

強相関電子系へのAdvance/PHASEの適用

西口 和孝* 草部 浩一*

Application of Advance/PHASE to Strongly Correlated Electron Systems

Kazutaka Nishiguchi* and Koichi Kusakabe*

本解説では、第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE との連携を想定した第一原理計算に基づいたシミュレーション技術の強相関電子系への適用について紹介する。

Key word: シミュレーション、ソフトウェア、強相関電子系、第一原理有効模型、強相関ソルバー (RPA/FLEX/TPSC)、超伝導

1. はじめに

現在、第一原理計算は物理・化学における理論的な数値実験として重要な地位を占めており[1, 2]、国内外でさまざまな第一原理計算パッケージが利用可能になっている。

こうしたパッケージの多くでは、物質の電子状態計算を、密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) [3]に基づいた次のコーン・シャム方程式 (有効ポテンシャル中の一体シュレディンガー方程式) を用いて実行している[4]。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) \right\} \phi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \quad (1)$$

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (2)$$

ここで、 $\phi_i(\mathbf{x})$ はコーン・シャム軌道と呼ばれる。それは $i = (n, \mathbf{k})$ (n : エネルギーバンド、 $\mathbf{k}$: ブロッホ波数) を量子数とするブロッホ関数として扱われる。有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ は電子密度 $n(\mathbf{x})$ の汎関数として表現され、外場ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{x})$ と電子間相互作用の効果を含む。前者が結晶、即ち、原子核のポテンシャルであり、物質固有の物性を引き起こす起源である。後者はさらに、ハートレーポテンシャルと交換相関ポテンシャル $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x})$ に分けて扱われる。

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x}'^3 \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} n(\mathbf{x}') + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{x}) \quad (3)$$

ここで、 $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x})$ は交換相関エネルギー汎関数 $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})]$ と呼ばれる寄与の $n(\mathbf{x})$ に対する汎関数微分で与えられる。

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})} \quad (4)$$

$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})]$ は適切な近似式で与えられており、 $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x})$ が得られる。よく用いられる近似に、局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation) と一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) がある。これらは、 $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})]$ を電子密度 $n(\mathbf{x})$ とその勾配 $\nabla n(\mathbf{x})$ で展開する簡便なものであるが、多くの物質において大変な成功を収めた。特に、全エネルギーと結晶構造の決定に高い精度を持つ。

近年になって LDA/GGA による電子状態計算の特徴と改善法がさらに明らかになった。例えば、過小評価されることの多い半導体バンドギャップの評価精度の向上方法、動的な揺らぎを伴う分散力やファンデルワールス力の取り扱いを許す補正方法、そして強相関電子系と呼ばれる物質の扱いなどが挙げられる。特に、幾つかの強相関効果による絶縁体化 (モット絶縁体化) は、LDA/GGA 単独では十分に記述することができない。本解説では、強相関電子系の物質に焦点を当て、DFT を出発点とした強相関電子系への最近

*大阪大学大学院基礎工学研究科

Graduate School of Engineering Science,

Osaka University

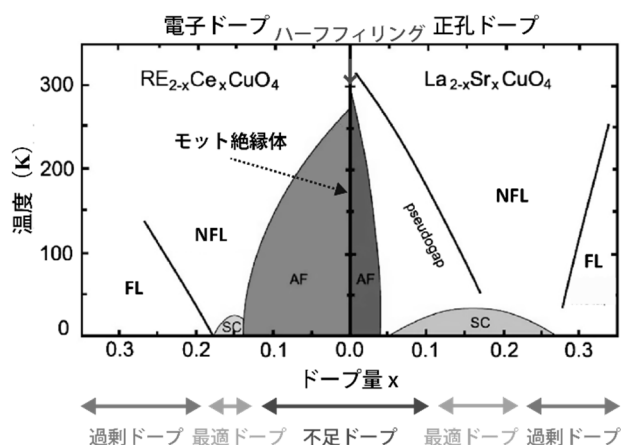


図 1 正孔ドーピング型（右側）と電子ドーピング型（左側）の銅酸化物の相図（参考文献[5]に準拠）。ハーフフィリングを中心に、正孔ドーピング（右側）と電子ドーピング（左側）によって、モット絶縁体、反強磁性(AF)、超伝導(SC)、擬ギャップ相(pseudogap)、非フェルミ液体相(NFL)、フェルミ液体相(FL)が現れる。

のアプローチについて述べる。

2. 強相関電子系

強相関電子系の典型的な物質として銅酸化物高温超伝導体を取り上げる。これらの層状銅酸化物は、結晶中に 2 次元的な CuO_2 面を持つ物質群であり、この CuO_2 面が電子物性の主要な舞台となっている。多くの銅酸化物で、化学ドーピングによって CuO_2 面に正孔・電子キャリアをドーピングすることで高温超伝導を含めた多彩な量子相が発現する（図 1）。多くの銅酸化物の母物質（化学ドーピングなし）は、モット絶縁体と呼ばれるバンド絶縁体とは異なる絶縁体状態になっている。超伝導が現れる周辺の領域を最適ドーピング領域、これよりドーピング量が少ない（多い）領域を不足（過剰）ドーピング領域と呼ぶ。

ここで、銅酸化物に対する LDA/GGA 計算の結果を見てみよう。図 2（左）に代表的な Hg 系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の結晶構造を示す。これも酸素を化学ドーピングする正孔ドーピング型の銅酸化物（ $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: Hg-1201）である[6]。Hg 系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ のバンド計算結果を図 2（右）に示す。フェルミレベル（エネルギー 0 の点）を横切っている 1 本のエネルギーバンド（軌道）は Cu

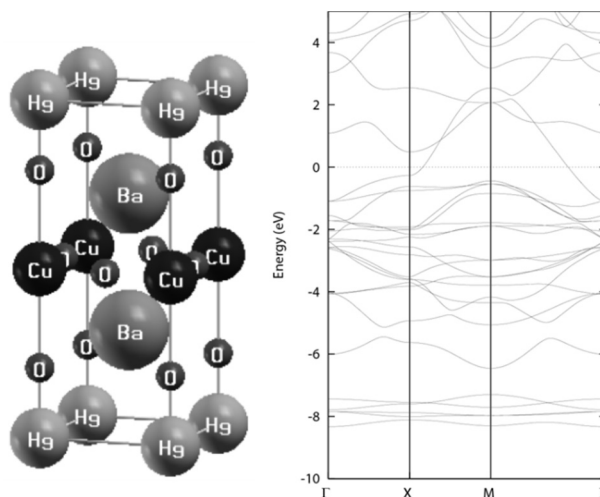


図 2 Hg 系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (Hg-1201) の結晶構造（左）と、GGA【Advance/PHASE】による第一原理バンド構造（右）。

