\uparrow\uparrow}^* - t_{\uparrow\uparrow}^*t_{\downarrow\downarrow} & -t_{\uparrow\uparrow}t_{\downarrow\uparrow}^* + t_{\downarrow\downarrow}^*t_{\uparrow\uparrow} & -t_{\uparrow\downarrow}t_{\downarrow\uparrow}^* - t_{\downarrow\uparrow}^*t_{\uparrow\downarrow} \\ t_{\downarrow\downarrow}^*t_{\uparrow\uparrow} - t_{\uparrow\uparrow}^*t_{\downarrow\downarrow} & |t_{\downarrow\downarrow}|^2 + |t_{\uparrow\uparrow}|^2 & -t_{\uparrow\uparrow}t_{\downarrow\downarrow}^* - t_{\downarrow\downarrow}^*t_{\uparrow\uparrow} & -t_{\uparrow\downarrow}t_{\downarrow\downarrow}^* + t_{\downarrow\uparrow}^*t_{\uparrow\uparrow} \\ -t_{\uparrow\uparrow}^*t_{\downarrow\uparrow} + t_{\downarrow\downarrow}t_{\uparrow\uparrow}^* & -t_{\uparrow\uparrow}^*t_{\downarrow\downarrow} - t_{\downarrow\downarrow}t_{\uparrow\uparrow}^* & |t_{\uparrow\uparrow}|^2 + |t_{\downarrow\downarrow}|^2 & t_{\uparrow\downarrow}t_{\uparrow\uparrow}^* - t_{\downarrow\uparrow}^*t_{\downarrow\downarrow} \\ -t_{\downarrow\uparrow}^*t_{\uparrow\downarrow} - t_{\uparrow\downarrow}t_{\downarrow\uparrow}^* & -t_{\downarrow\uparrow}^*t_{\downarrow\downarrow} + t_{\downarrow\downarrow}t_{\uparrow\uparrow}^* & t_{\uparrow\downarrow}^*t_{\uparrow\uparrow} - t_{\downarrow\uparrow}t_{\downarrow\downarrow}^* & |t_{\uparrow\downarrow}|^2 + |t_{\downarrow\uparrow}|^2 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

となる。基底は  $(|\uparrow, \uparrow\rangle \quad |\uparrow, \downarrow\rangle \quad |\downarrow, \uparrow\rangle \quad |\downarrow, \downarrow\rangle)^T$  のようにとった。摂動計算の一例を図 3.1 に示す。符号はフェルミオンの反交換関係から決まる。

次に、各サイトのスピン演算子を

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{S}_j = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{j\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{j\sigma'} \quad (3.14)$$

と定義すると、これらの演算子で (3.12) 式を展開することができる。例えば (3.12) 式の (2, 3) 成分は  $\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)}(i, j) | \downarrow, \uparrow \rangle$  であり、(3.13), (3.14) 式のスピン演算子を用いて

$$(-t_{\uparrow\uparrow}t_{\downarrow\downarrow}^* - t_{\downarrow\downarrow}^*t_{\uparrow\uparrow})S_i^+S_j^- \quad (3.15)$$

と書き直すことができる。ただし、昇降演算子は

$$S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y \quad (3.16)$$

である。

$\mathcal{H}_i$  で結ばれる全てのサイトのペアについて同様の計算を行うことで、2次摂動の有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} = \sum_{\langle ij \rangle} \left[ -\frac{4(t^2 + \lambda^2)}{U} + I \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] + \sum_{\mu\nu} \Gamma^{\mu\nu} S_i^\mu S_j^\nu \right] \quad (3.17)$$

と書き直すことができる [158–161]。ここで、 $I, \mathbf{D}, \Gamma^{\mu\nu}$  は

$$I = \frac{4t^2}{U} \quad (3.18)$$

$$\mathbf{D} = \frac{8t\boldsymbol{\lambda}}{U} \quad (3.19)$$

$$\Gamma^{\mu\nu} = \frac{4}{U} (2\lambda^\mu \lambda^\nu - \delta^{\mu\nu} |\boldsymbol{\lambda}|^2) \quad (3.20)$$

であり、それぞれ（反強磁性）ハイゼンベルグ相互作用、ジャロシンスキー・守谷相互作用及び異方性である。 $\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{0}$  では等方的なハイゼンベルグモデルであるが、スピン軌道相互作用が効く場合にはスピン空間に異方性が生じる。また第3項に注目すると、2スピンの外積であり、2スピンの垂直のときエネルギーが最も低くなる。一般には  $I > |\mathbf{D}|$  であるため、ジャロシンスキー・守谷相互作用により弱強磁性（傾角反強磁性）が実現する [158, 159, 162]。弱強磁性は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [143, 163, 164] や  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [165] 及び有機化合物  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  [166–173] などで実現している [161, 174]。

また、(3.17) 式によれば弱強磁性を含めた、広い意味での反強磁性状態のみが実現すると考えられるが、現実物質には強磁性体も存在する。強磁性的な相互作用は、この節では考えられていない、磁性イオン間の酸素を介した超交換相互作用や軌道自由度及びサイト間のクーロン相互作用などを考慮することで発現する可能性がある [139, 143, 175, 176]。

以上の局在有効モデルの構築の手順をまとめると

1. 非摂動的に扱う、局所的なハミルトニアン  $\mathcal{H}_i$  を対角化しモデルヒルベルト空間を策定する。
2. (3.5) 式に基づいて摂動計算を行い、 $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)}$  を得る。
3. 局所的な演算子を定義し、得られた  $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)}$  を展開することで結合定数を得る。

の3段階である。

## 3.2 平均場理論

構築された局在有効モデルは強相関極限下で厳密であるため、解析を行うことは極めて困難である。そこで、最も基本的な解析手法である平均場近似を用いて解析を行う。

なお、本論文では局所的な並進対称性のない場合を想定して、ユニットセルのインデックスを  $\iota$  (イオタ)、副格子のインデックスを  $\lambda$  として

$$i \rightarrow (\iota, \lambda) \quad (3.21)$$

のように  $(\iota, \lambda)$  の組によりサイトを指定する記法を用いる場合がある。副格子自由度を明示的に表す必要がない場合には表記が煩雑になるのを防ぐため、単純に  $i$  と書くことにする。

### 3.2.1 熱力学関数

得られた有効ハミルトニアンに対して平均場近似を適用すると

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\xi \xi'} I_{ij}^{\xi \xi'} O_i^\xi O_j^{\xi'} - \sum_i \sum_{\xi} H_i^\xi O_i^\xi \quad (3.22)$$

$$\approx - \sum_i \sum_{\xi} \tilde{H}_i^\xi O_i^\xi - \sum_{\langle ij \rangle} I_{ij}^{\xi \xi'} M_i^\xi M_j^{\xi'} \equiv \mathcal{H}^{\text{MF}} \quad (3.23)$$

となる。 $O_i^\xi$  は局所的な演算子であり、 $M_i^\xi = \langle O_i^\xi \rangle$  である。ここで、有効外場として

$$\tilde{H}_i^\xi = H_i^\xi - \sum_{j \neq i} \sum_{\xi'} I_{ij}^{\xi \xi'} M_j^{\xi'} \quad (3.24)$$

を定義した。(3.21) 式の記法を用いると、1 サイトハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{(\iota, \lambda)}^{\text{MF}} = - \sum_{\xi} \tilde{H}_{\lambda}^{\xi} O_{(\iota, \lambda)}^{\xi} + \varepsilon_{\lambda}^{\text{MF}} \quad (3.25)$$

$$\tilde{H}_{\lambda}^{\xi} = H_{\lambda}^{\xi} - \sum_{\iota'} \sum_{\lambda'} \sum_{\xi'} I_{(\iota, \lambda); (\iota', \lambda')}^{\xi \xi'} M_{(\iota', \lambda')}^{\xi'} \quad (3.26)$$

のように書かれる。ここで平均場近似により生じた定数項のうち副格子  $\lambda$  の寄与を  $\varepsilon_{\lambda}^{\text{MF}}$  とした。すると副格子  $\lambda$  に対する分配関数は

$$Z_{\lambda} = \text{Tr} \exp \left[ -\frac{1}{T} \sum_{\iota} \mathcal{H}_{(\iota, \lambda)}^{\text{MF}} \right] = \prod_{\iota} \text{Tr}_{\iota} e^{-\mathcal{H}_{(\iota, \lambda)}^{\text{MF}}/T} \quad (3.27)$$

$$= \left( \sum_n e^{-E_{\lambda}^n/T} \right)^N \quad (3.28)$$

と得られる。ただし  $\sum_{\iota} 1 = N$  とし、 $\mathcal{H}_{(\iota, \lambda)}^{\text{MF}}$  の  $n$  番目の固有エネルギーを  $E_{\lambda}^n$  とした。また  $\text{Tr}_{\iota}$  は各ユニットセルごとに全状態についての和をとることを表す。

この分配関数を元に、副格子依存したユニットセルあたりの熱力学関数を定義する。ヘルムホルツの自由エネルギー、内部エネルギー、比熱はそれぞれ

$$\mathcal{F}_{\lambda} = -T \ln Z_{\lambda} \quad (3.29)$$

$$\mathcal{U}_{\lambda} = \langle \mathcal{H}_{(\iota, \lambda)}^{\text{MF}} \rangle = - \sum_{\xi} \tilde{H}_{\lambda}^{\xi} M_{\lambda}^{\xi} + \varepsilon_{\lambda}^{\text{MF}} \quad (3.30)$$

$$\mathcal{C}_{\lambda} = \frac{\partial \mathcal{U}_{\lambda}}{\partial T} \quad (3.31)$$

と書くことができる。最後に副格子依存したエントロピーをシャノンエントロピー

$$\mathcal{S}_\lambda = - \sum_n p_\lambda^n \ln p_\lambda^n \quad (3.32)$$

によって定義する。ここで  $p_\lambda^n$  は  $n$  番目の固有状態をとる確率で

$$p_\lambda^n = e^{-E_\lambda^n/T} \quad (3.33)$$

である。なお、(3.33) 式を (3.32) 式に代入することで

$$\mathcal{S}_\lambda = \frac{\mathcal{U}_\lambda - \mathcal{F}_\lambda}{T} \quad (3.34)$$

となり、熱力学におけるエントロピーの定義と一致する。

数値解析の上では自己無撞着方程式

$$M_\lambda^\xi = - \frac{\partial \mathcal{F}_\lambda}{\partial H_\lambda^\xi} \quad (3.35)$$

を用いて逐次的に秩序パラメータ  $M_\lambda^\xi$  を更新し、収束するまで繰り返すことで解を得る。

また、2つの副格子からなる格子においては次のユニタリ変換

$$\begin{pmatrix} \vec{M}_u \\ \vec{M}_s \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \hat{1} & \hat{1} \\ \hat{1} & -\hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{M}_{\lambda=A} \\ \vec{M}_{\lambda=B} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

により一様成分と交替成分を定義しておくこと便利である。なおベクトル ( $\vec{\cdot}$ ) 及びハット ( $\hat{\cdot}$ ) 記号は、局所的な演算子の成分  $\xi$  についてのベクトル及び行列をそれぞれ表すものとした。

### 3.2.2 感受率

平均場解析の上では、感受率も有用な物理量である。平均場ハミルトニアンを外場について1次まで展開すると

$$\mathcal{H}^{\text{MF}} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{O}(H^2) \quad (3.37)$$

$$\mathcal{H}^{(0)} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\xi\xi'} I_{ij}^{\xi\xi'} M_j^{(0)\xi'} O_i^\xi \quad (3.38)$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = - \sum_i \sum_\xi \left[ H_i^\xi - \sum_{j \neq i} \sum_{\xi'} I_{ij}^{\xi\xi'} M_j^{(1)\xi'} \right] O_i^\xi \quad (3.39)$$

となる。ここで有効外場を

$$\tilde{h}_i^\xi = H_i^\xi - \sum_{j \neq i} \sum_{\xi'} I_{ij}^{\xi\xi'} M_j^{(1)\xi'} \quad (3.40)$$

により定義し、 $\mathcal{H}^{(1)}$  が小さいとして線形応答

$$M_i^{(1)\xi} = \sum_j \sum_{\xi'} \chi_{ij}^{(0)\xi\xi'} \tilde{h}_j^{\xi'} \quad (3.41)$$

$$= \sum_j \sum_{\xi'} \chi_{ij}^{\xi\xi'} H_j^{\xi'} \quad (3.42)$$



を考える。 $\chi_{ij}^{\xi\xi'}$  は現実の外場  $H_i^\xi$  に対する感受率である。一方、 $\chi_{ij}^{(0)\xi\xi'}$  は有効外場  $\tilde{h}_i^\xi$  に対する仮想的な感受率であるが、この量は線形応答理論 [138, 177–179] により

$$\chi_{ij}^{(0)\xi\xi'} = \delta_{ij} \int_0^{1/T} d\tau \left[ \langle O_i^\xi(\tau) O_i^{\xi'} \rangle_0 - M_i^{(0)\xi} M_i^{(0)\xi'} \right] \quad (3.43)$$

と得られる。ここで、 $\tau$  は虚時間であり

$$O_i^\xi(\tau) = e^{\tau \mathcal{H}^{(0)}} O_i^\xi e^{-\tau \mathcal{H}^{(0)}} \quad (3.44)$$

により虚時間におけるハイゼンベルグ表示を導入した。 $\langle \dots \rangle_0$  は  $\mathcal{H}^{(0)}$  による統計平均を表す。また  $\delta_{ij}$  は平均場近似においてはサイト間の相関をもたないことに由来する。(3.41) 式に (3.40) 式を代入し、 $M_i^{(1)\xi}$  について整理すると

$$\sum_j \sum_{\xi'} \left[ \delta_{ij} \delta_{\xi\xi'} + \sum_{k \neq j} \sum_{\eta} \chi_{ik}^{(0)\xi\eta} I_{kj}^{\eta\xi'} \right] M_j^{(1)\xi'} = \sum_j \sum_{\xi'} \chi_{ij}^{(0)\xi\xi'} H_j^{\xi'} \quad (3.45)$$

となる。 $\chi^{(0)}$  は局所的な量であったが、左辺第 2 項を見ると  $I$  を通じて空間構造を取り込んでいることがわかる。この表式と (3.42) 式を比較すると

$$\tilde{\chi} = \left[ \hat{1} + \tilde{\chi}^{(0)} \hat{I} \right]^{-1} \tilde{\chi}^{(0)} \quad (3.46)$$

により感受率を得る。ただしチェック ( $\cdot$ ) は  $(i, \xi)$  についての行列であることを表し、 $\hat{1}$  は単位行列である。

また、秩序パラメータのときと同様に、2つの副格子からなる格子に対しては以下のように一様感受率と交替感受率に変換すると便利である。

$$\hat{\chi}_u = \frac{1}{N} \sum_{ij} \hat{\chi}_{ij} \quad (3.47)$$

$$\hat{\chi}_s = \frac{1}{N} \sum_{ij} s_i s_j \hat{\chi}_{ij} \quad (3.48)$$

ここで  $i \in A$  のとき  $s_i = +1$ 、 $i \in B$  のとき  $s_i = -1$  である。

以上は暗に静的かつ空間一様な外場に対する応答を考えていたが、波数  $\mathbf{q}$ 、周波数  $\omega$  で変調する外場に対する感受率についても同様に考えることができる [145, 175]。その場合には (3.43) 式に対して松原周波数  $\nu = 2\pi mT$  ( $m \in \mathbb{Z}$ ) を導入して

$$\chi_{ij}^{(0)\xi\xi'}(i\nu) = \delta_{ij} \int_0^{1/T} d\tau \left[ \langle O_i^\xi(\tau) O_i^{\xi'} \rangle_0 - M_i^{(0)\xi} M_i^{(0)\xi'} \right] e^{i\nu\tau} \quad (3.49)$$

とすれば良い。すると乱雑位相近似の下で動的感受率

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}, \omega) = \left[ \hat{1} + \hat{\chi}^{(0)}(\omega) \hat{I}(\mathbf{q}) \right]^{-1} \hat{\chi}^{(0)}(\omega) \quad (3.50)$$

と得られる。ただし  $\hat{\chi}^{(0)} = \hat{\chi}_{ii}^{(0)}(\omega + i0^+)$  とし、松原周波数を実周波数に解析接続した。さらに、得られた動的感受率からスペクトル密度

$$B^{\xi\xi'}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\omega} \text{Im} \chi^{\xi\xi'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.51)$$

を計算すると、準粒子の励起スペクトルを得ることができる。その分散関係を用いることで低温の物理量に対する量子効果の補正を考えることができる。なお、 $O_i^\xi$  がスピン演算子の場合には、マグノンの励起スペクトルに対応する。

### 3.2.3 線形安定性解析

ランダウ理論によると、感受率から平均場解の安定性を議論することができる [145, 180]。ランダウの自由エネルギーを秩序パラメータの2次の項まで書き下すと

$$\mathcal{F}_L = \frac{1}{2} \sum_{ij} \vec{M}_i^T \hat{a}_{ij} \vec{M}_j - \sum_i \vec{H}_i^T \vec{M}_i \quad (3.52)$$

となる。ここで  $\hat{a}_{ij}$  はランダウ理論における2次の項の係数である。また、 $\vec{M}_i$  は熱平衡状態からの変位により定義されているので注意いただきたい。このランダウ自由エネルギーから状態方程式を立てると

$$\frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial \vec{M}_i} = \sum_j \hat{a}_{ij} \vec{M}_j - \vec{H}_i = 0 \quad (3.53)$$

$$\therefore \sum_j \hat{a}_{ij} \vec{M}_j = \vec{H}_i \quad (3.54)$$

となる。この表式を (3.42) 式と比較すると、以下のようにヘシアン行列が逆感受率と対応していることがわかる。

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}_L}{\partial \vec{M}_i \partial \vec{M}_j} = \hat{a}_{ij} = (\hat{\chi}^{-1})_{ij} \quad (3.55)$$

以下では熱力学的に安定な解であるための必要十分条件を考える。 $\varepsilon_n$  を  $\hat{a}_{ij}$  の  $n$  番目の固有値とすると、全ての  $n$  に対して

$$\varepsilon_n \geq 0 \quad (3.56)$$

であれば熱力学的に安定である。なお、 $\varepsilon_n$  は励起モードの固有エネルギーに対応し、 $\varepsilon_n = 0$  の場合はゼロエネルギー励起、すなわち南部ゴールドストーンモードが存在することを意味する。実際の計算では、(3.55) 式を用いて逆感受率を対角化することで  $\varepsilon_n$  を得ることができる。

## 第4章 フラーレン化合物のスピントラッキングモデル

この章では多軌道強相関系の1つである、フルーレン化合物に対して局在有効モデルを構築し、平均場近似の下で解析する。解析の手順として、まずはフルーレン化合物に特徴的な反強磁性フント結合にのみ注目をし、局所的な粒子数  $n = 1, 3$  に対して等方的なホッピングを想定した球対称モデルを構築して平均場解析を行うことで、反強磁性フント結合の効果を理解する。そして第一原理計算により得られたホッピングパラメータを用いた局在有効モデルを構築し平均場解析を行うことで、反強磁性フント結合に起因する強相関極限下のフルーレン化合物の秩序状態を議論する [181]。

### 4.1 フルーレン有効モデルの構築

#### 4.1.1 強相関極限下における3軌道ハバードモデル

以下の3軌道ハバードモデルを考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \quad (4.1)$$

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{i \neq j, \gamma \gamma' \sigma} t_{ij}^{\gamma \gamma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{j\gamma'\sigma} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_U = & \frac{U}{2} \sum_{i\gamma\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma\sigma'}^\dagger c_{i\gamma\sigma} c_{i\gamma\sigma'} + \frac{U'}{2} \sum_{i\gamma \neq \gamma' \sigma \sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'}^\dagger c_{i\gamma\sigma} c_{i\gamma'\sigma'} \\ & + \frac{J}{2} \sum_{i\gamma \neq \gamma' \sigma \sigma'} \left( c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'}^\dagger c_{i\gamma\sigma} c_{i\gamma'\sigma} + c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{i\gamma'\sigma'}^\dagger c_{i\gamma\sigma} c_{i\gamma'\sigma'} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

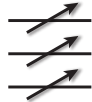

	フント結合	
	強磁性的	反強磁性的
電子配置 ( $n = 3$ )		
	高スピン状態 ( $S = 3/2$ )	低スピン状態 ( $S = 1/2$ )
物質群	$d$ 電子系など	フルーレン化合物

図 4.1:  $d$  電子系などで実現する強磁性的フント結合と、フルーレン化合物に特有な反強磁性フント結合により実現する低エネルギー状態の比較。

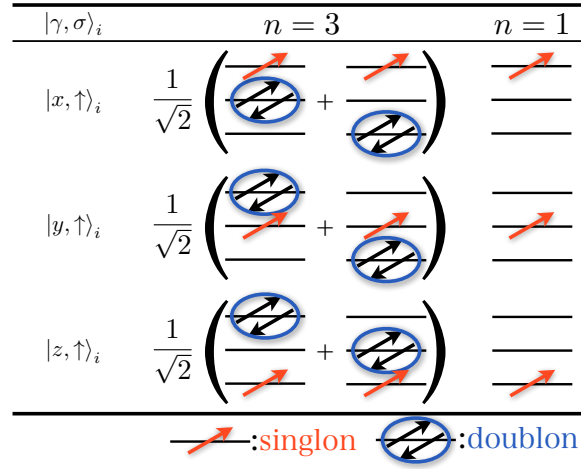


図 4.2:  $n = 3$  と  $n = 1$  における非摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}_U$  の基底状態  $|\gamma, \sigma = \uparrow\rangle_i$ 。青丸で囲んだものはダブロンを表し、赤で示したものがシングロンである。 $n = 3$  と  $n = 1$  の双方ともに、状態はシングロンによって特徴づけられる。

ここで  $c_{i\gamma\sigma}$  ( $c_{i\gamma\sigma}^\dagger$ ) は  $t_{1u}$  分子軌道自由度  $\gamma (= x, y, z)$  及びスピン自由度  $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$  をもつ、サイト  $i$  におけるフラーレン分子に電子を消滅 (生成) させる演算子である。(4.3) 式における  $U, U', J$  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、フント結合の大きさであり、第3項のうちの一部はスピンフリップ、第4項はペアホッピングを記述する項である。また以下では分子内相互作用項について球対称極限で有効な  $U' = U - 2J$  ととる。この関係はフラーレン化合物においても満たされることが数値的に確認されている [182]。第3章で議論したように、強相関極限 ( $\mathcal{H}_U \gg \mathcal{H}_i$ ) において有効ハミルトニアンを求める際には、まず初めに局所的なハミルトニアンを対角化することでエネルギー構造を調べ、モデルヒルベルト空間を策定する必要がある。しかしフント結合  $J$  の存在により量子力学的重ね合わせ状態が実現し、理論的な取り扱いが複雑になる。特にフラーレン化合物において実現している反強磁性フント結合の場合、図 4.1 に示したように二重占有率 (ダブロン) の軌道間ホッピングを記述する、ペアホッピングが軌道物性に重要な役割を与えることが期待される。

摂動論を適用する出発点として、まず非摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}_U$  の固有状態を調べる。アルカリ金属をドーブしたフラーレン化合物  $A_3C_{60}$  では  $t_{1u}$  軌道に3電子が存在し、ハーフフィルドとなっている。 $J < 0$  では基底状態は6重縮退しており、次のように書ける。

$$|\gamma, \sigma\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{2}} c_{i\gamma\sigma}^\dagger \sum_{\gamma' \neq \gamma} b_{i\gamma'}^\dagger |0\rangle \quad (4.4)$$

ここで、 $b_{i\gamma}^\dagger$  は軌道  $\gamma$  におけるダブロンの生成演算子で

$$b_{i\gamma}^\dagger = c_{i\gamma\downarrow}^\dagger c_{i\gamma\uparrow}^\dagger \quad (4.5)$$

と定義した。 $|0\rangle$  は真空を表す。(4.4) 式の基底状態は、1つの電子 (ダブロンと対照的に「シングロン」と呼ぶことにする) のスピン・軌道自由度によって特徴づけられる。図 4.2 に3電子状態  $|\gamma, \sigma = \uparrow\rangle_i$  を示す。

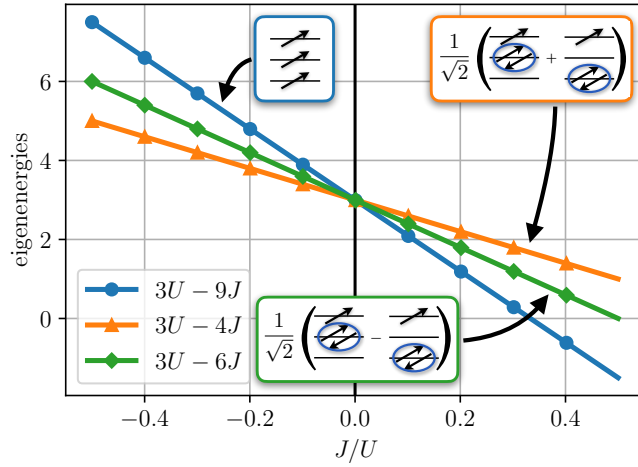


図 4.3:  $n = 3$  における固有エネルギーのフント結合依存性。それぞれの固有状態の 1 つをグラフ中に図示した。青丸と黄色の三角形は、それぞれスピン  $S = 3/2$  の状態とスピンシングレットかつ結合軌道状態の固有エネルギーである。緑色のダイヤモンドはそれ以外の状態の固有エネルギーで、基底状態になることはない。

$n = 3$  におけるエネルギー準位を調べるため、1 サイト固有エネルギーのフント結合依存性を図 4.3 に示す。青丸は 4 重縮退したスピン  $S = 3/2$  状態の固有エネルギーでその値は  $3U - 9J$  である。黄色の三角形は 6 重縮退したスピンシングレットかつ結合軌道状態でのエネルギーの値は  $3U - 4J$  である。最後にその他の 10 状態の固有エネルギーを示したものが緑色のダイヤモンドで、その値は  $3U - 6J$  である。これら 3 つの直線は  $J/U = 0$  で交点を持ち、この点を境に基底状態が変わる。 $d$  電子系などでは強磁性フント結合をもつので基底状態は高スピン状態となり、図 4.3 の  $J/U > 0$  の領域と整合する。その一方フラールン化合物で実現する  $J/U < 0$  では低スピン状態が安定となり、(4.4) 式の状態が基底状態となる。

以上の分子極限での解析を基に、サイト間のホッピングを摂動的に取り扱うことで有効ハミルトニアンを求める。(4.4) 式の 6 状態をモデルヒルベルト空間とすると、その空間への射影演算子は

$$\mathcal{P} = \prod_i \sum_{\gamma\sigma} |\gamma, \sigma\rangle_i \langle \gamma, \sigma| \quad (4.6)$$

と書け、 $[\mathcal{P}, \mathcal{H}_U] = 0$  を満たす。モデルヒルベルト空間外への射影演算子は  $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$  と書ける。これらの射影演算子を用いることで、2 次摂動の有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{P} \mathcal{H}_t \frac{1}{-\mathcal{H}_U} \mathcal{Q} \mathcal{H}_t \mathcal{P} \quad (4.7)$$

と書ける。ただしエネルギーの原点を  $\mathcal{H}_U$  の基底状態のエネルギーにとった。

有効ハミルトニアンの具体形は、 $\mathcal{H}_t$  で結ばれる 2 サイト問題を全てのペアについて考えることで得ることができる。まず、注目する 2 サイトの生成消滅演算子を  $2^{12} \times 2^{12}$  行列として用意する。ここで  $12 = \sum_{i\gamma\sigma} 1$  である。すると (4.7) 式に現れる演算子は全て電子の生成消滅演算子で書き下すことができるので、これらの行列積によって  $6^2 \times 6^2$  行列として 2 サイト有効ハミルトニアンを得る。得られた有効ハミルトニアンを局所的な演算子によって

展開することで局在有効モデルに還元する。モデルヒルベルト空間内のスピン・軌道自由度を記述する局所的な演算子を (4.4) 式を用いて

$$O_i^{\eta\mu} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{\sigma\sigma'} |\gamma, \sigma\rangle_i \lambda_{\gamma\gamma'}^{\eta} \sigma_{\sigma\sigma'}^{\mu} \langle \gamma', \sigma' |, \quad (4.8)$$

と定義する。ここで  $\sigma^{\mu=0,x,y,z}$  はパウリ行列で、シングロンのスピン自由度を表す。その具体形は

$$\sigma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

である。 $\lambda^{\eta=0\cdots 8}$  はシングロンの軌道自由度を記述するゲルマン行列で、その行列要素は

$$\begin{aligned} \lambda^0 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \lambda^1 &= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda^2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \lambda^3 &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda^4 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda^5 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \lambda^6 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, & \lambda^7 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, & \lambda^8 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.10)$$

である。ただし  $p$  電子系に合うように通常のゲルマン行列から定義を変更している。なお、この点の詳細は付録 A にまとめた。また、軌道自由度についてはダブロンを巻き込んだ多電子状態であることに注意すべきである。上で定義した局所的な演算子  $O_i^{\eta\mu}$  は規格直交性

$$\text{Tr} [O_i^{\eta\mu} O_j^{\eta'\mu'}] = \delta_{ij} \delta^{\eta\eta'} \delta^{\mu\mu'} \quad (4.11)$$

を満たす。よって演算子の組  $O_i^{\eta\mu}$  は拡張されたヒルベルト空間（リウビル空間）の基底と見なすことができる。対照的に、 $|\gamma, \sigma\rangle_i$  は 6 成分のモデルヒルベルト空間の基底である。

以上の 2 サイト問題を結晶中の全てのペアについて考えることで、強相関極限下の有効ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\eta\eta'} \sum_{\mu\mu'} I_{ij}^{\eta\mu; \eta'\mu'} O_i^{\eta\mu} O_j^{\eta'\mu'} \quad (4.12)$$

のように得ることができる。 $\sum_{\langle ij \rangle}$  は  $i$  サイトと  $j$  サイトのペアについての和を表す。この章の残りの部分では、このモデルについての解析を行う。なお  $I_{ij}^{\eta\mu; \eta'\mu'}$  の具体形は後の節で与えるが、フラーレン化合物に即したモデルについては物質の対称性を反映して煩雑であるため省略する。

ここで、モデルヒルベルト空間内における軌道モーメントについて補足する。元のハバードモデルにおける（1 体）軌道モーメントは

$$\mathcal{L}_i \equiv \sum_{\gamma\gamma'\sigma} c_{i\gamma\sigma}^\dagger \ell_{\gamma\gamma'} c_{i\gamma'\sigma} \quad (4.13)$$

により定義される。ただし  $l^x = \lambda^7, l^y = \lambda^5, l^z = \lambda^2$  である。この軌道モーメントはモデル空間内に射影すると

$$\mathcal{P}\mathcal{L}_i\mathcal{P} = \mathbf{0} \quad (4.14)$$

となる。この軌道角運動量の消失はダブロンを含む多体の基底状態に由来し [65]、1 電子の場合と大きく異なる。このことから、フラーレン化合物における軌道自由度はシングロンではなくダブロンを巻き込んだ 3 電子状態によって記述される。これに伴い、スピン軌道相互作用にも影響することが考えられる。元の多軌道ハバードモデルにおいて、スピン軌道相互作用は

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \frac{1}{2}\lambda_{\text{SOC}} \sum_i \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger \boldsymbol{\ell}_{\gamma\gamma'} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\gamma'\sigma'} \quad (4.15)$$

