

平成 24 年度 修士論文  
BiS<sub>2</sub> 系超伝導体の  
有効模型に基づく  
超伝導発現機構に関する研究

電気通信大学大学院  
情報理工学研究科  
先進理工学専攻

学籍番号: 1133035 氏名: 小久保 啓弘

主任指導教員: 黒木 和彦

提出年月日: 平成 25 年 1 月 25 日

## 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
<b>第 2 章 先行研究</b>	<b>3</b>
2.1 BiS <sub>2</sub> 系の物質の発見	3
2.2 LaO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> BiS <sub>2</sub>	3
2.2.1 LaO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> BiS <sub>2</sub> の構造	3
2.2.2 電気抵抗	4
2.3 LaO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> BiS <sub>2</sub> の理論	5
2.3.1 LaO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> BiS <sub>2</sub> の模型化	5
2.3.2 超伝導ギャップ	5
<b>第 3 章 原理</b>	<b>7</b>
3.1 第一原理バンド計算	7
3.1.1 Born-Oppenheimer 近似	7
3.1.2 Hohenberg-Kohn の定理	7
3.1.3 Kohn-Sham 方程式	9
3.1.4 Kohn-Sham の変分方程式	11
3.1.5 局所密度近似 (LDA)	11
3.1.6 一般勾配近似 (GGA)	12
3.1.7 Kohn-Sham 方程式を解く	13
3.1.8 LAPW 法	13
3.2 有効模型の構築	14
3.2.1 強束縛模型	14
3.2.2 ハバード模型	14
3.2.3 多軌道ハバード模型	14
3.3 Wannier 関数を用いた強束縛模型の構築	15
3.3.1 ブロッホ (Bloch) の定理	15
3.3.2 Wannier 関数	16
3.3.3 局在性の定量化	17
3.3.4 最局在 Wannier 関数	17
3.3.5 分散の最小化	20
3.3.6 分配勾配関数	21
3.3.7 任意バンドの抽出	22

---

3.4	多体電子論の摂動論的アプローチ	23
3.4.1	熱力学ポテンシャル	23
3.4.2	摂動展開	23
3.4.3	温度グリーン関数	24
3.4.4	ファインマン・ダイアグラム	25
3.4.5	ダイソン方程式	26
3.5	Eliashberg 方程式	28
3.5.1	Luttinger-Ward の保存近似法	28
3.5.2	秩序パラメータ	29
3.5.3	Eliashberg 方程式	30
3.5.4	線形 Eliashberg 方程式	33
3.6	乱雑位相近似 (RPA)	34
3.6.1	動的感受率	34
<b>第 4 章 結果と考察</b>		<b>37</b>
4.1	$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の模型構築	37
4.1.1	2 軌道模型	37
4.1.2	4 軌道模型	39
4.2	磁気感受率	40
4.3	超伝導ギャップ	43
<b>第 5 章 まとめ</b>		<b>47</b>

# 第 1 章

## 序論

1911年にカマリング・オンネス (Kamerlingh Onnes) により、水銀 Hg が 4K において超伝導状態を発現することが発見された [1]。超伝導は電気抵抗がゼロとなる一見あり得ないと思われる物性を持っている。この現象に多くの研究者が魅了され、理論・実験共に盛んに研究が行われた。その後、1933年にヴァルター・マイスナー (Fritz Walther Meissner) らにより、完全反磁性の現象が発見された [2]。理論に関しては、超伝導発見以来から研究が進められ、最終的な解答は 1957年にバーディーン (Bardeen), クーパー (Cooper), シュリーファー (Schrieffer) が提出した BCS 理論によって与えられた [3]。この理論は、フォノンを媒介とする電子間引力により電子が対 (Cooper 対) を組み、それが凝縮することで超伝導状態を説明した。また、BCS 理論で説明することができる物質の転移温度は低いことが知られている [4]。BCS 理論が提唱されてからは、それに基づきより高い転移温度を持つ条件を満たす物質の探索が行われた。しかし、1980年までに得られた最高の転移温度を持つ物質は Nb<sub>3</sub>Ge の 22K [5] であり、これ以上高い転移温度を持つ物質は見付からないと考えられていた。

しかし、1986年にベドノルツ (Bednorz) とミュラー (Müller) により銅酸化物における高温超伝導体が発見された [6]。それを機に世界中で爆発的に銅酸化物の研究が行われ、数年のうちに転移温度は液体窒素温度 (77K) を越え、最高で約 160K が発見されている [7]。これらの物質は銅を含む伝導層と他の層が重なり合い、2次元性が高いことが知られている。銅酸化物の超伝導体は BCS 理論では説明できない程高く、これらの物質は超伝導相の周りに相の様子や、ドーピングが無い状態では電子が強く相互作用し電子が束縛してしまうことで絶縁状態 (モット絶縁体) になっていることから、フォノン-電子間相互作用を媒介したものでなく電子相関を起源とする揺らぎを媒介とした電子-電子間相互作用が超伝導に効いていると考えられている。

2008年に東工大細野グループは転移温度 26K をもつ鉄化合物 LaFeAsO が超伝導になることが発見された [8]。この物質は鉄 (Fe) と砒素 (As) で構成される伝導層を持つ層状物質であり、組成の組み合わせの豊富さから盛んに研究が行われている。また、鉄系超伝導体も銅酸化物超伝導と同様に超伝導相の付近に反強磁性相を示す。黒木らの理論研究からスピン揺らぎを媒介とする超伝導体であることが示唆されている [9]。

銅酸化物、鉄系超伝導体ともに層状構造を持ち、複数の異なる物質群からなる「ファミリー」を形成するが、2012年の7月に首都大の水口らにより Bi<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> において超伝導が発見されたことは、あらたな層状超伝導物質のファミリー発見の口火となった [10]。立て続けに LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> など BiS<sub>2</sub> 層を持つ物質が O を F に置換した状態で超伝導を発現することが発見された [11]。2次元性が高いという点においては銅酸化物や鉄系超伝導と似ており、非従来型超伝導メカニズムの可能性にも興味を持たれるが、発見されて日が浅いこともあり、超伝導発現機構に関しては様々な議論がなされているが、結論は出ていない。

本研究では、LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> の BiS<sub>2</sub> 層に着目し、第一原理バンド計算に基づく BiS<sub>2</sub> に関する S の効果を有効的に取り入れた Bi の 2軌道模型、S を露わに考慮した 4軌道模型を構築した。