の d 軌道 ($d_{x^2-y^2}$) 由来のものである。この結果は Hg-1201 が金属であることを意味している。しかし、現実の Hg-1201 の母物質もモット絶縁体であり、この結果は明らかに不十分である。これは、銅酸化物では電子相関効果が重要であるため、LDA/GGA の枠内では十分な計算精度がないからである。そこで、この精度向上をどのように実行すればよいのか解説する。

2.1. 電子相関効果

電子相関効果はハーフフィリング（サイトあたり電子 1 個）の占有率で強い電子間相互作用の効果があるときに顕著に発現する。この電子相関の物理を解説するために、強相関電子系を記述するハバード模型を考えてみる。

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (5)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ($c_{i\sigma}$) は原子サイト i にスピン σ を生成（消滅）させる演算子で、 t_{ij} がトランスファー積分、 U がオンサイト（ハバード）相互作用を表す。 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$ はサイト i にスピン σ の電子数を表す演算子である。第 1 項（第 2 項）はハミルトニアン運動項（相互作用項）を表す。すなわち、バンド効果を表す t_{ij} では表現仕切れない効果が U を導入することで表せる。

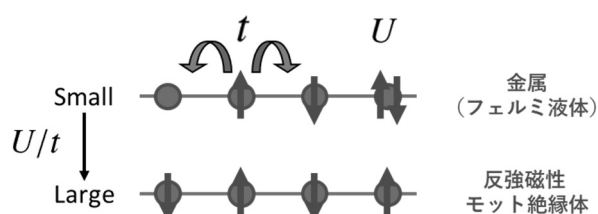


図3 ハバード模型の概念図

ここで、生成消滅演算子には展開基底となる基底波動関数が必ず伴って定められている。この場合の展開基底としてワニエ関数 $w_{R_i}(\mathbf{x})$ と呼ばれる局在基底を用いると相関効果を表現しやすい。つまり、トランスファー積分と相関相互作用項はともに空間的に長距離まで及ばず、短距離で大きな値を取る。実際、相互作用項では最も強いオンサイト相互作用のみを考慮すれば十分なことがある。

それでは、占有率がハーフフィリングの場合のハバード模型が記述する物理を考えてみる。ハバード模型ではトランスファー t_{ij} と有効相互作用 U の相対的な強度 U/t で相関の強さが示される。有効相互作用 (U/t) が小さいときには運動項が支配的となり、電子はパウリの排他律を満たしつつトランスファー積分 t_{ij} で自由に動き回れる。同サイトに異なるスピンを持つ電子が来れば相互作用エネルギー U が生じるが、これが小さければ金属(フェルミ液体)状態である(図3上)。

しかし、相互作用 (U/t) が大きいときには、相互作用項が支配的となって、大きな相互作用エネルギー U のエネルギー損失を抑えるために電子は動けなくなり、サイトあたり1個の電子が占有した状態で局在化が起こる。このオンサイト相互作用による電子の局在化によって系が絶縁体化した状態をモット絶縁体と呼ぶ。電子が局在化して動けなくなった状態でも、運動項の virtual 過程として電子は運動できる。ただし、パウリの排他律から制限がかかり、電子の飛び先は逆向きのスピンを持つ別の電子が占有していなければならない。結果として大きな寄与がある隣同士のサイトのスピンの向きが反平行となり反強磁性状態を生じやすくなる。(図3下)。

銅酸化物の母物質ではこの後者の物理が現れ

ていると考えられている。つまり、Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道由来のエネルギーバンドが強い電子間相互作用を持ち、占有率がハーフフィリングである。このことから、ハバード模型は銅酸化物の有効模型になると考えられることがある。

ハバード模型を解析的に解くことは一般の場合には困難であるが、数値的な解析を可能にする強相関ソルバーが多数存在する[7, 8]。これらは強結合理論と弱結合理論に大別される。前者に含まれる幾つかの方法では、クラスター近似によって相互作用項を精密に扱い運動項の一部を摂動として近似的に取り込む。後者では、フェルミ液体論から出発して、相互作用項を摂動項として重要な寄与をファインマン図形で取り込む。銅酸化物の相図の観点からいえば、強結合/弱結合理論が不足/過剰ドープ領域から出発する議論でそれぞれ適切なアプローチであるといえる。

2.2. 第一原理有効模型と強相関ソルバー

このような強相関電子系に対して、密度汎関数法が与える情報から出発して精度向上を図ろう。これが近年の潮流になっており、第一原理計算と見做せる方法も提案されてきているといえる。そこで銅酸化物を用いてこの方法を解説しよう。

LDA/GGA ではモット絶縁体は記述できず、ハーフフィリングである母物質でも金属状態が現れる。しかし、LDA/GGA による母物質のバンド構造では、重要な Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道由来のエネルギーバンドをフェルミレベルが横切りハーフフィリングになっている。また、ハーフフィリングから離れた過剰ドープ領域では、正常といえる金属相(フェルミ液体)が現れており、そこでは実験で観測されるスペクトル(エネルギー分散関係)やフェルミ面構造が、LDA/GGA の結果とよく一致する[9, 10]。

つまり、DFT 計算は電子相関の重要なエネルギーバンド(電子軌道)と占有率を適切に記述している。さらに、過剰ドープ領域で LDA/GGA 計算がよくなるので、まず過剰ドープ領域で電子相関効果を適切に取り入れることで電子状態を記述する精度が上昇することが期待できる。さらには、

不足ドーピング領域へアプローチを進めることも可能になることが示唆される。電子相関効果を取り込むことは、有効模型（ハバード模型）に前述の強相関ソルバーを適用することによって可能である。従って、DFT 計算の結果から強相関電子系の有効模型（＝第一原理有効模型）

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma\delta\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta} \quad (6)$$

を構築することができればよい。ここで、 $\alpha \sim \delta$ はサイトとスピン、電子軌道を表す。また、一般的な物質に対する第一原理有効模型は長距離相互作用まで含めた多軌道ハバード模型になると考えられる。

まとめると、強相関電子系を理解するため次の戦略を取る。

- ① LDA/GGA 計算による電子状態計算
- ② 第一原理有効模型の導出
- ③ 強相関ソルバーによる数値解析

以下の本解説では、②と③について述べるとともに、この方法論の適用例を紹介する。

2.3. 最局在ワニエ関数

ここではまず②について述べる。第一原理有効模型を導出するためには

- (a) ターゲット軌道の選定
 - (b) 展開するための局在基底の決定
 - (c) 電子間相互作用の評価
- が必要となる。

まず(a)において、電子相関効果が重要となる電子軌道を見つけ出す指針を述べる。低温では、フェルミレベル付近の電子軌道において電子相関が発達する。具体的にどの軌道に相関が現れるかは、物質に依存するため結果から判断を行う。そこで、全体としての計算ステップでは、フェルミ準位近傍の数軌道または数バンドを考察する。例えば、銅酸化物では Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道からなるバンドをフェルミレベルが横切るためこの対称性を持つ局在軌道を選択するとよい。この場合、有効模型として 1 軌道ハバード模型が現れる。またこの軌道は、O の p 軌道 (p_x と p_y) と化学結合を強く形成するため、次に相関が強まる可能性とし