と書ける。炭素原子の 2p 電子のスピン軌道相互作用は 2 meV 程度である。フラーレン分子の  $t_{1u}$  軌道は空間的に広がるため、そのスピン軌道相互作用の値を  $\lambda_{\text{SOC}}$  とすると、炭素原子の値から 100 倍ほど小さくなり、 $\lambda_{\text{SOC}} \sim 20 \mu\text{eV}$  である [58]。  $n = 3$  のモデルヒルベルト空間におけるスピン軌道相互作用の値を摂動論的に見積もる。すると 1 次摂動項は (4.14) 式と関係して

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}}^{(1)} = \mathcal{P}\mathcal{H}_{\text{SOC}}\mathcal{P} = 0 \quad (4.16)$$

によりゼロであるため、2 次摂動の寄与を考える。2 次摂動項を

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}}^{(2)} = \mathcal{P}\mathcal{H}_{\text{SOC}} \frac{1}{-\mathcal{H}_0} \mathcal{Q}\mathcal{H}_{\text{SOC}}\mathcal{P} \quad (4.17)$$

$$= \frac{1}{2}\Lambda_{\text{SOC}} \sum_i \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{\sigma\sigma'} |\gamma, \sigma\rangle_i \boldsymbol{\ell}_{\gamma\gamma'} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \langle \gamma' \sigma' | \quad (4.18)$$

により  $\Lambda_{\text{SOC}}$  を見積もると

$$\Lambda_{\text{SOC}} = -\frac{11\lambda_{\text{SOC}}^2}{20|J|} \quad (4.19)$$

と得られる。第一原理計算によって見積もられたフラーレン化合物におけるフント結合の値  $J \sim -0.03 \text{ eV}$  [182] を用いると  $\Lambda_{\text{SOC}} \sim 1 \text{ neV}$  となり、 $t_{1u}$  軌道のものからさらに小さくなる。よってフラーレン化合物においてもスピン軌道相互作用は無視できるほど小さい。

構築されたモデルの解析に移る前に、最後に上述の 3 電子状態に類似した、図 4.2 の右側の列に示した 1 電子状態

$$|n = 1, \gamma, \sigma\rangle_i = c_{i\gamma\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (4.20)$$

について述べる。この状態は  $n = 3$  の場合とは対照的に、フント結合の値に関係なく  $n = 1$  の固有状態である。この章では  $n = 1$  の固有状態を考える場合には (4.20) 式のように “ $n = 1$ ” と明記し、省略した場合には (4.4) 式の 3 電子状態を表すものとする。

以降の節では構築されたモデルの平均場解析を行うが、フラーレン化合物に対応する  $n = 3$  のモデルに加えて、対比させる形で上述の  $n = 1$  に対しても解析を行う。  $n = 1$  の場合の 2 次摂動の有効ハミルトニアンは  $|\gamma, \sigma\rangle_i$  を (4.20) 式で定義した  $|n = 1, \gamma, \sigma\rangle_i$  に置き換えれば同様の手順で得ることができる。なお、この場合には  $n = 3$  の場合と異なり 1 体軌道モーメントは消失しない。また通常の強磁性的フント結合 ( $J > 0$ ) については  $t_{2g}$  軌道に対する局在有効モデル [110] に対応する。

## 4.2 等方的モデルの数値計算結果

以降では平均場理論の下で得られた相転移について議論する。複数の相転移がある場合にはそれぞれの転移温度を高温側から順に  $T_{c1} > T_{c2} > \dots$  と書くことにし、転移が1つの場合にはただ単に  $T_c$  と書くことにする。また、違うモデルの転移温度を同一の文字で示す場合がある。

### 4.2.1 等方的なスピン軌道モデル

まず初めに等方的なホッピングをもつモデルを考える。(4.2) 式において、最近接 (nearest-neighbor, NN) サイト間のホッピング行列を

$$\hat{t}_{ij} = \begin{pmatrix} t & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & t \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

とし、2つの副格子からなる格子を考える。配位数を  $z$  とする。(4.8) 式で定義した局所的な演算子  $O_i^{\eta\mu}$  を用いることで、等方的なスピン軌道モデルを

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = - \sum_{\langle ij \rangle} & \left[ I_S \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + I_L \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j + I_Q \sum_{\eta} Q_i^{\eta} Q_j^{\eta} \right. \\ & \left. + I_R \sum_{\mu} \sum_{\nu} R_i^{\nu,\mu} R_j^{\nu,\mu} + I_T \sum_{\mu} \sum_{\eta} T_i^{\eta,\mu} T_j^{\eta,\mu} + I_0 \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

と得られる。上付き添字の  $\mu, \nu (= x, y, z)$  と  $\eta (= x^2 - y^2, z^2, xy, yz, zx)$  はそれぞれスピンモーメント、ランク1の軌道モーメント、ランク2の軌道モーメントの成分を表す。また、それぞれの対称性に応じて

$$S_i^{\mu} = O_i^{0\mu} \quad (4.23)$$

$$L_i^x = O_i^{70} \quad L_i^y = O_i^{50} \quad L_i^z = O_i^{20} \quad (4.24)$$

$$Q_i^{x^2-y^2} = O_i^{30} \quad Q_i^{z^2} = O_i^{80} \quad Q_i^{xy} = O_i^{10} \quad Q_i^{yz} = O_i^{60} \quad Q_i^{zx} = O_i^{40} \quad (4.25)$$

$$R_i^{x,\mu} = O_i^{7\mu} \quad R_i^{y,\mu} = O_i^{5\mu} \quad R_i^{z,\mu} = O_i^{2\mu} \quad (4.26)$$

$$T_i^{x^2-y^2,\mu} = O_i^{3\mu} \quad T_i^{z^2,\mu} = O_i^{8\mu} \quad T_i^{xy,\mu} = O_i^{1\mu} \quad T_i^{yz,\mu} = O_i^{6\mu} \quad T_i^{zx,\mu} = O_i^{4\mu} \quad (4.27)$$

と書き直した。これにより、各秩序パラメータの物理的意味が明瞭になる。本論文では  $S_i^{\mu}$  を磁気スピン (magnetic spin, MS) もしくは  $S$  モーメント、 $L_i^{\mu}$  を磁気軌道 (magnetic orbital, MO) もしくは  $L$  モーメント、 $Q_i^{\eta}$  を電気軌道 (electric orbital, EO) もしくは  $Q$  モーメント、 $R_i^{\nu\mu}$  を電気スピン軌道 (electric spin-orbital, ESO) もしくは  $R$  モーメント、 $T_i^{\eta\mu}$  を磁気スピン軌道 (magnetic spin-orbital, MSO) もしくは  $T$  モーメントと呼ぶことにする。 $I_0$  は2次摂動の過程において獲得したエネルギーを表す。(4.22) 式はスピン軌道空間における  $SU(2) \times SO(3)$  対称性を満たす。

$n = 1$  と  $n = 3$  の等方的モデルにおいて、平均場近似の下で計算した結果を示すが、4.1.1 節で議論したように、双方のモデル共にモデルヒルベルト空間は6つの状態から構成される。



また、(4.22) 式で定義された結合定数について次のような記法を定義する。

$$I_\xi = - \sum_n A_{\xi n} \frac{t^2}{\Delta E_n} \quad (4.28)$$

ここで  $\xi = S, L, Q, R, T, 0$  で、 $\Delta E_n$  は摂動の中間状態の励起エネルギーで、正の値になるように定義する。このエネルギーの値は (4.7) 式の分母の部分に対応する。展開係数  $A_{\xi n}$  の値は、4.2.2 節及び 4.2.3 節において表形式で示す。

平均場理論の結果を示す前に、まずは 2 サイト問題における基底状態を厳密対角化によって議論する。(4.4) 式や (4.20) 式で定義した 1 サイト状態を用いて、 $i$  と  $j$  の 2 サイト状態は次のように書ける。

$$|\text{gs}\rangle = \sum_{\gamma_i, \sigma_i} \sum_{\gamma_j, \sigma_j} C_{\gamma_i \sigma_i, \gamma_j \sigma_j} |\gamma_i, \sigma_i\rangle_i |\gamma_j, \sigma_j\rangle_j \quad (4.29)$$

ここで、係数行列  $\hat{C}$  は

$$\hat{C} = \lambda^0 \otimes (-i\sigma^y) \quad (4.30)$$

である。この 2 サイト基底状態は、スピン空間についてはシングレット、軌道空間については等方的であることを示しており、この節で議論する全ての等方的モデルで共通している。格子系の場合には、第 3 章で議論した 1 軌道ハバードモデルのように、2 つの副格子からなる格子の基底状態としてサイト間スピンシングレット状態が反強磁性状態に寄与する可能性がある。

## 4.2.2 $n = 1$ の場合

まず初めに  $n = 1$  の等方的モデルの解析結果を議論する。このモデルはフラレン化合物とは適合しないが最もシンプルなモデルであるため、後の節で議論する  $n = 3$  の場合や現実的な A15 フラレン化合物、fcc フラレン化合物のモデルなど、複雑なモデルにおける基礎となる。

### 4.2.2.1 結合定数

まず、2 次摂動における中間状態の解析から始める。(4.28) 式で定義した、係数  $A_{\xi n}$  を表 4.1 に示す。 $i$  サイトと  $j$  サイトの粒子数をそれぞれ  $n_i, n_j$  とすると、中間状態は  $(n_i, n_j) = (2, 0), (0, 2)$  である。よって、 $n_i = 2$  の状態のみを考えれば十分である。中間状態と基底状態とのエネルギー差は 3 種類の値をとる。1 つ目は  $\Delta E_n = U - 3J$  で、これは 9 重縮退したスピントリプレット状態で

$$|n_i = 2; 1\rangle = \begin{cases} c_{iy\uparrow}^\dagger c_{ix\uparrow}^\dagger |0\rangle, & (\text{縮退数: } 6) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{iy\downarrow}^\dagger c_{ix\uparrow}^\dagger + c_{iy\uparrow}^\dagger c_{ix\downarrow}^\dagger) |0\rangle, & (\text{縮退数: } 3) \end{cases} \quad (4.31)$$

表 4.1:  $n = 1$  の等方的モデルにおける、(4.28) 式で定義した展開係数  $A_{\xi n}$ 。エネルギーは基底状態の値を基準としている。それぞれのエネルギーに対応する中間状態の詳細は本文に示した。また、励起状態の縮退数も併せて明記した。

	$\Delta E_n$		
	$U - 3J$	$U - J$	$U + 2J$
縮退数	18	10	2
$\xi = S$	-2	10/3	2/3
$\xi = L$	3	-5/3	2/3
$\xi = Q$	3	-1/3	-2/3
$\xi = R$	1	5/3	-2/3
$\xi = T$	1	1/3	2/3
$\xi = 0$	-6	-10/3	-2/3

などである。2つ目は  $\Delta E_n = U - J$  で

$$|n_i = 2; 2a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( c_{iy\downarrow}^\dagger c_{ix\uparrow}^\dagger - c_{iy\uparrow}^\dagger c_{ix\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (\text{縮退数: } 3) \quad (4.32)$$

のような、軌道間のスピンシングレット状態と

$$|n_i = 2; 2b\rangle = \frac{\sqrt{2}}{3} \left( 2b_{iz}^\dagger - b_{ix}^\dagger - b_{iy}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (\text{縮退数: } 2) \quad (4.33)$$

のような軌道内スピンシングレットかつ反結合軌道状態である。なお、これら2種類の状態は  $U' = U - 2J$  の下で同一のエネルギーとなる。最後に  $\Delta E_n = U + 2J$  となるスピンシングレットかつ結合軌道状態

$$|n_i = 2; 3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( b_{ix}^\dagger + b_{iy}^\dagger + b_{iz}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (\text{縮退なし}) \quad (4.34)$$

である。以上のエネルギー差をまとめた表 4.1 を用いて (4.28) 式に従ってスピン間の結合定数  $I_S$  を計算してみると

$$I_S = -\frac{-2t^2}{U - 3J} - \frac{\frac{10}{3}t^2}{U - J} - \frac{\frac{2}{3}t^2}{U + 2J} \quad (4.35)$$

のように得られる。また、表 4.1 には  $i \leftrightarrow j$  の入れ替えをした中間状態を含む全縮退数を示した。

結合定数のフント結合に対する依存性を図 4.4 に示す。このモデルは  $-1/2 < J/U < 1/3$  で定義され、それ以外の領域では (4.20) 式に示した基底状態のエネルギーと励起エネルギーの大小関係が入れ替わるため、摂動論が破綻する。 $J = 0$  ととると、全ての結合定数が同じ値をとることがわかる。これはフント結合が消失したことでスピンと軌道自由度が等価になり、系が  $SU(6)$  対称性をもつことを反映している。また、最大値をとる結合定数は  $J = 0$  を境に入れ替わる。反強磁性フント結合 ( $J < 0$ ) では  $|I_S|$  が最大となる一方、強磁性フント結合 ( $J > 0$ ) では  $|I_Q|$  が最大となる。このことから、フント結合の符号に応じてそれぞれ

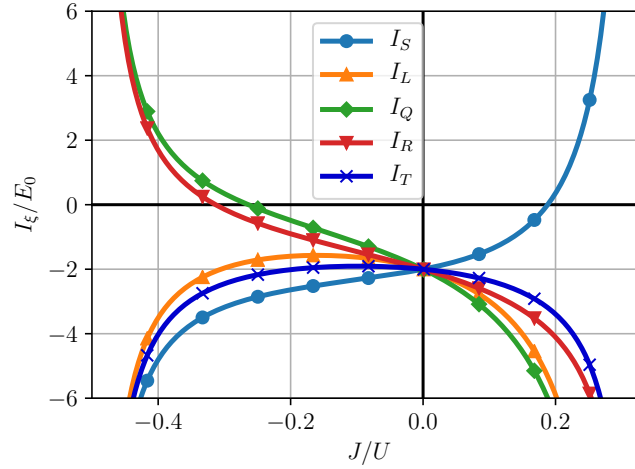


図 4.4:  $n = 1$  の等方的モデルにおける各結合定数のフント結合と軌道内クーロン相互作用の大きさの比  $J/U$  に対する依存性。結合定数の符号が正（負）のとき、その結合定数は強磁性的（反強磁性的）な寄与をもつ。縦軸は  $E_0 = t^2/U$  により規格化されている。

反強磁性秩序、反強軌道秩序を示す傾向があると考えられる。このことは摂動の中間状態からも次のように理解することができる。

まず、 $J > 0$  の場合<sup>1</sup>には軌道間スピンシングレット状態がエネルギー的に好まれる。この中間状態が実現するためには、 $c_{ix\uparrow}^\dagger c_{jy\uparrow}^\dagger |0\rangle$  のような、異なる軌道に平行なスピンをもつ始状態でなければならない。よって、 $J > 0$  の場合には反強軌道秩序が優位となることが期待される。また  $J/U \gtrsim 0.2$  とすると  $I_S > 0$  より強磁性的になるため、2 サイト間のスピンは平行になろうとする。これは元の多軌道ハバードモデルにおけるフント結合の性質とも整合する。

一方で  $J < 0$  の場合には中間状態は軌道内スピンシングレットかつ結合軌道状態が好まれる。この中間状態が実現するためには、 $c_{ix\uparrow}^\dagger c_{jx\downarrow}^\dagger |0\rangle$  のような、同一軌道内に反平行なスピンをもつ状態が始状態でなければならない。よって  $J < 0$  の場合には磁気秩序が支配的である。

#### 4.2.2.2 反強磁性フント結合 ( $J < 0$ ) の場合の平均場解

$J/U = -0.1$  での等方的モデルにおける平均場近似の下での計算結果を図 4.5 に示す。ここでは 2 つの副格子からなる単純立方格子を考え、最近接格子の配位数は  $z = 6$  である。エネルギーの値は  $E_0 \equiv t^2/U$  を単位として規格化してある。図 4.5(a) は秩序パラメータの温度依存性である。副格子自由度については (3.36) 式で定義したユニタリ変換を施し、一様成分と交替成分に変換してある。高温から見ていくと、まずスピンによる反強磁性秩序が生じる。これは図 4.4 において  $|I_S|$  が最大値をとることと対応している。温度を下げると、 $Q_u^{z^2}$  及び  $T_s^{z^2, z}$  モーメントが有限となる。この  $T_{c2}$  における 2 段階目の相転移において、 $Q$  と  $T$  のどちらがプライマリーな秩序パラメータか調べるため、図 4.5(b) にサイトあたりの自由エネルギー及び内部エネルギーの温度依存性を示す。この等方的なモデルでは (4.22) 式で見たように、 $S_i L_j$  のような、異なる種類の演算子を混ぜる項は存在しないので、内部エネ

<sup>1</sup> フラレン化合物ではなく、 $d$  電子系の  $t_{2g}$  軌道における  $n = 1$  に対応する。

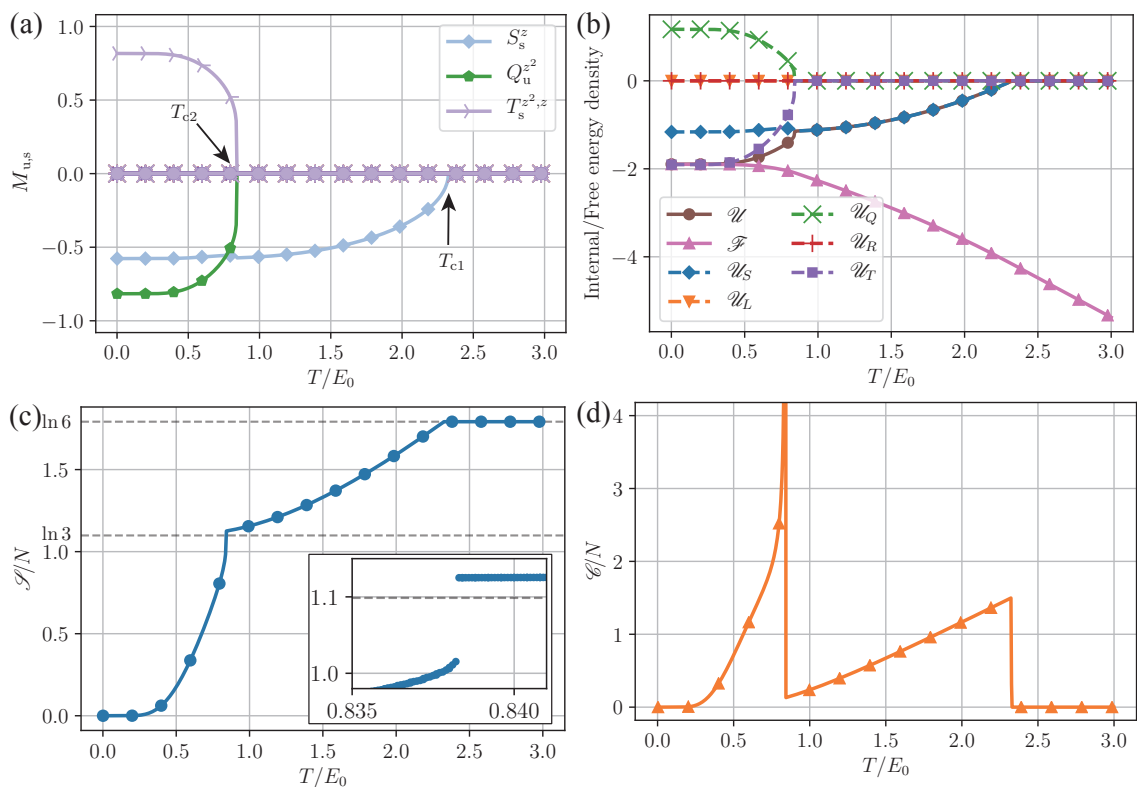


図 4.5:  $n = 1, J/U = -0.1$  の場合の 2 つの副格子からなる格子における等方的モデルの平均場解。(a) 秩序パラメータ、(b) 成分ごとに分解された内部エネルギー密度と全自由エネルギー密度、(c) エントロピー密度、(d) 比熱の温度依存性。(c) のインセットは  $T_{c2}$  付近の拡大図である。(a) では副格子自由度について (3.36) 式で定義したユニタリ変換を施してある。エネルギーの単位として  $E_0 = t^2/U$  で規格化した。

ルギーを以下のように各モーメントからの寄与に分解することができる。

$$\mathcal{U}_S = I_S \langle \mathbf{S}_A \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_B \rangle \quad (4.36)$$

$$\mathcal{U}_L = I_L \langle \mathbf{L}_A \rangle \cdot \langle \mathbf{L}_B \rangle \quad (4.37)$$

$$\mathcal{U}_Q = I_Q \sum_{\eta} \langle Q_A^{\eta} \rangle \langle Q_B^{\eta} \rangle \quad (4.38)$$

$$\mathcal{U}_R = I_R \sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle R_A^{\nu;\mu} \rangle \langle R_B^{\nu;\mu} \rangle \quad (4.39)$$

$$\mathcal{U}_T = I_T \sum_{\mu} \sum_{\eta} \langle T_A^{\eta;\mu} \rangle \langle T_B^{\eta;\mu} \rangle \quad (4.40)$$

系のサイトあたりの全内部エネルギーは  $\xi = S, L, Q, R, T$  として

$$\mathcal{U} = \sum_{\xi} \mathcal{U}_{\xi} \quad (4.41)$$

により得ることができる。また、エネルギーの原点は  $I_0$  にとった。すると  $T_{c2}$  以下では紫の破線で示した  $\mathcal{U}_T$  がエネルギー利得を有するのに対して緑の破線で示した  $\mathcal{U}_Q$  はエネルギー損失がある。よって低温における秩序状態は  $T_s^{z^2}$  モーメントがプライマリーな秩序パラメータであり、 $Q_u^{z^2}$  モーメントは  $S_s^z$  モーメントと  $T_s^{z^2,z}$  モーメントの組み合わせにより誘起されたものである。このことは図 4.4 において  $|I_T| > |I_Q|$  となっていることと整合する。

図 4.5(c) にサイトあたりのエントロピーの温度依存性を示す。低温における残留エントロピーはない。温度を上昇していくと、 $T/E_0 \sim 0.84$  において異常が見られ、 $\ln 3$  に近づく。このことは  $T < T_{c2}$  では軌道に関する縮退が解けたことを示唆している。インセットは  $T_{c2}$  付近の拡大図で、エントロピーが不連続となっていることから、この転移は 1 次相転移である。比熱の温度依存性を図 4.5(d) に示す。2 点において異常を示すが、これは磁気秩序と軌道秩序の発現に対応する。

次に、(3.47) 式及び (3.48) 式で定義した、対角感受率の逆数の一様成分  $\chi_u^{\eta\mu;\eta'\mu'}$  及び交替成分  $\chi_s^{\eta\mu;\eta'\mu'}$  の温度依存性を図 4.6 に示す。まず、これらの感受率が全てゼロ以上の値をとるので、この解は熱力学的に安定である。高温から見えていくと、図 4.6(b) において、 $S_s^x, S_s^y, S_s^z$  の感受率が  $T/E_0 \simeq 2.3$  で発散する。この転移温度以下では、図 4.5(a) で議論したように、秩序パラメータが有限値を示す  $S_s^z$  とは垂直な、 $S_s^x, S_s^y$  の感受率は発散したままである。これは通常のハイゼンベルグモデルで生じる、ゴールドストーンモードの存在に対応する。さらに温度を下げると、図 4.6(a) では  $Q_u$  の感受率、(b) では  $T_s$  の感受率のうち、スピンについて  $z$  成分をもつものが発達していき、それらに加え軌道空間について  $z^2$  の成分をもつものが  $T_{c2}$  において発散する。 $T_{c2}$  以下では、図 4.6(a) では  $Q_u^{yz}$  や  $Q_u^{zx}$ 、(b) では  $T_s^{z^2,x}, T_s^{z^2,y}, T_s^{yz,z}, T_s^{zx,z}$  などの、図 4.5(a) で秩序パラメータが有限値を示すものとは「垂直な」成分の感受率が発散したままである。このことは等方的モデルにおいて、軌道秩序についてもゴールドストーンモードが存在することを示唆している。特に、スピン軌道空間の対称性のため、エネルギー的に等価な解が存在し、秩序パラメータを回転させることでそれらの等価な解が得られる。

次に、基底状態の波動関数を示すが、これは  $T \rightarrow 0$  の極限において秩序パラメータの情報を含む。 $T = 0$  において残留エントロピーがないことから明らかなように基底状態に縮退

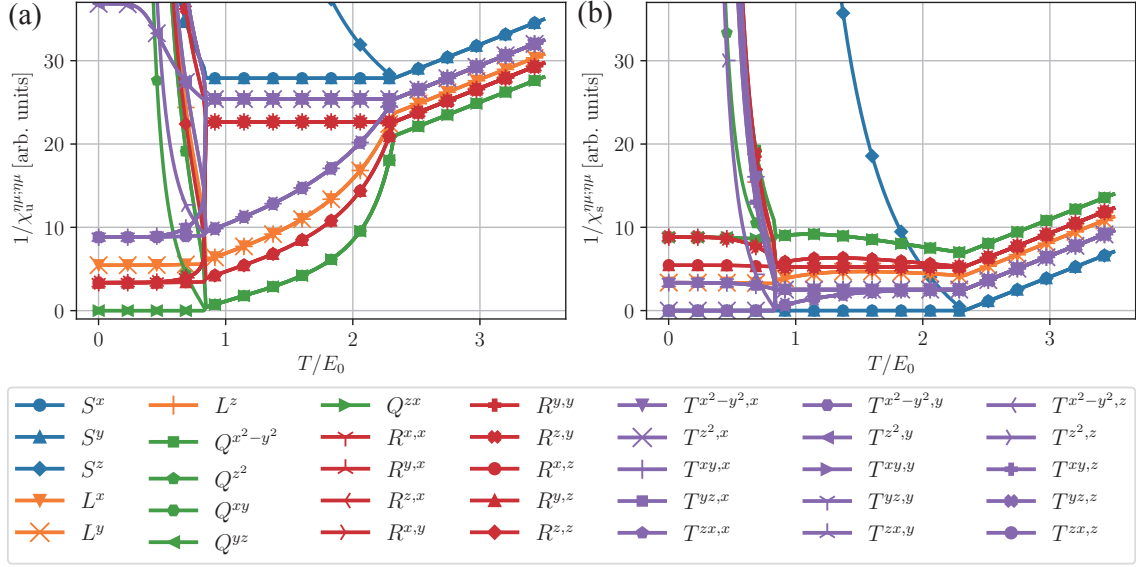


図 4.6: (a) 対角感受率の逆数の一様成分及び (b) 交替成分の温度依存性。  $E_0 = t^2/U$  をエネルギーの単位としてとった。

はなく、(4.4) 式を用いて、各 A,B 副格子に対して

$$|\psi_A\rangle = |n = 1, z, \downarrow\rangle_A \quad (4.42)$$

$$|\psi_B\rangle = |n = 1, z, \uparrow\rangle_B \quad (4.43)$$

と書ける。これは交替的なスピンと一様な軌道の配列を表しており、図 4.5(a) の平均場解と一致する。これらの波動関数の直積から密度演算子を構成し、(4.23)–(4.27) 式で定義した局所的な演算子で展開することで秩序パラメータを構築できる。副格子  $\lambda$  に対して構築すると

$$|\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda| = \mp \frac{1}{\sqrt{6}} S_\lambda^z - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_\lambda^{z^2} \pm \frac{1}{\sqrt{3}} T_\lambda^{z^2, z} + \frac{1}{6} \quad (4.44)$$

と得られる。複号のうち、上(下)の符号は副格子  $\lambda = A$  ( $\lambda = B$ ) に対応する。右辺に現れた量は図 4.5(a) の平均場解と一致する。

#### 4.2.2.3 強磁性フント結合 ( $J > 0$ ) の場合の平均場解

$J/U = 0.1$  のときの平均場解を図 4.7 に示す。なお、この場合は  $d$  電子系に対応し、反強磁性フント結合の場合と対比させてその振る舞いを議論する。図 4.7(a) は秩序パラメータの温度依存性である。図 4.4 で議論したように、 $J > 0$  の領域では  $|I_Q|$  が最大の結合定数であり、これは反強磁性的な結合定数 ( $I_Q < 0$ ) である。このことと対応して、平均場解においても反強磁性的な  $Q_s^{z^2}$  の秩序が高温の転移温度  $T_{c1}$  において生じる。強磁性的な  $Q_s^{z^2}$  の秩序も同時に誘起されるが、 $T_{c1}$  近傍の温度依存性を見ると  $Q_s^{z^2}$  は  $\sim \sqrt{T_{c1} - T}$  のように振る舞うのに対して、 $Q_u^{z^2}$  は  $\sim T_{c1} - T$  のように振る舞う。このことから、 $Q_s^{z^2}$  がプライマリーな秩序パラメータである。対称性の議論によると、ランダウの自由エネルギーに  $Q_u^{z^2} (Q_s^{z^2})^2$  の項が存在するため、強磁性的な  $Q_s^{z^2}$  の秩序は反強磁性的な  $Q_s^{z^2}$  の秩序から誘起されると考えられる。なお、そのような 3 次項の存在は  $Q^{x^2-y^2} - Q^{z^2}$  平面における対称性 [65] を考

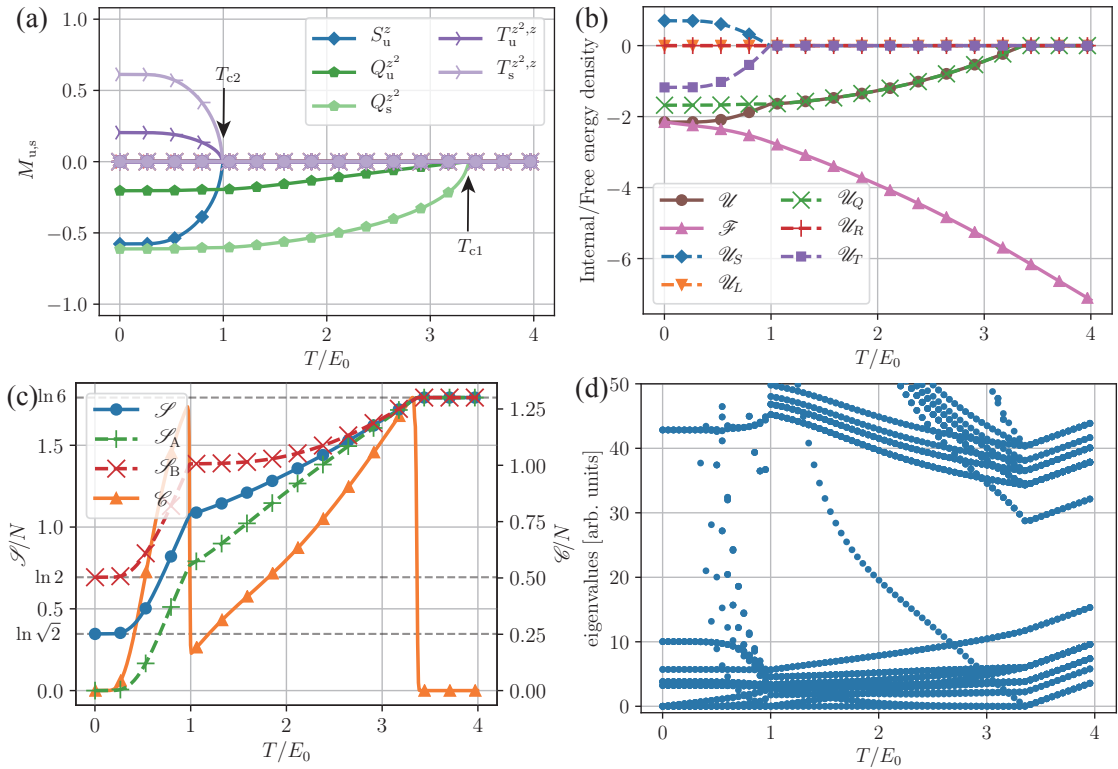


図 4.7:  $n = 1, J/U = 0.1$  のときの 2 つの副格子からなる格子な格子における平均場解。(a) 秩序パラメータ、(b) 成分分解された内部エネルギー及び全エネルギー密度、(c、左) サイトあたりのエントロピー、(c、右) 比熱及び (d) (3.55) 式により得られたヘシアン行列  $\hat{a}$  の固有値の温度依存性。(a) の秩序パラメータは一樣成分と交替成分にユニタリ変換を施してある。また (c、左) に示したエントロピーのうち、破線で示したものは各副格子のサイトあたりエントロピーである。