超伝導に対しスピン揺らぎを媒介とする電子間相互作用の寄与がどれほどのものか調べるため、磁気感受率及び超伝導ギャップを RPA 計算にて解析を行った。

## 第 2 章

# 先行研究

## 2.1 $\text{BiS}_2$ 系の物質の発見

2012 年の 7 月に首都大の水口らにより  $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$  において電子ドーピングすることで超伝導状態が発現することが発見された [10]。この物質は  $\text{BiS}_2$  の層を持ち、銅酸化物や鉄系超伝導体のように層状構造をしている。超伝導転移温度は  $T_c = 4.5$  を示し、母物質は絶縁体になることが知られている。その後同様に  $\text{BiS}_2$  層を持つ物質、 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) [11][12][13][14] などの物質も発見された ( $T_{rmc}$  は La において最大 10.6K)。そのため、 $\text{BiS}_2$  層が超伝導の本質である可能性が高く新たな層状超伝導体ファミリーの発見として注目を集めている。これらの物質は、物質を組成する際の組成比で電子ドーピングの調整ができる。どの物質に於いても超伝導相と絶縁相の境界付近に最も超伝導の特質が強くなる所が見られる。実際に  $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}$  において電子比熱が超伝導転移温度付近で小さくなることがわかっている [15]。

## 2.2 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$

本論文では先に述べた物質のうち、結晶構造が単純で  $T_c$  の高い  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  に着目した。この物質の結晶構造は図 2.1 のように  $\text{BiS}_2$  層と  $\text{LaO}$  層が交互に重なって構成されている。構成元素の O を F に置換することで電子ドーピングすることができ、 $x = 0.5$  において  $T_c$  が最大 10.6K になる。この物質は現在実験・理論ともに研究が盛んに行われている。次にこれらの研究を紹介する。

### 2.2.1 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の構造

結晶構造は図 2.1 の様になっている。  $\text{BiS}_2$  層において、Bi が正方格子を組んでおり、それから  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ずれた位置から上下に S が配置されている。電子ドーピングを行うと  $a, b$  軸方向に距離が開き、 $c$  軸方向に縮み、結晶構造に微小な変形がおき、全体として単位格子の体積が小さくなることが実験からわかっている [11]。

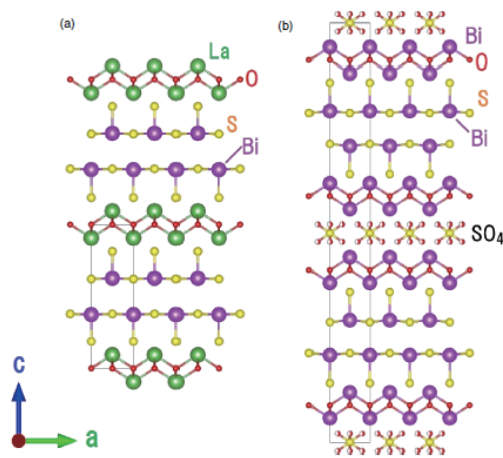


図 2.1  $\text{LaOBiS}_2$  および  $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$  の結晶構造 [11]

### 2.2.2 電気抵抗

この物質の特徴の一つとしてドーピング時の電気抵抗の振舞いが挙げられる。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の電子ドーピング量を変化させたときの電気抵抗の温度依存性は図 2.2。温度を下げていくと電気抵抗は B がドーピングされたダイヤモンドのような半導体的な振舞いを示し、約 10K で超伝導遷移が起こり電気抵抗が低下することがわかる。 $x = 0$  の時は超伝導状態にはならず温度を変化させると半導体的な振舞いを示す。また層間の希土類元素を変えると電気抵抗の振舞いが変化する。この物質では  $x = 0.2 \sim 0.5$  では超伝導状態が発現するまでは電気抵抗が金属的な振舞いを示すが、 $x = 0.5 \sim$  においては先述と同様に温度低下に伴い電気抵抗が上昇する。また、ドーピングを増やすことでその特徴が顕著に現れることが見て取れる。

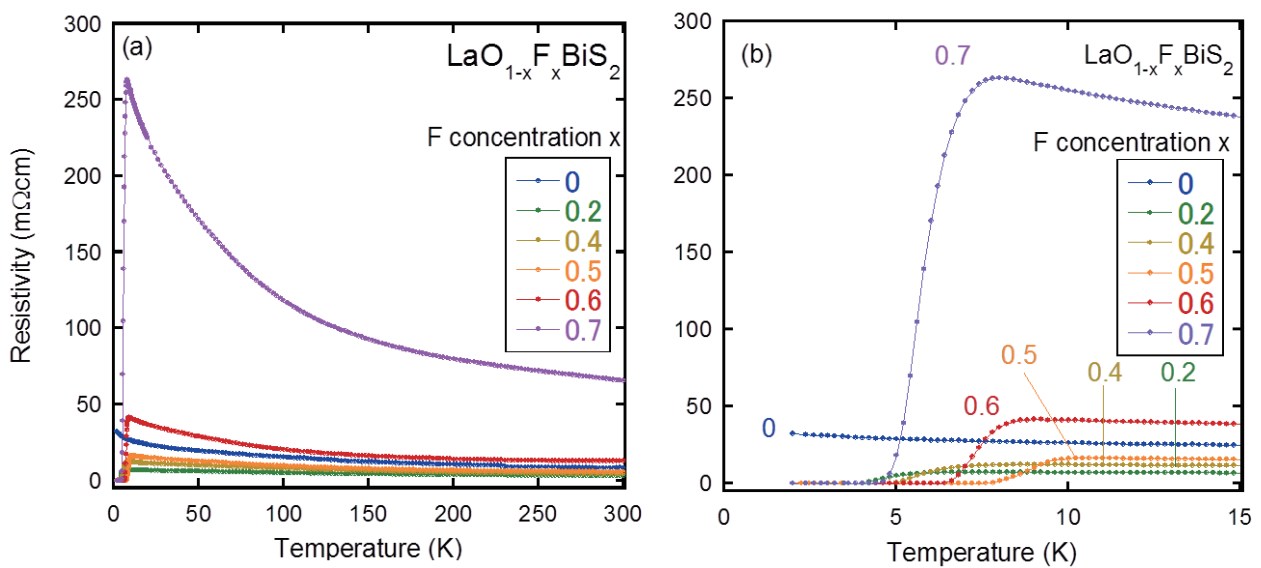


図 2.2 各ドーピング量における電気抵抗の温度依存性 [16]

