

Hubbard 模型

Koki Shimura

2025 年 5 月 23 日

バンド理論において、多数の電子の間にはたらくクーロン斥力 (電子相関) はいったん平均化され、周期ポテンシャル $V(r)$ のみが考慮して取り扱われている。これを一体近似という。バンド理論の成功により、電子相関を考慮しなくても金属・絶縁体の区別がおおかた可能であることが明らかになった。つまり大抵の場合は一体近似で事足りるのである。では電子相関が重要になるのはどのような場合であろうか。

バンド理論によれば、ユニットセルあたりの電子が奇数個である場合、バンドをスピン \uparrow と \downarrow の電子で部分的にしか詰めることができず、反対のスピンを持つ電子を詰める余地が必ず存在するために、系は必ず金属的になる。実はこの結論に矛盾する絶縁体が存在する。特に遷移金属酸化物の例が有名である。例えばコバルト酸化物 CoO は、酸素原子が 8 個、コバルト原子が 27 個の電子をもつため、ユニットセルあたりの電子の個数は奇数になる。それにもかかわらず、 CoO は絶縁性を示す。同様の事情は、 Mn が 25 個の電子を持つ MnO にも当てはまる。本事象には電子相関が重要な役割を果たしていると考えられており、それを記述するミニマムな模型として Hubbard 模型が存在する。

1 Hubbard 模型のハミルトニアン

Hubbard 模型のハミルトニアン \mathcal{H} は以下で与えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} (t_{ij} c_i^\dagger c_j + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

$t_{i,j}$ はサイト i, j の間の飛び移り積分である。 $c_i (c_i^\dagger)$ はサイト i の電子の消滅 (生成) 演算子であり、 $n_{i\uparrow} (n_{i\downarrow})$ はサイト i におけるスピン $\uparrow (\downarrow)$ の電子の個数演算子である。第 2 項を見ると分かるように、 $n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}$ の取りうる値は 0 か 1 であり、電子間のクーロン斥力は電子が同一サイトにあるときのみ働く。

Hubbard 模型におけるパラメータは以下のとおりである。

- 電子のホッピング $t_{i,j}$
- クーロン斥力 U
- 電子の個数

- 系の次元・結晶構造

Hubbard 模型は大胆な近似に基づいている。例えば、クーロン斥力は本来長距離相互作用であるが、本模型では異なるサイト間でクーロン力は一切働かないとしている。また固体中でしばしば重要になる軌道自由度も考慮されていない。それにも関わらず、Hubbard 模型は固体電子のふるまいをかなりよく記述する。それは単にバンド理論で説明できない金属・絶縁体の区別を明確にするだけでなく、磁性や高温超伝導の議論まで行うことができる。これほどまでに単純化された模型から多彩な物理が表れることは驚くべきことである。Hubbard 模型の物理を余すことなく記述するのは、筆者の手に余る大事業であるので、ここでは金属・絶縁体を区別する観点から論じていく。

2 Heisenberg ハミルトニアン の導出

Hubbard 模型は単純な模型ながら、2次元以上の場合には完全に解明されているとは言い難い。一方でハーフフィリングの物理は多くのことが分かっており、解析計算でたどり着ける結論もある。ここではクーロン斥力 U が強く、ホッピング t が摂動として扱える場合、すなわち $U/t \gg 1$ とみなせる場合を考える。まどろっこしい説明にはなるが、無摂動ハミルトニアン \mathcal{H}' は、各サイトに電子が0から2個存在しているものの、サイト間の行き来はないような状態に対応している。ここに \mathcal{H} を加えて、電子間の移動を摂動として考慮した場合の有効ハミルトニアンが知りたい。量子力学によれば、2次摂動の演算子は

$$\mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}_0 \frac{1}{E_0 - \mathcal{H}'} \mathcal{H}_0 \quad (2)$$

で与えられるので、式 (1) を代入すると

$$\mathcal{H}^{(2)} = -\frac{t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma, \sigma'} \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right)^2$$

となる。今サイト1にスピン↑の電子が、サイト2にスピン↓の電子がいると仮定する。この状態は電子がない状態を $|0\rangle$ として $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ と表せる。2次摂動のハミルトニアンを作用させると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(2)} c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle &= -\frac{t^2}{U} \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right)^2 c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= -\frac{t^2}{U} \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right) \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow} \right) |0\rangle \\ &= -\frac{2t^2}{U} \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