えることで理解できる。より低温では磁気秩序が生じ、強磁性的なスピンの秩序と同時に  $T^{z^2, z}$  の秩序パラメータも有限となる。図 4.7(b) に示した成分分解した内部エネルギーによると、 $T$  モーメントの内部エネルギー  $\mathcal{U}_T$  はエネルギー利得があるのに対して  $S$  モーメントの内部エネルギー  $\mathcal{U}_S$  はエネルギー損失がある。これは結合定数とも対応しており、 $S$  モーメントの結合定数  $I_S$  は反強磁性的であるのに対して図 4.7(a) の  $T < T_{c2}$  で実現している秩序は強磁性秩序となっており、エネルギー的に好まないためであると考えられる。よって  $J/U = -0.1$  の場合と比較すると、磁気的な秩序と電気的な秩序（軌道秩序）が入れ替わっている。このような、フント結合の符号に応じて磁気秩序と軌道秩序が入れ替わる振る舞いは 2 軌道系の場合にも報告されている [64]。

次にエントロピーと比熱の温度依存性を図 4.7(c) に示す。エントロピーについて、(3.32) 式で定義した副格子ごとの量については破線で示した。  $T \rightarrow 0$  での A サイトのエントロピーはゼロである一方、B サイトは有限であることから、2 つの副格子は非等価であり対称操作によっては結びつかない。これは図 4.7(a) に示したように、一様な軌道秩序と交替的な軌道秩序が共存していることによる。実際、基底状態の波動関数は

$$|\psi_A\rangle = |n = 1, z, \downarrow\rangle_A \quad (4.45)$$

$$|\vec{\psi}_B\rangle = \begin{pmatrix} |n = 1, x, \downarrow\rangle_B \\ |n = 1, y, \downarrow\rangle_B \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

と書かれる。このことから、B サイトの残留エントロピーは  $x, y$  軌道が等価であることに由来しており、各副格子に依存して軌道の 3 重縮退が解ける。すなわち、A 副格子では  $z$  軌道をエネルギー的に好む一方、B 副格子では好まない。そのため、この反強磁性的な軌道秩序状態は完全に縮退を解くことはできない。

通常、縮退は相互作用の効果によって解け、基底状態には縮退がないことが期待される。そのため、縮退が残る解は不安定解であることが予想される。そこで、その解の安定性を調べるため、3.2.2 節で議論したヘシアン行列の固有値を図 4.7(d) に示す。ランダウ理論の文脈での励起エネルギーがゼロ以上であるため、この解はエネルギー的に安定である。よって、 $T \rightarrow 0$  での縮退はこのモデルに相互作用が不足しているために生じ、より現実的な状況を想定した、他の種類の相互作用を考慮することで解消される。

最後に、幾何学的フラストレーションのある系のように、単純な交替的な秩序状態とならない場合を念頭におき、一様な解のみを考える場合について述べる。実際のところ、図 4.4 で見たように、 $n = 1$  の等方的モデルでは  $J = 0$  近傍において全ての結合定数が反強磁性的となっているため、一様な解のみを想定すると解は得られない。一方でより大きな  $|J|$  では強磁性的な結合定数が存在するため、解が存在する可能性がある。しかしながら、フント結合の典型的な値は  $|J|/U \lesssim 0.1$  であるため、本論文ではこの領域には立ち入らない。

### 4.2.3 $n = 3$ の場合

この節では反強磁性フント結合 ( $J < 0$ ) をもち、1 分子あたり 3 電子が存在するモデルについて考える。これは  $t_{1u}$  分子軌道がハーフフィルドである、フルラーレン化合物により近いモデルである。



表 4.2:  $n = 3$  の等方的モデルにおける、(4.28) 式で定義した展開係数  $A_{\xi n}$ 。2 サイト基底状態は  $|\gamma_i, \sigma_i\rangle_i |\gamma_j, \sigma_j\rangle_j$  で、そのエネルギーは  $2(3U - 4J)$  である。中間状態の詳細は本文に示した。また、中間状態の縮退数も併せて示した。

	$\Delta E_n$					
	$U - 8J$	$U - 6J$	$U - 4J$	$U - 3J$	$U - J$	$U + 2J$
縮退数	162	180	50	36	20	2
$\xi = S$	1/2	-5/3	25/18	-4/3	20/9	8/9
$\xi = L$	9/8	-5/4	25/72	2	-10/9	8/9
$\xi = Q$	-9/8	1/4	-1/72	2	-2/9	-8/9
$\xi = R$	-1/8	-5/12	-25/72	2/3	10/9	-8/9
$\xi = T$	1/8	1/12	1/72	2/3	2/9	8/9
$\xi = 0$	-9/2	-5	-25/18	-4	-20/9	-8/9

#### 4.2.3.1 結合定数

(4.28) 式で定義した、係数行列  $A_{\xi n}$  を表 4.2 に示す。ハーフフィールドを考えているので、 $I_{ij}$  に関係する  $i$  及び  $j$  の 2 サイト問題における始状態と中間状態の粒子数はそれぞれ  $(n_i, n_j) = (3, 3)$  及び  $(n_i, n_j) = (2, 4)$  である。ここで、 $n_i = 2$  と  $n_i = 4$  は互いに粒子正孔変換によって結びついていることを用いて議論する。 $n_i = 2$  の状態は 4.2.2 節で議論したものと同様であり、 $n_i = 4$  の状態も  $n_i = 2$  の状態から議論できる。以下では、特に  $n_j = 4$  の状態に注目して中間状態とそのエネルギーを列挙する。

励起エネルギーが  $\Delta E_n = U - 8J$  となる中間状態は、 $n_i = 2$  については (4.31) 式で与えた 9 種類の軌道間スピントリプレット状態で、 $n_j = 4$  については

$$|n_j = 4; 1\rangle = \begin{cases} b_{jz}^\dagger c_{jy\uparrow}^\dagger c_{jx\uparrow}^\dagger |0\rangle, & (\text{縮退数: } 6) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} b_{jz}^\dagger (c_{jy\downarrow}^\dagger c_{jx\uparrow}^\dagger + c_{jy\uparrow}^\dagger c_{jx\downarrow}^\dagger) |0\rangle, & (\text{縮退数: } 3) \end{cases} \quad (4.47)$$

のような、それらを粒子正孔変換した状態である。 $\Delta E_n = U - 6J$  については、 $n_i = 2$  は (4.31) 式の軌道間スピントリプレット状態と

$$|n_j = 4; 2a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} b_{jz}^\dagger (c_{jy\downarrow}^\dagger c_{jx\uparrow}^\dagger - c_{jy\uparrow}^\dagger c_{jx\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad (\text{縮退数: } 3) \quad (4.48)$$

及び

$$|n_j = 4; 2b\rangle = \frac{\sqrt{2}}{3} (2b_{jz}^\dagger b_{jy}^\dagger - b_{jz}^\dagger b_{jx}^\dagger - b_{jy}^\dagger b_{jx}^\dagger) |0\rangle, \quad (\text{縮退数: } 2) \quad (4.49)$$

のような、(4.32), (4.33) 式の軌道間スピンシングレット状態及び軌道内スピンシングレットかつ反結合軌道状態を粒子正孔変換した状態である。 $\Delta E_n = U - 4J$  については、 $n_i = 2$  は (4.32), (4.33) 式の状態と  $n_j = 4$  は (4.48) 式の状態である。 $\Delta E_n = U - 3J$  については、 $n_i = 2$  は (4.34) 式の軌道内スピンシングレットかつ結合軌道状態と  $n_j = 4$  は (4.47) 式

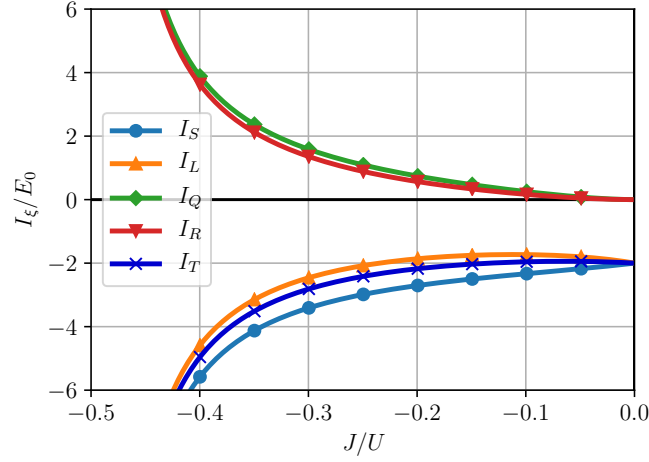


図 4.8:  $n = 3$  の等方的モデルにおける各結合定数のフント結合と軌道内クーロン相互作用の大きさの比  $J/U$  に対する依存性。図 4.4 と同様に、符号が正（負）の場合には強磁性的（反強磁性的）な結合定数であることを表す。またエネルギーの単位として  $E_0 = t^2/U$  とした。

の状態である。 $\Delta E_n = U - J$  については、 $n_i = 2$  は (4.32), (4.33) 式の状態と  $n_j = 4$  は (4.34) 式を粒子正孔変換した

$$|n_j = 4; 3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( b_{jz}^\dagger b_{jy}^\dagger + b_{jz}^\dagger b_{jx}^\dagger + b_{jy}^\dagger b_{jx}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (\text{縮退なし}) \quad (4.50)$$

のような、軌道内スピンシングレットかつ結合軌道状態である。最後に  $\Delta E_n = U + 2J$  については、 $n_i = 2$  は (4.34) 式の状態と  $n_j = 4$  は (4.50) 式の状態である。この状態は  $J < 0$  では最低の励起エネルギーをとる。なお、表 4.1 と同様に表 4.2 に各  $\Delta E_n$  についての縮退数をまとめた。

図 4.8 は各結合定数のフント結合に対する依存性であり、各結合定数の相対的な大小関係は全ての領域で変化しない。摂動論は  $-1/2 < J < 0$  で正当化され、この領域では非摂動ハミルトニアンエネルギー準位の交差はない。なお図 4.3 で議論したように、 $J > 0$  の場合には  $c_{iz\uparrow}^\dagger c_{iy\uparrow}^\dagger c_{ix\uparrow}^\dagger |0\rangle$  のような、全スピン  $S = 3/2$  の状態が基底状態となり、本論文で扱う  $J < 0$  の場合とは基底状態が異なる。この点は  $n = 1$  の場合に基底状態がフント結合の符号に関係がなかったこと（図 4.4 参照）と対照的である。また、図 4.4 と図 4.8 を比較すると  $n = 3$  の場合の結合定数の大小関係は  $n = 1$  の  $J/U = -0.5$  近傍と似ており、同様の振る舞いが得られると期待される。

#### 4.2.3.2 2つの副格子からなる格子の平均場解

図 4.9(a) に  $n = 3, J/U = -0.1$  の2つの副格子からなる格子の秩序パラメータの温度依存性を示す。なお副格子自由度は (3.36) 式のユニタリ変換を施してある。 $T_{c1} \simeq 2.3E_0$  において反強磁性秩序が生じる。これは最大の結合定数が  $|I_S|$  であることと対応している。温度を下げると、 $T_{c2}$  において2種類目の秩序が生じ、 $Q_u^{z^2}$  と  $T_s^{z^2, z}$  の秩序パラメータが有限となる。この軌道モーメントは、4.1.1 節で議論したように通常の1体軌道モーメントではなく、反強磁性フント結合に起因するダブロン軌道モーメントであることを強調する。

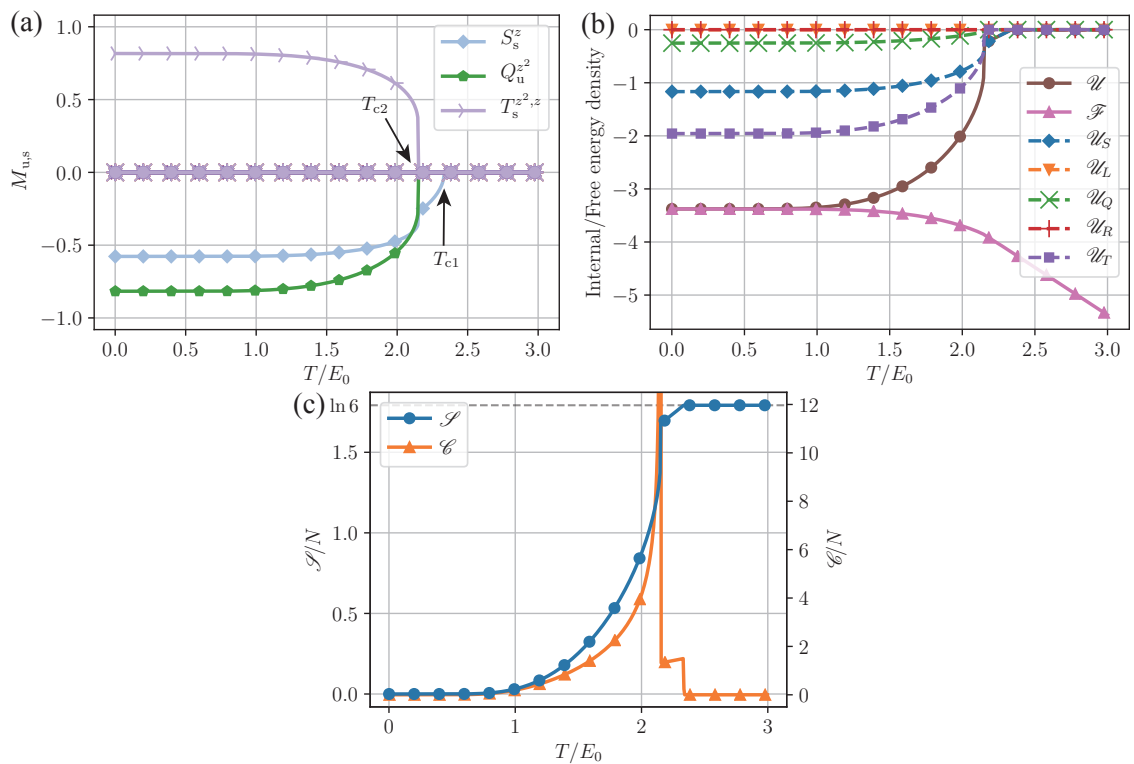


図 4.9:  $n = 3, J/U = -0.1$  の場合の 2 つの副格子からなる格子における平均場解。(a) 秩序パラメータ、(b) 成分分解された内部エネルギー密度及び全自由エネルギー密度、(c、左) サイトあたりエントロピー、(c、右) 比熱の温度依存性。(a) では副格子自由度について (3.36) 式で定義したユニタリ変換を施してある。横軸は  $E_0 = t^2/U$  により規格化してある。

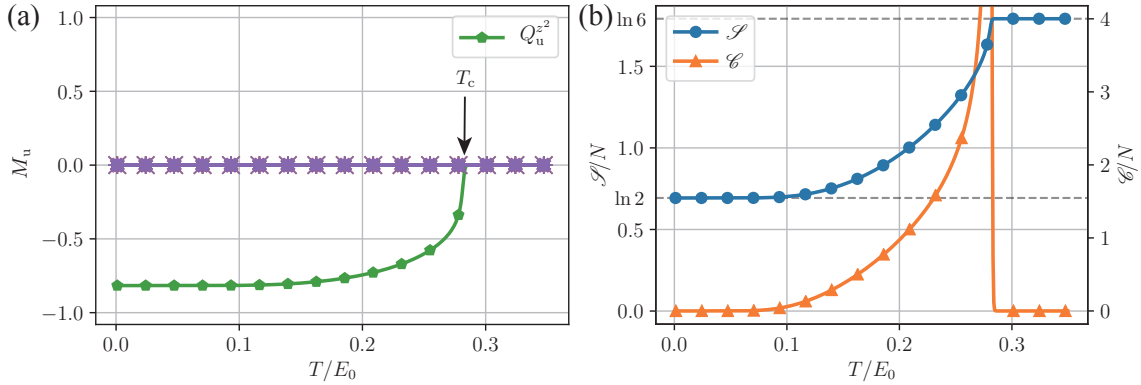


図 4.10:  $n = 3, J/U = -0.1$  の場合の副格子自由度のない等方的モデルの平均場解。(a) 秩序パラメータ、(b、左)1 サイトあたりのエントロピー、(b、右) 比熱の温度依存性。  $E_0 = t^2/U$  でエネルギーを規格化した。

図 4.9(b) に自由エネルギーと内部エネルギーの温度依存性を示す。内部エネルギーは各秩序パラメータの寄与ごとに分割したものを破線で示したが、秩序相では全ての成分でエネルギーは減少する。このことは  $n = 1$  と対照的であり、反強磁性的な  $T$  モーメントの秩序が生じることによるエネルギーの低下が最も大きい。

図 4.9(c) にエントロピーと比熱の温度依存性を示す。  $T_{c1}$  において比熱が飛んでいることから、この転移は 2 次相転移である。また  $T_{c2}$  ではエントロピーに飛びが見られることから、1 次相転移である。各副格子における基底状態の波動関数は

$$|\psi_A\rangle = |z, \downarrow\rangle_A \quad (4.51)$$

$$|\psi_B\rangle = |z, \uparrow\rangle_B \quad (4.52)$$

と書ける。基底状態に縮退はなく、このことは  $T \rightarrow 0$  でエントロピーがゼロであることと整合する。

#### 4.2.3.3 1 副格子の場合の平均場解

幾何学的フラストレーションをもつ格子を念頭におき、空間変調するような解は実現しないと想定する。そこでこの節では、空間的に一様な、副格子自由度のない解のみを探索する。

図 4.10(a) に、  $n = 3, J/U = -0.1$  のときの副格子自由度のない等方的モデルにおける秩序パラメータの温度依存性を示す。  $T_c/E_0 \approx 0.28$  において  $Q^{z^2}$  の秩序が発現し、これは図 4.8 に示した結合定数の大小関係と対応する。図 4.10(b) はエントロピー (左) と比熱 (右) の温度依存性である。低温において  $S = \ln 2$  の残留エントロピーが存在するが、これは副格子自由度が存在しないことでスピンについての縮退が解けないことに由来する。つまり、基底状態の波動関数は縮退しており

$$|\vec{\psi}\rangle = \begin{pmatrix} |z, \uparrow\rangle \\ |z, \downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

と書ける。なお、このときの (3.55) 式のヘシアン行列  $\hat{a}$  の固有値は非負であり、この解は安定である。

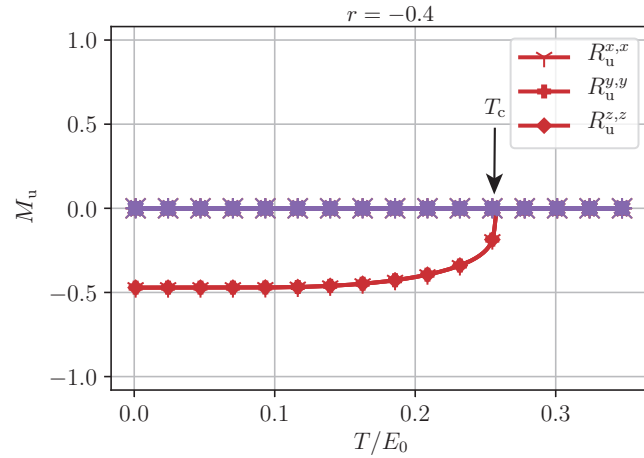


図 4.11:  $n = 3, J/U = -0.1$  の副格子自由度のない等方的モデルで、結合定数の比  $r = -0.4$  としたときの秩序パラメータの温度依存性。エネルギーは  $E_0 = t^2/U$  で規格化してある。

さらに、以下では図 4.10 で得られた平均場解を元に、興味深い可能性について述べる。先ほどの軌道秩序状態は図 4.8 において、強磁性的な寄与をもつ最大の結合定数  $I_Q$  によって誘起されたものであった。この図によれば、 $I_Q$  と  $I_R$  の値が極めて近いことがわかる。そこで、この 2 つの結合定数の大小関係を操作するパラメータ  $r$  を導入することで補正した結合定数を

$$\tilde{I}_Q = (1 + r)I_Q \quad (4.54)$$

$$\tilde{I}_R = (1 - r)I_R \quad (4.55)$$

を定義して、異なる解の探索を行う。なお、元のモデルは  $r = 0$  とした場合に対応する。

$n = 3, J/U = -0.1$  及び  $r = -0.4$  のときの副格子自由度のない等方的なモデルの秩序パラメータの温度依存性を図 4.11 に示す。このとき、パラメータ  $r$  によって補正された結合定数の大小関係は  $\tilde{I}_R > \tilde{I}_Q$  となるため、 $R^{\mu,\mu}$  モーメントが有限となる。 $R$  モーメントの定義を思い出すと形式的には  $R^{\mu,\mu} \sim L^\mu S^\mu$  と書けるため、自発的にスピン軌道相互作用が生じたと解釈することができる。基底状態の波動関数は

$$|\vec{\psi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} |x, \uparrow\rangle - i|y, \uparrow\rangle - |z, \downarrow\rangle \\ -|x, \downarrow\rangle - i|y, \downarrow\rangle - |z, \uparrow\rangle \end{pmatrix} \quad (4.56)$$

と書ける。それぞれの波動関数はスピン自由度と軌道自由度が結合しており、これらの 2 重縮退した状態は互いに時間反転操作によって結びついている。2.2.2 節での議論を思い出すと、この波動関数は  $t_{2g}^1$  における  $j_{\text{eff}} = 1/2$  と対応していることがわかる。ただし、今の場合にはダブロンを巻き込んだ多電子状態であり完全に対応するわけではないことに注意する必要がある。

この「自発的なスピン軌道相互作用」は 6 重縮退した状態を 2 重項と 4 重項に分裂させ、秩序パラメータの符号によってどちらが基底状態となるかが決まる。この解析では 2 重項状態が常に基底状態となるが、これは低温においてエントロピーが最小となる状態が 2 重項状態であるためと考えられる。

よって、元のモデル ( $r = 0$ ) では  $Q$  モーメントによって記述されるダブロン軌道秩序状態が生じるが、電気スピン軌道モーメント  $R$  によって記述される秩序状態がその近傍にあ

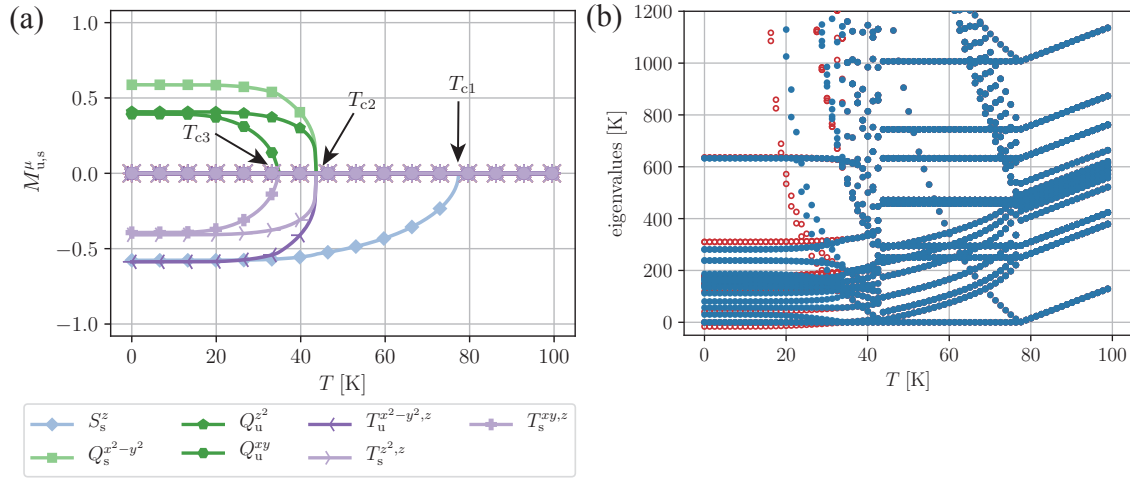


図 4.12: A15 フラーレン化合物の局在有効モデルに対する平均場解。(a) 秩序パラメータ、(b) (3.55) 式により計算したヘシアン行列  $\hat{a}$  の固有値の温度依存性。(a) では副格子自由度をユニタリ変換し、一様成分と交替成分により示した。(b) で青丸で塗りつぶされているものは (a) で得られた解のものである。赤丸は  $T_{c3}$  での転移が存在しない場合の解である。

ることがわかった。4.1.1 節で議論したように、本来のスピ軌道相互作用  $\Lambda_{\text{SOC}}$  は非常に小さいが、 $R$  モーメントの秩序状態を通してその効果が現れる可能性がある。これは  $n = 3$  で反強磁性フント結合をもつ系においてのみ実現する。

### 4.3 フラーレン化合物に対する解析結果

この節では第一原理計算により得られたフラーレン化合物の強束縛モデルのホッピングパラメータ [183] を用いて構築された局在有効モデルの平均場解析の結果を示す。以下では特に断りがない限り、軌道内クーロン相互作用を  $U = 1 \text{ eV}$ 、フント結合を  $J/U = -0.1$  とする。

#### 4.3.1 A15 構造

まず初めに、A15 フラーレン化合物に対する局在有効モデルの解析結果を示す。最初に  $J/U = -0.1$  の場合の平均場解析の結果を示し、基底状態の軌道秩序状態を中心に議論する。次に、より現実的なフント結合の値である  $J/U = -0.03$  [182] とした場合の結果を示す。そして最後に、低温における平均場解の探索により得られた準安定状態の議論を行う。

##### 4.3.1.1 基底状態

A15 フラーレン化合物の局在有効モデルにおける秩序パラメータの温度依存性を図 4.12(a) に示す。ホッピングパラメータは  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  のものを選んだ(文献 [183] における  $\text{A15-Cs}(V_{\text{SC}}^{\text{opt-P}})$ )。A15 構造は 2 つの副格子からなる格子で、A サイトと B サイトはらせん操作 (並進操作と 4 回回転操作の組み合わせ) によって結びついている。図に示したように、 $T_{c1} \simeq 80 \text{ K}$  にお

いて2次相転移が起こり、スピンの反強磁性秩序が生じる。温度を下げると、 $T_{c2,3}$ において $Q$ モーメントと $T$ モーメントによる2種類の相転移が生じることがわかった。これら2つの $Q, T$ モーメントは $S_z$ の反強磁性秩序の下では同一の対称性をもつ。この現実的な有効モデルでは結合定数が複雑な構造であり、等方的モデルのように各物理量の寄与に分けることができないため、どの秩序パラメータがプライマリーな秩序パラメータであるかを単純に同定することはできない。なお、現実的な解析を行うためには実験で観測されている転移温度を再現するようにパラメータを決める必要があるが、本論文ではそのような調整を行っていないため、準定量的な解析である点に注意いただきたい。

図 4.12(b) は、(3.55) 式で定義したヘシアン行列の固有値である。青丸は図 4.12(a) で示した解のもので、全ての点がゼロ以上であるためこの解は熱力学的に安定である。一方で赤丸で示したものは $T_{c3}$ で生じる軌道秩序がない場合のものである。この場合、低温においてエントロピーはゼロとなる一方、ヘシアン行列の固有値は $T \lesssim T_{c3}$ で負の値を示しているため、この解は低温において熱力学的に不安定である。よって、より安定な基底状態に到達するためには、 $T_{c3}$ での転移は不可欠であることがわかった。

次に、 $T_{c3}$ で生じる2段階目の軌道秩序についてより詳しく議論する。以下では、磁気秩序が生じている $T < T_{c1}$ の温度領域では $T$ モーメントと $Q$ モーメントは同一の対称性であるため、簡単のため $Q$ モーメントにのみ注目して議論を行う。図 4.13(a) は $T_{c3} < T < T_{c2}$ における、各副格子の $Q$ モーメントの値を示したもので、左がA副格子、右がB副格子のものである。3種類のシンボルは縮退した解を表しており、初期条件に依存していずれかの値に収束する。図 4.13(a)に見られるように、 $X_\lambda = Q_\lambda^2$ 、 $Y_\lambda = Q_\lambda^{x^2-y^2}$ の平面上でそれぞれの解は3回回転対称性を持ち、自由エネルギーは $X$ 軸から角度 $\phi$ だけ傾いた三角形の頂点において最小値をとり、状態によって3回回転対称性が破れる。この傾きは $T < T_{c3}$ でも残る。

この結果はランダウ理論からも理解することができる。フラーレン化合物のもつ点群 $T_h$ のように、4回回転対称性がない場合、 $X_\lambda = Q_\lambda^2$ と $Y_\lambda = Q_\lambda^{x^2-y^2}$ の関係する項のみを抜き出すと、ランダウの自由エネルギーは

$$\mathcal{F}_L = \sum_{\lambda=A,B} [c_1 X_\lambda (X_\lambda^2 - 3Y_\lambda^2) + c_2 s_\lambda Y_\lambda (3X_\lambda^2 - Y_\lambda^2)] \quad (4.57)$$

と書ける。ここで $s_{\lambda=A} = +1$ 及び $s_{\lambda=B} = -1$ である。なお、ここでは3次項のみを考える。この自由エネルギーは図 4.13の平均場解とも整合する。 $c_2$ の項が存在することで角度 $\phi$ が有限となる。角度 $\phi$ は $X = r \cos \theta$ 及び $Y = r \sin \theta$ により極座標表示に移ることで

$$\mathcal{F}_L \propto \cos(3\theta + \phi) \quad (4.58)$$

$$\phi = \arctan \frac{c_2}{c_1} \quad (4.59)$$

と得られる。図 4.13(a) から $\phi = 6.76^\circ$ と見積もることができる。A15 フラーレン化合物はらせん操作、すなわち[111]方向に沿った半並進と $x, y, z$ 軸周りの4回回転の組み合わせ操作に対する対称性を持ち、A副格子とB副格子の秩序パラメータを関係づけている。実際、(4.57)式のランダウ自由エネルギーは、3回回転操作とらせん操作の下で不変である。

系に4回回転対称性がある場合、 $c_2 = 0$ もしくは $\phi = 0$ でなければならない。このことは、具体的に $z$ 軸まわりに $\pi/2$ 回転させる場合を考えると、 $Y_\lambda \rightarrow -Y_\lambda$ となることから理解できる。図 4.13(b)に、 $T < T_{c3}$ で2番目の軌道秩序が生じないまま $T \rightarrow 0$ とした解を示