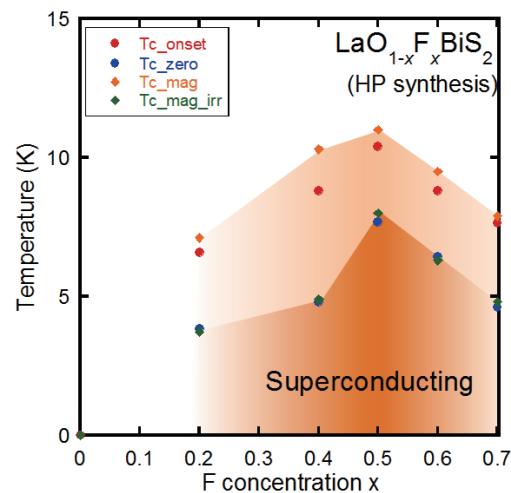


図 2.3 各ドーピング変化に伴う  $T_c$  の変化 [16]

## 2.3 LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> の理論

BiS<sub>2</sub> 層状超伝導体の超伝導発現機構はまだわかっていない。そのため、どのような電子-電子間の相互作用が Cooper 対を作るために有効的引力として働いているか議論が展開されている。鉄系超伝導と同様の層状構造を持ち、フェルミ面のネスティングが良いことから、スピン揺らぎによる相互作用を有力とする説、実験で得られた結晶構造を元にスピン密度波の解析を行った結果、電荷密度波の影響がフェルミ面近くで残るため、電荷揺らぎによる相互作用を有力とする説、格子振動を媒介とした相互作用を有力とする説がある。本論文では最初に述べたスピン揺らぎを媒介とする電子-電子間相互作用に着目して研究を行った。

### 2.3.1 LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> の模型化

電子相関に起因する超伝導の理論解析を行うためには、物質の持つ全電子状態の中から本質的な情報のみ取り出す必要がある。電通大の臼井らは共通の構造である BiS<sub>2</sub> 層に着目し、Bi6*p* 軌道及び S の 3*p* 軌道からなる 2 次元 4 軌道模型を構築した。しかし、フェルミ準位近傍に存在するバンドは Bi の 6*p* なので、S の 3*p* 軌道の寄与を有効的に取り込んだ 2 次元 2 軌道模型を構築した [17]。この模型は BiS<sub>2</sub> 層が正方格子を組んでいることから *p<sub>x</sub>*、*p<sub>y</sub>* 軌道間の電子の飛び移りのみ考慮した強束縛模型である。*p<sub>z</sub>* については 2 次元性が強く *c* 軸方向の飛び移りは小さいため考えていない。また、層の中には S 原子もありフェルミ準位近傍に S の *p<sub>x</sub>*、*p<sub>y</sub>* が存在し、その軌道を仲介し (1, 1, 0) 方向への飛び移りができるようになり、有効距離が一番小さくなる。なので、模型では

$$\begin{aligned} P_X &= p_x + p_y \\ P_Y &= p_x - p_y \end{aligned}$$

とし、新たに *X*、*Y* を軸として模型を構築している。

### 2.3.2 超伝導ギャップ

スピン揺らぎを媒介とする超伝導の場合、超伝導ギャップは散乱前後で符号反転しなければならない。そのため、超伝導ギャップが 0 になるノードの入り方が重要となる。臼井らの計算によれば超伝導ギャップの対称性は拡張 *s* 波と *d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>* 波の 2 つが考えられ、そのどちらも存在する可能性がある [17]。

また、上記の 2 つの対称性のほかに *x* = 0.5 においては *d<sub>xy</sub>* の超伝導ギャップの対称性を持つということが指摘されている [18]。