(4)

となる。最後の式は、2次摂動によってサイト1にいた電子とサイト2にいた電子が元に戻る場合、互いに入れ替わる場合の線形結合である。

ここでやや天下りではあるが、スピン演算子

$$S_i^z = \frac{1}{2}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}), \quad S_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad S_i^- = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}. \quad (5)$$

を導入する。この時スピン演算子の内積は

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_1^z S_2^z + \frac{1}{2}(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \quad (6)$$

で与えられるから、式 (5) を代入すると

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}(n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow})(n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow}) + \frac{1}{2}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}) \quad (7)$$

これを最初の状態 $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ に作用させると

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle &= \frac{1}{4}(2c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow} - c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}) c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= \left(-\frac{1}{4}c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + \frac{1}{2}c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

となる。式 (12) 式の辺々から $\frac{1}{4}c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ を引くと

$$\left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \frac{1}{4}\right) c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle = -\frac{1}{2}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger) |0\rangle = \frac{U}{4t^2} \mathcal{H}^{(2)} c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (9)$$

となる。従って

$$\mathcal{H}^{(2)} = 2J\left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \frac{1}{4}\right) \quad J = \frac{2t^2}{U} > 0 \quad (10)$$

となる。この 2 次摂動の意味は、スピンの反平行 ($\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{1}{4}$) のときにエネルギーが低下するが、平行な場合は遷移がないことを意味している。これはパウリの排他律とも一致している。定数項を落として

$$\mathcal{H}_{eff} = 2J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad (11)$$

と書けば、この有効ハミルトニアン \mathcal{H}_{eff} が反強磁性 Heisenberg モデルになっていることもわかる。モット絶縁体における有効ハミルトニアンは反強磁性 Heisenberg 模型である。

なおハーフフィリングでない場合に有効ハミルトニアンとして t-J 模型が得られることが知られているが、本稿では扱わない。

3 Hubbard I

Hubbard 模型の低エネルギーでの有効ハミルトニアンとして、反強磁性 Heisenberg 模型が表れることを見た。実際の解析では様々な近似手法に基づいた数値計算が行われることが多い。例えば、Hubbard 模型の提案された論文で既に状態密度の近似計算手法が紹介されていて、現在ハバード 1 と呼ばれている。この近似計算は、多体量子計算ツール DCore の中で実装されているなど、現在も用いられている手法である。まず原子極限のグリーン関数 $G^a(\omega)$ について述べ、次に $G^a(\omega)$ を用いた自己エネルギーの構築と状態密度の計算手法について述べる。

3.1 原子極限のグリーン関数

飛び移り積分がクーロン斥力に比べて極めて小さく、 $t_{i,j} = 0$ とみなせるような場合を原子極限 (atomic limit) と呼ぶ。サイト i における原子極限のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{atom}} = U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (12)$$

と書ける。

ここでレーマン表示のグリーン関数は

$$\begin{aligned} G_0(i\omega_n) &= \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m}}{i\omega_n + E_n - E_m} |\langle m | c_{i\sigma}^\dagger | n \rangle|^2 \\ &= (1 - n) \frac{1}{i\omega_n - (-\mu)} + n \frac{1}{i\omega_n - (U - \mu)} \\ &= \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{i\omega_n + \mu} + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{i\omega_n + \mu - U}. \end{aligned} \quad (13)$$

である。これを解析接続することによって、原子極限のグリーン関数が

$$G_\sigma^a(\epsilon) = \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega + \mu} + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega + \mu - U} \quad (14)$$

と与えられる。

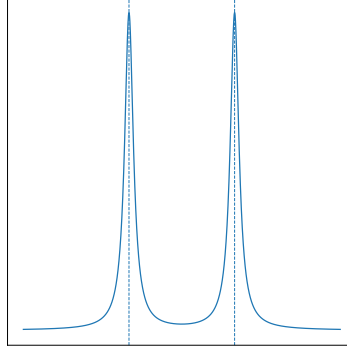


図 1: 原子極限における状態密度。化学ポテンシャルが $E_d + \omega > \mu$ かつ $E_d < \mu$ にあるとき、系は絶縁体になる。

3.2 自己エネルギーの導出

Hubbard は原子極限のグリーン関数 $G^a(\omega)$ を用いて、グリーン関数を

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1}{G_\sigma^a(\omega)^{-1} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (15)$$