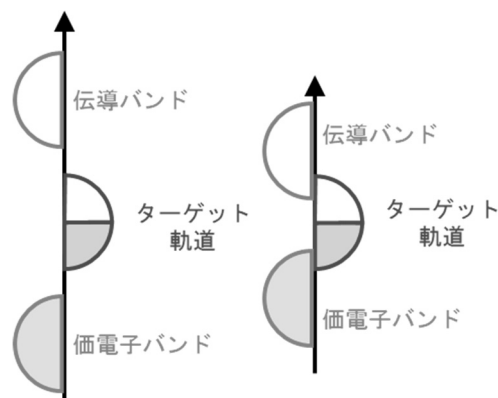


図4 ターゲット軌道と価電子/伝導バンドの概念図。ターゲット軌道と価電子/伝導バンドが分離している場合（左）と分離していない場合（右）。

て O の p 軌道を考慮すると、自然に 3 軌道ハバード模型 ($d-p$ 模型) に至る。このターゲット軌道の選定では、(c) 電子間相互作用の結果からも判断基準が得られる。

次に、 N 個のターゲット軌道が選ばれたとして、(b) について述べる。ここで、電子間相互作用、特にオンサイト相互作用から電子相関が強く現れる基底として最局在ワニエ関数を考えてよい[11]。

$$w_{nR_i}(\mathbf{x}) = \frac{V}{(2\pi)^2} \int_{\text{BZ}} d^3k e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \times \left[\sum_m U_{mn}^{(k)} \phi_{mk}(\mathbf{x}) \right] \quad (7)$$

ワニエ関数はブロッホ関数のフーリエ変換で与えられるが、“最局在”ワニエ関数はさらに N 個のターゲット軌道のバンド指数で線形結合を取り直して、より局在した基底関数を発生させる。すなわち、ユニタリー行列 $U_{mn}^{(k)}$ ($N \times N$ 行列) を波動関数の広がり

$$\begin{aligned} \Omega &= \langle (\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle)^2 \rangle \\ &= \sum_n [\langle w_{n0} | \mathbf{x}^2 | w_{n0} \rangle - \langle w_{n0} | \mathbf{x} | w_{n0} \rangle^2] \end{aligned} \quad (8)$$

を最小化するように決定する。

この手続きは、図 4 (左) のような、ターゲット軌道と価電子/伝導バンドが分離している場合には容易に実行できる。しかし、現実の物質ではこのような状況は稀で、図 4 (右) のようにフェルミレベル付近でもさまざまな電子軌道が混成している。一般にはターゲット軌道とした電子軌

道はほかの除外すべき電子軌道と“エンタングル”している。このエンタングルを解いて、エネルギー的に広がってしまったターゲット軌道を集めてくる操作をディスエンタングルメント[12]と呼ぶ。これは、フェルミレベル付近の大きなエネルギーウィンドウ内での $N_{\text{win}}^{(k)}$ ($> N$) 個のバンドを設定し、ターゲット軌道への射影を行うことで実現される。このとき、先のユニタリ行列 $U_{mn}^{(k)}$ は射影変換行列 $U_{mn}^{\text{dis}(k)}$ ($N_{\text{win}}^{(k)} \times N$ 行列) で表される変換との2段階の変換操作で表現される。そして、このようにして構成した最局在ワニエ関数からトランスファー積分 $t_{\alpha\beta}$ を直ちに評価することができる。

以上の最局在ワニエ関数の方法は、第一原理計算の電子状態計算と連携して WANNIER90 と呼ばれるソフトウェアで実行可能である[13-15]。また現在、Advance/PHASE の電子状態計算の結果から WANNIER90 の入力ファイルを作成する aphase2wannier90 と呼ばれるソフトウェアが開発されている。従って、Advance/PHASE → aphase2wannier90 → WANNIER90 を用いることで、トランスファー積分を容易に決定することができる。

2.4. 有効相互作用の評価

(c)では電子相関が発達する軌道間と、それら以外の軌道間とで区分した扱いが必要になる。上記の最局在ワニエ関数の方法でターゲット軌道の波動関数を得た場合を考えよう。さて、電子間相互作用は本来クーロン相互作用から生じる。当然ながらどのように基底変換を行ってもターゲット軌道（ワニエ軌道）とそれ以外の軌道との電子間相互作用の行列要素は有限であるので、一見したところターゲット軌道のための表現空間を用いた記述を導くことは容易でなく思われる。この点が従来議論の焦点であった。

実は、量子力学的な相関が、平均ポテンシャル項からのずれとして現れることに着目すると、この点も解決することができる。行列要素が有限であっても、状態ベクトルにおけるターゲット軌道以外の粒子占有に量子相関効果が重要とならな

いならば、その軌道との相互作用は有効相互作用に取り込んで、繰り込まれた表現ベクトルの表示が得られるのである。その場合、有効相互作用は多粒子グリーン関数によって与えられる。詳細は別の機会に譲るが[16]、この多粒子グリーン関数を与えるスペクトルの決定に終状態相関効果（量子中間状態に表れる U の効果など）を無視すると、よく知られた自由粒子系の分極関数を用いた遮蔽相互作用の表現を用いてもよいことが分かる。

そこで、ターゲット軌道とそれ以外の軌道との電子間相互作用は乱雑位相近似で取り込むことが比較的適切なものであることが分かる。

$$W_r(\omega) = v[1 - P_r(\omega)v]^{-1} \quad (9)$$

ここで、 v は裸のクーロン相互作用で、 $P_r(\omega)$ はターゲット軌道以外の分極関数である。 $P_r(\omega)$ は DFT 計算で得られるブロッホ関数とその固有値から計算できる。この近似では、ターゲット軌道の感じるクーロン相互作用が、裸のクーロン相互作用 v の遮蔽された相互作用 $W_r(\omega)$ として表現される。故に、有効模型の電子間相互作用は、

$$V_{\alpha\gamma\delta\beta}(\omega) = \iint d^3x d^3x' w_\alpha^*(x) w_\beta^*(x') \times W_r(x, x'; \omega) w_\gamma(x') w_\delta(x) \quad (10)$$