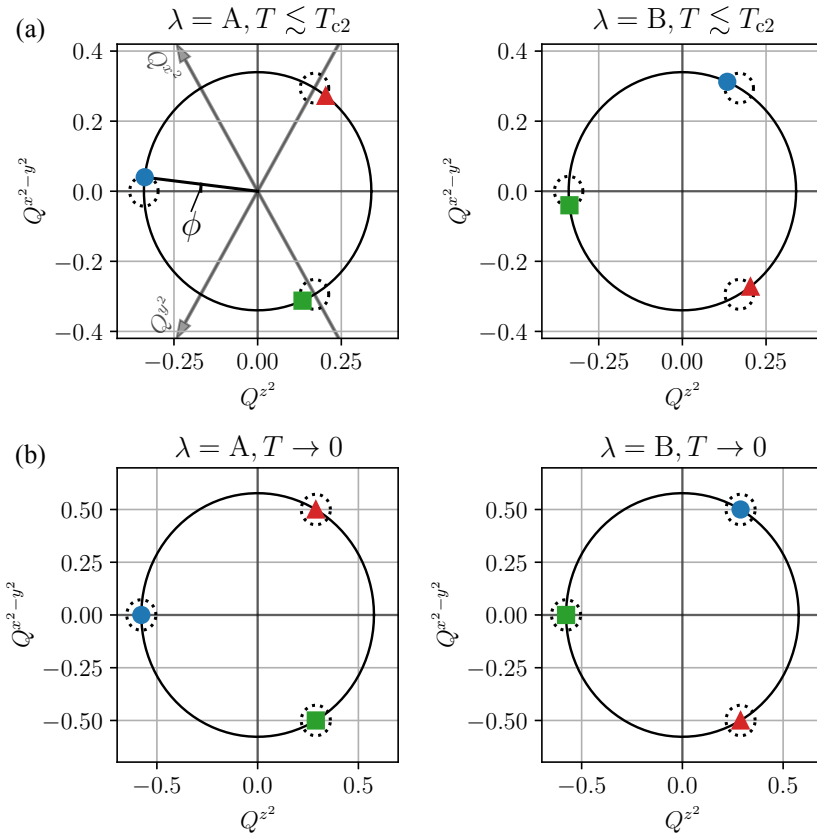


図 4.13: (a)  $T = 40.4\text{K} (< T_{c2})$  での A 副格子 (左) 及び B 副格子 (右) における秩序パラメータを  $Q_x^2 - Q_y^2$  平面上で表したもの。(b) は低温における同様のプロットではあるが、 $T_{c3}$  での転移が生じなかった場合のものである。これは図 4.12(b) において赤丸で示した解に対応する。点線で示した丸は、系が 4 回回転対称性をもつ場合の秩序パラメータの値である。それぞれの色及び形状は同じエネルギーをもつ、異なる解を表している。 $Q_x^2$  や  $Q_y^2$  と書かれた灰色の矢印は、量子化軸を変更した場合のもので、補助として示した。なお、図 4.12(a) の平均場解に対応するものは、この図における (a) の赤三角である。また、(a) 左の図中に示した角度  $\phi$  は横軸からのずれを表している。



表 4.3: 温度領域と存在する対称性の関係。 $\Theta, C_4^{x,y,z}, T$  及び  $C_3$  はそれぞれ時間反転、4 回回転、並進、3 回回転操作を表す。なお 4 回回転操作については図 4.12(a) の解と対応させてある。

温度	系の有する対称性
$T_{c1} < T$	$\Theta, C_4^{x,y,z} \times T, C_3$
$T_{c2} < T < T_{c1}$	$C_4^{x,y,z} \times T, C_3$
$T_{c3} < T < T_{c2}$	$C_4^z \times T$
$T < T_{c3}$	N/A

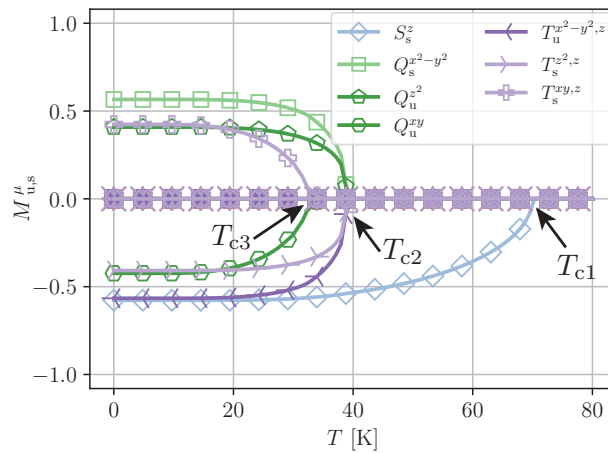


図 4.14:  $J/U = -0.03$  とした場合の A15 フラーレン化合物の局在有効モデルの平均場解の温度依存性。

した。 $T \rightarrow 0$  で  $\phi = 0$  であるので、系が有効的に 4 回回転対称性を回復したように見える。よって、図 4.12(a) における 2 番目の軌道秩序は、 $T < T_{c3}$  で有効的に回復した 4 回回転対称性から誘起され、さらなるエネルギー利得があるものと考えられる。

A15 フラーレン化合物の軌道秩序状態について、対称性の観点からさらに考察する。まず初めに、高温の無秩序状態における対称性をまとめる。この温度領域では時間反転操作  $\Theta$  と [111] 方向の 3 回回転操作  $C_3$  に対する対称性がある。さらに、 $C_4^{x,y,z} \times T$  で表されるらせん操作に対する対称性がある。ここで、 $C_4^{x,y,z}$  は  $x, y, z$  軸周りの 4 回回転操作、 $T$  は A15 格子の A 副格子と B 副格子を交換するような部分並進操作である。なお、 $C_4^{x,y,z}$  と  $T$  それ自体はフラーレン化合物の対称操作ではないことに注意いただきたい。

$T_{c1}$  以下では、スピンの秩序により時間反転対称性が自発的に破れる。中間温度領域  $T_{c3} < T < T_{c2}$  では、 $Q^{z^2}$  と  $Q^{x^2-y^2}$  の、ダブロンによる軌道秩序状態は 3 回回転対称性  $C_3$  と、らせん操作に対する対称性の一部を自発的に破った状態となる。特に、図 4.13(a) の赤三角からわかるように、らせん操作のうち  $C_4^z \times T$  は軌道秩序状態の系を不変に保つ。この残された対称性によって  $T_{c3}$  で別の相転移が起こり、そこで秩序変数  $Q^{xy}$  が有限となることで、らせん操作  $C_4^z \times T$  に対する対称性が破れる。以上の温度領域と残された対称性の関係を表 4.3 にまとめた。

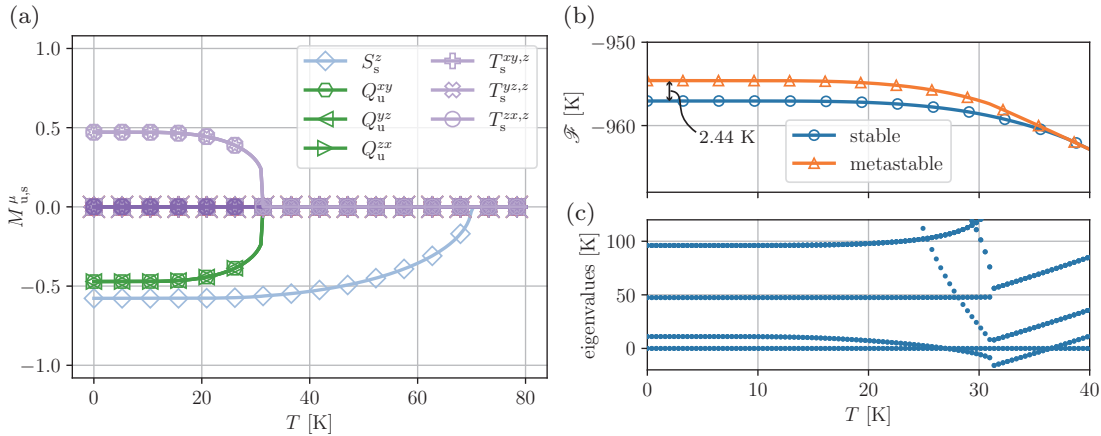


図 4.15: (a)  $J/U = -0.03$  とした場合の A15 モデルにおける、図 4.14 とは異なる平均場解の秩序パラメータの温度依存性。(b) 低温における自由エネルギー密度の温度依存性。青丸は図 4.14 の平均場解のものに対応し、この図の (a) の平均場解のものは黄色三角である。(c) (b) と同一の温度領域における、ヘシアン行列の固有値の温度依存性。

また、より現実的なフント結合の値である  $J/U = -0.03$  [182] とした場合の平均場解を図 4.14 に示す。転移温度が抑制されるが、定性的な振る舞いは図 4.12(a) と変わらない。

#### 4.3.1.2 準安定状態

低温で平均場解の探索を行うと、図 4.14 とは異なる軌道秩序状態の解が存在することがわかった。図 4.15(a) はその平均場解の温度依存性である。 $J/U = -0.03$  である。 $T_c \simeq 70$  K で磁気秩序が得られるのは図 4.14 と同じだが、低温領域では  $Q^{xy}, Q^{yz}, Q^{zx}$  の一様な軌道秩序が生じることがわかった。さらに、これらのモーメントが同じ値をとることから、フラーレン分子は [111] 方向に向いた軌道の非対称性をもつ。

得られた平均場解と図 4.14 に示した解を比較する。図 4.15(b) はそれぞれの解の自由エネルギーの温度依存性である。図 4.14 に示した解に対応する青丸は、黄色の解よりも常に低いエネルギーをとるが、この二つの解のエネルギー差は約 2.44 K と、わずかである。したがって、図 4.15(a) で得られた解は準安定解の可能性があり、その熱力学的安定性を確認する必要がある。図 4.15(c) に示すように、 $T \lesssim 30$  K におけるヘシアン行列の固有値が正であることから、この解は低温で熱力学的安定な状態であることがわかった。一方、 $T \sim 30$  K 近傍では負の固有値が得られており、この温度領域では解は安定ではない。実験的に図 4.15(a) の軌道秩序解を安定化させるためには、瞬間的な冷却などが必要と考えられる。

#### 4.3.2 fcc 構造

最後に、fcc 構造のフラーレン化合物を考える。局在有効モデルの構築時には、文献 [183] の  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  のホッピングパラメータを用いた。また、fcc 格子には幾何学的なフラストレーションがあるが本研究では考慮せず、空間的に一様な秩序状態のみを考える。

図 4.16(a) は秩序パラメータの温度依存性である。時間反転対称性を破る磁気軌道モーメントである、 $L_u^z$  は転移温度近傍で  $(T_c - T)^{1/2}$  のように振る舞うことから、プライマリーな

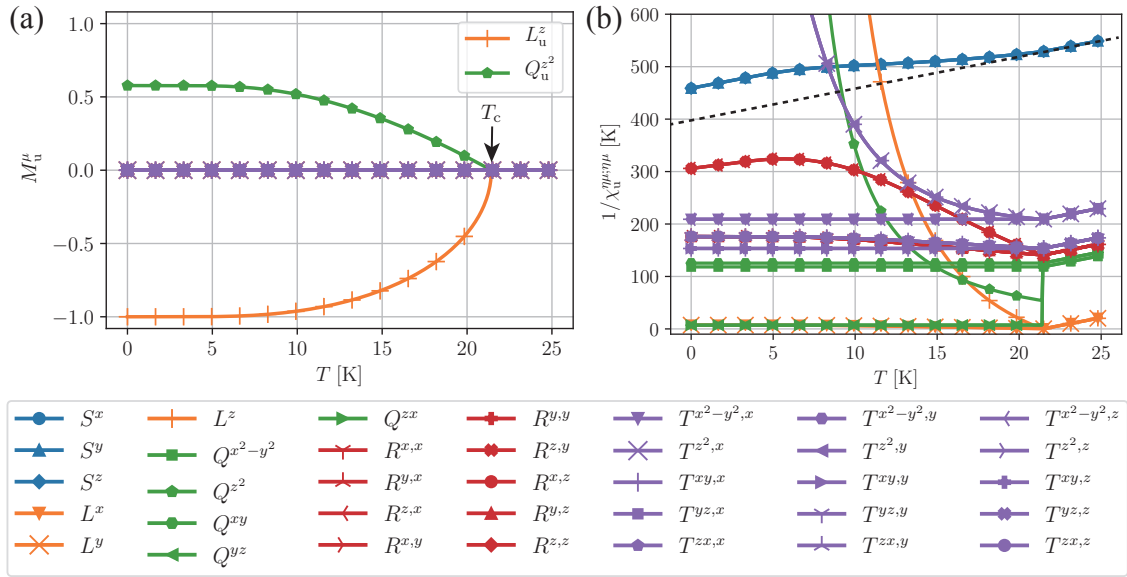


図 4.16:  $J/U = -0.1$  のときの fcc フラーレン化合物の局在有効モデルに対する平均場解。(a) 秩序パラメータ及び (b) 対角感受率の逆数の温度依存性。なお副格子自由度は考慮せず、一様な解のみを想定している。(b) における破線は常磁性相における  $S$  モーメントの延長である。

秩序パラメータである。一方、 $Q^{z^2}$  モーメントは  $\propto (T_c - T)$  の依存性をもつことから、 $L^z$  に誘起されたセカンダリーな秩序パラメータである。また、 $Q$  モーメントはランダウの自由エネルギーに  $(L^z)^2 Q^{z^2}$  のような項が存在して誘起されていると考えられる。ここで  $L^z$  と  $Q^{z^2}$  は、前者は磁氣的、後者は電氣的な軌道モーメントであり、時間反転操作に対する対称性が異なるため、 $Q^{z^2}$  がプライマリーな秩序パラメータであるときに  $L^z$  が誘起されることはない。ただし、 $(L^z)^2$  と  $Q^{z^2}$  は同一の対称性である。また、基底状態は

$$|\bar{\psi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |x, \uparrow\rangle - i|y, \uparrow\rangle \\ |x, \downarrow\rangle - i|y, \downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (4.60)$$

のように単純な形で書かれる。複素数の係数をもつことから、時間反転対称性が破れていることがこのことからわかる。

本研究における計算ではスピン  $S$  による秩序は生じず、基底状態は 2 重縮退している。しかしながら、ヘシアン行列の固有値が正であることから、この解が安定であることを確認した。

ここで得られた解は、4.2.3.3 節で議論した、副格子自由度のない等方的なモデルの場合と異なるものである。よって、この違いは強束縛モデルのホッピングパラメータに由来すると考えられる。そこで、最近接サイトとの結合定数  $I_L$  の一部を示すと

$$\begin{pmatrix} I_1 & I_2 & 0 \\ I_2 & I_1 & 0 \\ 0 & 0 & I_4 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R} = \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right) \quad (4.61)$$

である。ここで  $\mathbf{R}$  は最近接分子の方向を表すベクトルで、 $a$  は fcc フラーレン化合物の格子定数である。なお、他の最近接サイト間の結合定数の情報は対称操作によって構成すること

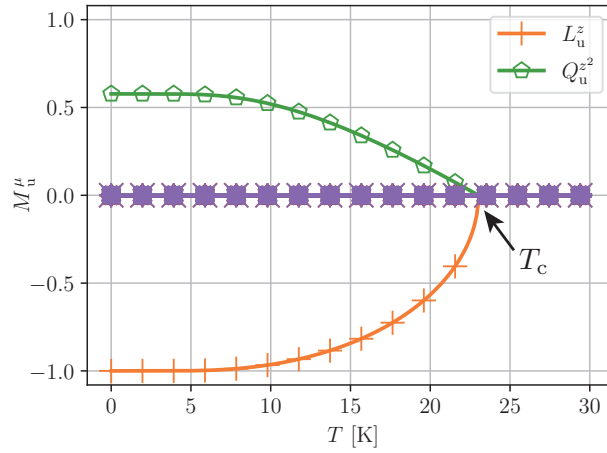


図 4.17:  $J/U = -0.03$  とした場合の fcc フラーレン化合物の局在有効モデルの平均場解の温度依存性。

ができる。行列要素の値は、K を単位として  $I_1 = 12.5$ ,  $I_2 = 9.77$ ,  $I_3 = 0.511$  及び  $I_4 = 20.1$  である。結合定数は、文献 [183] のホッピングパラメータと同じ対称性をもつことが空間群の対称性から要請される。最近接サイト間の結合定数が最も大きく、正であることから、一様な磁気軌道モーメント  $L$  を好むことがわかる。なお、次近接サイトについては結合定数の行列は対角的で、そのすべての成分は最近接のものよりも小さくなっている。

スピン  $S$  モーメントは  $L$  と同じ対称性をもつので、一般論として小さくても有限のスピン軌道相互作用の下では同時に誘起される可能性がある。しかし、4.1.1 節で述べたように、3 電子状態  $|\gamma, \sigma\rangle_i$  に対する有効的なスピン軌道相互作用の大きさは  $\Lambda_{\text{SOC}} \sim 10^{-9}$  eV であり、ほとんどゼロと見なすことができる。このためスピンによる秩序はさらに低温で軌道磁気モーメントとは独立に発現する可能性がある。

スピン  $S$  による秩序がないことは、結合定数の観点から理解することができる。図 4.16(b) は対角感受率の逆数の温度依存性である。青線は  $S$  モーメントの感受率の逆数で、破線は常磁性相における線形部分の延長であるが、負のキュリー・ワイス温度を示すことから  $S$  の結合定数は反強磁性的である。一方で、この計算では空間的に一様な解を仮定したので、反強磁性秩序は記述されない。この場合、fcc 構造の幾何学的フラストレーションのために転移温度は非常に低い、何らかの磁気秩序が発現すると考えられる [184]。

また、 $J/U = -0.03$  のときの局在有効モデルに対する平均場解を図 4.17 に示す。A15 構造のときと同様に、fcc 構造の場合も定性的な振る舞いは変わらない。

### 4.3.3 考察

まず初めに、図 4.18 に A15 構造と fcc 構造の局在有効モデルにおける平均場解の転移温度のフント結合に対する依存性を示す。図 4.18(a) は A15 モデルのもので、各転移温度は交差することなく単調に増加する。この単調な振る舞いは、結合定数のフント結合依存性から定性的に理解できる。図 4.8 に示したように、等方的モデルの結合定数の絶対値は  $|J|/U$  に対して単調増加する。よく知られているように、ハイゼンベルグスピンモデルにおいて平均場近似を適用すると、磁気転移温度は  $T_c \propto I$  のように結合定数に比例する。この現実的な

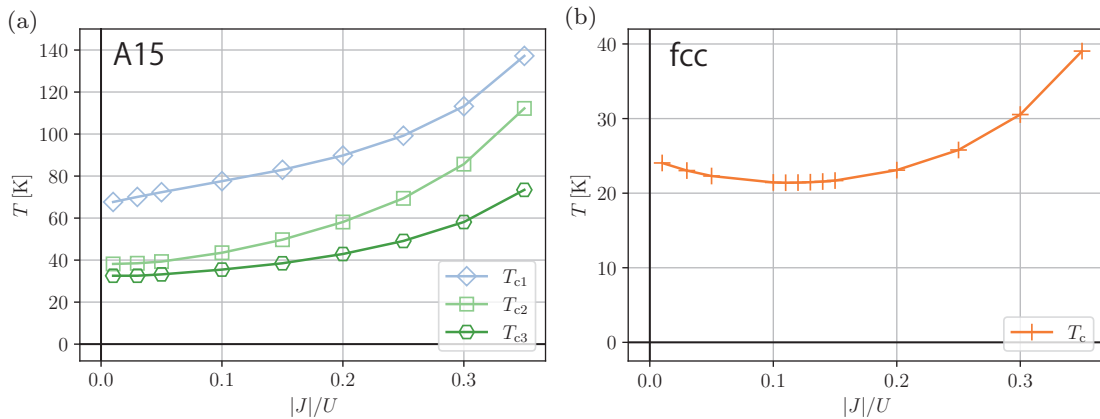


図 4.18: (a) A15 フラーレン化合物の局在有効モデルにおける転移温度  $T_{c1}$ - $T_{c3}$  のフント結合に対する依存性。(b) fcc フラーレン化合物における同様のプロット。

モデルでは異方性があるため直接対応しないが、このことからフント結合  $J$  の大きさを大きくすると転移温度は高くなると考えられる。

次に、fcc モデルにおける同様のプロットを図 4.18(b) に示す。A15 構造の場合とは異なり、 $J/U \sim -0.1$  で見られるアップターンが見られるが、このフント結合依存性も A15 モデルと同様に定性的に理解することができる。つまり、等方的モデルでは  $L$  モーメントの結合定数  $I_L$  は  $J/U \simeq -0.11$  で極小をもつ。やはり転移温度は結合定数と同じような振る舞いをするため、 $J/U \sim -0.1$  においてアップターンが得られると考えられる。このように、A15 構造と fcc 構造の双方のモデルにおいて、 $J/U$  の値を変化させても定性的な振る舞いは変化しないことがわかった。

最後に、実験との対応について述べる。この節で解析したモデルは、第一原理計算の結果に基づいて構築されたものである。さらに、フルーレン化合物は物理/化学圧力によってモット絶縁体となる。よって、本論文で得られた結果は現実物質に適用できる可能性がある。実験的には低温で反強磁性秩序が観測されているが、軌道秩序はまだ報告されていない。本研究結果から、A15 構造では低温で 2 回の転移を経て  $Q$  モーメントによる軌道秩序、fcc 構造では  $L$  モーメントの軌道秩序が現れると考えられる。このような軌道秩序状態の存在は、原理的には熱力学的な量に見いだされる可能性がある。なお、ここで述べる軌道モーメントは通常電子による 1 体の量ではなく、反強磁性フント結合をもつ系に特有のダブロンに対するものであることを改めて強調する。一方、現実のフルーレン化合物は多結晶体であり、乱れの効果も存在するため、現実的には軌道秩序が不明瞭になっている可能性がある。このような観点から、このモデルに乱れの効果を取り入れることは、理論計算と実験との比較をより直接的なものにする点で興味深い将来の課題である。さらに、反強磁性フント結合は電子-フォノン結合に由来するものであり、その結果生じる遅延効果もまた本論文には含まれておらず、より現実的な議論を行うための今後の課題である。

## 第5章 一般の多軌道系に対する強相関極限解析

この章では、前章で用いたフラーレン化合物の局在有効モデルの構築手法を、一般の多軌道系に対して適用できるよう拡張する。そして構築された有効モデルを、最も基本的な解析手法である平均場理論に加え、熱・空間ゆらぎの効果を取り込むことのできる、古典近似による解析手法の枠組みを構築する。古典近似の際には  $SU(N)$  コヒーレント状態 [185–187] を用いる。  $SU(N)$  コヒーレント状態を活用した古典解析は、主にスピン系において行われている [188–196]。

そして構築した枠組みに対する具体的な実証として、パイロクロア酸化物  $Cd_2T_2O_7$  を例に適用する。この物質は、ユニットセルに4つの遷移金属  $T$  原子をもち、大きなスピン軌道相互作用、 $T$  原子のサイトに3回対称な  $t_{2g}$  軌道があるという複雑な電子構造を持つ [96, 197, 198]。したがって、 $Cd_2T_2O_7$  への適用により本手法の汎用性が示される [199]。

### 5.1 物質に即したクーゲル・コムスキーモデル

以下の多軌道ハバードモデルを考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{loc} \quad (5.1)$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} c_{ia}^\dagger c_{jb} + \text{H.c.} \quad (5.2)$$

ここで  $\sum_{\langle ij \rangle}$  はサイトのペアについての和を表し、最近接サイト以外の寄与も含む。  $c_{ia}$  は  $i$  サイトの原子に、軌道  $\gamma$ 、スピン  $\sigma$  をまとめたスピン軌道インデックス  $a = (\gamma, \sigma)$  の電子を消滅する演算子である。原子内相互作用項は

$$\mathcal{H}_{loc} = \mathcal{H}_U + \mathcal{H}_{SOC} + \mathcal{H}_{CEF} \quad (5.3)$$

と3項に分けられ、それぞれクーロン相互作用、スピン軌道相互作用、結晶場のハミルトニアンである。第2章で議論したように、具体的には

$$\mathcal{H}_U = \sum_i \sum_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4} \sum_{\sigma \sigma'} U_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4} c_{i\gamma_1 \sigma}^\dagger c_{i\gamma_2 \sigma'}^\dagger c_{i\gamma_4 \sigma'} c_{i\gamma_3 \sigma} \quad (5.4)$$

$$\mathcal{H}_{SOC} = \frac{1}{2} \lambda_{SOC} \sum_i \sum_{\gamma \gamma'} \sum_{\sigma \sigma'} c_{i\gamma \sigma}^\dagger \boldsymbol{\ell}_{\gamma \gamma'} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma \sigma'} c_{i\gamma' \sigma'} \quad (5.5)$$

のように書かれる。ここで  $U_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4}$  は LDA+ $U$  や LDA+DMFT の解析で用いられる、スレーター・コンドンパラメータで記述される [200]。5d パイロクロア酸化物の  $t_{2g}$  軌道に対

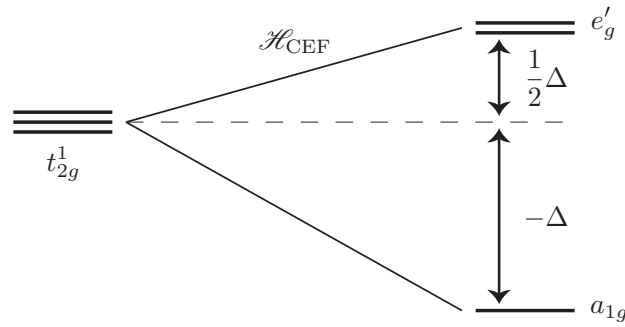


図 5.1: 3 回対称結晶場  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  によるエネルギー準位の分裂。

しては、スレーター・金森型

$$U_{\gamma\gamma\gamma} = \frac{1}{2}U, \quad U_{\gamma\gamma'\gamma'} = \frac{1}{2}U', \quad U_{\gamma\gamma'\gamma} = U_{\gamma\gamma\gamma'} = \frac{1}{2}J \quad (5.6)$$

が用いられる。ただし  $\gamma \neq \gamma'$ ,  $U' = U - 2J$  であり、その他の項はゼロである。結晶場ハミルトニアンについては、パイロクロア酸化物は 3 回対称結晶場をもつので

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = -\frac{\Delta}{2} \sum_i \sum_{\gamma\gamma'\sigma} c_{i\gamma\sigma}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}_{\gamma\gamma'} c_{i\gamma'\sigma} \quad (5.7)$$

である。なお、軌道の基底は  $(|xy\rangle \quad |yz\rangle \quad |zx\rangle)^T$  ととった。 $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  によって  $t_{2g}$  軌道は図 5.1 のように分裂する。

以降では第一原理計算により得られた  $T = \text{Os}$  の強束縛モデルを用いてデモンストレーションを行う。このモデルは埼玉大学の品岡寛助教に提供いただいた。なお、図 5.2 に示したように、 $T = \text{Re}$  のように  $T$  原子を置換して電子数を変化させた物質のバンド構造も  $T = \text{Os}$  の場合と類似している [201, 202] ことから、 $T = \text{Os}$  に該当しない電子数の場合にもこのデータを用いて議論する。

第 3 章 3.1 節で議論したように、強相関極限解析の出発点は、非摂動ハミルトニアンのエネルギー構造を調べて、モデルヒルベルト空間を策定することである。局所的な項  $\mathcal{H}_{\text{loc}}$  を対角化することで得られた、各電子数におけるエネルギー準位を図 5.3 に示す。電子数  $n$  が奇数の部分に注目すると、全ての準位が 2 重縮退しており、これはクラマースダブルットに対応している。

本論文では簡単のため  $n = 1$  に注目する。図 5.3 によれば、モデルヒルベルト空間の次元数を  $N$  とするとその候補は  $N = 2, 4, 6$  の 3 通りである。以降では、それぞれのモデルヒルベルト空間に対して構築された局在有効モデルをそれぞれ  $\text{SU}(2)$ 、 $\text{SU}(4)$ 、 $\text{SU}(6)$  モデル<sup>1</sup> と呼ぶ。ここで、 $\text{SU}(N)$  モデルは各原子について  $N^2$  個の局所的な演算子を含む。例えば  $\text{SU}(2)$  モデルの場合には、 $2^2 = 4$  種類の演算子は 1 種類の電荷と 3 種類のスピン演算子である。また、各サイトについてモデルヒルベルト空間の次元数は独立に指定できるが、ここでは簡単のため全てのサイトに対して同一の  $N$  とする。

<sup>1</sup>モデルの名称と実際にモデルが有する対称性とは関係がないことに注意いただきたい。

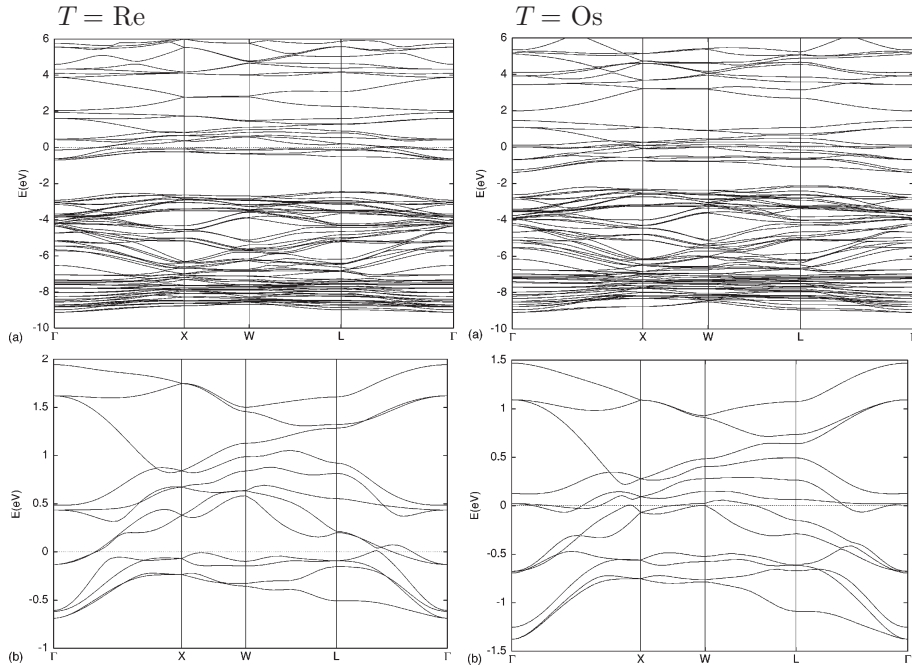


図 5.2: DFT 計算により得られた、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  のエネルギーバンド [201]。(b) はそれぞれのフェルミ準位近傍を拡大したものである。

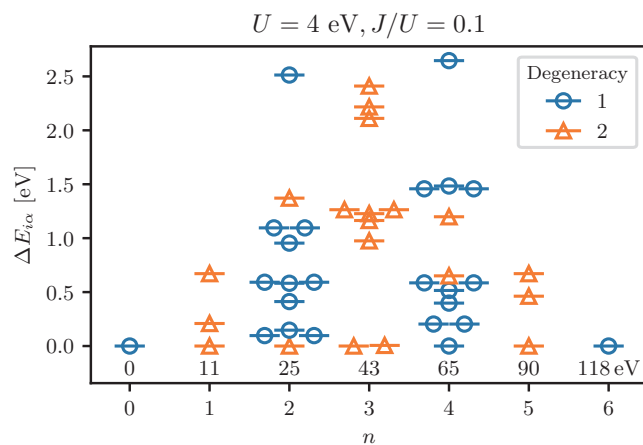


図 5.3:  $\text{Cd}_2\text{T}_2\text{O}_7$  の 1 サイト固有エネルギー。  $U = 4 \text{ eV}$ 、  $J/U = 0.1$  ととった。縦軸は各粒子数における最低エネルギーからの差を表す。最低エネルギーの具体的な値は図の下部に示した。色はその準位の縮退数を表す。