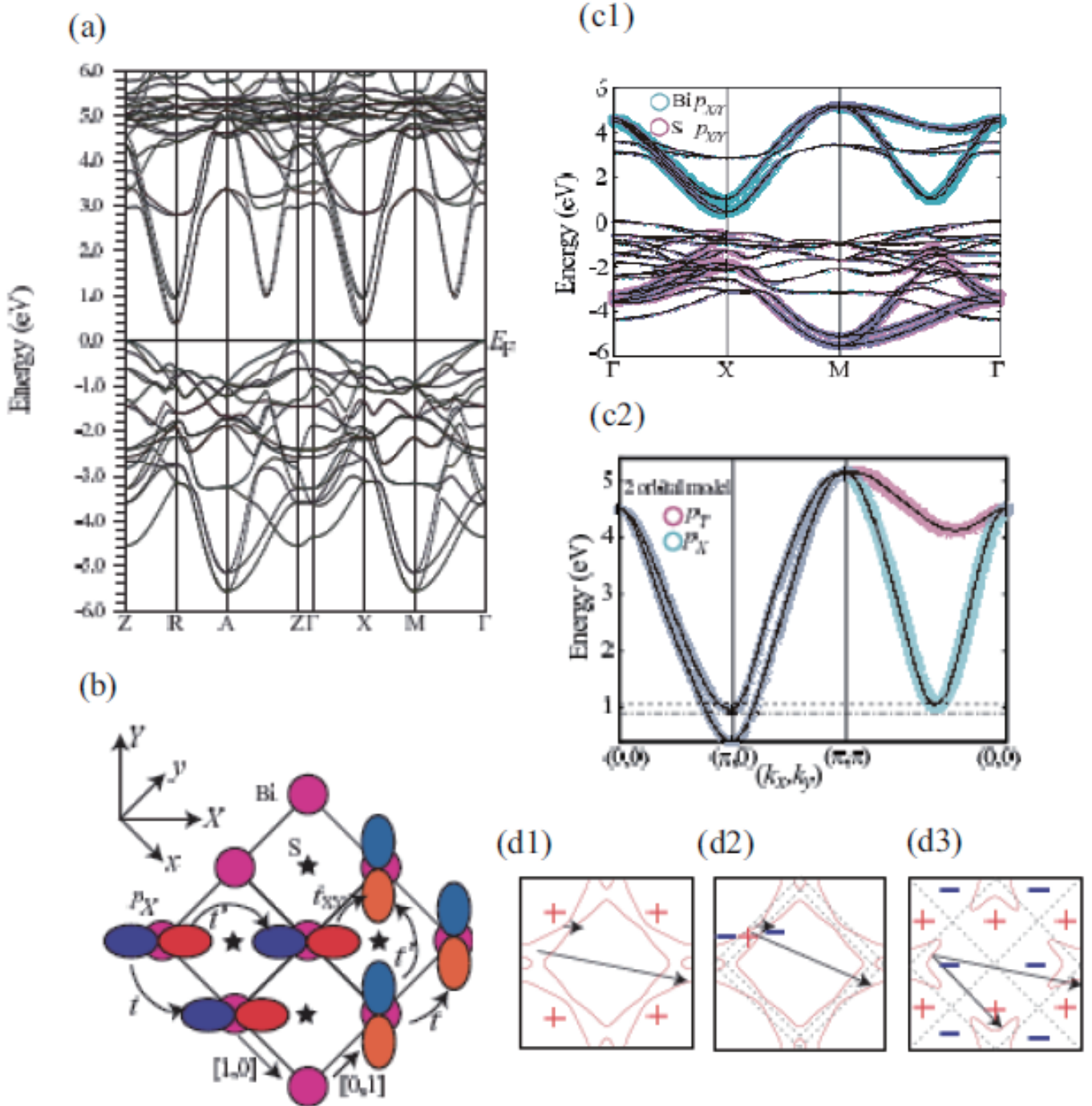


図 2.4 (a) は第一原理バンド計算より得られた  $x = 0$  におけるバンド構造。(b) は  $P_X, P_Y$  軌道の 2 軌道強束縛模型。(c1) は軌道強束縛模型のバンド構造、(c2) は軌道強束縛模型のバンド構造。(d) はフェルミ準位と超伝導ギャップの対称性。(d) の図中の符号は超伝導ギャップの符号、破線はノードを表す。(d1),(d2) は  $x = 0.5$  におけるフェルミ準位と超伝導ギャップの対称性はそれぞれ  $s$  波、拡張  $s$  波。(d3) は  $x = 0.25$  におけるフェルミ準位で超伝導ギャップの対称性は  $d_{x^2-y^2}$  [17]。

## 第3章 原理

### 3.1 第一原理バンド計算

第一原理バンド計算とは、物質を構成する原子と結晶構造からバンド構造を計算手法であり、実験などの経験的な要素を入れないでバンド構造を求める手法である。本節を書くにあたり [19][20][21][22] を参考にした。

#### 3.1.1 Born-Oppenheimer 近似

結晶中の電子状態を知るためには結晶中の Schrödinger 方程式を解くことを考える。結晶中のハミルトニアン  $H$  は Hatree 単位系を用いて

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{nc}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{el}} &= T + V + V_{\text{ext}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \end{aligned} \quad (2)$$

$$H_{\text{nc}} = -\sum_n \frac{\nabla_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (3)$$

となる。 $\mathbf{r}_i$  は  $i$  番目の電子の座標、 $\mathbf{R}_n$  は  $n$  番目の原子の座標、 $Z_n$  は  $n$  番目の原子番号を表す。 $H_{\text{el}}$  は電子系と電子-原子相互作用のハミルトニアン、 $H_{\text{nc}}$  は電子核のみの項からなるハミルトニアンを示し、 $H_{\text{el}}$  の  $T$  は電子の運動エネルギー、 $V$  は電子-電子間の Coulomb 相互作用のエネルギー、 $V_{\text{ext}}$  は電子-原子核間相互作用のエネルギーを表す。

上記の一般的なハミルトニアン  $H$  には、相対的に小さくなる項が含まれている。それは電子の質量が原子核の質量に比べ十分に小さくなるため、原子核の質量を無限大に近似することができる。これを用いると、原子核の運動エネルギーを無視できる。これを Born-Oppenheimer 近似と呼ぶ。また、 $H_{\text{nc}}$  の第2項は系全体に影響を与えているが、電子状態に直接関係していない項を含んでいる。ここでは核の電子に対する効果は電子に対する固定された「外場」としてみなすことが出来る。通常の結晶構造では原子位置が固定されているので

$$H_{\text{el}}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon_{\text{el}}\psi(\mathbf{r}) \quad (4)$$

#### 3.1.2 Hohenberg-Kohn の定理

Born-Oppenheimer 近似は強力だがこれだけでは多体問題の項がなくなるわけではなく、解くには複雑である。多体問題を扱う場合によく使われ一般的に良いとされている密度汎関数理論を用いる。密度汎関数理論の基本概念は相互作用のある多数の粒子による系のあらゆる性質はどんなものでも基底状態の粒子密度  $n_0(\mathbf{r})$  の汎関数として扱うことが出来るというものである。密度

汎関数論の現在の形式は Hohenberg-Kohn が 1964 年に発表した論文 [23] に起源があり、彼らは量子多体系の基底状態では 1 粒子の密度が特別な役割を持つことを証明した。

Hohenberg-Kohn の方法とは密度汎関数論を多体問題の厳密な理論として定式化することである。結晶中の電子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5)$$

と書ける。常識の第 2 項の  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  を決定することが出来れば、ハミルトニアン全体が求まり、波動関数を決定することが出来る。密度汎関数理論には Hohenberg-Kohn の定理が基になっている。

■定理 I 外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  中で相互作用をしている粒子系に対しては、ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  は定数を除いて、基底状態の粒子密度  $n_0(\mathbf{r})$  によって一意に決まる。

■証明 2つの異なる外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$  と  $V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$  を考える。これらは定数を超える違いがあり 2つのポテンシャルから同じ基底の状態の密度  $n_0(\mathbf{r})$  が出てくると仮定する。2つのポテンシャルからは異なるハミルトニアン  $H^{(1)}$ 、 $H^{(2)}$  が得られ、また異なる基底状態  $\psi^{(1)}$ 、 $\psi^{(2)}$  を持つ。そうすると、波動関数は仮定より同じ基底状態の密度  $n_0(\mathbf{r})$  を持つはずである。 $\psi^{(2)}$  は  $H^{(1)}$  の基底状態ではないので

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (6)$$

が得られる。不等式が厳密に成り立つのは基底状態が縮退していない時であり、ここではそのように仮定する。また上式の最後の項は

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle - \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)}] n_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7)$$

よって

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)}] n_0(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$E^{(2)}$  についても同様のことを考えると

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}] n_0(\mathbf{r}) \quad (9)$$

(8) + (9) を行うと  $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$  となり矛盾する。これにより定数以上に差のある異なった外部ポテンシャルは同じ縮退の無い基底状態の電荷密度を与えることは出来ないことがわかる。密度は定数を除いて基底状態の密度によって一意に定まる。

■定理 II どのような外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  に対して成り立つ電子密度の普遍的汎関数としてエネルギー  $E[n]$  定義することができる。どのような  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  に対しても系の厳密な基底状態のエネルギーはこの汎関数の大局的な極小値であり、汎関数を最小にする密度  $n(\mathbf{r})$  は厳密に基底状態の密度  $n_0(\mathbf{r})$  である。