で得られる。これは制限乱雑位相近似（cRPA: constrained Random Phase Approximation）法と呼ばれるものに相当する[17-20]。この近似では、それ以外の電子の影響は電子間相互作用の遮蔽として有効模型に繰り込まれる。

また、この電子間相互作用の評価法は、最初に選んだターゲット軌道の妥当性も教えてくれる。例えば、あるターゲット軌道の電子間相互作用（例えば U ）がバンド幅 W と較べて十分小さければ、この軌道での電子相関効果は小さい。従って、このような電子軌道は有効模型のターゲット軌道に含めずに、ディスエンタングルメントで除外し、遮蔽効果としてのみ取り扱えばよい。従って、電子間相互作用の評価が翻ってターゲット軌道の選定の基準の一つを与えてくれる。

2.5. 強相関ソルバー：RPA/FLEX/TPSC

それでは第一原理有効模型が得られたとして③の強相関ソルバーについて述べる。ここでは特に、Advance/PHASE との連携を想定して共同開発している乱雑位相近似（RPA: Random Phase Approximation）、揺らぎ交換（FLEX: Fluctuation EXchange）近似[21-23]、二粒子自己無撞着（TPSC: Two-Particle Self-Consistent）法[24, 25]について解説する。

前述のように、これらは弱結合理論や弱相関・中相関係の理論と呼ばれ、フェルミ液体論から出発する理論なので DFT 計算との相性がよい。また、強相関ソルバーは基本的に高コストな計算であり、現実の物質のような多軌道を扱う場合には計算コストの側面から制限が生じてしまう。この点でも上記のフェルミ液体論に基づく強相関ソルバーは比較的成本の低い計算手法であり、実際の数値計算の実現性からも適している。

また、現実の物質は多く電子軌道が関与するので、一般には多軌道ハバード模型に対する定式化が必要である。本解説では煩雑さを避けるため単一軌道ハバード模型（(5)式）での定式化を示す。多軌道系での定式化は参考文献[26-31]を参照していただきたい。

強相関ソルバーの目的は、グリーン関数法に基づき 1 粒子グリーン関数を計算することである（以下 $\hbar = k_B = 1$ とする）。

$$G(k) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \quad (11)$$

ここで、 $G(k)$ は $k = (\mathbf{k}, i\omega_n)$ を引数に持つ温度グリーン関数で、 $\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$ ($n \in \mathbb{Z}$) はフェルミオンの松原周波数である（ $\beta = 1/T$ は温度の逆数）。また、 $c_{k\sigma}^{(+)}(\tau) = e^{H\tau} c_{k\sigma}^{(+)} e^{-H\tau}$ は消滅（生成）演算子の虚時間発展で、 T_τ は虚時間順序積、 $\langle \dots \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta H} \dots) / \text{Tr} e^{-\beta H}$ は熱統計平均を表す。この 1 粒子グリーン関数が得られれば、粒子数や全エネルギー、スペクトル関数などの一体の物理量が計算できる。

一般に 1 粒子グリーン関数は、裸の 1 粒子グリーン関数 $G_0(k)$ と自己エネルギー $\Sigma(k)$ で表される。

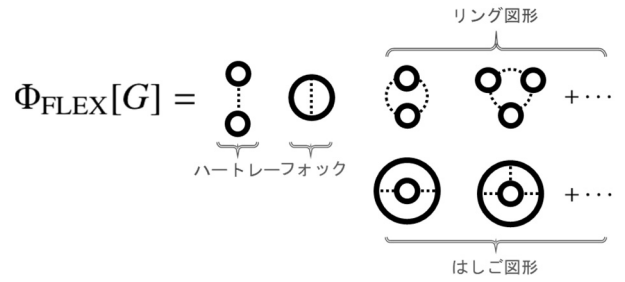


図 5 FLEX 近似でのラッティンジャー・ワード汎関数 $\Phi_{\text{FLEX}}[G]$ のファインマン図形。

$$G(k) = [G_0^{-1}(k) - \Sigma(k)]^{-1} \quad (*)$$

従って、この $\Sigma(k)$ を何らかの方法で計算しなければならない。RPA/FLEX/TPSC では、ファインマン図形を用いた摂動論的な方法で $\Sigma(k)$ を近似的に決定する。

まず、FLEX 近似と RPA について述べる。FLEX 近似では保存近似（カダノフ・ベイム理論）[32, 33] に基づいて自己エネルギー $\Sigma(k)$ が決定される。保存近似では粒子数やエネルギーの保存則（連続の式）が自動的に満たされる。厳密な表式では $\Sigma(k)$ はラッティンジャー・ワード汎関数の汎関数微分 $\delta\Phi[G]/\delta G$ で与えられる。ラッティンジャー・ワード汎関数 $\Phi[G]$ はグリーン関数 G の汎関数であり、 G と相互作用を繋いで作られるあらゆるファインマン図形の和であるが、これを具体的な表式として与えることはできない。そこで FLEX 近似では、保存近似のラッティンジャー・ワード汎関数としてハートレー項、フォック項とともに、リング図形とはしご図形の無限和を取り込む（図 5）。すなわち、 $\Phi[G] \rightarrow \Phi_{\text{FLEX}}[G]$ として、自己エネルギーは $\Sigma = \delta\Phi_{\text{FLEX}}[G]/\delta G$ で与えられ

$$\begin{aligned} \Sigma(k) = \frac{1}{N_L \beta} \sum_{k'} \left[U + \frac{3}{2} U^2 \chi_s(k-k') \right. \\ \left. + \frac{1}{2} U^2 \chi_c(k-k') - U^2 \chi_0(k-k') \right] G(k') \end{aligned} \quad (12)$$

と書くことができる（ N_L は有効模型の実空間サイト数＝波数空間メッシュ数）。ここで、 $\chi_s(q)$ ($\chi_c(q)$) は 2 粒子グリーン関数であるスピン（電荷）感受率で

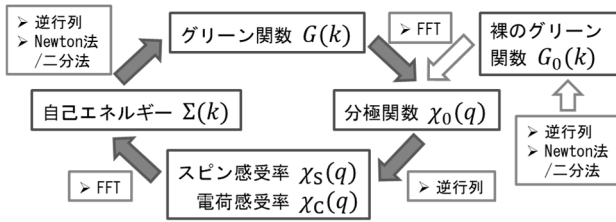


図6 RPA/FLEX の計算手順。自己無撞着な計算が FLEX、ワンショット計算が RPA に対応する。

$$\chi_s(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - U_s \chi_0(q)} \quad (13)$$

$$\chi_c(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 + U_c \chi_0(q)} \quad (14)$$