次に原子間のハミルトニアン  $\mathcal{H}_i$  を摂動として扱うことで、有効ハミルトニアンを求める [156, 203–206]. 有効ハミルトニアンの形式にはいくつかの選択肢があるが、エルミートな有効ハミルトニアン (des Cloizeaux 型) [205, 206]

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = (\Omega^\dagger \Omega)^{-1/2} \Omega^\dagger H \Omega (\Omega^\dagger \Omega)^{-1/2} \quad (5.8)$$

が扱いやすいため、この有効ハミルトニアンを用いる。ここで  $\Omega$  は波動演算子と呼ばれる、特殊な射影演算子である。 $\mathcal{H}_i$  で結ばれた 2 つの原子に着目し、この 2 サイトハミルトニアンを 2 次まで展開することにより、 $N^2 \times N^2$  行列として有効ハミルトニアンの行列要素を得ることができる。なお、有効ハミルトニアンの他の形式と波動演算子に関する詳細及び 2 次摂動の有効ハミルトニアンの行列要素などを付録 B にまとめた。得られた有効ハミルトニアンは、サイト  $i$  における完全な局所演算子  $\mathcal{O}_i$  で書き換えることができる。2 次摂動過程の解析計算や行列展開は複雑で現実的でないが、ここでは前章で用いた、行列演算を活用して計算した。

以上の計算を全ての 2 サイトのペアについて行うことで、次のような物質に即したクーゲル・コムスキーモデル

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}[\mathcal{O}] = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\xi \xi'} I_{ij}^{\xi \xi'} \mathcal{O}_i^\xi \mathcal{O}_j^{\xi'} - \sum_i \sum_\xi H_i^\xi \mathcal{O}_i^\xi \quad (5.9)$$

を得る。ここで第 1 項はサイト間の量であるため 2 次摂動の寄与が含まれ、第 2 項は 0 次摂動による寄与が含まれる。展開した局所的な演算子は

$$\mathcal{O}_i^\xi = \sum_{\alpha\beta} O_{\alpha\beta}^\xi |\alpha\rangle_i \langle\beta| \quad (5.10)$$

と定義した。 $|\alpha\rangle_i$  は  $i$  サイトにおけるモデルヒルベルト空間の状態であり、 $\alpha = 1, \dots, N$  及び  $\xi = 1, \dots, N^2$  である。 $O_{\alpha\beta}^\xi$  は規格完全直交性及びエルミート性を課した  $SU(N)$  生成子の表現行列の要素である<sup>2</sup>。なお、 $SU(N)$  生成子についての詳細を付録 C にまとめた。 $O_{\alpha\beta}^\xi$  の規格完全直交性及びエルミート性を用いることで、0 次摂動による外場とサイト間の結合定数はそれぞれ

$$H_i^\xi = -\text{Tr} \left[ \mathcal{H}_{\text{loc}} \mathcal{O}_i^\xi \right] = -\sum_\alpha E_{i\alpha} O_{\alpha\alpha}^\xi \quad (5.11)$$

$$I_{ij}^{\xi \xi'} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2} \langle \beta_1 |_i \langle \alpha_1 | \mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} | \alpha_2 \rangle_i | \beta_2 \rangle_j O_{\alpha_2 \alpha_1}^\xi O_{\beta_2 \beta_1}^{\xi'} \quad (5.12)$$

と得られる。des Cloizeaux 型の有効ハミルトニアンにより構築したため (5.9) 式はエルミート性を満たし、(5.11) 式及び (5.12) 式から

$$H_i^\xi \in \mathbb{R} \quad (5.13)$$

$$I_{ij}^{\xi \xi'} = I_{ji}^{\xi' \xi} \in \mathbb{R} \quad (5.14)$$

であることがわかる。この有効ハミルトニアンは第一原理計算により得られたパラメータを用いているため、コントロールパラメータは局所的なクーロン相互作用の  $U$  と  $J$  のみである。実際の計算では、 $I_{ij}^{\xi \xi'}$  のデータは入力データ  $t_{ij}^{ab}$  と同様の形式で出力される。

<sup>2</sup>例えば、1 軌道の場合には  $SU(2)$  生成子を用いるが、その表現行列はパウリ行列である。

ここで、摂動計算の各状態におけるエネルギーについて補足する。モデルヒルベルト空間の粒子数を  $n$  すると、注目する2サイト問題において、始状態と中間状態のエネルギーはそれぞれ

$$E_{\text{initial}} = 2({}_n C_2 U + n\varepsilon) \quad (5.15)$$

$$E_{\text{intermediate}} = [{}_{n-1} C_2 U + (n-1)\varepsilon] + [{}_{n+1} C_2 U + (n+1)\varepsilon] \quad (5.16)$$

である。 $\varepsilon$  は1サイトエネルギーである。中間状態とのエネルギー差を計算すると

$$E_{\text{intermediate}} - E_{\text{initial}} = U \quad (5.17)$$

となり、これは常に正である。よって、強相関極限下で摂動論が破綻することはない。

得られた有効ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{eff}}[\mathcal{O}]$  における局所的な演算子  $\mathcal{O}_i^\xi$  は機械的に用意されたものであるので、その物理的意味は不明瞭である。そこで、それらを元の電子系における物理量に変換する必要がある。スピンや軌道に依存した物理量を  $\mathcal{A}_i$  とすると、一般的に

$$\mathcal{A}_i = \frac{1}{2} \sum_{ab} c_{ia}^\dagger A_{ab} c_{ib} \quad (5.18)$$

のように書ける。モデルヒルベルト空間への射影演算子

$$\mathcal{P} = \prod_i \sum_{\alpha} |\alpha\rangle_i \langle \alpha| \quad (5.19)$$

を用いることで、物理量  $\mathcal{A}_i$  は

$$\mathcal{P} \mathcal{A}_i \mathcal{P} = \sum_{\xi} \mathcal{O}_i^\xi \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \mathcal{A}_i | \beta \rangle_i O_{\beta\alpha}^\xi \quad (5.20)$$

のように  $\mathcal{O}_i^\xi$  で展開される。行列要素  $\langle \alpha | \mathcal{A}_i | \beta \rangle_i$  は原子極限の計算時に既に得られている。したがって、(5.9) 式のモデルを解くことで  $\mathcal{O}_i^\xi$  の期待値を得た後に、(5.20) 式を用いて任意の局所的な物理量を計算可能である。特に、通常のクーゲル・コムスキーモデルでは考えない多体の物理量を  $\mathcal{A}_i$  として選ぶこともできる。例えば、軌道  $\gamma$  の二重占有率を計算する場合には

$$\mathcal{A}_{i(\gamma)} = c_{i\gamma\uparrow}^\dagger c_{i\gamma\downarrow}^\dagger c_{i\gamma\downarrow} c_{i\gamma\uparrow} \quad (5.21)$$

として計算すれば良い。

また、 $\mathcal{O}_i^\xi$  に共役な微小外場に対する線形応答を考えると、動的感受率は

$$\chi_{ij}^{\xi\xi'}(i\nu) = \int_0^{1/T} d\tau \left[ \langle \mathcal{O}_i^\xi(\tau) \mathcal{O}_j^{\xi'} \rangle - \langle \mathcal{O}_i^\xi \rangle \langle \mathcal{O}_j^{\xi'} \rangle \right] e^{i\nu\tau} \quad (5.22)$$

である。感受率についても同様に (5.20) 式により元の電子系における物理量に変換可能である。(5.22) 式は一般のスピン・軌道励起の情報を含んでいる。軌道依存したフォームファクターを用いて励起スペクトルを計算することで、マグノンだけでなく、軌道励起を記述するオービトン [102, 107, 109] の励起スペクトルを得ることも可能である。

## 5.2 平均場理論による計算結果

### 5.2.1 物理量の定義

まず初めに、解析を行う物理量を定義する。パウリ演算子を  $\sigma$  とするとスピン演算子は

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'\gamma} c_{i\sigma\gamma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'\gamma} \quad (5.23)$$

である。軌道依存する物理量については、入力した強束縛モデルのパラメータと対応させて、各副格子について局所的な座標を用いる。また  $t_{2g}$  軌道の基底を  $(|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle)$  ととる。すると磁気軌道モーメントは

$$\hat{\ell}^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\ell}^y = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\ell}^z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

を用いて

$$\mathbf{L}_i = \sum_{\sigma\gamma\gamma'} c_{i\sigma\gamma}^\dagger \boldsymbol{\ell}_{\gamma\gamma'} c_{i\sigma'\gamma} \quad (5.25)$$

と書かれる。なお、 $\hat{\ell}$  はサイトに依存するが、煩雑になるのを避けるためサイトインデックス  $i$  を省略した。同様に四極子（電気軌道）モーメントは

$$\hat{q}^{x^2-y^2} = (\hat{\ell}^x)^2 - (\hat{\ell}^y)^2 \quad (5.26)$$

$$\hat{q}^{z^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ 2(\hat{\ell}^z)^2 - (\hat{\ell}^x)^2 - (\hat{\ell}^y)^2 \right] \quad (5.27)$$

$$\hat{q}^{xy} = \hat{\ell}^x \hat{\ell}^y + \hat{\ell}^y \hat{\ell}^x \quad (5.28)$$

$$\hat{q}^{yz} = \hat{\ell}^y \hat{\ell}^z + \hat{\ell}^z \hat{\ell}^y \quad (5.29)$$

$$\hat{q}^{zx} = \hat{\ell}^z \hat{\ell}^x + \hat{\ell}^x \hat{\ell}^z \quad (5.30)$$

を用いて

$$Q_i^\eta = \sum_{\sigma\gamma\gamma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger q_{\gamma\gamma'}^\eta c_{i\gamma'\sigma} \quad (5.31)$$

と書ける。 $q^\eta$  も同様にサイト  $i$  に依存するが、省略した。

$\hat{\ell}$  と  $q^\eta$  及び  $\sigma$  を用いることで高次の多極子モーメントを定義することができる。電気スピン軌道モーメントを

$$G_i^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \sum_{\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger \ell_{\gamma\gamma'}^\nu \sigma_{\sigma\sigma'}^\lambda c_{i\gamma'\sigma'} \quad (5.32)$$

と定義する。ここで  $\varepsilon_{\mu\nu\lambda}$  は完全反対称テンソルである。最後に磁気八極子モーメントを

$$T_i^{\eta\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^\dagger q_{\gamma\gamma'}^\eta \sigma_{\sigma\sigma'}^\nu c_{i\gamma'\sigma'} \quad (5.33)$$

と定義する。

数値計算の結果では、 $L, Q, G$  及び  $T$  モーメントは大局的な座標に回転させて示す。回転の詳細は付録 D にまとめた。

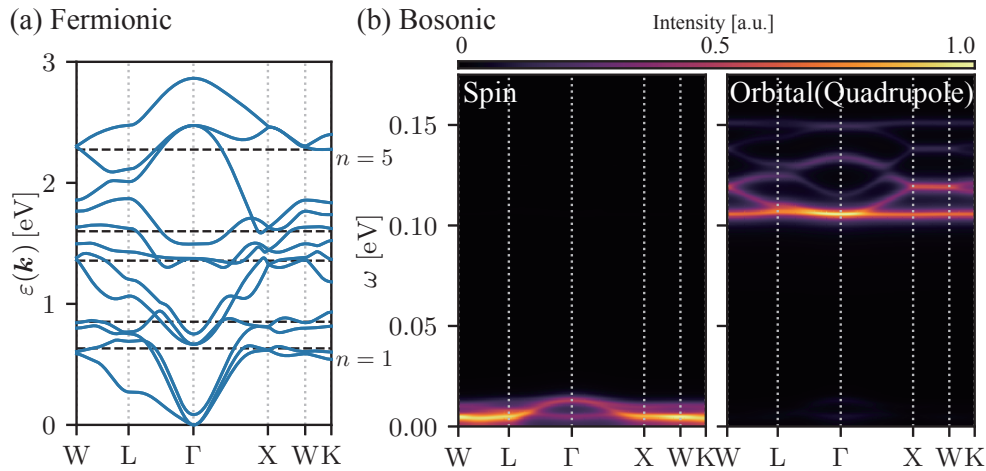


図 5.4: (a)  $\text{Cd}_2\text{T}_2\text{O}_7$  のエネルギーバンド。エネルギーはバンドの底から測っている。破線は各粒子数  $n$  に対応する化学ポテンシャルの値を示している。(b)  $T = 10^{-3}$  eV での  $\text{SU}(6)$  モデルにおけるボゾンのエネルギースペクトル。左 (右) はスピン (軌道四極子) の励起スペクトルである。

### 5.2.2 分散関係

まず初めに、通常のエネルギーバンドと物質に即したクーゲル・コムスキーモデルのスピン及び軌道励起スペクトルを図 5.4 に示す。図 5.4 (a) は  $\text{Cd}_2\text{T}_2\text{O}_7$  のエネルギーバンドで、遍歴電子系における解析の出発点である。一方図 5.4 (b) は  $T = 10^{-3}$  eV における  $\text{SU}(6)$  モデルのボゾンのエネルギー分散関係である。(b) の左はスピンの励起スペクトルで、マグノンの分散に対応する。ギャップのない励起がスピン軌道相互作用の存在と対応している。右側は電気的な軌道 (四極子) モーメントの励起スペクトルである。マグノンの励起スペクトルは  $\text{SU}(2)$  モデルでも捉えられているが、軌道励起は  $\text{SU}(4)$  モデルや  $\text{SU}(6)$  モデルなど、複数の準位をモデルヒルベルト空間にとるモデルで初めて記述できる。

### 5.2.3 温度依存性

図 5.5 は  $\text{SU}(6)$  モデルの平均場解析の結果である。図 5.5(a) に A 副格子における秩序パラメータの温度依存性を示す。 $T < 10^{-2}$  eV の低温では磁気秩序が起こり、その秩序パラメータは  $S$  と  $L$  及び  $T$  によって記述される。図 5.5(b) は A 副格子における対角感受率の  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  成分の温度依存性である。秩序パラメータが有限となる温度において磁気的な  $S, L$  及び  $T$  の感受率が発散する。図 5.5(c) は  $T = 10^{-3}$  eV での磁気構造である。これは AIAO 構造であり、 $S$  と  $L$  モーメントは互いに反平行となることがわかる。この AIAO 型磁気構造は、 $5d$  パイロクロア酸化物において実験と理論の両面から得られている [89, 207, 208]。

図 5.5(d) にサイトごとの熱力学関数の温度依存性を示す。ここでは  $\text{SU}(2,4,6)$  の各モデルを比較する。下図に示した比熱は、どのモデルも  $T_c \sim 10^{-2}$  eV 付近で異常を示し、2 次相転移であることを示唆している。 $\text{SU}(6)$  モデルでは  $\text{SU}(2)$  モデル、 $\text{SU}(4)$  と比較して転移温度が低下している。上図に示した 1 サイトエントロピーは、 $\text{SU}(4)$  モデル及び  $\text{SU}(6)$  モデルで  $T_c$  近傍の温度領域に  $\ln 2$  プラトーをもつ。 $\text{SU}(4)$  及び  $\text{SU}(6)$  モデルでは自由度が増加し

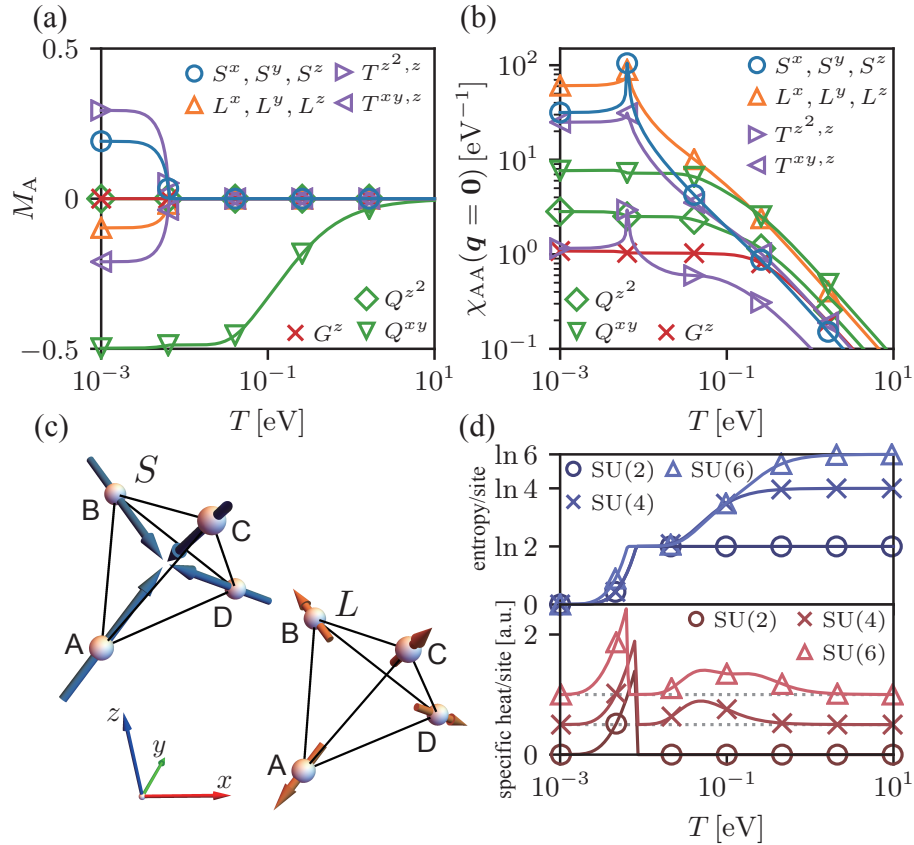


図 5.5: 平均場解析で得られた SU(6) モデルにおける (a) 秩序パラメータ及び (b) 対角感受率の  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  成分の温度依存性。どちらも A 副格子のものであり、青、黄、緑、赤及び紫はそれぞれスピン、磁気軌道モーメント、電気軌道モーメント、電気スピン軌道モーメント及び磁気スピン軌道モーメントである。(c)  $T = 10^{-3}$  eV での SU(6) モデルの磁気構造である。青はスピン ( $S$ ) で黄色は磁気軌道モーメント ( $L$ ) のものである。(d、上) サイトあたりエントロピー、(d、下) 比熱の温度依存性。丸、バツ、三角はそれぞれ SU(2) モデル、SU(4) モデル及び SU(6) モデルのものである。なお、比熱については見やすくするために垂直にずらして示した。

たことに対応して、温度上昇に伴い  $\ln 2$  から増加して飽和する。また、この温度領域における比熱はエネルギー準位の分裂に由来するショットキー型のピークを示す。

### 5.3 古典モデルによる解析

#### 5.3.1 $SU(N)$ コヒーレント状態を用いた古典近似

物質に即したクーゲル・コムスキーモデル (5.9) 式は、古典近似を適用することでも解析が可能である。ここではコヒーレント状態 [187, 209] を用いて経路積分による定式化 [210, 211] を行い、古典的な分配関数と運動方程式を導出する。

各  $i$  サイトにおけるコヒーレント状態は

$$|\Omega_i\rangle = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}(\Omega_i) |\alpha\rangle_i \quad (5.34)$$

と定義される。 $\Omega_i$  は連続変数の組で

$$\Omega_i = \{\xi_{1i}, \dots, \xi_{N-1,i}, \varphi_{1i}, \dots, \varphi_{N-1,i}\} \quad (5.35)$$

である。コヒーレント状態についての詳細は付録 E にまとめた。ここで

$$\xi_{1i, \dots} \in [0, \pi/2], \quad \varphi_{1i, \dots} \in [0, 2\pi) \quad (5.36)$$

であり、 $SU(2)$  スピンモデルにおける天頂角と方位角の拡張である。よって、 $|\Omega_i\rangle$  は  $2(N-1)$  個のパラメータによって特徴づけられる。

分配関数は

$$Z = \int \mathcal{D}\Omega e^{-\mathcal{S}} \quad (5.37)$$

と書かれる。ここで、作用は

$$\mathcal{S} = \int d\tau (\langle \Omega | \partial_{\tau} | \Omega \rangle + \langle \Omega | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \Omega \rangle) \quad (5.38)$$

である [188]。なお、ある虚時間  $\tau$  において  $|\Omega\rangle = \prod_i |\Omega_i\rangle$  と定義した。また量子力学的な演算子  $\mathcal{O}_i$  は

$$\mathcal{O}^{\xi}(\Omega_i) = \langle \Omega | \mathcal{O}_i^{\xi} | \Omega \rangle \quad (5.39)$$

のようにして古典変数に置き換えることができる。これらの式に基づき、スピンモデルと同様にベリー位相を落としたコヒーレント状態での経路積分を用いて、古典モデルを厳密に導出することができる [210]。また、古典自由エネルギーは常に量子自由エネルギーより大きいことが示され [212]、古典モデルにおいて最低自由エネルギーをとる状態が元の量子状態のものとエネルギー的に最も近いことが保証される。

このモデルは古典モンテカルロ法を用いて数值的に解析が可能である。解析の上では、メトロポリス法に基づくローカルアップデートと、複数の温度領域を効率的に計算可能にするレプリカ交換法 [213] を用いる。さらに、より効率的な解析のため過剰緩和法 [214] を適用

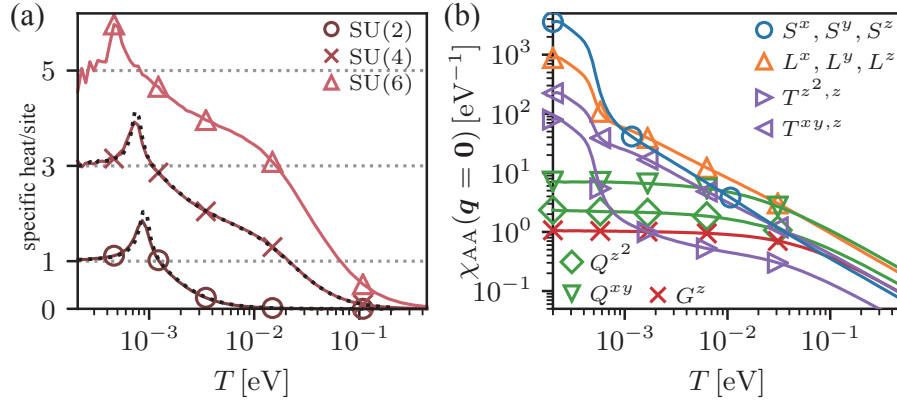


図 5.6: (a) 古典モンテカルロ法により計算された比熱の温度依存性。丸、バツ、三角はそれぞれ SU(2)、SU(4) 及び SU(6) モデルのものである。灰色の破線は、低温においてエネルギー等分配則により期待される値である。SU(2,4) モデルの結果と重なっている黒の点線は  $N_{\text{site}} = 256 (= 4 \times 4^3)$  での計算結果である。(b) SU(6) モデルにおける A 副格子での対角感受率の  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  成分の温度依存性。

する。この更新法は、等エネルギー面内で元の状態とは最も相関のない状態にするものである。SU(2) スピンモデルの場合は、局所的なスピンベクトルを局所的な磁場を軸に角度  $\pi$  だけ回転させるような更新方法である [215, 216]。ただし、 $N > 2$  の SU( $N$ ) モデルに対してそのまま拡張することはできないので、コヒーレント状態に則って検討する必要がある。あるサイト  $i$  に注目するとその局所的な有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{loc},i} = - \sum_{\xi} \tilde{H}_i^{\xi} \mathcal{O}(\Omega_i) \quad (5.40)$$

$$\tilde{H}_i^{\xi} = H_i^{\xi} - \sum_{j \neq i} \sum_{\xi'} I_{ij}^{\xi \xi'} \mathcal{O}(\Omega_j) \quad (5.41)$$

と書ける。ここで周囲のサイトの効果は  $\tilde{H}_i^{\xi}$  に含まれており、 $\Omega_i$  には依存しない。コヒーレント状態の定義を代入すると

$$\mathcal{H}_{\text{loc},i} = \sum_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta}(i) c_{\alpha}^*(\Omega_i) c_{\beta}(\Omega_i) \quad (5.42)$$

$$= \sum_{\gamma} \Lambda_{\gamma}(i) |d_{\gamma}(\Omega_i)|^2 \quad (5.43)$$

と得られる。ここで  $V$  は  $d_{\gamma} = \sum_{\alpha} V_{\gamma\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}$  とするようなユニタリ行列である。このことから明らかのように、任意の角度  $\theta_{\gamma}$  に対して位相変換  $d_{\gamma} \rightarrow d_{\gamma} e^{i\theta_{\gamma}}$  によってコヒーレント状態が  $\Omega_i \rightarrow \Omega'_i$  に変換されたとしてもエネルギーは不変である。またこの位相は、内積  $\langle \Omega_i | \Omega'_i \rangle$  を最小にするように決定される。この点の詳細は付録 E に譲る。これにより、効率的なモンテカルロ解析が可能となる。なお、このコヒーレント状態による定式化は  $N = 2$  の場合に通常用いられる過剰緩和法を再現する。

古典モンテカルロ法による解析の結果を図 5.6 に示す。計算は  $N_{\text{site}} = 108 (= 4 \times 3^3)$  原子をもつ有限サイズの格子に対して行い、格子は fcc 格子の基本並進ベクトルを用いて作成した。図 5.6(a) に SU(2)、SU(4) 及び SU(6) モデルの比熱の温度依存性を示す。低温ではエネ

ルギー等分配則により  $2(N-1) \times \frac{1}{2}$  となる。図 5.5 (d) の下段に示した平均場解析の結果と比較すると、どのモデルも熱・空間ゆらぎを取り込むことにより、転移温度は  $T \sim 10^{-3}$  eV まで抑制される。図 5.6(b) に SU(6) モデルの対角感受率の  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  成分の温度依存性を示す。 $T \lesssim 10^{-3}$  eV の領域で磁気的な感受率の各成分は大きな値をとることから 2 次相転移であることを示唆している。また、電気的な  $Q, G$  モーメントの感受率は SU(6) モデルに特有のものであり、SU(2) モデルでは見られないものである。

### 5.3.2 運動方程式

経路積分形式を用いることで運動方程式を求めることも可能である。運動方程式そのものは、すでに Zhang-Batista によって導出されているが、ハイゼンベルグの運動方程式に基づいており、 $N^2$  個の方程式が得られる [209]。一方、コヒーレント状態のパラメータの数は  $2(N-1)$  であるため、いくつかの方程式は自明な関係式を与えられ考えられる。

経路積分形式に基づく運動方程式は、最小作用の原理から導かれ、局所的な連続変数に対する運動方程式を

$$\sum_q B_{pq}(i) \frac{\partial \Omega_{qi}}{\partial \tau} = - \frac{\partial \langle \Omega | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \Omega \rangle}{\partial \Omega_{pi}} \quad (5.44)$$

と得ることができる。ただしベリー曲率として

$$B_{pq}(i) = \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial c_{\alpha}^*(\Omega_i)}{\partial \Omega_{pi}} \frac{\partial c_{\alpha}(\Omega_i)}{\partial \Omega_{qi}} - \frac{\partial c_{\alpha}^*(\Omega_i)}{\partial \Omega_{qi}} \frac{\partial c_{\alpha}(\Omega_i)}{\partial \Omega_{pi}} \right) \quad (5.45)$$

と定義した。ここで、 $p, q = 1, \dots, 2(N-1)$  である。時間変数を  $\tau \rightarrow it$  に変えると、実時間についての運動方程式が得られる。(5.34) 式によりコヒーレント状態が与えられればベリー曲率は計算でき、(5.44) 式の運動方程式を得ることができる。このようにして SU( $N$ ) 古典モデルに対する運動方程式が得られ、物質に即した非平衡ダイナミクスの解析が可能となる。



## 第6章 結論

多軌道強相関系の秩序状態を解明するため、モット絶縁体に対応する強相関極限に注目し、局在有効モデルを構築した。構築の際には行列演算を用いることで、一般の物質に対して第一原理計算と組み合わせた現実的なクーゲル・コムスキーモデルを構築することが可能である。そして、構築した局在有効モデルに対して平均場近似や古典近似を適用して解析した。

### 6.1 フラーレン化合物のスピン軌道モデルの解析

フラーレン化合物に特有の反強磁性フント結合によるダブロン<sup>1</sup>の性質を解明するため、3軌道ハバードモデルを強相関極限の下で解析した。この場合、強磁性フント結合を持つ多軌道  $d$  電子系とは対照的に、ダブロン<sup>1</sup>の軌道間遷移を記述する、ペアホッピングが重要になる。実際の物質に近い  $n = 3$  では、図 4.2 に示したように、シングロンとダブロン<sup>1</sup>からなる多電子状態が基底状態となる。この基底状態は  $n = 1$  の基底状態と類似しており、 $n = 1$  の場合を参考に局所的な軌道モーメントを定義した。 $n = 3$  の場合には、 $n = 1$  では有限となる軌道モーメントが消失し、代わりにダブロン<sup>1</sup>を含む多体の軌道モーメントが活性となる。また、この多電子状態におけるスピン軌道相互作用の効果を見積もると、 $p$  電子では 1 meV 程度であったものが、相関効果によりさらに抑制され 1 neV 程度となる。

そのダブロン<sup>1</sup>の基底状態に、分子間ホッピングを 2 次摂動により取り入れることで、局在有効モデルを構築した。参考のために、まず、強磁性及び反強磁性フント結合ともに、2 つの副格子からなる格子における等方的な  $n = 1$  モデルを平均場近似の下で解いた。次に  $n = 3$  モデルに本手法を適用した。そして平均場近似の下での解析の結果、高温側で磁気秩序が見られ、温度を下げると軌道秩序が発現することがわかった。秩序パラメータ、内部エネルギー、自由エネルギー、比熱、エントロピー、帯磁率などの物理量の温度依存性を詳細に解析した。さらに、逆感受率から求めたヘシアン行列に基づいて、すべての固有値が非負であることを確認することで熱力学的安定性を調べた。

また、アルカリ金属をドーピングしたフラーレン化合物の現実的な状況を、第一原理計算で得られたホッピングパラメータを用いて考察した。格子構造として、文献 [183] においてホッピングパラメータが導出されている、2 つの副格子からなる A15 構造と fcc 構造の両方を取り上げた。A15 構造では、高温で反強磁性秩序が生じ、低温で電氣的な軌道秩序が 2 種類生じることが明らかとなった。高温側の軌道秩序は等方的モデルで既に捉えられているが、低温側の軌道秩序は 3 回回転対称性のみが存在する、フラーレン化合物の点群  $T_h$  対称性に特徴的である。この点について、ランダウ理論や対称性に基づいて詳細に議論した。また、低温で平均場解の探索を行ったところ、準安定状態として [111] 方向に歪むような軌道秩序状態を発見した。

fcc モデルについては、格子の幾何学的フラストレーションが存在するため、本論文では空間的に一様な解のみを考慮した。その結果、磁氣的な軌道秩序が起こることを発見した。

この軌道モーメントは電子スピンと同じ対称性をもつが、前述のように、ダブロンが関係した多電子状態のスピン軌道結合が微小であるため、スピンモーメントが同時に誘起されることはない。したがってスピンモーメントは独立して秩序化することができ、基底状態ではfcc格子の幾何学的フラストレーションのために転移温度が低いと考えられる反強磁性秩序が実現している可能性がある。また、双方のモデルにおいて得られた秩序状態は、反強磁性フロント結合に対して定性的には変化せず、頑強であることがわかった。

本研究で明らかにした軌道秩序状態は、フラーレン化合物において実験的に観測されていないが、多結晶体であることにより不明瞭になってしまっている可能性がある。また、この軌道秩序状態は、ダブロンが関係した多体の軌道モーメントにより特徴づけられる。一方で通常の軌道モーメントは消失していることから、格子や分子の変形は非常に小さいと考えられるため、熱力学関数で同定される可能性がある。また、本理論計算の枠組みにフォノンの効果などを取り入れることで、より現実的なセットアップでの理論提案を行うことは今後の課題である。