■証明 密度  $n(\mathbf{r})$  をある外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}$  を持つハミルトニアン基底状態の電子密度とする。  $n(\mathbf{r})$  が特定されれば運動エネルギーなどのあらゆる特性が一意に決められることから、このような特性の一つ一つを  $n(\mathbf{r})$  の汎関数とみなす事ができる。その中の全エネルギーの汎関数を次のように定義する・

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}} &= T[n] + E_{\text{int}} + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \\ &\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで  $E_{\text{II}}$  は原子核の相互作用エネルギーである。定義された  $F_{\text{HK}}$  は相互作用をしている電子系の全内部エネルギー、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーを含んでおり

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] \quad (11)$$

この式は粒子の運動エネルギーと相互作用エネルギーが密度のみの汎関数であるからその作り方から普遍的なものでなければならない。

ある外部ポテンシャル  $V_{\text{int}}^{(1)}(\mathbf{r})$  に対応する基底状態の電子密度  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  を持つ系を考える。上記の議論から Hohenberg-Kohn の汎関数はハミルトニアンの唯一の基底状態の波動関数  $\Psi^{(1)}$  について期待値

$$E^{(1)} = E_{\text{HK}}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (12)$$

を得る。次にこの異なる波動関数  $\Psi^{(2)}$  に対応するもう一つの密度  $n^{(2)}$  を考える。これより次式が成り立ち  $E^{(2)}$  は  $E^{(1)}$  より大きくならなければいけないので

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (13)$$

このように Hohenberg-Kohn の汎関数を用いて正確な基底状態密度  $n_0(\mathbf{r})$  に対して求めた (10) 式のエネルギーは他の密度  $n(\mathbf{r})$  に対するこの表式を使ったエネルギーの値より低いことがわかる。

従って、もし汎関数  $F_{\text{HK}}[n]$  がわかれば系全体のエネルギー (10) 式を密度関数  $n(\mathbf{r})$  について変分に関して最小化することによって厳密な基底状態での密度  $n(\mathbf{r})$  とエネルギーが得られる。しかし、 $F_{\text{HK}}$  の関数系の形がわからないので、計算を行うことは出来ない。

### 3.1.3 Kohn-Sham 方程式

Hohenberg-Kohn の定理では明確な答えが得られなかったため、Kohn-Sham により、相互作用のある系の密度は相互作用の無い系の密度と一致するという仮定が提案された。これを用いると相互作用のない独立の系の波動方程式を扱うことになり、すべての扱いにくい多体項を密度の交換相関汎関数に繰り込んであるが厳密に解けるとかんがえられる。この方法は「Kohn-Sham の方法」と呼ばれ、実際多くの研究者に用いられている。この手法は以下の仮定に基づき作られている。

■**仮定 1** 厳密な基底状態の密度は相互作用のない粒子でできた補助場系の基底状態の密度で表すことができる。

■**仮定 2** 補助場系のハミルトニアンは通常の運動エネルギー演算子と位置  $\mathbf{r}$  にあるスピンの電子に作用する有効局在ポテンシャル  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  を持つように選ぶ。

仮定 1 に関しては、証明はされていないが、正当性を仮定して進むことにする。実際の計算は独立電子系で行われるので Kohn-Sham 方程式は

$$H_{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (14)$$

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (15)$$

Kohn-Sham 方程式は固有関数の絶対値の 2 乗の和が正しい基底状態の密度に等しいと仮定している。この時のハミルトニアンは

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (16)$$

この式の  $V(\mathbf{r})$  は詳しくは決まっておらず、その表式は広い範囲の密度に対して汎関数は定義できようなものにする必要がある。

独立粒子の運動エネルギーは

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (17)$$

で与えられる。古典的な Coulomb 相互作用エネルギーを示す Hartree エネルギー  $E_{\text{H}}[n]$  は

$$E_{\text{H}}[n] = \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (18)$$

と定義する。Kohn-Sham 方程式に対する Hohenberg-Kohn 方程式の表式は

$$E_{\text{KS}} = T_s + \int d\mathbf{r}V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{H}} + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}[n] \quad (19)$$

$E_{\text{xc}}$  は交換相互汎関数と呼ばれ (11) 式との対応を考えると

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}} &= E_{\text{HK}} - T_s + E_{\text{H}} \\ &= T - T_s + E_{\text{int}} - E_{\text{H}} \end{aligned} \quad (20)$$

と書ける。これは「多体相互作用した」運動エネルギーと相互作用によるエネルギー  $E_{\text{int}}$  から独立粒子の運動エネルギーと Hartree エネルギーの差を引いた物であり、叩き相互作用から相互作用なしの状態のエネルギーのずれを表している。

$E_{\text{xc}}$  が定義された系によらない汎関数の  $\epsilon_{\text{xc}}$  がわかっていると仮定すると、多電子問題の厳密な基底状態のエネルギーと密度は独立粒子に対する Kohn-Sham 方程式を解けば求められる。 $E_{\text{xc}}$  の近似式が真の交換相関エネルギーを表す範囲までであるならば、Kohn-Sham 法は多電子系の基底状態の性質を表すことができる。

### 3.1.4 Kohn-Sham の変分方程式

Kohn-Sham の基底状態に対する解を求めることは密度  $n(\mathbf{r})$  か、有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  に関する最小問題とみなすことが出来る、 $T_s$  は軌道の汎関数であり、他の項は全て密度の汎関数で考えられるので、波動関数の変分についての変分方程式は連鎖法則を用い、規格化条件の下で

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \quad (21)$$

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[ E_{\text{KS}} - \sum_j \{ \langle \psi_j | \psi_j \rangle - 1 \} \right] = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*} + \left[ \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] - \epsilon_i \psi_i = 0 \quad (22)$$

(15) 式と (16) 式の中央項の表式から

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i \quad (23)$$

$$\frac{n(\mathbf{r})}{\delta \psi(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}) \quad (24)$$

が得られ、(22) 式より Kohn-Sham の Schrödinger 方程式

$$(H_{\text{KS}} - \epsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (25)$$

が得られる。(22) 式で Lagrange 変数として導入した  $\epsilon_i$  固有値で  $H_{\text{KS}}$  は有効ハミルトニアン

$$H_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}} \quad (26)$$

であり、

$$\begin{aligned} V_{\text{KS}} &= V_{\text{ext}} + \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (27)$$

(25) から (27) 式はよく知られた Kohn-Sham 方程式で、これらから得られる密度  $n(\mathbf{r})$  と全エネルギー  $E_{\text{KS}}$  は (15)、(19) 式から与えられる。この方程式は独立粒子方程式の形をしており、ポテンシャルはこの方程式の解である密度と自己無撞着に決まらなければならない。しかし、 $E_{\text{xc}}$  の近似はこれらと無関係であり、正確な  $E_{\text{xc}}$  がわかっている系に対する厳密な基底状態の密度とエネルギーを与えるので、 $E_{\text{xc}}$  を探すことが重要になる。