と表され、 $\chi_0(q)$ は分極関数で、グリーン関数 $G(k)$ を用いて

$$\chi_0(q) = \frac{1}{N_L \beta} \sum_{k'} G(q+k) G(k) \quad (15)$$

と表すことができる。ここで、 $q = (\mathbf{q}, i\epsilon_m)$ で、 $\epsilon_m = 2m\pi/\beta$ ($m \in \mathbb{Z}$) はボソンの松原周波数である。

このような計算は以下の手順で実行される。われわれは最初に裸のグリーン関数 $G_0(k)$ を知っているの、そこから出発して $G_0 \rightarrow \chi_0 \rightarrow \chi_{s,c} \rightarrow \Sigma \rightarrow G \rightarrow \chi_0 \rightarrow \dots$ のような自己無撞着計算を行えばよい (図6)。これが FLEX 計算である。一方、より簡便な計算として自己無撞着計算をせずにワンショット計算で終わらせる方法 ($G_0 \rightarrow \chi_0 \rightarrow \chi_{s,c} \rightarrow \Sigma \rightarrow G$) が RPA 計算に対応する。

FLEX 近似によるハバード模型も数値解析によって、銅酸化物超伝導体はスピン揺らぎによる異方的な d 波超伝導であることが説明される[34, 35]。一方、RPA 近似は、スピン揺らぎの効果や超伝導転移温度を過大評価してしまうが、定性的には FLEX 近似と同等の結果を示す。RPA/FLEX は銅酸化物超伝導体だけでなく、鉄系超伝導体[36, 37]や有機物超伝導体[38]にも適用され成果を挙げている。

最後に TPSC 法について述べる。TPSC 法では、スピン・電荷感受率のチャンネル相互作用を二重占有率と整合する形で決定することによって、RPA/FLEX では取り込めなかったパーテックス図形を考慮することができる。TPSC 法でもスピンや電荷の保存則、マーミン-ワグナーの定理、

スピン・電荷感受率の総和則、f 総和則などが満たされる。

具体的には、 $\chi_0(q)$ を裸のグリーン関数で構成した分極関数

$$\chi_0(q) = \frac{1}{N_L \beta} \sum_{k'} G_0(q+k) G_0(k) \quad (16)$$

を用いて、スピン・電荷感受率をそれぞれ以下の形で与える。

$$\chi_s(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - U_s \chi_0(q)} \quad (17)$$

$$\chi_c(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 + U_c \chi_0(q)} \quad (18)$$

ここで、 U_s (U_c) はスピン (電荷) のチャンネル相互作用である。これらを決定するために、もう一つの物理量として電子の二重占有率 $\langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle$ を考え、厳密なスピン・電荷感受率の総和則

$$\frac{1}{N_L \beta} \sum_q 2\chi_s(q) = n - 2\langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle \quad (19)$$

$$\frac{1}{N_L \beta} \sum_q 2\chi_c(q) = n + 2\langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle - n^2 \quad (20)$$

と、TPSC ansatz と呼ばれる

$$U_s = U \frac{\langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle}{\langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle} \quad (21)$$

を満たすように U_s と U_c を決定する。以上から TPSC 法における自己エネルギーが以下のように与えられる。

$$\Sigma(k) = \frac{1}{N_L \beta} \sum_{k'} \left[U + \frac{3}{4} U \chi_s(k-k') U_s + \frac{1}{4} U \chi_c(k-k') U_c \right] G_0(k') \quad (22)$$

これから目的の1粒子グリーン関数が求められる。

TPSC 法は RPA/FLEX よりも揺らぎの強い領域 (量子臨界点近傍) の物理まで見ることができる。例えば、電子ドーピング型銅酸化物の擬ギャップ現象は実験とよく一致している[39, 40]。また、非フェルミ液体での温度 T に線形な電気抵抗 (フェルミ液体では T^2 に比例) も再現することができるという報告もなされている[41]。もちろん、銅酸化物を含めた強相関電子系の超伝導の議論も可能である[29-31]。

3. 適用例

最後に、RPA/FLEX/TPSC の強相関ソルバーを用いた強相関電子系の数値解析の結果を紹介する。

3.1. ルテニウム酸化物の一軸性圧力効果

ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は銅酸化物と同じ層状ペロブスカイト構造を持ち、スピン三重項超伝導体として広く知られている[42]。近年、 Sr_2RuO_4 に一軸性圧力を印加することによって超伝導転移温度 T_c が倍加される ($T_c = 1.5 \text{ K} \rightarrow 3.4 \text{ K}$) ことが報告されている[43]。これに対して、 Sr_2RuO_4 の有効モデルを RPA 近似で数値計算を行い、超伝導の増強メカニズムを解析した[44]。

ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は Ru における $4d$ 電子の t_{2g} 軌道が電子物性の重要な舞台となる。従って、 t_{2g} 3 軌道ハバード模型が Sr_2RuO_4 の有効モデルとして考えられている[45]。

$$H = H_0 + H_1 \quad (23)$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^{yz\dagger} c_{k\sigma}^{zx\dagger} c_{k\sigma}^{xy\dagger}) \times \begin{pmatrix} \xi_k^{yz} & i s_\sigma \lambda / 2 & -s_\sigma \lambda / 2 \\ -i s_\sigma \lambda / 2 & \xi_k^{zx} & i \lambda / 2 \\ -s_\sigma \lambda / 2 & -i \lambda / 2 & \xi_k^{xy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\sigma}^{yz} \\ c_{k\sigma}^{zx} \\ c_{k\sigma}^{xy} \end{pmatrix} \quad (24)$$

$$H_1 = U \sum_{i,a} n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a + U' \sum_{i,a>b} n_i^a n_i^b - J_H \sum_{i,a>b} (2 \mathbf{S}_i^a \cdot \mathbf{S}_i^b + \frac{1}{2} n_i^a n_i^b) + J' \sum_{i,a>b} c_{i\uparrow}^{a\dagger} c_{i\downarrow}^{a\dagger} c_{i\downarrow}^b c_{i\uparrow}^b \quad (25)$$

ここで、全ハミルトニアン H について H_0 と H_1 はそれぞれ運動項と相互作用項ハミルトニアンで、 $c_{k\sigma}^{a\dagger}$ ($c_{k\sigma}^a$) は t_{2g} 軌道の a ($= yz, zx, xy$) 軌道の生成 (消滅) 演算子、 $n_i^a = n_{i\uparrow}^a + n_{i\downarrow}^a$ と $\mathbf{S}_i^a$ はそれぞれ粒子数とスピン演算子である。