## 6.2 物質に即したクーゲル・コムスキーモデルによる解析枠組みの構築

強相関極限下における数値解析手法を提案した。この手法では、平均場理論により局所相関を、古典近似により空間相関を合理的な計算コストで扱うことが可能である。そしてデモンストラーションとして5dパイロクロア酸化物に適用した。この構築・解析枠組みは、複数の軌道の自由度を持つあらゆるモット絶縁体材料に適用できる。以下に本研究で確立した解析の手順をまとめる。

1. 強束縛モデルのパラメータを読み込む。
2. 1サイトハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{loc}}$  を対角化することでエネルギー構造を調べ、モデルヒルベルト空間を策定する。
3. 2次摂動により原子間ホッピング  $\mathcal{H}_t$  を導入し、得られた有効ハミルトニアンを規格完全直交性及びエルミート性をもつ  $SU(N)$  生成子で展開する。
4. 構築された局在有効モデルに平均場近似や古典近似を適用して解析する。
5.  $\mathcal{H}_{\text{loc}}$  の波動関数や電子の生成消滅演算子を用いて物理量に変換する。

最後に、この枠組みの展望を述べる。局在有効モデルは強相関極限で厳密であるため、平均場理論や古典近似以外の様々な方法で解析することができる。例えば非局所的な相関を扱うことのできる、厳密対角化法や量子モンテカルロ法との組み合わせも可能である。さらに、本論文ではサイト内クーロン相互作用のみを明示的に考慮したが、摂動論的な方法でサイト間の長距離クーロン相互作用も考慮できる。このような、手法面での展望のほか、例えば有機モット絶縁体の1つである  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl など、他のモット絶縁体への適用も興味深い。本研究で構築した、現実的な枠組みに基づく解析結果と実験との比較は、機能的なモット絶縁体材料の設計につながる。

## 付録 A 軌道モーメントの定義

第 4 章及び第 5 章で定義した、軌道モーメントの詳細をまとめる。

### A.1 $p$ 電子系の場合

$p$  電子は方位量子数  $\ell = 1$  をもつため、磁気量子数で特徴づけられる  $|m\rangle = |1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$  の 3 種類の状態をとり得る。以下では軌道角運動量演算子の実基底  $|\gamma\rangle (= |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle)$  での行列要素を求める。

まず、各波動関数は

$$Y_{11}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (\text{A.1})$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{A.2})$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (\text{A.3})$$

$$\Theta_x(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \quad (\text{A.4})$$

$$\Theta_y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \quad (\text{A.5})$$

$$\Theta_z(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{A.6})$$

である [142, 146]。よって角運動量の基底  $|m\rangle$  から実基底  $|\gamma\rangle$  への変換は

$$|\gamma\rangle = \hat{U}^T |m\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\left( \hat{U} \right)_{m\gamma} = \langle m|\gamma\rangle, \quad \hat{U} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

のように書かれる。まず基底  $|m\rangle$  における角運動量演算子の表現を求める。昇降演算子は

$$\ell_+ |m\rangle = \sqrt{(\ell - m)(\ell + m + 1)} |m + 1\rangle \quad (\text{A.9})$$

$$\ell_- |m\rangle = \sqrt{(\ell + m)(\ell - m + 1)} |m - 1\rangle \quad (\text{A.10})$$

のように定義されるため、その  $|m\rangle$  基底での表現は

$$\hat{\ell}_{(m)}^+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{\ell}_{(m)}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

となる。ここで、基底が  $|m\rangle$  であることを明らかにするため、 $\hat{\ell}_{(m)}^+$  などとした。よってこの基底での  $l_x, l_y, l_z$  は

$$\hat{\ell}_{(m)}^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

$$\hat{\ell}_{(m)}^y = \frac{1}{\sqrt{2}i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

$$\hat{\ell}_{(m)}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

と書ける。

実基底  $|\gamma\rangle$  に移ると

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^7 \quad (\text{A.16})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^5 \quad (\text{A.17})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^2 \quad (\text{A.18})$$

と得ることができる。これに則ってゲルマン行列の  $\lambda^{7,5,2}$  成分を定義した。なお、先ほどと同様に基底が  $|\gamma\rangle$  であることを明らかにするため、 $\hat{\ell}_{(\gamma)}^x$  とした。これを用いて他の成分を求めると

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^y + \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^x = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^1 \quad (\text{A.19})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^z + \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^6 \quad (\text{A.20})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^x + \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^4 \quad (\text{A.21})$$

$$\left(\hat{\ell}_{(\gamma)}^x\right)^2 - \left(\hat{\ell}_{(\gamma)}^y\right)^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \lambda^3 \quad (\text{A.22})$$

$$2\left(\hat{\ell}_{(\gamma)}^z\right)^2 - \left(\hat{\ell}_{(\gamma)}^x\right)^2 - \left(\hat{\ell}_{(\gamma)}^y\right)^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \equiv \lambda^8 \quad (\text{A.23})$$

となる。これらは物理的には軌道角運動量についてランク 2 であるため、四極子演算子の  $|\gamma\rangle$  基底での表現に対応する。最後に電荷演算子に対応する量として

$$\lambda^0 \equiv \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.24})$$

と定義する。これらは

$$\text{Tr}[\lambda^\eta \lambda^{\eta'}] = 2\delta_{\eta\eta'} \quad (\text{A.25})$$

を満たす。

## A.2 $d$ 電子系の場合

$d$  電子は  $l = 2$  であり、 $|m\rangle = |2\rangle, |1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle, |-2\rangle$  の 5 種類の状態をとり得る。 $p$  電子のときと同様にして、軌道角運動量演算子の実基底  $|\gamma\rangle (= |d_{yz}\rangle, |d_{zx}\rangle, |d_{xy}\rangle, |d_{x^2-y^2}\rangle, |d_{z^2}\rangle)$  での行列要素を求める。

それぞれの波動関数は

$$Y_{22}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \quad (\text{A.26})$$

$$Y_{21}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \quad (\text{A.27})$$

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{A.28})$$

$$Y_{2,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \quad (\text{A.29})$$

$$Y_{2,-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \quad (\text{A.30})$$

$$\Theta_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \quad (\text{A.31})$$

$$\Theta_{zx} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \quad (\text{A.32})$$

$$\Theta_{xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \quad (\text{A.33})$$

$$\Theta_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \quad (\text{A.34})$$

$$\Theta_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{A.35})$$

である [142,146]。よって  $|m\rangle$  基底と  $|\gamma\rangle$  基底の変換は

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.36})$$

により結ばれる。 $|m\rangle$  基底での昇降演算子は

$$\hat{\ell}_{(m)}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.37})$$

$$\hat{\ell}_{(m)}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

と書かれるので

$$\hat{\ell}_{(m)}^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.39})$$

$$\hat{\ell}_{(m)}^y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.40})$$

$$\hat{\ell}_{(m)}^z = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.41})$$

のように得ることができる。

$\hat{U}$  により実基底  $|\gamma\rangle$  に移ると

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^x = \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & 0 & 0 & -i & -i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ \hline i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.42})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^y = \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & i\sqrt{3} \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.43})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^z = \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \\ \hline 0 & 0 & -2i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.44})$$

となる。なお、実線は  $t_{2g}$  軌道の部分空間と  $e_g$  軌道の部分空間の境界を表す。 $t_{2g}$  軌道の成す部分空間に注目すると、 $p$  電子系における軌道モーメントと

$$l_{t_{2g}} = -l_p \quad (\text{A.45})$$

の関係にあることがわかる。なお、本文では  $t_{2g}$  軌道の基底を  $(|xy\rangle |yz\rangle |zx\rangle)^T$  ととっているので注意いただきたい。一方、 $e_g$  軌道の成す部分空間に注目すると、全ての行列要素がゼロであり軌道角運動量は不活性である。これを軌道角運動量の消失という。

$p$  電子の場合と同様に、より高いランクの角運動量演算子の実基底での表現を求める。ラ

ランク 2 のものと、ランク 3 のものの一部は

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^y + \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^x = \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{3} & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.46})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^z + \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^y = \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & 0 & 0 & 3 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.47})$$

$$\hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^x + \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^z = \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & -\sqrt{3} \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.48})$$

$$\left( \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \right)^2 - \left( \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \right)^2 = \left( \begin{array}{ccc|cc} -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.49})$$

$$2\left( \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \right)^2 - \left( \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \right)^2 - \left( \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \right)^2 = \left( \begin{array}{ccc|cc} -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -6 \end{array} \right) \quad (\text{A.50})$$

$$\begin{aligned} & \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^z + \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^y + \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^z + \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^x + \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \hat{\ell}_{(\gamma)}^y + \hat{\ell}_{(\gamma)}^z \hat{\ell}_{(\gamma)}^y \hat{\ell}_{(\gamma)}^x \\ &= \left( \begin{array}{ccc|cc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 \end{array} \right) \quad (\text{A.51}) \end{aligned}$$

と得られる。 $e_g$  軌道の部分空間に注目すると、(A.49)–(A.51) 式はパウリ行列に比例していることがわかる。よって 2 軌道系の解析ではサイト  $i$  の局所的な軌道自由度を記述する擬スピ

$$\tau_i = \sum_{\gamma, \gamma' = x^2 - y^2, z^2} \sum_{\sigma} c_{i\gamma\sigma}^\dagger \sigma_{\gamma\gamma'} c_{i\gamma'\sigma} \quad (\text{A.52})$$

が用いられる。ただし、 $\tau^x, \tau^z$  は四極子演算子、 $\tau^y$  は八極子演算子である点に注意すべきである。



## 付録B エルミートな有効ハミルトニアンの定式化

第3章で議論した有効ハミルトニアンの表式では、モデルヒルベルト空間として複素準位を採用すると、元のハミルトニアンはエルミートであるにもかかわらず、有効ハミルトニアンは非エルミートなものになってしまう。この非エルミート性は物理的な意味をもたないため、構築された有効ハミルトニアンを出発点に解析を行う本研究では、エルミートな枠組みのまま議論を行う方が見通しが良い。そこで、ここでは有効ハミルトニアンの定義に立ち返り、文献 [206] に則ってエルミートな有効ハミルトニアンの定式化について議論する。

### B.1 有効ハミルトニアンの定義とその種類

有効ハミルトニアンとは「注目するエネルギー領域の中で厳密なエネルギー固有値をもつハミルトニアン」として定義される。以下では、厳密なハミルトニアンを  $H$  とし、そのヒルベルト空間を互いに直交する2つの部分空間  $S$  と  $S^\perp$  に分ける。 $S$  及び  $S^\perp$  への射影演算子をそれぞれ  $P$  及び  $Q$  とすると、これらは射影演算子の定義より以下の関係を満たす。

$$P^2 = P, \quad Q^2 = Q, \quad P + Q = 1 \quad (\text{B.1})$$

また、 $H$  に相似変換を施したハミルトニアンを  $\mathcal{H}$  とする。 $H$  と  $\mathcal{H}$  の間には正則な演算子  $U$  を用いて

$$\mathcal{H} = U^{-1} H U \quad (\text{B.2})$$

の関係がある。なお相似変換は固有値を不変に保つ。 $H$  における部分空間  $S$  及び  $S^\perp$  に対応する  $\mathcal{H}$  の部分空間を  $S_0$  及び  $S_0^\perp$  とする。同様に  $S_0$  及び  $S_0^\perp$  への射影演算子をそれぞれ  $P_0$  及び  $Q_0$  とすると、これらの射影演算子についても同様の関係

$$P_0^2 = P_0, \quad Q_0^2 = Q_0, \quad P_0 + Q_0 = 1 \quad (\text{B.3})$$

を満たす。以下ではモデルヒルベルト空間として  $S_0$  をとる。すると有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = P_0 \mathcal{H} P_0 \quad (\text{B.4})$$

と定義される。以上のハミルトニアン  $H, \mathcal{H}, \mathcal{H}_{\text{eff}}$  及び部分空間  $S, S^\perp, S_0, S_0^\perp$  の関係を図 B.1 に示す。また、図 B.2 にハミルトニアン  $H, \mathcal{H}, \mathcal{H}_{\text{eff}}$  の  $\mathcal{H}$  における部分空間  $S_0, S_0^\perp$  での行列表示を形式的に示す。

ここで、非負の実数  $\nu$  を用いて相似変換を

$$U = P(P_0 P P_0)^{-\nu} + Q(Q_0 Q Q_0)^{-\nu} \quad (\text{B.5})$$

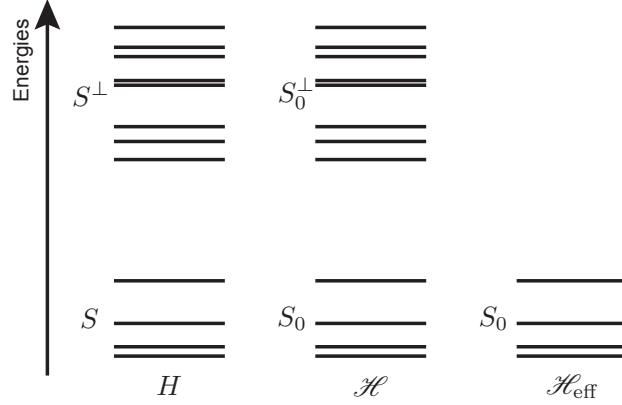


図 B.1: 厳密なハミルトニアン  $H$ 、相似変換されたハミルトニアン  $\mathcal{H} (= U^{-1}HU)$  及び有効ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{eff}} (= P_0\mathcal{H}P_0)$  の関係。縦軸は固有エネルギーで、各ハミルトニアンのエネルギー準位を表している。3つのハミルトニアンは部分空間  $S$  及び  $S_0$  で同一のエネルギー固有値をとる。

とすると、逆変換は

$$U^{-1} = (P_0PP_0)^{\nu-1}P + (Q_0QQ_0)^{\nu-1}Q \quad (\text{B.6})$$

と書ける。 $\nu = 0$  として  $\mathcal{H}_{\text{eff}} = P_0U^{-1}HUP_0$  に代入し整理すると

$$\mathcal{H}_{\text{eff},\hat{O}} = (P_0PP_0)^{-1}PHP_0 \quad (\text{B.7})$$

と得られる [203]。また  $\nu = 1$  とすると

$$\mathcal{H}_{\text{eff},\text{B}} = P_0HP(P_0PP_0)^{-1} \quad (\text{B.8})$$

となる [204]。両者は互いにエルミート共役  $\mathcal{H}_{\text{eff},\text{B}} = \mathcal{H}_{\text{eff},\hat{O}}^\dagger$  であるが、それぞれは非エルミートである。なお、(3.5) 式は  $\mathcal{H}_{\text{eff},\text{B}}$  に対応する。一方で  $\nu = 1/2$  ととると

$$\mathcal{H}_{\text{eff},\text{dC}} = (P_0PP_0)^{-1/2}PHP(P_0PP_0)^{-1/2} \quad (\text{B.9})$$

より、この有効ハミルトニアンはエルミートとなる [205]。以下では  $\mathcal{H}_{\text{eff},\text{dC}}$  を  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  と書き、その具体形を得る。

## B.2 波動演算子

### B.2.1 波動演算子の満たす関係式

(B.9) 式の有効ハミルトニアンを、次のように定義される波動演算子

$$\Omega = P(P_0PP_0)^{-1} \quad (\text{B.10})$$

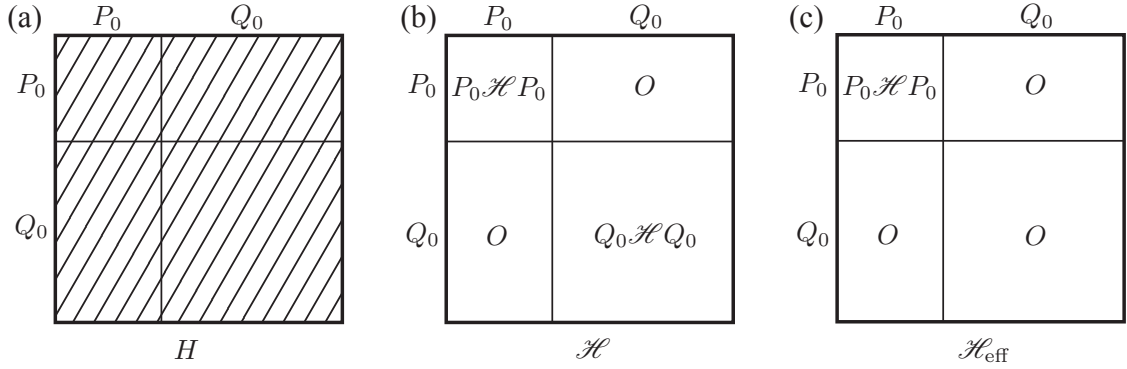


図 B.2: (a) 厳密なハミルトニアン  $H$ 、(b) 相似変換されたハミルトニアン  $\mathcal{H}$  及び (c) 有効ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  の行列表示。  $P_0$  及び  $Q_0$  により射影される空間を線で区切って示した。なお、  $\mathcal{H}$  の基底で表示しているため、(a) では全ての要素が有限となり得ることを斜線で示した。

を用いて構築する。  $\Omega$  は射影演算子  $P, P_0$  に対して以下の関係を満たす。

$$P_0 \Omega = P_0 \quad (\text{B.11})$$

$$P \Omega = \Omega \quad (\text{B.12})$$

$$\Omega P_0 = \Omega \quad (\text{B.13})$$

$$\Omega P = P \quad (\text{B.14})$$

ただし、ここでは  $P, P_0$  が正則であるとした。さらに、以下の関係式

$$\Omega^\dagger \Omega = (P_0 P P_0)^{-1} P (P_0 P P_0)^{-1} = (P_0 P P_0)^{-1} \quad (\text{B.15})$$

$$\Omega^2 = P (P_0 P P_0)^{-1} P (P_0 P P_0)^{-1} = P (P_0 P P_0)^{-1} = \Omega \quad (\text{B.16})$$

を満たす。このように、  $\Omega^2 = \Omega$  である一方で  $\Omega^\dagger \neq \Omega$  であることから、波動演算子  $\Omega$  は斜交射影演算子である。

以上の関係式を用いると、(B.9) 式の有効ハミルトニアンは波動演算子を用いて

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = (\Omega^\dagger \Omega)^{-1/2} \Omega^\dagger H \Omega (\Omega^\dagger \Omega)^{-1/2} \quad (\text{B.17})$$

と書き直すことができる。そこで、以下では波動演算子  $\Omega$  と厳密なハミルトニアン  $H$  との関係調べる。

部分空間  $S$  への射影演算子  $P$  を  $[H, P] = 0$  となるように定義すると以下の恒等式を得る。

$$H \Omega = \Omega H \Omega \quad (\text{B.18})$$

ただし、先ほどの  $\Omega$  に対する関係式  $\Omega = P \Omega, P = \Omega P$  を用いた。さらに  $\Omega^2 = \Omega$  を用いることで波動演算子  $\Omega$  と厳密なハミルトニアン  $H$  の満たす方程式

$$[H, \Omega] \Omega = 0 \quad (\text{B.19})$$

を得る。さらに厳密なハミルトニアンが

$$H = H_0 + V \quad (\text{B.20})$$

のように2つの部分に分けられるとし、部分空間  $S_0$  への射影演算子  $P_0$  を  $[\mathcal{H}, P_0] = 0$  とするようにとると

$$(H_0 + V)\Omega = \Omega(H_0 + V)\Omega = \Omega H_0 P_0 \Omega + \Omega H_0 Q_0 \Omega + \Omega V \Omega \quad (\text{B.21})$$

$$= \Omega H_0 P_0 + \Omega P_0 H_0 Q_0 \Omega + \Omega V \Omega = \Omega P_0 H_0 + 0 + \Omega V \Omega \quad (\text{B.22})$$

$$= \Omega H_0 + \Omega V \Omega \quad (\text{B.23})$$

$$\therefore [H_0, \Omega] = -V\Omega + \Omega V \Omega \quad (\text{B.24})$$

と得られる。しかしこの方程式を  $\Omega$  について解析的に解くことはできないので、次の節では  $V$  を摂動と見なし、 $\Omega$  を  $V$  で展開することで摂動論的に  $\Omega$  を得ることを考える。

### B.2.2 波動演算子の摂動論による構築

波動演算子の具体形を得るため

$$\Omega = \Omega_{(0)} + \Omega_{(1)} + \Omega_{(2)} + \cdots \quad (\text{B.25})$$

のように  $\mathcal{O}(V^{0,1,2,\dots})$  の寄与に分ける。  $n \geq 1$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) に対する各  $\Omega_{(n)}$  について、(B.24) 式の両辺を比較することで漸化式

$$[H_0, \Omega_{(n)}] = -V\Omega_{(n-1)} + \sum_{j=0}^{n-1} \Omega_{(j)} V \Omega_{(n-1-j)} \quad (\text{B.26})$$

を得る。以下では低次の  $\Omega_{(n)}$  を求める。

**0次項  $\Omega_{(0)}$**  まず0次の項を (B.11) 及び (B.13) 式を満たすように決める。すると十分条件として

$$\Omega_{(0)} = P_0 \quad (\text{B.27})$$

と定義すれば上記の性質を満たす。

**1次項  $\Omega_{(1)}$**   $\Omega_{(0)}$  を用いることで逐次的に高次項を得ることができるが、まずは  $n \geq 1$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) に対して (B.11) 及び (B.13) 式の関係式がどのように書けるか確認する。各  $n$  について両辺を比較することで

$$P_0 \Omega_{(n)} = 0 \quad (\text{B.28})$$

$$\Omega_{(n)} P_0 = \Omega_{(n)} \quad (\text{B.29})$$

となる。

$n = 1$  について (B.26) 式を計算すると

$$[H_0, \Omega_{(1)}] = -V\Omega_{(0)} + \Omega_{(0)} V \Omega_{(0)} = -Q_0 V P_0 \quad (\text{B.30})$$

となる。モデルヒルベルト空間内の状態を  $|a\rangle$  とすると、 $P_0$  は

$$P_0 = \sum_a |a\rangle\langle a| \quad (\text{B.31})$$

と書ける。(B.30) 式に右から  $H_0$  の状態  $|\psi\rangle$  をかけると

$$[H_0, \Omega_{(1)}] |\psi\rangle = -Q_0 V P_0 |\psi\rangle \quad (\text{B.32})$$

$$(H_0 - E_a) \Omega_{(1)} |a\rangle = -Q_0 V |a\rangle \quad (\text{B.33})$$

$$\therefore \Omega_{(1)} |a\rangle = \frac{1}{E_a - H_0} Q_0 V |a\rangle \quad (\text{B.34})$$

となる。ただし  $H_0 |a\rangle = E_a |a\rangle$  であり、(B.29) 式を用いた。

### B.3 エルミートな有効ハミルトニアン of 行列要素

得られた波動演算子を用いて、2次摂動の有効ハミルトニアン of 行列要素を求める。まず、(B.17) 式における演算子の平方根は

$$(\Omega^\dagger \Omega)^{-1/2} = P_0 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{2^{2j}} {}_{2j}C_j (\Omega^\dagger \Omega - P_0)^j \quad (\text{B.35})$$

と書ける [217]。この式を上で求めた  $\Omega_{(n)}$  で書く。まず、 $\Omega$  の関係する部分のみを取り出して摂動展開すると

$$\Omega^\dagger \Omega - P_0 = \left( P_0 + \sum_{n=1} \Omega_{(n)} \right)^\dagger \left( P_0 + \sum_{n=1} \Omega_{(n)} \right) - P_0 \quad (\text{B.36})$$

$$= \sum_{n,m=1} \Omega_{(n)}^\dagger \Omega_{(m)} \quad (\text{B.37})$$

となる。ただし (B.28) 式を用いた。ここで各項は  $\mathcal{O}(V^{n+m})$  の寄与をもつことに注意し、2次の項まで考えることにすると (B.35) 式は  $j=1$  まで考えれば十分であり

$$(\Omega^\dagger \Omega)^{-1/2} \simeq P_0 - \frac{1}{2} \Omega_{(1)}^\dagger \Omega_{(1)} \quad (\text{B.38})$$

と得られる。なお、 $j=k$  次 of 項は  $V$  について  $\mathcal{O}(V^{k(n+m)})$  の寄与をもつため、摂動 of 高次項を求める場合には  $j$  について of 高次項も計算する必要がある。

(B.38) 式を用いて有効ハミルトニアンを求める。まず0次項と1次項について

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(0)} = P_0 H_0 P_0 \quad (\text{B.39})$$

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(1)} = P_0 \Omega_{(1)}^\dagger H_0 P_0 + P_0 H_0 \Omega_{(1)} P_0 + P_0 V P_0 \quad (\text{B.40})$$

$$= P_0 V P_0 \quad (\text{B.41})$$

と得られる。ただし1次項については  $[H_0, P_0] = 0$  及び (B.28) 式を用いた。最後に2次項について

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} = & -\frac{1}{2}(\Omega_{(1)}^\dagger \Omega_{(1)})P_0 H_0 P_0 - \frac{1}{2}P_0 H_0 P_0 (\Omega_{(1)}^\dagger \Omega_{(1)}) + P_0 \Omega_{(2)}^\dagger H_0 P_0 + P_0 H_0 \Omega_{(2)} P_0 \\ & + P_0 \Omega_{(1)}^\dagger H_0 \Omega_{(1)} P_0 + P_0 \Omega_{(1)}^\dagger V P_0 + P_0 V \Omega_{(1)} P_0 \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

$$= -\frac{1}{2}\Omega_{(1)}^\dagger \Omega_{(1)} H_0 - \frac{1}{2}H_0 \Omega_{(1)}^\dagger \Omega_{(1)} + \Omega_{(1)}^\dagger H_0 \Omega_{(1)} + \Omega_{(1)}^\dagger V P_0 + P_0 V \Omega_{(1)} \quad (\text{B.43})$$

$$= \frac{1}{2}(\Omega_{(1)}^\dagger V P_0 + P_0 V \Omega_{(1)}) \quad (\text{B.44})$$

と得られる。ただし (B.28) 式及び

$$\Omega_{(1)}^\dagger \Omega_{(1)} H_0 = \Omega_{(1)}^\dagger (H_0 \Omega_{(1)} - [H_0, \Omega_{(1)}]) = \Omega_{(1)}^\dagger H_0 \Omega_{(1)} + \Omega_{(1)}^\dagger Q_0 V \quad (\text{B.45})$$

$$= \Omega_{(1)}^\dagger H_0 \Omega_{(1)} + \Omega_{(1)}^\dagger V \quad (\text{B.46})$$

とそのエルミート共役に対する関係を用いた。

よって、(B.34) 式を用いることで有効ハミルトニアン の 行列要素は

$$\langle a | \mathcal{H}_{\text{eff}} | b \rangle = \langle a | (H_0 + V) | b \rangle + \frac{1}{2} \langle a | V \left( Q_0 \frac{1}{E_a - H_0} + \frac{1}{E_b - H_0} Q_0 \right) V | b \rangle \quad (\text{B.47})$$

と得られる。

## 付録C SU(N)生成子

第5章での有効モデル構築時に用いた、SU(N)生成子についての詳細をまとめる。

局在有効モデルを構築する際には有効ハミルトニアンを局所的な演算子で展開する必要があるが、本論文ではSU(N)生成子の行列表示 $O_{\alpha\beta}^{\xi}$ を採用した。ここで $\alpha, \beta, \xi \in \mathbb{N}$ ,  $\alpha, \beta \in [1, N]$ 及び $\xi \in [1, N^2]$ である。また便宜上、エルミート性、規格完全直交性

$$(\hat{O}^{\xi})^{\dagger} = \hat{O}^{\xi} \quad (\text{C.1})$$

$$\sum_{\xi} (O_{\alpha\beta}^{\xi})^* O_{\alpha'\beta'}^{\xi} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \quad (\text{C.2})$$

$$\sum_{\alpha\beta} (O_{\alpha\beta}^{\xi})^* O_{\alpha\beta}^{\xi'} = \text{Tr} [\hat{O}^{\xi} \hat{O}^{\xi'}] = \delta_{\xi\xi'} \quad (\text{C.3})$$

を課した。ハット (^) 記号は非摂動ハミルトニアンの固有状態のインデックス $\alpha$ についての行列である。すると結合定数は

$$I_{ij}^{\xi\xi'} = I_{ji}^{\xi'\xi} \in \mathbb{R} \quad (\text{C.4})$$

を満たす。

SU(N)生成子は $N$ 種類の対角行列とそれ以外の非対角行列で構成される [218]。対角行列の成分は

$$O_{\alpha\beta}^{\eta} = \frac{1}{2\sqrt{\eta(\eta+1)}} \left( \sum_{\zeta=1}^{\eta} \delta_{\alpha\zeta} \delta_{\beta\zeta} - \eta \delta_{\alpha, \eta+1} \delta_{\beta, \eta+1} \right) \quad (\text{C.5})$$

$$O_{\alpha\beta}^{\xi=N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{C.6})$$

ここで $\eta \in [1, N-1]$ である。残りの $N^2 - N$ 種類の非対角行列は、上三角部分の1カ所のみ $1/\sqrt{2}$ か $-i/\sqrt{2}$ をもち、下三角部分についてはエルミート性を満たすように決めることで構築できる。

## 付録D 軌道モーメントの回転

第5章で議論した物理量の期待値のうち、軌道に依存したものは、各副格子ごとに定義された局所的な座標軸で計算したものを大局的な座標軸へ回転させたものである。ここでは、その回転の詳細についてまとめる。

### D.1 回転操作

計算された軌道依存する物理量の期待値は実ベクトルであるので、通常のベクトルの実空間での回転を考えれば良い。まずは一般論から始める。ベクトル  $\mathbf{a}$  から別のベクトル  $\mathbf{b}$  への回転操作を考える。この2つのベクトルの成す角度ベクトルは

$$\boldsymbol{\theta} = (\theta^x, \theta^y, \theta^z) \quad (\text{D.1})$$

と書ける。ここで  $\theta^\mu$  は  $\mu$  軸の周りに角度  $\theta^\mu$  だけ回転させることを表す。角度ベクトル  $\boldsymbol{\theta}$  は  $\mathbf{a}$  と  $\mathbf{b}$  を用いて

$$\boldsymbol{\theta} = \arccos\left(\frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}|}\right) \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|} \quad (\text{D.2})$$

と得ることができる。角度ベクトル  $\boldsymbol{\theta}$  を用いることで回転操作は

$$\mathcal{R} = e^{-i\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\theta}} \quad (\text{D.3})$$

と書くことができる。 $\mathbf{L}$  は軌道角運動量演算子で、実空間基底で行列表示すると

$$\hat{L}^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}^z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

である。

本文で考えているのは軌道空間の座標軸の回転である。そこでベクトルそれ自体は不変に保ち、基底を回転させると考える。まずは  $z$  軸の回転を考えると、(D.2) 式において

$$\mathbf{a} = \hat{z}, \quad \mathbf{b} = \hat{z}_\lambda \quad (\text{D.5})$$

として  $z$  軸についての角度ベクトル  $\boldsymbol{\theta}_\lambda(z)$  を求める。ここで、 $\hat{z} (= (0, 0, 1))$  及び  $\hat{z}_\lambda$  はそれぞれ大局的及び副格子  $\lambda$  における局所的な  $z$  方向の単位ベクトルである。得られた  $\boldsymbol{\theta}_\lambda(z)$  を用いて、 $z$  軸の回転操作を

$$\mathcal{R}(z) = e^{-i\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\theta}_\lambda(z)} \quad (\text{D.6})$$