### 3.1.5 局所密度近似 (LDA)

Kohn-Sham 法により運動エネルギーと長距離 Hartree 項を分割することで、残りの交換相関汎関数  $E_{\text{xc}}[n]$  は密度局所的に無理することなく近似できる。すなわち、エネルギー  $E_{\text{xc}}$  は

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}([n], \mathbf{r}) \quad (28)$$

と書ける。ここで  $\epsilon_{xc}$  は位置  $\mathbf{r}$  にある 1 電子当りのエネルギーであり、それは位置  $\mathbf{r}$  の近傍の密度  $n(\mathbf{r})$  にのみ依存している。Coulomb 相互作用はスピンの依存しない。そのため個体を一様な電子ガスと同じものと仮定し、全空間に渡って積分すると

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \quad (29)$$

これは局所密度近似 (LDA) と呼ばれ、一様な電子ガスにおいて交換相関エネルギー  $E_{xc}$  はモンテカルロ法によって非常に正確に計算されている。

### 3.1.6 一般勾配近似 (GGA)

交換相関汎関数をより精度よく求めるために一般勾配近似が用いられる。この近似は勾配が大きくなる場所を選び、汎関数の振る舞いが望んだ特性を持つようにプロジェクションを書ける方法を言う。(28) 式を一般化された形式は

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n, \nabla n, \dots) \quad (30)$$

となる。多くの表現が存在しているが、本論文では、Perdew、Burke と Ernzerhof が提案した PBE 方式 [24] を用いた。交換相関エネルギー  $E_{xc}$  を交換エネルギー  $E_x$  と相関エネルギー  $E_c$  に分割し

$$E_x^{\text{PBE-GGA}} = \int d\mathbf{r} \epsilon_x^{\text{hom}}(n) F_x(s) \quad (31)$$

$$E_c^{\text{PBE-GGA}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\epsilon_c^{\text{hom}}(n) + H) \quad (32)$$

となる。 $\epsilon_{x(c)}^{\text{hom}}$  は電子ガスの交換 (相関) エネルギーを表す。また  $F_x$  は無次元量であり、 $s = \nabla n / 2k_F$ 、 $\mathbf{k}_F = (9\pi/4)^{1/3} r_s$ 、 $r_s$  は電子間の平均距離、 $F_x = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa)$ 、 $\kappa = 0.804$  は Lieb-Oxford の制約を満たし、 $\mu = 0, 21951$  とすることで局在近似の線形応答の表式のようにになっている。相関項  $H$  は

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^2} \right) \quad (33)$$

$e$  は電気素量、 $a_0$  はボーア半径、 $\beta = 0.066725$ 、 $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2$  は無次元量、 $\phi = \left( (1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right) / 2$  であり  $\zeta$  はスピン分極、 $\tau$  は 0 次の勾配で  $\tau = |\nabla n| / (2\phi k_{\text{TF}} n)$ 、 $k_{\text{TF}}$  はトーマスフェルミ波数で

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left( \frac{-\epsilon_c^{\text{hom}}}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (34)$$

から求まる。

### 3.1.7 Kohn-Sham 方程式を解く

Kohn-Sham 方程式は Schrödinger 方程式型であり、有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}$  と密度  $n(\mathbf{r})$  は無撞着であるという仮定の下で解いていく。そのため、実際には有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}$  と密度  $n(\mathbf{r})$  は順次変化させて自己無撞着な解に近づける計算法を用いる。この操作の中で一番任意性がある部分は固有関数をどのように表現するかにある。プログラムとしてより厳密に Kohn-Sham 方程式を解くためには、固有関数を通常完全系を用いて

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^i \phi_j \quad (35)$$

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \langle \phi_i | H_{\text{KS}} | \phi_j \rangle - \epsilon \langle \phi_i | \phi_j \rangle & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^i \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = 0 \quad (36)$$

と表される。(36) 式の固有値方程式を解く必要がある。しかし、完全系の固有関数を無限個用意することは出来ないので、少ない数の関数の線形結合で波動関数を再現しなければならない。波動関数の選び方には LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbital) [25]、LAPW 法 (Linearized Augmented Plane Wave Method) [25]、擬ポテンシャル法などがあるが、本論文では LAPW 法を用いたため、LAPW 法の説明を行う。

### 3.1.8 LAPW 法

まず LAPW 法 [25] の元となる APW 法 [26] を説明する。電子の受けるポテンシャルは原子付近においては原子のポテンシャルの影響を強く受ける。そのため原子近傍では原子の軌道で近似し、原子から離れた位置では領域では平面波で近似する。よって波動関数  $\phi_i$  は次のように表せられる。

$$\phi_i = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r} & (|\mathbf{r}| > |\mathbf{R}|) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k} + \mathbf{K}} u_l(\mathbf{r}, E) Y_m^l(\mathbf{r}) & (|\mathbf{r}| < |\mathbf{R}|) \end{cases} \quad (37)$$

$Y_m^l(\mathbf{r})$  は球面調和関数、 $A$  は未知数である。 $\mathbf{R}$  は、マフィンティン (muffintin) 半径で、原子位置を中心にこの距離の範囲内を原子軌道と近似する。計算上では、 $A$  は境界条件から求めるが、波動関数がエネルギー  $E$  の関数になっている。このエネルギーが独立に決まるので決定するのに時間がかかる。

独立した値  $E$  を求めるために、マフィンティン半径内の関数を  $E$  まわりで 1 次まで展開した形に直すと

$$\phi_i = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r} & (|\mathbf{r}| > |\mathbf{R}|) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k} + \mathbf{K}} u_l(\mathbf{r}, E) Y_m^l(\mathbf{r}) + B_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k} + \mathbf{K}} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E) Y_m^l(\mathbf{r}) & (|\mathbf{r}| < |\mathbf{R}|) \end{cases} \quad (38)$$

ここで、新たに未知数  $B$  を導入し、マフィンティン境界をなめらかに接続することが要求し、固有値問題にすることが出来る。このように波動関数を求める方法を LAPW 法と呼ぶ。