H_0 には、 a 軌道でのエネルギー分散 ξ_k^a とスピン軌道相互作用 λ が考慮されている ($s_\sigma = \uparrow, \downarrow = \pm 1$)。具体的なパラメーターは参考文献[46, 47] のものを用いている。また、 λ がスピン σ と逆向きのスピン $\bar{\sigma}$ を結び付けているので、もはやスピンのよい量子数ではなく、角運動量 l とスピン s の合成した角運動量の擬スピン $j_{\text{eff}} = |l + s|$ がエネルギーの対角化基底となっている。

従って、スピンの $\text{SU}(2)$ 対称性 (スピン空間での回転対称性) が破れているので、この系では多軌道性だけでなくスピンの自由度も露わに考慮しなければならない。つまり、3 軌道 $\times$ スピン (2) = 6 自由度を考察することとなる。

さらに、 H_1 には軌道内オンサイト相互作用 U や軌道間オンサイト相互作用 U' 、フント結合 J_H 、ペアホッピング J' が考慮されている。一方、 Sr_2RuO_4 が d 電子系であることから、原子極限での関係式 $U' = U - 2J$ と $J = J_H = J'$ が用いられている。

RPA 近似で超伝導を議論するために、超伝導ギャップ関数に対する線形エリアシュベルグ方程式を数値的に解く。

$$\lambda_e \Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{N_L} \sum_{k', \alpha', \beta'} V_{\alpha\alpha'\beta'\beta}^{\text{Pair}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \times \sum_{\mu, \nu} \Delta_{\mu\nu}(\mathbf{k}') \Psi_{\alpha'\mu, \nu\beta'}(\mathbf{k}') \quad (26)$$

$$\Psi_{\alpha\mu, \nu\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} G_{0\alpha\mu}(k) G_{0\nu\beta}^*(k) \quad (27)$$

ここで、 $\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ は超伝導ギャップ関数、 $V_{\alpha\alpha'\beta'\beta}^{\text{Pair}}(\mathbf{q})$ がクーパー対の散乱を表すペアリング相互作用 (電子間相互作用と RPA 近似で評価した 2 体グリーン関数で構成できる)、 $\Psi_{\alpha\mu, \nu\beta}(\mathbf{k})$ はクーパー対を組むための電子密度を表す。ギリシャ文字のインデックスは前述の通り軌道とスピンを表す。またこれは超伝導転移温度の近傍であることが仮定されており、松原周波数の依存性は無視されている。さらに、この方程式は固有値方程式の形を取っており、固有値 λ_e の大きさは超伝導性の強さの指標となる ($\lambda_e \rightarrow \text{大} \Leftrightarrow T_c \rightarrow \text{高}$)。そして、 λ_e は超伝導ギャップ関数の対称性に各々割り当てられ、最大固有値を取る対称性が超伝導として発現する。

図 7 に数値計算による固有値 λ_e と温度 T の結果を示す。ここでは、3 重項対の p 波と 1 重項の d 波超伝導が拮抗して現れている。また、エネルギーバンド基底に変換したときのギャップ関

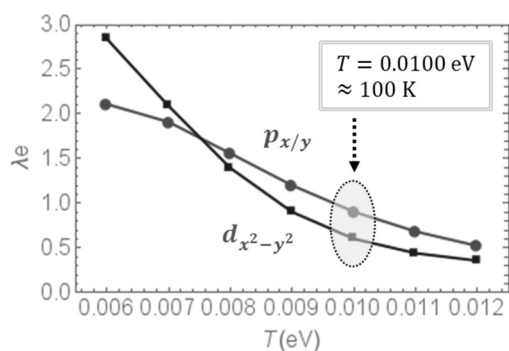


図 7 固有値 λ_e vs 温度 T 。 p 波と d 波超伝導が拮抗する。 $t_1 = 0.081$ eV, $\lambda = 0.064$ eV, $U = 1.9t_1$, $J = 0.25U$ 。

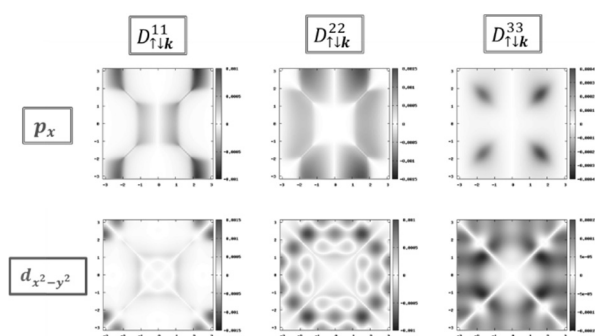


図 8 エネルギーバンド基底でのギャップ関数 $\hat{D}_k = \hat{U}_k^\dagger \hat{\Delta}_k \hat{U}_{-k}^\dagger$ ($\hat{U}_k$ は基底変換のユニタリ行列)。

数を図 8 に示す。

一軸性圧力効果は、トランスファー積分を圧力パラメーター r_p で調整することで考慮することができる[46]。図 9 に固有値 λ_e vs 圧力パラメーター r_p (右図) と $r_p = 2\%$ の時のフェルミ面 (左図) を示す。これによれば、一軸性圧力によって p 波と d 波超伝導は増強される。これは、一軸性圧力によってフェルミ面が歪み、電子の状態密度の大きいファンホープ特異点を通ることで、クーパ対を組む電子が増加するからである。一方、圧力効果がなければ三重項対の p_x 波と p_y 波超伝導状態は 4 回対称性から縮退するが、一軸性圧力によって 4 回対称性が破れることでこの縮退が解ける。実際、 p_x 波と p_y 波は一軸性圧力の方

3.2. 多層系銅酸化物における自己ドーピング効果

多層系銅酸化物超伝導体は結晶の単位胞中の

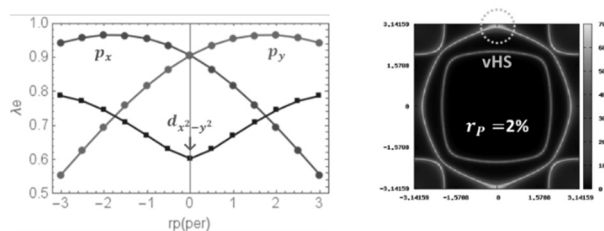


図 9 固有値 λ_e vs 圧力パラメーター r_p (右図) と $r_p = 2\%$ の時のフェルミ面 (左図)。

複数枚の CuO_2 面を有する銅酸化物の物質群である。多層系銅酸化物には Hg, Bi, Tl 系などさまざまな物質群が存在し、その超伝導転移温度 T_c もさまざまに異なる。一方で、これら多層系銅酸化物で共通していることは、 T_c が CuO_2 面の枚数 (n) とともに上昇し、3 枚でピークに達し以後減少することである。実際、多層系銅酸化物高温超伝導体の一種である Hg3 層系は、常圧下において全超伝導体中最高の超伝導転移温度 ($T_c \approx 138$ K) を持つ[48]。