と得る。

以上で  $z$  軸を回転させることができたが、このままでは  $\mathcal{R}(z)$  により変換された座標系における  $xy$  面内の不定性がある。そこで次に、 $x$  軸に対しての変換を考える。ここで、元の大局的な  $x$  軸ではなく、 $\mathcal{R}(z)$  により変換された  $x$  軸をさらに変換させねばならない点に注意すべきである。 $\hat{\mathbf{x}} (= (1, 0, 0))$  及び  $\hat{\mathbf{x}}_\lambda$  をそれぞれ大局的及び副格子  $\lambda$  における局所的な  $x$  方向の単位ベクトルとすると、 $z$  軸の場合と同様にして、(D.2) 式において

$$\mathbf{a} = \mathcal{R}_\lambda(z)\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = \hat{\mathbf{x}}_\lambda \quad (\text{D.7})$$

として  $x$  軸についての角度ベクトル  $\boldsymbol{\theta}_\lambda(x)$  を得ることで、 $x$  軸についての回転操作

$$\mathcal{R}_\lambda(x) = e^{-i\mathbf{L}\cdot\boldsymbol{\theta}_\lambda(x)} \quad (\text{D.8})$$

を得る。よって、回転操作は以上の一連の操作

$$\mathcal{R}_\lambda = \mathcal{R}_\lambda(x)\mathcal{R}_\lambda(z) \quad (\text{D.9})$$

によって初めて定義されるものである。なお、回転操作は直交変換の一種であることから

$$\mathcal{R}_\lambda^T \mathcal{R}_\lambda = \mathcal{R}_\lambda \mathcal{R}_\lambda^T = 1 \quad (\text{D.10})$$

を満たす。

## D.2 軌道モーメントの回転

以上により求めた回転操作  $\mathcal{R}_\lambda$  を軌道モーメントに適用する。解析の結果得られた、副格子  $\lambda$  における局所的な座標軸で記述されたモーメントを  $\langle L_\lambda^\mu \rangle$ 、求めたい大局的な座標軸で記述されたモーメントを  $\langle L_{\text{glo}}^\mu \rangle$  と書くことにする。なお後者についても副格子  $\lambda$  に依存するが、以下の議論は各副格子ごとに独立に行うため省略した。ランク 1 の軌道モーメントについては

$$\langle L_{\text{glo}}^\mu \rangle = \sum_{\mu'} \mathcal{R}_\lambda^{\mu\mu'} \langle L_\lambda^{\mu'} \rangle \quad (\text{D.11})$$

により変換される。ただし  $\mathcal{R}_\lambda$  の実空間基底での行列表示を  $\hat{\mathcal{R}}_\lambda$  として  $(\hat{\mathcal{R}}_\lambda)^{\mu\nu} = \mathcal{R}_\lambda^{\mu\nu}$  とした。

次に高次の量の変換について考える。四極子モーメントなどの高次の量は 3 次元空間で表現ができないため、定義に戻って検討する必要がある。定義より、大局的な座標軸での四極子モーメントは

$$\langle Q_{\text{glo}}^{\mu\nu} \rangle = \langle L_{\text{glo}}^\mu L_{\text{glo}}^\nu \rangle + \langle L_{\text{glo}}^\nu L_{\text{glo}}^\mu \rangle = \sum_{\mu'\nu'} \mathcal{R}_\lambda^{\mu\mu'} \mathcal{R}_\lambda^{\nu\nu'} (\langle L_\lambda^\mu L_\lambda^\nu \rangle + \langle L_\lambda^\nu L_\lambda^\mu \rangle) \quad (\text{D.12})$$

$$= \sum_{\mu'\nu'} \mathcal{R}_\lambda^{\mu\mu'} \mathcal{R}_\lambda^{\nu\nu'} \langle Q_\lambda^{\mu'\nu'} \rangle \quad (\text{D.13})$$

のように変換することができる。ただし、 $SU(N)$  生成子から物理量への変換 (5.20) 式において、和をとる順番を入れ替えた。

次にスピン軌道モーメントについて考える。これまでに考えた  $L$  及び  $Q$  モーメントの回転を応用させることで変換が可能である。なお、第 5 章で定義した  $G$  モーメントは第 4 章で定義した  $R$  モーメントで記述することができるので、ここでは  $R$  モーメントに対する回転を考える。 $R^{\nu\mu}$  の定義より

$$\langle R_{\text{glo}}^{\nu,\mu} \rangle = \langle L_{\text{glo}}^{\nu} S_{\text{glo}}^{\mu} \rangle = \sum_{\nu'} \mathcal{R}_{\lambda}^{\nu\nu'} \langle L_{\lambda}^{\nu'} S_{\text{glo}}^{\mu} \rangle \quad (\text{D.14})$$

$$= \sum_{\nu'} \mathcal{R}_{\lambda}^{\nu\nu'} \langle R_{\lambda}^{\nu',\mu} \rangle \quad (\text{D.15})$$

と得られる。 $T$  モーメントも同様にして

$$\langle T_{\text{glo}}^{(\nu\rho),\mu} \rangle = \langle Q_{\text{glo}}^{\nu\rho} S_{\text{glo}}^{\mu} \rangle = \sum_{\nu'\rho'} \mathcal{R}_{\lambda}^{\nu\nu'} \mathcal{R}_{\lambda}^{\rho\rho'} \langle Q_{\lambda}^{\nu'\rho'} S_{\text{glo}}^{\mu} \rangle \quad (\text{D.16})$$

$$= \sum_{\nu'\rho'} \mathcal{R}_{\lambda}^{\nu\nu'} \mathcal{R}_{\lambda}^{\rho\rho'} \langle T_{\lambda}^{(\nu'\rho'),\mu} \rangle \quad (\text{D.17})$$

と変換される。

## 付録E 古典近似の詳細

第5章で用いた、古典近似の詳細を述べる。

### E.1 SU(N) コヒーレント状態の具体形と満たす関係式

以下のコヒーレント状態

$$|\Omega\rangle = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}(\Omega) |\alpha\rangle \quad (\text{E.1})$$

$$c_{\alpha}(\Omega) = e^{i\varphi_{\alpha}} \cos \xi_{\alpha} \prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \sin \xi_{\beta} \quad (\text{E.2})$$

$$d\Omega = \prod_{\alpha=1}^{N-1} \cos \xi_{\alpha} \sin^{2(N-\alpha)-1} \xi_{\alpha} d\xi_{\alpha} d\varphi_{\alpha} \quad (\text{E.3})$$

を考える [187]。ここで  $\varphi_{1,\dots,N}$  及び  $\xi_{1,\dots,N}$  はそれぞれ  $N$  個の連続変数であるが、大局的な位相自由度については任意性があるため

$$\varphi_N = 0 \quad (\text{E.4})$$

$$\xi_N = 0 \quad (\text{E.5})$$

とし、 $\varphi_N, \xi_N$  からの相対位相として定義する。よってパラメータの総数は  $2(N-1)$  個である。また、それぞれの変域は

$$\xi_1, \dots, \xi_{N-1} \in [0, \pi/2] \quad (\text{E.6})$$

$$\varphi_1, \dots, \varphi_{N-1} \in [0, 2\pi) \quad (\text{E.7})$$

である [187]。

これらは

$$\langle \Omega | \Omega \rangle = 1 \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{N!}{\pi^{N-1}} \int d\Omega |\Omega\rangle \langle \Omega| = 1 \quad (\text{E.9})$$

$$\langle \Omega | \partial \Omega \rangle = i \sum_{\alpha=1}^N |c_{\alpha}(\Omega)|^2 = i \sum_{\alpha=1}^N \cos^2 \xi_{\alpha} \left( \prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \sin^2 \xi_{\beta} \right) \partial \varphi_{\alpha} \quad (\text{E.10})$$

を満たす。ここでサイトインデックス  $i$  は省略した。

以下、 $\varphi_N = \xi_N = 0$  に注意して上記の関係式を示す。

$$\langle \Omega | \Omega \rangle = \sum_{\alpha=1}^N |c_\alpha(\Omega)|^2 = \sum_{\alpha=1}^N \cos^2 \xi_\alpha \prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \sin^2 \xi_\beta = 1 \quad (\text{E.11})$$

一方で、別のコヒーレント状態との内積を考えると

$$\langle \Omega | \Omega' \rangle = \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(\Omega) c_\beta(\Omega') \delta_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} e^{i(\varphi'_\alpha - \varphi_\alpha)} \cos \xi_\alpha \cos \xi'_\alpha \prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \sin \xi_\beta \sin \xi'_\beta \neq 0 \quad (\text{E.12})$$

のように直交しない。

次に完全性について

$$\int d\Omega |\Omega\rangle\langle\Omega| = \int d\Omega \sum_{\alpha=1}^N |c_\alpha(\Omega)|^2 |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (\text{E.13})$$

$$= (2\pi)^{N-1} \int_0^{\pi/2} \left[ \prod_{\beta=1}^{N-1} d\xi_\beta \cos \xi_\beta \sin^{2(N-\beta)-1} \xi_\beta \right] \sum_{\alpha=1}^N \cos^2 \xi_\alpha \left( \prod_{\gamma=1}^{\alpha-1} \sin^2 \xi_\gamma \right) |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (\text{E.14})$$

$$= (2\pi)^{N-1} \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle\langle\alpha| \left[ \prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \int_0^1 d(\cos \xi_\beta) \cos \xi_\beta \sin^{2(N-\beta)} \xi_\beta \right] \\ \times \int_0^1 d(\cos \xi_\alpha) \cos^3 \xi_\alpha \sin^{2(N-\alpha-1)} \xi_\alpha \left[ \prod_{\gamma=\alpha+1}^{N-1} \int_0^1 d(\cos \xi_\gamma) \cos \xi_\gamma \sin^{2(N-\gamma-1)} \xi_\gamma \right] \quad (\text{E.15})$$

$$= (2\pi)^{N-1} \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle\langle\alpha| \left[ \prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \frac{1}{2} B(1, N-\beta+1) \right] \frac{1}{2} B(2, N-\alpha) \left[ \prod_{\gamma=\alpha+1}^{N-1} \frac{1}{2} B(1, N-\gamma) \right] \quad (\text{E.16})$$

$$= \pi^{N-1} \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle\langle\alpha| \frac{(N-\alpha+1)!}{N!} \cdot \frac{(N-\alpha-1)!}{(N-\alpha+1)!} \cdot \frac{1}{(N-\alpha-1)!} \quad (\text{E.17})$$

$$= \frac{\pi^{N-1}}{N!} \quad (\text{E.18})$$

となる。ただし  $B(x, y)$  は  $x, y > 0$  に対して

$$B(x, y) = \int_0^1 dt t^{x-1} (1-t)^{y-1} \quad (\text{E.19})$$

で定義されるベータ関数である [146, 219, 220]。  $x, y \in \mathbb{N}$  に対して

$$B(x, y) = \frac{(x-1)!(y-1)!}{(x+y-1)!} \quad (\text{E.20})$$

を用いた。このような、完全非直交基底を過剰完全系と呼ぶ。

最後にベリー接続については

$$0 = \frac{d}{d\tau} \langle \Omega | \Omega \rangle = \langle \partial\Omega | \Omega \rangle + \langle \Omega | \partial\Omega \rangle \quad (\text{E.21})$$

$$= 2 \operatorname{Re} \langle \Omega | \partial\Omega \rangle \quad (\text{E.22})$$

より  $\langle \Omega | \partial \Omega \rangle$  は純虚数である。よって

$$\langle \Omega | \partial \Omega \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \left( i \partial \varphi_{\alpha} - \partial \xi_{\alpha} \tan \xi_{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\alpha-1} \partial \xi_{\beta} \cot \xi_{\beta} \right) |c_{\alpha}(\Omega)|^2 \quad (\text{E.23})$$

$$= i \sum_{\alpha=1}^N |c_{\alpha}(\Omega)|^2 \partial \varphi_{\alpha} \quad (\text{E.24})$$

と得られる。

$$(\text{E.25})$$

## E.2 過剰緩和法

古典モンテカルロ法の解析時に用いた過剰緩和法についての詳細をまとめる。局所的なハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{loc}} = - \sum_{\xi} \tilde{H}^{\xi} \mathcal{O}(\Omega) \quad (\text{E.26})$$

$$= \sum_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} c_{\alpha}^*(\Omega) c_{\beta}(\Omega) \quad (\text{E.27})$$

$$= \sum_{\gamma} \Lambda_{\gamma} |d_{\gamma}(\Omega)|^2 \quad (\text{E.28})$$

を考える。なお、煩雑になるのを避けるためサイトインデックスは省略した。最終行に移る際には次のようなユニタリ行列  $V$  を用いて

$$d_{\gamma}(\Omega) = \sum_{\alpha} V_{\gamma\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}(\Omega) \quad (\text{E.29})$$

と対角化した。すると位相変換

$$d_{\gamma}(\Omega) \rightarrow d_{\gamma} e^{i\theta_{\gamma}} = \sum_{\alpha} e^{i\theta_{\gamma}} V_{\gamma\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}(\Omega) \equiv \sum_{\alpha} V_{\gamma\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}(\Omega') \quad (\text{E.30})$$

によりコヒーレント状態が  $\Omega \rightarrow \Omega'$  と変換されたとしてもエネルギーは不変である。効率的な  $\Omega'$  への更新のためには、このような  $\Omega$  と関連の最も小さい状態を求めることができればよい。そのためには内積

$$\langle \Omega | \Omega' \rangle = \sum_{\gamma} e^{i\theta_{\gamma}} |d_{\gamma}(\Omega)|^2 \quad (\text{E.31})$$

が最小となればよい。この2つの状態間のノルムを

$$\mathcal{N}[\theta] = |\langle \Omega | \Omega' \rangle|^2 \quad (\text{E.32})$$

と定義し、 $e^{i\theta_{\gamma}} = \pm 1 \equiv s_{\gamma}$  とすると

$$\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \theta_{\gamma}} = 0 \quad (\text{E.33})$$

となる。符号の組  $(s_1, \dots, s_N)$  はノルム  $\mathcal{N}$  を最小にするように決定される。このとき、 $2^N$  個の可能性を考慮しながら解を探すことになるが、これは分割問題と同じである。この手順は、SU(2) の場合に通常使用される過剰緩和法を再現する。

以上のようにして更新された  $\Omega'$  から、連続変数  $\varphi'_\alpha, \theta'_\alpha$  を求める。(E.2) 式より

$$\varphi'_\alpha = \arg c_\alpha(\Omega') \quad (\text{E.34})$$

$$\xi'_\alpha = \arccos \left[ \frac{|c_\alpha(\Omega')|}{\prod_{\beta=1}^{\alpha-1} \sin \xi'_\beta} \right] \quad (\text{E.35})$$

のように  $\alpha = 1$  から逐次的に求めることが可能である。なお  $\xi_\alpha \in [0, \pi/2]$  であるため、各変数は一意に決まる。

## 付録F SU(2)モデルへの適用

ここでは第5章で構築した解析枠組みの最も簡単な例として、 $N = 2$ の場合に適用する。bcc格子に対して1軌道ハバードモデルを考える。ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{F.1})$$

である。第3章と同様に、 $n = 1$ の状態をモデルヒルベルト空間に選び、強相関極限の下で摂動計算を実行すると、有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = I \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\xi=1}^3 \mathcal{O}_i^\xi \mathcal{O}_j^\xi \quad (\text{F.2})$$

のように得られる。ここで

$$I = \frac{2t^2}{U} \quad (\text{F.3})$$

$$\mathcal{O}_i^\xi = \sum_{\alpha, \beta=1}^2 |\alpha\rangle_i O_{\alpha\beta}^\xi \langle\beta| \quad (\text{F.4})$$

である。モデルヒルベルト空間の状態は、 $|0\rangle_i$ をサイト*i*における真空として

$$|1\rangle_i = c_{i\uparrow}^\dagger |0\rangle_i, \quad |2\rangle_i = c_{i\downarrow}^\dagger |0\rangle_i \quad (\text{F.5})$$

である。展開に用いるSU(2)生成子の行列表示は、付録Cに則って

$$O^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad O^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad O^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{F.6})$$

と書かれる。

副格子の数が2のとき、ユニットセルを拡張すると単純立方格子となる。今の場合、拡張されたユニットセルに対して $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の反強磁性状態が生じると期待される。平均場近似の下でこのモデルを解き、スピンの励起スペクトルを計算した結果を図F.1に示す。なお、この図は本文中の図5.4に対応するものである。 $\Gamma$ 点( $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ )近傍にマグノンの励起スペクトルに対応する線形分散が生じていることがわかる。

最後に古典解析に用いるSU(2)コヒーレント状態を構築し、古典運動方程式を得るためのベリー曲率を求める。SU(2)コヒーレント状態を張る連続変数を

$$\Omega_1 = \xi \in [0, \pi/2] \quad (\text{F.7})$$

$$\Omega_2 = \varphi \in [0, 2\pi) \quad (\text{F.8})$$

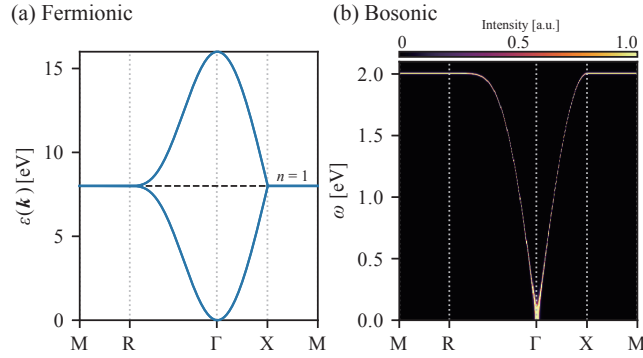


図 F.1: (a) 2 副格子をもつ bcc 格子における 1 軌道ハバードモデルのエネルギーバンド。(b)  $T = 10^{-3}$  eV での局在有効モデル (反強磁性ハイゼンベルグモデル) におけるスピンの励起スペクトル  $\text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega)/\omega$ 。パラメータは  $t = 1$  eV、 $U = 8$  eV ととった。

で定義すると、コヒーレント状態は

$$c_1(\Omega) = \cos \xi \quad (\text{F.9})$$

$$c_2(\Omega) = e^{i\varphi} \sin \xi \quad (\text{F.10})$$

と書くことができる。SU(2) の場合には、 $\varphi$  はブロッホ球の方位角、 $\theta = 2\xi \in [0, \pi]$  は天頂角と解釈できる。これらを用いてベリー曲率は

$$\mathcal{B} = \begin{pmatrix} 0 & i \sin 2\xi \\ -i \sin 2\xi & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{F.11})$$

と得ることができる。これを用いて古典運動方程式を立式すると、スピン系におけるブロッホ方程式を得る。



## 参考文献

- [1] V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Quantum Electrodynamics* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1982).
- [2] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, “Semi-conductors with partially and with completely filled  $3d$ -lattice bands”, *Proc. Phys. Soc.* **49**, 59–71 (1937).
- [3] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, “Metal-insulator transitions”, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039–1263 (1998).
- [4] N. F. Mott and R. Peierls, “Discussion of the paper by de Boer and Verwey”, *Proc. Phys. Soc.* **49**, 72–73 (1937).
- [5] N. F. Mott, “The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals”, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416–422 (1949).
- [6] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions* (Taylor&Francis, 1990).
- [7] 小野 嘉之, 大槻 東巳 訳, 「モット 金属と非金属の物理」 (丸善, 1996).
- [8] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, “Maximally localized Wannier functions: Theory and applications”, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1419–1475 (2012).
- [9] J. Hubbard, “Electron correlations in narrow energy bands”, *Proc. R. Soc. Lond. A* **276**, 238–257 (1963).
- [10] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions”, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13–125 (1996).
- [11] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible highTc superconductivity in the Ba–La–Cu–O system”, *Z. Phys. B* **64**, 189–193 (1986).
- [12] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors”, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473–541 (2003).
- [13] J. B. Goodenough, “Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO<sub>3</sub>”, *Phys. Rev.* **100**, 564–573 (1955).
- [14] J. B. Goodenough, “An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-λ</sub>”, *J. Phys. Chem. Solids.* **6**, 287–297 (1958).

- [15] J. Kanamori, “Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals”, *J. Phys. Chem. Solids*. **10**, 87–98 (1959).
- [16] 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, and E. Rotenberg, “Novel  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Mott State Induced by Relativistic Spin-Orbit Coupling in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- [17] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, “Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ”, *Science* **323**, 1329 (2009).
- [18] G. Jackeli and G. Khaliullin, “Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit: From Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
- [19] A. Kitaev, “Fault-tolerant quantum computation by anyons”, *Ann. Phys. (NY)* **303**, 2–30 (2003).
- [20] A. Kitaev, “Anyons in an exactly solved model and beyond”, *Ann. Phys. (NY)* **321**, 2–111 (2006).
- [21] 求 幸年, “分裂するスピン”, *日本物理学会誌* **72**, 852–853 (2017).
- [22] Y. Motome and J. Nasu, “Hunting Majorana Fermions in Kitaev Magnets”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 012002 (2020).
- [23] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, “First-Principles Study of the Honeycomb-Lattice Iridates  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  in the Presence of Strong Spin-Orbit Interaction and Electron Correlations”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 107201 (2014).
- [24] J. G. Rau, E. K.-H. Lee, and H.-Y. Kee, “Generic Spin Model for the Honeycomb Iridates beyond the Kitaev Limit”, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 077204 (2014).
- [25] S. M. Winter, Y. Li, H. O. Jeschke, and R. Valentí, “Challenges in design of Kitaev materials: Magnetic interactions from competing energy scales”, *Phys. Rev. B* **93**, 214431 (2016).
- [26] K. Kitagawa, T. Takayama, Y. Matsumoto, A. Kato, R. Takano, Y. Kishimoto, S. Bette, R. Dinnebier, G. Jackeli, and H. Takagi, “A spin-orbital-entangled quantum liquid on a honeycomb lattice”, *Nature (London)* **554**, 341–345 (2018).
- [27] Y. Singh and P. Gegenwart, “Antiferromagnetic Mott insulating state in single crystals of the honeycomb lattice material  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ ”, *Phys. Rev. B* **82**, 064412 (2010).
- [28] Y. Singh, S. Manni, J. Reuther, T. Berlijn, R. Thomale, W. Ku, S. Trebst, and P. Gegenwart, “Relevance of the Heisenberg-Kitaev Model for the Honeycomb Lattice Iridates  $A_2\text{IrO}_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 127203 (2012).

- 
- [29] K. W. Plumb, J. P. Clancy, L. J. Sandilands, V. V. Shankar, Y. F. Hu, K. S. Burch, H.-Y. Kee, and Y.-J. Kim, “ $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> : A spin-orbit assisted Mott insulator on a honeycomb lattice”, *Phys. Rev. B* **90**, 041112 (2014).
- [30] Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, S. Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Majorana quantization and half-integer thermal quantum Hall effect in a Kitaev spin liquid”, *Nature (London)* **559**, 227–231 (2018).
- [31] Y. Kasahara, K. Sugii, T. Ohnishi, M. Shimozawa, M. Yamashita, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Unusual Thermal Hall Effect in a Kitaev Spin Liquid Candidate  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 217205 (2018).
- [32] N. Read and D. Green, “Paired states of fermions in two dimensions with breaking of parity and time-reversal symmetries and the fractional quantum Hall effect”, *Phys. Rev. B* **61**, 10267–10297 (2000).
- [33] K. Nomura, S. Ryu, A. Furusaki, and N. Nagaosa, “Cross-Correlated Responses of Topological Superconductors and Superfluids”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 026802 (2012).
- [34] H. Sumiyoshi and S. Fujimoto, “Quantum Thermal Hall Effect in a Time-Reversal-Symmetry-Broken Topological Superconductor in Two Dimensions: Approach from Bulk Calculations”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 023602 (2013).
- [35] J. Nasu, J. Yoshitake, and Y. Motome, “Thermal Transport in the Kitaev Model”, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 127204 (2017).
- [36] L. J. Sandilands, Y. Tian, K. W. Plumb, Y.-J. Kim, and K. S. Burch, “Scattering Continuum and Possible Fractionalized Excitations in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 147201 (2015).
- [37] A. Banerjee, C. A. Bridges, J.-Q. Yan, A. A. Aczel, L. Li, M. B. Stone, G. E. Granroth, M. D. Lumsden, Y. Yiu, J. Knolle, S. Bhattacharjee, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, D. A. Tennant, D. G. Mandrus, and S. E. Nagler, “Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet”, *Nat. Mater.* **15**, 733–740 (2016).
- [38] J. Nasu, J. Knolle, D. Kovrizhin, Y. Motome, and R. Moessner, “Fermionic response from fractionalization in an insulating two-dimensional magnet”, *Nat. Phys.* **12**, 912–915 (2016).
- [39] Y. Nomura, S. Sakai, M. Capone, and R. Arita, “Exotic *s*-wave superconductivity in alkali-doped fullerides”, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 153001 (2016).
- [40] O. Gunnarsson, “Superconductivity in fullerides”, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575–606 (1997).

- [41] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, “Superconductivity at 18 K in potassium-doped  $C_{60}$ ”, *Nature (London)* **350**, 600–601 (1991).
- [42] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, “Superconductivity at 28 K in  $Rb_xC_{60}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830–2832 (1991).
- [43] K. Holczer, O. Klein, S. mei Huang, R. B. Kaner, K. jian Fu, R. L. Whetten, and F. Diederich, “Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding”, *Science* **252**, 1154 (1991).
- [44] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima, “Superconductivity at 33 K in  $Cs_xRb_yC_{60}$ ”, *Nature (London)* **352**, 222–223 (1991).
- [45] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, “Relation of structure and superconducting transition temperatures in  $A_3C_{60}$ ”, *Nature (London)* **352**, 787–788 (1991).
- [46] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, “Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system”, *Nat. Mater.* **7**, 367–371 (2008).
- [47] Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, P. Jeglič, D. Arčon, T. Takano, Y. Iwasa, Y. Ohishi, M. Takata, N. Takeshita, K. Prassides, and M. J. Rosseinsky, “The Disorder-Free Non-BCS Superconductor  $Cs_3C_{60}$  Emerges from an Antiferromagnetic Insulator Parent State”, *Science* **323**, 1585 (2009).
- [48] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, P. Jeglič, D. Arčon, A. Potočnik, P. J. Baker, Y. Ohishi, M. T. McDonald, M. D. Tzirakis, A. McLennan, G. R. Darling, M. Takata, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, “Polymorphism control of superconductivity and magnetism in  $Cs_3C_{60}$  close to the Mott transition”, *Nature (London)* **466**, 221–225 (2010).
- [49] M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani, and E. Tosatti, “*Colloquium*: Modeling the unconventional superconducting properties of expanded  $A_3C_{60}$  fullerides”, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 943–958 (2009).
- [50] Y. Takabayashi and K. Prassides, “Unconventional high- $T_c$  superconductivity in fullerides”, *Philos. Trans. R. Soc. A* **374**, 20150320 (2016).
- [51] R. H. Zadik, Y. Takabayashi, G. Klupp, R. H. Colman, A. Y. Ganin, A. Potočnik, P. Jeglič, D. Arčon, P. Matus, K. Kamarás, Y. Kasahara, Y. Iwasa, A. N. Fitch, Y. Ohishi, G. Garbarino, K. Kato, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, “Optimized unconventional superconductivity in a molecular Jahn-Teller metal”, *Sci. Adv.* **1**, e1500059 (2015).

- [52] Y. Kasahara, Y. Takeuchi, R. H. Zadik, Y. Takabayashi, R. H. Colman, R. D. McDonald, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, and Y. Iwasa, “Upper critical field reaches 90 tesla near the Mott transition in fulleride superconductors”, *Nat. Commun.* **8**, 1–6 (2017).
- [53] S. Han, M.-X. Guan, C.-L. Song, Y.-L. Wang, M.-Q. Ren, S. Meng, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, “Visualizing molecular orientational ordering and electronic structure in  $Cs_nC_{60}$  fulleride films”, *Phys. Rev. B* **101**, 085413 (2020).
- [54] M.-Q. Ren, S. Han, S.-Z. Wang, J.-Q. Fan, C.-L. Song, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, “Direct Observation of Full-Gap Superconductivity and Pseudogap in Two-Dimensional Fullerides”, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 187001 (2020).
- [55] M. Mitrano, A. Cantaluppi, D. Nicoletti, S. Kaiser, A. Perucchi, S. Lupi, P. D. Pietro, D. Pontiroli, M. Riccò, S. R. Clark, D. Jaksch, and A. Cavalleri, “Possible light-induced superconductivity in  $K_3C_{60}$  at high temperature”, *Nature (London)* **530**, 461–464 (2016).
- [56] A. Cantaluppi, M. Buzzi, G. Jotzu, D. Nicoletti, M. Mitrano, D. Pontiroli, M. Riccò, A. Perucchi, P. D. Pietro, and A. Cavalleri, “Pressure tuning of light-induced superconductivity in  $K_3C_{60}$ ”, *Nat. Phys.* **14**, 837–841 (2018).
- [57] M. Budden, T. Gebert, M. Buzzi, G. Jotzu, E. Wang, T. Matsuyama, G. Meier, Y. Laplace, D. Pontiroli, M. Riccò, F. Schlawin, D. Jaksch, and A. Cavalleri, “Evidence for metastable photo-induced superconductivity in  $K_3C_{60}$ ”, *Nat. Phys.* **17**, 611–618 (2021).
- [58] M. Fabrizio and E. Tosatti, “Nonmagnetic molecular Jahn-Teller Mott insulators”, *Phys. Rev. B* **55**, 13465–13472 (1997).
- [59] M. Capone, M. Fabrizio, P. Giannozzi, and E. Tosatti, “Theory of the metal-nonmagnetic Mott-Jahn-Teller insulator transition in  $A_4C_{60}$ ”, *Phys. Rev. B* **62**, 7619–7624 (2000).
- [60] Y. Kaga, P. Werner, and S. Hoshino, “Eliashberg theory of the Jahn-Teller-Hubbard model”, *Phys. Rev. B* **105**, 214516 (2022).
- [61] Y. Nomura, S. Sakai, M. Capone, and R. Arita, “Unified understanding of superconductivity and Mott transition in alkali-doped fullerenes from first principles”, *Sci. Adv.* **1**, e1500568 (2015).
- [62] A. Koga and P. Werner, “Superconductivity in the two-band Hubbard model”, *Phys. Rev. B* **91**, 085108 (2015).
- [63] S. Hoshino and P. Werner, “Electronic orders in multiorbital Hubbard models with lifted orbital degeneracy”, *Phys. Rev. B* **93**, 155161 (2016).