## 3.2 有効模型の構築

本節を書くにあたり、[21][22][27][28] を参考にした。

### 3.2.1 強束縛模型

模型構築を行う際には、第一原理バンド計算から得られたバンド分散を再現する必要がある。一般に遷移金属元素の化合物の場合、電子が局在し、原子の束縛されるため強束縛近似が用いられる。ある原子に束縛されている電子がその原子の近傍に存在する他の原子に束縛される状態に電子が飛び移る事を考慮する。ここで、電子を束縛する原子をサイトと呼ぶ。波数  $\mathbf{k}$  におけるハミルトニアン  $H_{\mathbf{k}}$  は次のように表される。

$$H_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \langle \psi_j | H | \psi_i \rangle \quad (39)$$

上記の式の  $\langle \dots \rangle$  部分は飛び移り積分と呼ばれ、飛び移りのし易さを表す。また波動関数は第一原理バンド計算の結果に即したものにすするため、本論文では最局在 Wannier 軌道を波動関数として用いた。

### 3.2.2 ハバード模型

強束縛模型のようなサイト間の飛び移りが小さい場合には、電子間の相互作用は同じサイトに存在する電子以外は相互作用が小さくなる。電子が同サイトに存在する場合（パウリ原理よりスピンは異なる）のみ電子間相互作用  $U$  だけエネルギーが上がる近似を考える。場の演算子を用い第 2 量子化をすると、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (40)$$

となる。ここで  $i, j$  はサイト、 $n_i = n_{i,\uparrow}^\dagger n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}^\dagger n_{i,\downarrow}$  は数演算子と呼ばれ、 $i$  サイトに  $\sigma$  のスピンの存在する数を与える演算子である。このような模型をハバード模型と呼ぶ。

### 3.2.3 多軌道ハバード模型

多軌道を扱う際には、ハバード模型の相互作用項を次のように拡張したハミルトニアンを考える。

$$H = \sum_{i,j,n,m,\sigma} t_{ij}^{nm} c_{i,\sigma}^{n\dagger} c_{j,\sigma}^m + \sum_{i,n} U_{nn} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + \sum_{i,n \neq m, \sigma, \sigma'} U'_{nm} n_{i,\sigma}^n n_{i,\sigma'}^m - \sum_{i,n \neq m} J_{nm} \mathbf{S}_i^n \cdot \mathbf{S}_j^m + \sum_{i,n \neq m} J'_{nm} c_{i,\uparrow}^{n\dagger} c_{i,\downarrow}^n c_{i,\uparrow}^m c_{i,\downarrow}^m \quad (41)$$

$n, m$  は軌道を表し、 $U$  は同軌道内相互作用、 $U'$  は他軌道間相互作用、 $J$  はフント則、 $J'$  はペアホッピングを表している。互いの軌道に対称性がある時は、 $U - U' = 2J$  という関係が導かれ

る。このような模型は磁性やスピン揺らぎ型超伝導のような電子相互作用が重要になってくる系を扱う場合にはしばしば使われる。しかし、2次元以上の系において厳密に解くことはできない。 $H_0$ 、 $H_1$  をフーリエ変換すると

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (42)$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (43)$$

となる。

### 3.3 Wannier 関数を用いた強束縛模型の構築

この節では Wannier 関数を用いた模型構築について説明する。本節を書くにあたり [20][21][29] を参考にした。

#### 3.3.1 ブロッホ (Bloch) の定理

結晶内は周期的なポテンシャルを持っているため、結晶中の電子の波動関数  $\psi_n(\mathbf{r})$  はハミルトニアン  $\hat{H}(\mathbf{r})$  と並進操作  $\hat{T}(\mathbf{R})$  の同時固有関数となるので

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad (44)$$

$$\hat{T}\psi_n(\mathbf{r}) = c_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad (45)$$

を満たす。ここで  $\mathbf{R}$  は結晶の並進ベクトルである。1次元では、周期  $Na$  となり、

$$[\hat{T}(a)]^N \psi_n(x) = [c_n]^N \psi_n(x) = \psi_n(x) \quad (46)$$

よって

$$c_n(a)^N = \exp(i2\pi m) \quad (47)$$

$$c_n(a) = e^{\frac{i2\pi m}{N}} \equiv \exp(ik_x \cdot a) \quad (48)$$

これより波数  $\mathbf{k} = \frac{2\pi m}{Na}$  ( $m$  は整数) となり、離散的な値をとる。3次元でも同様に、基本並進ベクトルを  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  を持ち、各方向に  $N_1, N_2, N_3$  倍を周期とする周期境界条件を課すと並進  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  に対し

$$c_n(\mathbf{a}) = \exp\left(\frac{i2\pi m_1}{N_1 a_1} n_1 \mathbf{a}_1\right) \exp\left(\frac{i2\pi m_2}{N_2 a_2} n_2 \mathbf{a}_2\right) \exp\left(\frac{i2\pi m_3}{N_3 a_3} n_3 \mathbf{a}_3\right) \quad (49)$$

となる。 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) となる逆格子をベクトルを用いて波数  $\mathbf{k}$  を

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{a}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{a}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{a}_3 \quad (50)$$

とすると

$$c_n(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (51)$$

すなわち、波動関数  $\psi_n(\mathbf{r})$  はハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有状態を表す指標  $n$  と  $\hat{T}$  の固有状態を表す  $\mathbf{k}$  により分類される。これをブロッホの関数と呼び、その一般形は  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を格子の周期を持つ関数  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  として、次のように表せられる。

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (52)$$

### 3.3.2 Wannier 関数

上述した周期的なブロッホ関数を  $\mathbf{k}$  についてフーリエ変換をした関数を Wannier 関数  $w_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  といい、

$$\begin{aligned} w_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in 1stBZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}' e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}' e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \\ &\equiv w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (53)$$

また、逆変換は

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (54)$$

Wannier 関数  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  の具体的な形は、単純立方格子（格子定数  $a$ ）の自由電子において

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{a^{\frac{3}{2}} N} \frac{\left( \sin \frac{\pi(x-\mathbf{R}_x)}{a} \right)}{\frac{\pi(x-\mathbf{R}_x)}{a}} \frac{\left( \sin \frac{\pi(y-\mathbf{R}_y)}{a} \right)}{\frac{\pi(y-\mathbf{R}_y)}{a}} \frac{\left( \sin \frac{\pi(z-\mathbf{R}_z)}{a} \right)}{\frac{\pi(z-\mathbf{R}_z)}{a}} \quad (55)$$

これは、 $\mathbf{R}$  を中心に振動しながら減衰する関数を表し、電子が  $\mathbf{R}$  に存在する原子に局在していることを意味する。

ここで Wannier 関数の性質を 2 つ挙げる。

- 正規直交性を持つ。
- 非一意性がある。

まず 1 つ目の正規直交性はブロッホ関数がお互いに規格直交であることに起因する。

$$\begin{aligned} \int w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j} \int \psi_{m,\mathbf{k}}^* \psi_{n,\mathbf{k}'} d\mathbf{r} \\ &= \delta_{mn} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (56)$$