多層系銅酸化物は電子物性を担う CuO_2 面が単位胞内に複数枚存在するために、結晶構造的に CuO_2 面が明示的に非対称な配置となる。また、核磁気共鳴 (NMR) 実験[49]によれば、化学ドーブによる正孔キャリアが内側 CuO_2 面 (IP) より外側 CuO_2 面 (OP) に注入され、OP/IP が超伝導/反強磁性の主要な舞台となるとともに、超伝導と反強磁性の共存と棲み分けが生じている (図 10)。

この現象の起源は、過剰ドーブな OP と不足ドーブな IP の差異であるが、これは DFT に基づく第一原理計算では逆の結果 (OP が不足ドーブされ IP が過剰ドーブされる) が得られ実験事実を全く再現できなかった。これに対して、水銀 3 層系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) の有効モデルを TPSC 法で数値解析し OP/IP の電子物性を解析した[31]。

水銀 3 層系銅酸化物 Hg-1223 においても、3 枚の CuO_2 面の Cu における $3d$ 電子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道が電子物性の重要な舞台となる。従って、3 層ハバード模型が Hg-1223 の有効モデルとして考えられる[28]。

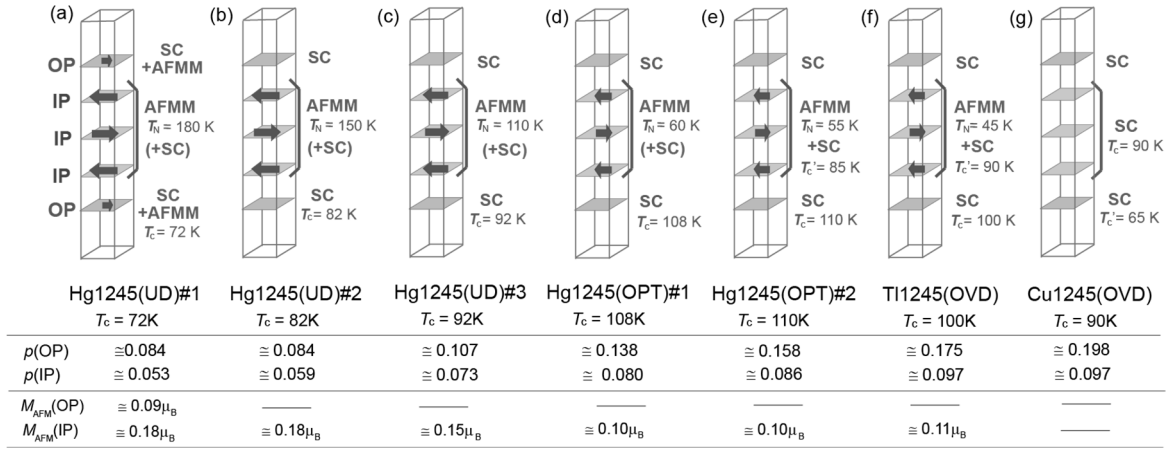


図 10 水銀 5 層系銅酸化物の NMR 実験。正孔キャリア濃度 $p(OP/IP)$ は IP より OP が大きく、正孔（電子）は主に OP (IP) に注入される。また、超伝導/反強磁性は主に OP/IP で先導して生じている[49]。

$$H = H_0 + H_I \quad (28)$$

$$H_0$$

$$= \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^{1\dagger} c_{k\sigma}^{2\dagger} c_{k\sigma}^{3\dagger}) \begin{pmatrix} \xi_k & t_k & 0 \\ t_k & \xi_k & t_k \\ 0 & t_k & \xi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\sigma}^1 \\ c_{k\sigma}^2 \\ c_{k\sigma}^3 \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$H_I = U \sum_{i,a} n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \quad (30)$$

ここで再び、全ハミルトニアン H について H_0 と H_I はそれぞれ運動項と相互作用項ハミルトニアンで、 $c_{k\sigma}^{a\dagger}$ ($c_{k\sigma}^a$) は層 a ($= 1, 2, 3$) の生成（消滅）演算子である。今、 $a=1, 3$ が OP、 $a=2$ が IP に対応している。また、 ξ_k が CuO_2 面の面内のエネルギー分散であり、隣り合う面間で t_k のトランスファー積分が生じている。

まず、図 11 に TPSC 法で計算した OP/IP でのスピン感受率を示す。両者ともに $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ 周辺にピークが生じており、反強磁性の不安定性が大きいことが解る。また、OP よりも IP において反強磁性不安定性が強く、これは NMR 実験の結果において反強磁性が主に IP で先導して生じることと定性的に整合する。

次に、図 12 にオンサイト相互作用 U を変化させたときの二重占有率 $\langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ （左）と各層での占有率 n^a （右）を示した。ここで $a = \text{OP/IP}$ は各層のインデックス、 n_{av} は 3 層平均の占有率である。前述の通り、 $\langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ は TPSC 法でスピン・電荷感受率を決定するときと同時に決定され、各層ごとの占有率は 1 粒子グリーン関数 $\hat{G}(k)$ か

ら得られる。

$$n^a = \frac{1}{N_L \beta} \sum_{k,\sigma} e^{-i\omega_n 0^-} G^{aa}(k) \quad (31)$$

図 12（左）によれば、二重占有率 $\langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ はオンサイト相互作用 U が増大すれば減少する。これは、 U による電子の局在化（モット絶縁体）への傾向を表している。さらに、OP よりも IP での $\langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ が減少していることが解る。このことは、OP よりも IP でより強く電子相関効果が現れていることを示している。また、全相互作用エネルギー $\langle H_I \rangle = U \sum_{i,a} \langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ を考えたとき、OP/IP での 1 電子あたりの相互作用エネルギーは $E_I^a / N = U \langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle = U \langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ と書いて、OP/IP での二重占有率 $\langle n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a \rangle$ に比例している。

従って、電子は OP より IP にいた方が相互作用エネルギーを低く抑えられる。従って、電子は IP に入る方が相互作用エネルギーからのエネルギー利得が大きい。

このような理由から、図 12（右）のように、オンサイト相互作用 U が増大すると電子は IP に移動していく（電子相関効果による自己ドーピング効果）。これは NMR 実験の結果において電子（正孔）が主に IP (OP) に注入されることと一致する。従って、DFT 計算で考慮できなかった電子相関効果を TPSC 法で取り込むことで、現実のキャリアドーピングの傾向を再現することができた。