とおいた。このグリーン関数を、自己エネルギーを含んだ表式

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) + \mu} \quad (16)$$

と同一視し、自己エネルギーの形を求めると。

$$\begin{aligned}\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{\omega + \mu \langle n_{-\sigma} \rangle U}{\omega + \mu - U(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \\ &= \langle n_{-\sigma} \rangle U + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) U^2}{\omega + \mu - U(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)}\end{aligned}\quad (17)$$

となる。 $\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega)$ と書いたが、自己エネルギーは波数依存しないことに留意する。 $\mu = \frac{U}{2}$, $n = 1$ (すなわち $\langle n_{-\sigma} \rangle = 1/2$) のとき

$$\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{U}{2} + \frac{U^2}{4\omega} \quad (18)$$

である。

実際に Hubbard1 近似で状態密度を数値計算してみる。手始めに、幅 $2D$ の半楕円型の状態密度を採用する。すなわち

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{\sqrt{D^2 - (\omega + \mu)^2}}{2\pi t^2} & \|\omega + \mu - \Sigma(\omega)\| \leq D \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (19)$$

である。自己エネルギーが実数であるために、本計算では $\rho(\omega) \rightarrow \rho(\omega + \Sigma(\omega))$ と置き換えて計算するだけでよい。¹ 図 3.2 に $U = 1.0$, $U = 0.0$ の計算結果を重ねて示す。

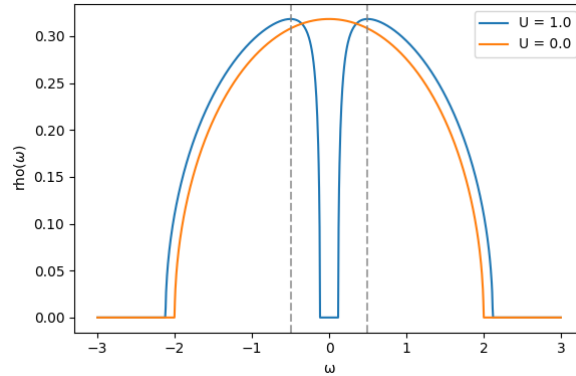


図 2: $\langle n_{-\sigma} \rangle = 0.5$ の場合の状態密度。原点に化学ポテンシャルが位置しており、系は U が有限になることで絶縁化する。

オンサイトクーロン U の存在で系は絶縁化していることがわかる。このような系を通常のバンド絶縁体と区別してモット・ハバード絶縁体と呼ぶ。

なおハバード 1 近似ではハーフフィリングの時に、無限小の U でも系が必ず絶縁化すると結論付ける。これは 3 次元の金属で有限の U のもとでも系がフェルミ液体的になっていることを考えればやや不自然な結果である。ハーフフィリングでない場合はその限りではない。

¹ 見やすさのため化学ポテンシャルは $\mu = U/2$ で調整する。

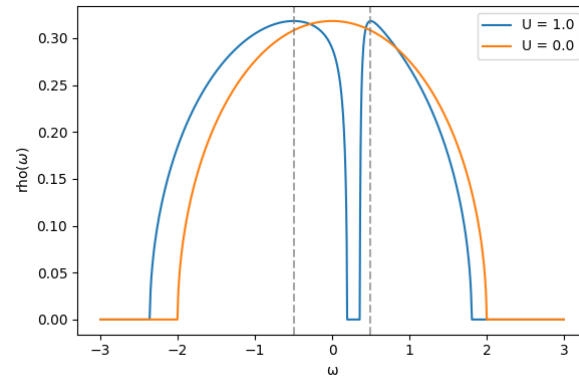


図 3: $\langle n_{-\sigma} \rangle = 0.2$ の場合の状態密度。原点に化学ポテンシャルが位置している。系は U が有限でも金属になる場合がある。

4 Hubbard III

参考文献

- [1] 固体の電子論, 斯波弘行, 森北出版
- [2] 強相関電子系の物理, 佐宗哲郎, 日本評論社