- [64] K. Steiner, S. Hoshino, Y. Nomura, and P. Werner, “Long-range orders and spin/orbital freezing in the two-band Hubbard model”, *Phys. Rev. B* **94**, 075107 (2016).
- [65] S. Hoshino and P. Werner, “Spontaneous Orbital-Selective Mott Transitions and the Jahn-Teller Metal of  $A_3C_{60}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 177002 (2017).
- [66] K. Ishigaki, J. Nasu, A. Koga, S. Hoshino, and P. Werner, “Spontaneously orbital-selective superconductivity in a three-orbital Hubbard model”, *Phys. Rev. B* **98**, 235120 (2018).
- [67] K. Ishigaki, J. Nasu, A. Koga, S. Hoshino, and P. Werner, “Staggered ordered phases in the three-orbital Hubbard model”, *Phys. Rev. B* **99**, 085131 (2019).
- [68] C. Yue, S. Hoshino, and P. Werner, “Entropy and electronic orders of the three-orbital Hubbard model with antiferromagnetic Hund coupling”, *Phys. Rev. B* **102**, 195103 (2020).
- [69] C. Yue, S. Hoshino, A. Koga, and P. Werner, “Unconventional pairing from local orbital fluctuations in strongly correlated  $A_3C_{60}$ ”, *Phys. Rev. B* **104**, 075107 (2021).
- [70] C. Yue, Y. Nomura, and P. Werner, “Doping Asymmetry and Layer-Selective Metal-Insulator Transition in Trilayer  $K_{3+x}C_{60}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 066403 (2022).
- [71] S. Hoshino, P. Werner, and R. Arita, “Unconventional orbital ordering and emergent dimensional reduction in fulleride superconductors”, *Phys. Rev. B* **99**, 235133 (2019).
- [72] T. Misawa and M. Imada, “Superconductivity Emerging from Excitonic Mott insulator - Theory of Alkaline Doped Fullerene”, arXiv:1711.10205 (2017).
- [73] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
- [74] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, “Superconductivity at 1 K in  $Cd_2Re_2O_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187001 (2001).
- [75] Z. Hiroi, J. ichi Yamaura, T. C. Kobayashi, Y. Matsubayashi, and D. Hirai, “Pyrochlore Oxide Superconductor  $Cd_2Re_2O_7$  Revisited”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 024702 (2018).
- [76] J. ichi Yamaura, K. Takeda, Y. Ikeda, N. Hirao, Y. Ohishi, T. C. Kobayashi, and Z. Hiroi, “Successive spatial symmetry breaking under high pressure in the spin-orbit-coupled metal  $Cd_2Re_2O_7$ ”, *Phys. Rev. B* **95**, 020102 (2017).
- [77] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, and Y. Onuki, “Superconductivity in a pyrochlore oxide,  $Cd_2Re_2O_7$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L785–L790 (2001).

- [78] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus, “Superconductivity in the correlated pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **64**, 180503 (2001).
- [79] Z. Hiroi, T. Yamauchi, T. Yamada, M. Hanawa, Y. Ohishi, O. Shimomura, M. Abliz, M. Hedo, and Y. Uwatoko, “High-Pressure Study on the Superconducting Pyrochlore Oxide  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1553–1557 (2002).
- [80] Z. Hiroi and M. Hanawa, “Superconducting properties of the pyrochlore oxide  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *J. Phys. Chem. Solids.* **63**, 1021–1026 (2002).
- [81] T. C. Kobayashi, Y. Irie, J. ichi Yamaura, Z. Hiroi, and K. Murata, “Superconductivity of Heavy Carriers in the Pressure-Induced Phases of  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 023715 (2011).
- [82] L. Fu, “Parity-Breaking Phases of Spin-Orbit-Coupled Metals with Gyrotropic, Ferroelectric, and Multipolar Orders”, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 026401 (2015).
- [83] S. Hayami, Y. Yanagi, H. Kusunose, and Y. Motome, “Electric Toroidal Quadrupoles in the Spin-Orbit-Coupled Metal  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 147602 (2019).
- [84] Y. Matsubayashi, K. Sugii, D. Hirai, Z. Hiroi, T. Hasegawa, S. Sugiura, H. T. Hirose, T. Terashima, and S. Uji, “Coexistence of odd-parity and even-parity order parameters in the multipole order phase of the spin-orbit coupled metal  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **101**, 205133 (2020).
- [85] S. Uji, S. Sugiura, H. T. Hirose, T. Terashima, Y. Matsubayashi, D. Hirai, Z. Hiroi, and T. Hasegawa, “Anomalous changes of electric quadrupole order at low temperatures in the spin-orbit coupled metal  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **102**, 155131 (2020).
- [86] K. J. Kapcia, M. Reedyk, M. Hajjalamdari, A. Ptok, P. Piekarczyk, A. Schulz, F. S. Razavi, R. K. Kremer, and A. M. Oleś, “Discovery of a low-temperature orthorhombic phase of the  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  superconductor”, *Phys. Rev. Research* **2**, 033108 (2020).
- [87] S. Tajima, D. Hirai, Y. Kinoshita, M. Tokunaga, K. Akiba, T. C. Kobayashi, H. T. Hirose, and Z. Hiroi, “Domain Control by Adjusting Anisotropic Stress in Pyrochlore Oxide  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 114711 (2020).
- [88] H. T. Hirose, T. Terashima, D. Hirai, Y. Matsubayashi, N. Kikugawa, D. Graf, K. Sugii, S. Sugiura, Z. Hiroi, and S. Uji, “Electronic states of metallic electric toroidal quadrupole order in  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  determined by combining quantum oscillations and electronic structure calculations”, *Phys. Rev. B* **105**, 035116 (2022).
- [89] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi, “Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247205 (2012).

- [90] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss, “Semiconductor-metal transition in novel  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ”, *Solid State Commun.* **14**, 357–359 (1974).
- [91] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, and V. Keppens, “Continuous metal-insulator transition in the pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **63**, 195104 (2001).
- [92] A. S. Wills, M. E. Zhitomirsky, B. Canals, J. P. Sanchez, P. Bonville, P. D. de Réotier, and A. Yaouanc, “Magnetic ordering in  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : the archetypal Heisenberg pyrochlore antiferromagnet”, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, L37–L42 (2006).
- [93] J. Dai, Y. Yin, X. Wang, X. Shen, Z. Liu, X. Ye, J. Cheng, C. Jin, G. Zhou, Z. Hu, S. Weng, X. Wan, and Y. Long, “Pentavalent iridium pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ : A prototype material system for competing crystalline field and spin-orbit coupling”, *Phys. Rev. B* **97**, 085103 (2018).
- [94] T. Takayama, J. Chaloupka, A. Smerald, G. Khaliullin, and H. Takagi, “Spin–Orbit-Entangled Electronic Phases in  $4d$  and  $5d$  Transition-Metal Compounds”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 062001 (2021).
- [95] Y. Tokura and N. Nagaosa, “Orbital Physics in Transition-Metal Oxides”, *Science* **288**, 462–468 (2000).
- [96] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents, “Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 57–82 (2014).
- [97] H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin, and S. E. Nagler, “Concept and realization of Kitaev quantum spin liquids”, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 264–280 (2019).
- [98] N. Tang, Y. Gritsenko, K. Kimura, S. Bhattacharjee, A. Sakai, M. Fu, H. Takeda, H. Man, K. Sugawara, Y. Matsumoto, Y. Shimura, J. Wen, C. Broholm, H. Sawa, M. Takigawa, T. Sakakibara, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, R. Moessner, and S. Nakatsuji, “Spin–orbital liquid state and liquid–gas metamagnetic transition on a pyrochlore lattice”, *Nat. Phys.* **19**, 92–98 (2023).
- [99] A. Jain, Y. Shin, and K. A. Persson, “Computational predictions of energy materials using density functional theory”, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 15004 (2016).
- [100] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, “Orbital and magnetic structure of two-dimensional ferromagnets with Jahn-Teller ions”, *Pis’ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **15**, 629 (1972), [*Sov. Phys. JETP Lett.* **15**, 446 (1972)].
- [101] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, “Crystal-structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy”, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **64**, 1429–1439 (1973), [*Sov. Phys. JETP* **37**, 725 (1973)].



- 
- [102] M. Cyrot and C. Lyon-Caen, “Orbital superlattice in the degenerate Hubbard model”, *Le J. de Phys.* **36**, 253–266 (1975).
- [103] S. Inagaki, “Effect of Orbital Degeneracy and Intra-Atomic Exchange on the Occurrence of Ferromagnetism”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 596–604 (1975).
- [104] G. Khaliullin and V. Oudovenko, “Spin and orbital excitation spectrum in the Kugel-Khomskii model”, *Phys. Rev. B* **56**, R14243–R14246 (1997).
- [105] S. Ishihara, J. Inoue, and S. Maekawa, “Effective Hamiltonian in manganites: Study of the orbital and spin structures”, *Phys. Rev. B* **55**, 8280–8286 (1997).
- [106] L. F. Feiner and A. M. Oleś, “Electronic origin of magnetic and orbital ordering in insulating  $\text{LaMnO}_3$ ”, *Phys. Rev. B* **59**, 3295–3298 (1999).
- [107] S. Ishihara and S. Maekawa, “Theory of orbital excitation and resonant inelastic x-ray scattering in manganites”, *Phys. Rev. B* **62**, 2338–2345 (2000).
- [108] A. B. Harris, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, I. Y. Korenblit, and T. Yildirim, “Landau expansion for the Kugel-Khomskii  $t_{2g}$  Hamiltonian”, *Phys. Rev. B* **69**, 094409 (2004).
- [109] S. Ishihara, “Orbital wave and its observation in orbital-ordered titanates and vanadates”, *Phys. Rev. B* **69**, 075118 (2004).
- [110] B. Normand and A. M. Oleś, “Frustration and entanglement in the  $t_{2g}$  spin-orbital model on a triangular lattice: Valence-bond and generalized liquid states”, *Phys. Rev. B* **78**, 094427 (2008).
- [111] D. I. Khomskii, *Transition Metal Compounds* (Cambridge University Press, 2014).
- [112] J. Nasu and S. Ishihara, “Vibronic excitation dynamics in orbitally degenerate correlated electron system”, *Phys. Rev. B* **88**, 205110 (2013).
- [113] A. Koga, S. Nakauchi, and J. Nasu, “Role of spin-orbit coupling in the Kugel-Khomskii model on the honeycomb lattice”, *Phys. Rev. B* **97**, 094427 (2018).
- [114] J. Otsuki, K. Yoshimi, H. Shinaoka, and Y. Nomura, “Strong-coupling formula for momentum-dependent susceptibilities in dynamical mean-field theory”, *Phys. Rev. B* **99**, 165134 (2019).
- [115] K. Bieniasz, M. Berciu, and A. M. Oleś, “Spectral properties of spin-orbital polarons as a fingerprint of orbital order”, *Phys. Rev. B* **100**, 125109 (2019).
- [116] J. Nasu and M. Naka, “Spin Seebeck effect in nonmagnetic excitonic insulators”, *Phys. Rev. B* **103**, L121104 (2021).
- [117] G. Khaliullin, D. Churchill, P. P. Stavropoulos, and H.-Y. Kee, “Exchange interactions, Jahn-Teller coupling, and multipole orders in pseudospin one-half  $5d^2$  Mott insulators”, *Phys. Rev. Research* **3**, 033163 (2021).

- [118] D. I. Khomskii, “Review—Orbital Physics: Glorious Past, Bright Future”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **11**, 054004 (2022).
- [119] G. Zhang, E. Gorelov, E. Koch, and E. Pavarini, “Importance of exchange anisotropy and superexchange for the spin-state transitions in  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{rare earth}$ ) cobaltates”, *Phys. Rev. B* **86**, 184413 (2012).
- [120] A. Chiesa, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, and E. Pavarini, “Many-Body Models for Molecular Nanomagnets”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 157204 (2013).
- [121] S. M. Winter, K. Riedl, and R. Valentí, “Importance of spin-orbit coupling in layered organic salts”, *Phys. Rev. B* **95**, 060404 (2017).
- [122] D. Kurzydłowski and W. Grochala, “Large exchange anisotropy in quasi-one-dimensional spin- $\frac{1}{2}$  fluoride antiferromagnets with a  $d(z^2)^1$  ground state”, *Phys. Rev. B* **96**, 155140 (2017).
- [123] A. Chiesa, E. Macaluso, P. Santini, S. Carretta, and E. Pavarini, “First-principles many-body models for electron transport through molecular nanomagnets”, *Phys. Rev. B* **99**, 235145 (2019).
- [124] Z. Huang, D. Liu, A. Mansikkamäki, V. Vieru, N. Iwahara, and L. F. Chibotaru, “Ferromagnetic kinetic exchange interaction in magnetic insulators”, *Phys. Rev. Research* **2**, 033430 (2020).
- [125] D. A. S. Kaib, S. Biswas, K. Riedl, S. M. Winter, and R. Valentí, “Magnetoelastic coupling and effects of uniaxial strain in  $\alpha\text{-RuCl}_3$  from first principles”, *Phys. Rev. B* **103**, L140402 (2021).
- [126] D. Churchill and H.-Y. Kee, “Competing multipolar orders in a face-centered cubic lattice: Application to the osmium double perovskites”, *Phys. Rev. B* **105**, 014438 (2022).
- [127] D. F. Mosca, L. V. Pourovskii, and C. Franchini, “Modeling magnetic multipolar phases in density functional theory”, *Phys. Rev. B* **106**, 035127 (2022).
- [128] E. Pavarini, E. Koch, and A. I. Lichtenstein, “Mechanism for Orbital Ordering in  $\text{KCuF}_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 266405 (2008).
- [129] E. Pavarini and E. Koch, “Origin of Jahn-Teller Distortion and Orbital Order in  $\text{LaMnO}_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 086402 (2010).
- [130] C. Autieri, E. Koch, and E. Pavarini, “Mechanism of structural phase transitions in  $\text{KCrF}_3$ ”, *Phys. Rev. B* **89**, 155109 (2014).
- [131] M. Snamina and A. M. Oleś, “Spin-orbital order in the undoped manganite  $\text{LaMnO}_3$  at finite temperature”, *Phys. Rev. B* **94**, 214426 (2016).

- [132] J. Jeanneau, P. Toulemonde, G. Remenyi, A. Sulpice, C. Colin, V. Nassif, E. Suard, E. S. Colera, G. R. Castro, F. Gay, C. Urdaniz, R. Weht, C. Fevrier, A. Ralko, C. Lacroix, A. A. Aligia, and M. Núñez-Regueiro, “Singlet Orbital Ordering in Bilayer  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 207207 (2017).
- [133] A. A. Aligia and C. Helman, “Spin and orbital ordering in bilayer  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **99**, 195150 (2019).
- [134] X.-J. Zhang, E. Koch, and E. Pavarini, “General superexchange Hamiltonians for magnetic and orbital physics in  $e_g$  and  $t_{2g}$  systems”, *Phys. Rev. B* **105**, 115104 (2022).
- [135] L. V. Pourovskii, D. F. Mosca, and C. Franchini, “Ferro-octupolar Order and Low-Energy Excitations in  $d^2$  Double Perovskites of Osmium”, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 237201 (2021).
- [136] D. F. Mosca, L. V. Pourovskii, B. H. Kim, P. Liu, S. Sanna, F. Boscherini, S. Khmelevskiy, and C. Franchini, “Interplay between multipolar spin interactions, Jahn-Teller effect, and electronic correlation in a  $J_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$  insulator”, *Phys. Rev. B* **103**, 104401 (2021).
- [137] L. V. Pourovskii, “Multipolar interactions and magnetic excitation gap in  $d^3$  spin-orbit Mott insulators”, arXiv:2212.03358 (2022).
- [138] 斯波 弘行, 「電子相関の物理」(岩波書店, 2001).
- [139] 石原 純夫, 「相関電子と軌道自由度」(共立出版, 2020).
- [140] M. Imada and T. Miyake, “Electronic Structure Calculation by First Principles for Strongly Correlated Electron Systems”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 112001 (2010).
- [141] J. Hubbard, “Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case”, *Proc. R. Soc. Lond. A* **277**, 237–259 (1964).
- [142] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人, 「配位子場理論とその応用」(裳華房, 1969).
- [143] 金森 順次郎, 「磁性」(培風館, 1969).
- [144] 今野 豊彦, 「物質の対称性と群論」(共立出版, 2001).
- [145] 楠瀬 博明, 「スピンの軌道の電子論」(講談社, 2019).
- [146] 小野寺 嘉孝, 「物理のための応用数学」(裳華房, 1988).
- [147] J. A. Gaunt, “IV. The triplets of helium”, *Philos. Trans. R. Soc. A* **228**, 151–196 (1929).
- [148] J. C. Slater, “The Theory of Complex Spectra”, *Phys. Rev.* **34**, 1293–1322 (1929).
- [149] E. U. Condon, “The Theory of Complex Spectra”, *Phys. Rev.* **36**, 1121–1133 (1930).

- [150] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. I”, Phys. Rev. **61**, 186–197 (1942).
- [151] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. II”, Phys. Rev. **62**, 438–462 (1942).
- [152] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. III”, Phys. Rev. **63**, 367–382 (1943).
- [153] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. IV”, Phys. Rev. **76**, 1352–1365 (1949).
- [154] J. Kanamori, “Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals”, Prog. Theor. Phys. **30**, 275–289 (1963).
- [155] 倉本 義夫, 「量子多体物理学」 (朝倉書店, 2010).
- [156] Y. Kuramoto, *Quantum Many-Body Physics* (Springer Japan, 2020).
- [157] 例えば 猪木 慶治, 川合 光, 「量子力学 I、量子力学 II」 (講談社サイエンティフィック, 1994).
- [158] T. Moriya, “New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction”, Phys. Rev. Lett. **4**, 228–230 (1960).
- [159] T. Moriya, “Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism”, Phys. Rev. **120**, 91–98 (1960).
- [160] T. Yildirim, A. B. Harris, A. Aharony, and O. Entin-Wohlman, “Anisotropic spin Hamiltonians due to spin-orbit and Coulomb exchange interactions”, Phys. Rev. B **52**, 10239–10267 (1995).
- [161] V. V. Mazurenko, Y. O. Kvashnin, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, “A DMI Guide to Magnets Micro-World”, J. Exp. Theor. Phys. **132**, 506–516 (2021).
- [162] I. Dzyaloshinsky, “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241–255 (1958).
- [163] J. L. Snoek, “The weak ferromagnetism believed to be present in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and other antiferromagnetic compounds”, Physica **16**, 333–335 (1950).
- [164] F. J. Morin, “Magnetic Susceptibility of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Added Titanium”, Phys. Rev. **78**, 819–820 (1950).
- [165] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow, and R. P. Guertin, “Weak ferromagnetism, metal-to-nonmetal transition, and negative differential resistivity in single-crystal Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>”, Phys. Rev. B **57**, R11039–R11042 (1998).
- [166] U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, and V. M. Hitsman, “Weak ferromagnetism in  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, where (ET) is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene”, Phys. Rev. Lett. **69**, 840–843 (1992).

- [167] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda, “Antiferromagnetic Ordering and Spin Structure in the Organic Conductor,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1174–1177 (1995).
- [168] M. Pinterić, M. Miljak, N. Biškup, O. Milat, I. Aviani, S. Tomić, D. Schweitzer, W. Strunz, and I. Heinen, “Magnetic anisotropy and low-frequency dielectric response of weak ferromagnetic phase in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, where BEDT-TTF is Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene”, *Eur. Phys. J. B* **11**, 217–225 (1999).
- [169] D. F. Smith, S. M. D. Soto, C. P. Slichter, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and R. G. Daugherty, “Dzialoshinskii-Moriya interaction in the organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl”, *Phys. Rev. B* **68**, 024512 (2003).
- [170] D. F. Smith, C. P. Slichter, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and R. G. Daugherty, “Precise Determination of the Orientation of the Dzialoshinskii-Moriya Vector in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167002 (2004).
- [171] M. Ito, T. Uehara, H. Taniguchi, K. Satoh, Y. Ishii, and I. Watanabe, “Zero-Field Magnetism of a Two-Dimensional Antiferromagnet,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, Determined by Muon Spin Rotation and Magnetization Measurements”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 053703 (2015).
- [172] R. Ishikawa, H. Tsunakawa, K. Oinuma, S. Michimura, H. Taniguchi, K. Satoh, Y. Ishii, and H. Okamoto, “Zero-Field Spin Structure and Spin Reorientations in Layered Organic Antiferromagnet,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, with Dzialoshinskii-Moriya Interaction”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 64701 (2018).
- [173] K. Oinuma, N. Okano, H. Tsunakawa, S. Michimura, T. Kobayashi, H. Taniguchi, K. Satoh, J. Angel, I. Watanabe, Y. Ishii, H. Okamoto, and T. Itou, “Spin structure at zero magnetic field and field-induced spin reorientation transitions in a layered organic canted antiferromagnet bordering a superconducting phase”, *Phys. Rev. B* **102**, 35102 (2020).
- [174] G. Beutier, S. P. Collins, O. V. Dimitrova, V. E. Dmitrienko, M. I. Katsnelson, Y. O. Kvashnin, A. I. Lichtenstein, V. V. Mazurenko, A. G. A. Nisbet, E. N. Ovchinnikova, and D. Pincini, “Band Filling Control of the Dzialoshinskii-Moriya Interaction in Weakly Ferromagnetic Insulators”, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 167201 (2017).
- [175] 小口 武彦, 「磁性体の統計理論」(裳華房, 1970).
- [176] 芳田 奎, 「磁性」(岩波書店, 1991).
- [177] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570–586 (1957).

- [178] R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 1203–1211 (1957).
- [179] 斯波 弘行, 「固体の電子論」(丸善出版, 1996).
- [180] 西森 秀稔, 「相転移・臨界現象の統計物理学」(培風館, 2005).
- [181] R. Iwazaki and S. Hoshino, “Spin-orbital model for fullerenes”, *Phys. Rev. B* **103**, 235145 (2021).
- [182] Y. Nomura and R. Arita, “*Ab initio* downfolding for electron-phonon-coupled systems: Constrained density-functional perturbation theory”, *Phys. Rev. B* **92**, 245108 (2015).
- [183] Y. Nomura, K. Nakamura, and R. Arita, “*Ab initio* derivation of electronic low-energy models for  $C_{60}$  and aromatic compounds”, *Phys. Rev. B* **85**, 155452 (2012).
- [184] Y. Kasahara, Y. Takeuchi, T. Itou, R. H. Zadik, Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, D. Arçon, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, and Y. Iwasa, “Spin frustration and magnetic ordering in the  $S = \frac{1}{2}$  molecular antiferromagnet fcc- $Cs_3C_{60}$ ”, *Phys. Rev. B* **90**, 014413 (2014).
- [185] A. M. Perelomov, “Coherent states for arbitrary Lie group”, *Commun. Math. Phys.* **26**, 222–236 (1972).
- [186] S. Gnutzmann and M. Kus, “Coherent states and the classical limit on irreducible representations”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, 9871–9896 (1998).
- [187] K. Nemoto, “Generalized coherent states for  $SU(n)$  systems”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 3493–3506 (2000).
- [188] N. Read and S. Sachdev, “Some features of the phase diagram of the square lattice  $SU(N)$  antiferromagnet”, *Nucl. Phys. B* **316**, 609–640 (1989).
- [189] E. M. Stoudenmire, S. Trebst, and L. Balents, “Quadrupolar correlations and spin freezing in  $S = 1$  triangular lattice antiferromagnets”, *Phys. Rev. B* **79**, 214436 (2009).
- [190] K. Remund, R. Pohle, Y. Akagi, J. Romhányi, and N. Shannon, “Semi-classical simulation of spin-1 magnets”, *Phys. Rev. Research* **4**, 033106 (2022).
- [191] D. Dahlbom, H. Zhang, C. Miles, X. Bai, C. D. Batista, and K. Barros, “Geometric integration of classical spin dynamics via a mean-field Schrödinger equation”, *Phys. Rev. B* **106**, 054423 (2022).
- [192] U. F. P. Seifert and L. Savary, “Phase diagrams and excitations of anisotropic  $S = 1$  quantum magnets on the triangular lattice”, *Phys. Rev. B* **106**, 195147 (2022).

- [193] D. Dahlbom, C. Miles, H. Zhang, C. D. Batista, and K. Barros, “Langevin dynamics of generalized spins as  $SU(N)$  coherent states”, *Phys. Rev. B* **106**, 235154 (2022).
- [194] H. Zhang, Z. Wang, D. Dahlbom, K. Barros, and C. D. Batista, “ $CP^2$  Skyrmions and Skyrmion Crystals in Realistic Quantum Magnets”, arXiv:2203.15248 (2022).
- [195] S.-H. Do, H. Zhang, D. A. Dahlbom, T. J. Williams, V. O. Garlea, T. Hong, T.-H. Jang, S.-W. Cheong, J.-H. Park, K. Barros, C. D. Batista, and A. D. Christianson, “Understanding temperature-dependent  $SU(3)$  spin dynamics in the  $S = 1$  antiferromagnet  $Ba_2FeSi_2O_7$ ”, arXiv:2205.11770 (2022).
- [196] R. Pohle, N. Shannon, and Y. Motome, “Spin Nematics Meet Spin Liquids: Exotic Quantum Phases in the Spin-1 Bilinear-Biquadratic Model with Kitaev Interactions”, arXiv:2212.10040 (2022).
- [197] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, “Magnetic pyrochlore oxides”, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53–107 (2010).
- [198] H. Shinaoka, Y. Motome, T. Miyake, S. Ishibashi, and P. Werner, “First-principles studies of spin-orbital physics in pyrochlore oxides”, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 323001 (2019).
- [199] R. Iwazaki, H. Shinaoka, and S. Hoshino, “Material-based analysis of spin-orbital Mott insulators”, arXiv:2301.09824 (2023).
- [200] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, “Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory”, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 865–951 (2006).
- [201] D. J. Singh, P. Blaha, K. Schwarz, and J. O. Sofo, “Electronic structure of the pyrochlore metals  $Cd_2Os_2O_7$  and  $Cd_2Re_2O_7$ ”, *Phys. Rev. B* **65**, 155109 (2002).
- [202] H. Harima, “Electronic bandstructures on 5d-transition metal pyrochlore:  $Cd_2Re_2O_7$  and  $Cd_2Os_2O_7$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1035–1038 (2002).
- [203] S. Ôkubo, “Diagonalization of Hamiltonian and Tamm-Dancoff Equation”, *Prog. Theor. Phys.* **12**, 603–622 (1954).
- [204] C. Bloch, “Sur la théorie des perturbations des états liés”, *Nucl. Phys.* **6**, 329–347 (1958).
- [205] J. des Cloizeaux, “Extension d’une formule de Lagrange à des problèmes de valeurs propres”, *Nucl. Phys.* **20**, 321–346 (1960).
- [206] P. Durand, “Direct determination of effective Hamiltonians by wave-operator methods. I. General formalism”, *Phys. Rev. A* **28**, 3184–3192 (1983).
- [207] H. Shinaoka, T. Miyake, and S. Ishibashi, “Noncollinear Magnetism and Spin-Orbit Coupling in 5d Pyrochlore Oxide  $Cd_2Os_2O_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247204 (2012).

- [208] H. Shinaoka, S. Hoshino, M. Troyer, and P. Werner, “Phase Diagram of Pyrochlore Iridates: All-in-All-out Magnetic Ordering and Non-Fermi-Liquid Properties”, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 156401 (2015).
- [209] H. Zhang and C. D. Batista, “Classical spin dynamics based on  $SU(N)$  coherent states”, *Phys. Rev. B* **104**, 104409 (2021).
- [210] A. Auerbach, *Interacting Electrons and Quantum Magnetism* (Springer New York, 1994).
- [211] 永長 直人, 「物性論における場の量子論」 (岩波書店, 1995).
- [212] E. H. Lieb, “The classical limit of quantum spin systems”, *Commun. Math. Phys.* **31**, 327–340 (1973).
- [213] K. Hukushima and K. Nemoto, “Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1604–1608 (1996).
- [214] M. Creutz, “Overrelaxation and Monte Carlo simulation”, *Phys. Rev. D* **36**, 515–519 (1987).
- [215] J. L. Alonso, A. Tarancón, H. G. Ballesteros, L. A. Fernández, V. Martín-Mayor, and A. M. Sdupe, “Monte Carlo study of  $O(3)$  antiferromagnetic models in three dimensions”, *Phys. Rev. B* **53**, 2537–2545 (1996).
- [216] D. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* (Cambridge university press, 2021).
- [217] D. J. Klein, “Degenerate perturbation theory”, *J. Chem. Phys.* **61**, 786–798 (1974).
- [218] H. Georgi, *Lie Algebras in Particle Physics* (Perseus Book, 2000).
- [219] 犬井 鉄郎, 「特殊函数」 (岩波書店, 1962).
- [220] 森口 繁一, 宇田川 銈久, 一松 信, 「岩波数学公式 III : 特殊函数」 (岩波書店, 1987).



## 謝辞

大学院での5年間を通して、指導教員である星野晋太郎助教には議論に多大な時間を割いてくださり、1つ1つの結果に対して様々な視点から眺めることができました。議論を通して物性物理学の面白さ、難しさ、さらには研究の奥深さを味わい、学ぶことができました。研究などで行き詰まった際にも気にかけてくださり、的確なアドバイスをくださるなど、きめ細やかなご指導をいただきました。なお、本論文の第5章の古典モンテカルロ法の実装をしていただきました。感謝申し上げます。

品岡寛助教には物性理論研究室内でのセミナーを中心に、新たな分野を切り拓いていく研究者としての理想像から、発表の所作に至るまで実に様々なことを学ばせていただきました。特に本論文の第5章は共同研究者として、第一原理計算を担当いただいただけではなく、論文の構成、主張の整理など大変勉強になりました。

卒業研究時の指導教員としてお世話になりました、飛田和男先生には退官後も研究について気にかけてくださり、議論いただきました。特に、理論物性物理学に進むことを決めた背景には、先生の統計力学の講義によるところが大きいと感じています。この5年間で視野は大きく広がり、当時とは異なる視点で再び先生と共同研究を行うことができれば嬉しく思います。

審査委員を引き受けてくださいました、小坂昌史教授、谷口弘三教授を始め、道村真司准教授、小林拓矢助教には、日々の議論や論文の草稿などでのコメントをくださり、本論文の内容をより深めることができました。また、本論文の内容は実験提案も可能であるため、今後先生方との共同研究が楽しみです。

卒業生である飯村翔馬さん、飯塚亮介さんとは共に研究生活を駆け抜けてきました。研究の議論だけでなく、他愛もない雑談が気分転換となり、今日まで研究が続けることができたように思います。ありがとうございました。

物性理論研究室の皆様にはミーティングやセミナーでの議論、発表練習にお付き合いいただき、先生方のご指摘とは異なる視点を提供していただきました。感謝申し上げます。

最後に、興味のあることにはなんでも挑戦させてくれ、最も近くで支えてくれた家族に感謝申し上げます。

## 論文目録

### 原著論文

1. R. Iwazaki and K. Hida,  
“Exact Thermodynamic Properties of  $(1, 1/2)$  Mixed Diamond Chains with Strong Single-Site Anisotropy”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 095002 (2019).
2. R. Iwazaki, N. Tsuji, and S. Hoshino,  
“Nature of the superconducting fluctuations in photoexcited systems”,  
Phys. Rev. B **100**, 104521 (2019).
3. R. Iwazaki and S. Hoshino,  
“Spin-orbital model for fullerides”,  
Phys. Rev. B **103**, 235145 (2021).

### 会議録

1. R. Iwazaki and S. Hoshino,  
“Multi-component Time-dependent Ginzburg-Landau Study of Photo-excitation Effects on Superconducting Fluctuation”,  
JPS Conf. Proc. **29**, 011006 (2020).
2. R. Iwazaki, N. Tsuji, and S. Hoshino,  
“Effects of Periodic Drive on Superconductors above the Transition Temperature”,  
JPS Conf. Proc. **30**, 011047 (2020).
3. R. Iwazaki and S. Hoshino,  
“Mean-field Analysis of the Material-based Localized Model for Fullerides”,  
Accepted publication from JPS Conf. Proc.

### その他

1. R. Iwazaki, H. Shinaoka, and S. Hoshino,  
“Material-based analysis of spin-orbital Mott insulators”,  
arXiv:2301.09824 (2023). (Physical Review Letters にて査読中)