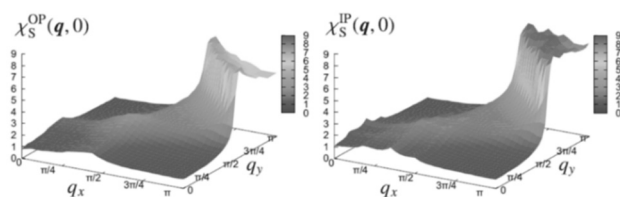


図 11 OP/IP でのスピン感受率 $\chi_S^{OP/IP}(\mathbf{q}, 0)$ 。

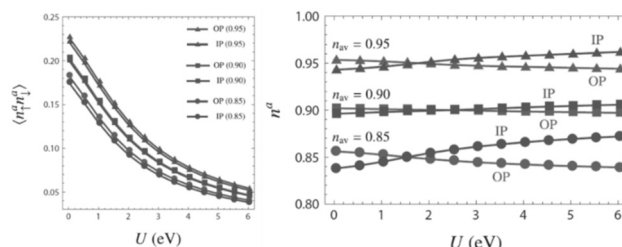


図 12 オンサイト相互作用 U を変化させたときの OP/IP における二重占有率 $\langle n_{\uparrow}^a n_{\downarrow}^a \rangle$ (左) と各層での占有率 n^a (右)。

4. まとめ

本解説では、第一原理計算ソフトウェア Advance /PHASE との連携を想定した第一原理計算の強相関電子系への適用について紹介した。強相関電子系を理解するためには、従来の第一原理計算法 (LDA/GGA) だけでは不十分で、電子相関効果を取り込むために有効模型の強相関ソルバーによる数値解析が必要となる。しかし、その出発点となる有効模型の導出のためには第一原理計算の結果を用いることが有用であり、実際に LDA/GGA 計算から物質固有の第一原理有効模型に必要な情報を引き出すことができる。また、強相関ソルバーによって有効模型を数値解析することによって、電子相関効果による補正だけでなく、本解説で触れた強相関電子系の超伝導などの新奇な量子相へのアプローチが可能となる。

参考文献

- [1] 今田正俊、常行真司、寺倉清之、日本物理学会誌 **64** (4), 241 (2009).
- [2] 笠井秀明、赤井久純、吉田博 編「計算機マテリアルデザイン入門」大阪大学出版会 (2005).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**,

B864 (1964).

- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [5] D. J. Scalapino, Rev. Mod. Phys. **84**, 1383 (2012).
- [6] W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
- [7] A. Avella and F. Mancini Editors, “Strongly Correlated Systems: Theoretical Methods”,
- [8] R. M. Martin, L. Reining, and D. M. Ceperley, “Interacting Electrons”, Cambridge University Press (2016).
- [9] R. Liu, B. W. Veal, A. P. Paulikas, J. W. Downey, P. J. Kostic, S. Fleshler, U. Welp, C. G. Olson, X. Wu, A. J. Arko and J. J. Joyce, Phys. Rev. B **46**, 11056 (1992).
- [10] C. M. Fowler, B. L. Freeman, W. L. Hults, J. C. King, F. M. Mueller, and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **68**, 534 (1992).
- [11] N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
- [12] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001).
- [13] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt and N. Marzari, Comput. Phys. Commun. **178**, 685 (2008).
- [14] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt, Rev. Mod. Phys. **84**, 1419 (2012)
- [15] <http://www.wannier.org>
- [16] S. Teranishi, S. Miyao, K. Nishiguchi, and K. Kusakabe, arXiv:1704.06449.
- [17] M. Springer and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **57**, 4364 (1998).
- [18] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schrönberger Phys. Rev. B **74**, 125106 (2006).
- [19] T. Miyake and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **77**, 085122 (2008).
- [20] T. Miyake, F. Aryasetiawan, and M. Imada Phys. Rev. B **80**, 155134 (2009).
- [21] N. E. Bickers, D. J. Scalapino, and S. R. White, Phys. Rev. Lett. **62**, 961 (1989).

- [22] N. Bickers and D. Scalapino, *Ann. Phys.* **193**, 206 (1989).
- [23] T. Dahm and L. Tewordt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 793 (1995).
- [24] Y. M. Vil'k and A. -M. S. Tremblay, *Phys. Rev. B* **49**, 13267 (1994).
- [25] Y. M. Vil'k and A. -M. S. Tremblay, *J. Phys. I France* **7**, 1309 (1997).
- [26] T. Takimoto, T. Hotta, T. Machira, and K. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L396 (2002).
- [27] T. Takimoto, T. Hotta, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **69**, 104504 (2004).
- [28] K. Nishiguchi, K. Kuroki, R. Arita, T. Oka, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **88**, 0145509 (2013).
- [29] H. Miyahara, R. Arita, and H. Ikeda, *Phys. Rev. B* **87**, 045113 (2013).
- [30] D. Ogura and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **92**, 144511 (2015).
- [31] K. Nishiguchi, S. Teranishi, and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 084707 (2017).
- [32] G. Baym and L. P. Kadanoff, *Phys. Rev.* **124**, 287 (1961).
- [33] G. Byam, *Phys. Rev.* **127**, 1391 (1962).
- [34] T. Moriya and K. Ueda, *Adv. Phys.* **49**, 555 (2000).
- [35] 守谷亨「磁性物理学」朝倉書店 (2006).
- [36] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [37] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **79**, 224511 (2009).
- [38] K. Kuroki, *J. Phys. Soc. Jpn* **75**, 051013 (2006).
- [39] A.-M.S. Tremblay, B. Kyung, D. Senechal, *Low. Temp. Phys.* **32**(4-5), 424 (2006).
- [40] B. Kyung, V. Hankevych, A.M. Dare, A.-M.S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147004 (2004).
- [41] D. Bergeron, V. Hankevych, B. Kyung, and A.-M. S. Tremblay, *Phys. Rev. B* **84**, 085128 (2011).
- [42] A. P. Macckenzie and Y. Maeno, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 657 (2003).
- [43] A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. H. Simon, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, *Science* **355**, 148 (2017).
- [44] K. Nishiguchi, M. Ochi, K. Kusakabe, and K. Kuroki (in preparation).
- [45] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, and K. Yamada, *Phys. Rep.* **387**, 1 (2003).
- [46] S. Cobo, F. Ahn, I. Eremin, and A. Akbari, *Phys. Rev. B* **94**, 224507 (2016).
- [47] V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, E. Carleschi, B. P. Doyle, R. Fittipaldi, M. Cuoco, A. Vecchione, and S. V. Borisenko, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **191**, 48 (2013).
- [48] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [49] H. Mukuda, S. Shimizu, A. Iyo, and Y. Kitaoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011008 (2012).

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイルがダウンロードできます。(ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。)