このように、Wannier 関数も同様に規格直交性を持つ。非一意性に関しては、Wannier 関数がブロッホ関数をユニタリ変換して得られるため、積分の値が変わらないことに注意すれば多種多様の変換をすることが可能であることから Wannier 関数は一意に決まらない。

### 3.3.3 局在性の定量化

ブロッホの定理を満たす関数  $u_{n,\mathbf{k}}$  において、任意の波数  $\mathbf{k}$  とその波数から  $\mathbf{q}$  ずれた関数の内積を考える。

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \psi_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle &= \langle u_{n,\mathbf{k}} | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | u_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'_n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle w_{n,\mathbf{R}_n}(\mathbf{r}) | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | w_{n',\mathbf{R}'_n}(\mathbf{r}) \rangle e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}'_n} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\mathbf{R}'_n} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'_n - \mathbf{R}_n)} \langle w_{n,\mathbf{R}_n}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{R}'_n) | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | w_{n',\mathbf{R}'_n}(\mathbf{r}) \rangle e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}'_n} \\
&= \sum_{\mathbf{R}_n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle w_{n,\mathbf{R}_n} | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | w_{n,\mathbf{0}} \rangle
\end{aligned} \tag{57}$$

更に、上式を  $\mathbf{q}$  について展開をすることで

$$\langle w_{n,\mathbf{R}_n} | \mathbf{r} | w_{n',\mathbf{0}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle u_{n,\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n',\mathbf{k}} \rangle \tag{58}$$

$$\langle w_{n,\mathbf{R}_n} | \mathbf{r} | w_{n',\mathbf{0}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle u_{n,\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{n',\mathbf{k}} \rangle \tag{59}$$

の様な位置平均と位置の2乗平均を得ることができる。

### 3.3.4 最局在 Wannier 関数

原子の軌道の重なりが小さい系では、Wannier 関数は  $\mathbf{R}$  にある原子軌道へと収束する。実際の系では軌道間の重なりがあるので厳密には原子軌道にならないが、Wannier 関数の分散を小さくすることで、バンド構造を作る原子様軌道を求めることができる。Wannier 関数の実空間における分散  $\Omega$  を考えると

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathbf{r}^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2] \tag{60}$$

ここで、 $\bar{\mathbf{r}}_n^2$  は位置の平均の2乗を表している。これを次のように書きなおす。

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} = \Omega_I + \Omega_{OD} + \Omega_D \tag{61}$$

ここで

$$\Omega_I = \sum_n \left[ \langle \mathbf{r}^2 \rangle_n - \sum_{\mathbf{R}, m} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2 \right] \quad (62)$$

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{\mathbf{R}m \neq \mathbf{0}n} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2 \quad (63)$$

$$\Omega_{OD} = \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{R}} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2 \quad (64)$$

$$\Omega_D = \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2 \quad (65)$$

$$(66)$$

であり、ここで  $\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle = \langle w_{n, Rn} | \mathbf{r} | w_{n, \mathbf{0}} \rangle$  としている。 $\Omega_I$  に関して言えば  $\langle \mathbf{r} \rangle^2$ 、 $\sum_{\mathbf{R}, m} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2$  は双方ともトレース和となるので、ユニタリ不変量である。上記の計算の中で出てくる  $\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle$  は

$$\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}n} \langle u_{n, \mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n', \mathbf{k}} \rangle \quad (67)$$

と書き直す事ができるが、波数  $\mathbf{k}$  が離散的な値となるため  $\nabla_{\mathbf{k}}$  を扱うことが出来ない。そこで、最近接のベクトル  $\mathbf{b}$  を

$$\sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b}_\alpha \mathbf{b}_\beta = w_{\mathbf{b}} \delta_{\alpha\beta} \quad (68)$$

を満たすように導入すると、任意の離散関数  $f(\mathbf{k})$  に対し

$$\nabla f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})] \quad (69)$$

これを用いて、

$$\langle f(\mathbf{k}) | \nabla^2 | f(\mathbf{k}) \rangle = |\nabla f(\mathbf{k})|^2 = \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})]^2 \quad (70)$$

ここから

$$\langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}m \rangle = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}n} \langle u_{n, \mathbf{k}} | w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (|u_{m, \mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle - |u_{m, \mathbf{k}}\rangle) \quad (71)$$

これを用いて、位置の平均と位置の2乗平均を表すと、

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}n} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (\langle u_{n, \mathbf{k}} | u_{n, \mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - 1) \quad (72)$$

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}n} w_{\mathbf{b}} (2 - \text{Re} \langle u_{n, \mathbf{k}} | u_{n, \mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle) \quad (73)$$

ここで

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \equiv \langle u_{m, \mathbf{k}} | u_{n, \mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle \quad (74)$$

を導入する。 $\mathbf{b}$  は微小量であるため  $M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}$  は 1 に近い値になっていることが予想される。 $\mathbf{b}$  離れた関数は位相が  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  異なるので、 $\mathbf{b}$  で展開すると、

$$M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = 1 + ixb + \frac{1}{2}yb^2 + O(b^3) \quad (75)$$

$x, y$  は適当な変数である。ここから

$$M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} - 1 = ixb + \frac{1}{2}yb^2 + O(b^2) \quad (76)$$

$$\left| M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right|^2 = 1 + x^2b^2 + y - 2b^2 + O(b^3) \quad (77)$$

以上のことから

$$ixb = i\text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \quad (78)$$

$$-yb^2 = 1 - \left| M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right|^2 + x^2b^2 + O(b^3) \quad (79)$$

これらを用いて、位置の平均を求めると

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{r}}_n &= \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \left[ M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} - 1 \right] \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \text{Re} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \end{aligned} \quad (80)$$

位置の 2 乗平均は

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}^2 \rangle_n &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \left[ 2 - 2\text{Re} M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \left[ -yb^2 \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \left[ 1 - \left| M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right|^2 + x^2b^2 \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \left[ 1 - \left| M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right|^2 + \left[ \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right]^2 \right] \end{aligned} \quad (81)$$

と書き換えられる。よって  $M$  を用いて  $\Omega$  を表すと、

$$\Omega_{\text{I}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \sum_n \left[ 1 - \sum_m \left| M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right|^2 \right] \quad (82)$$

$$\Omega_{\text{OD}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \sum_{m \neq n} \left| M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right|^2 \quad (83)$$

$$\Omega_{\text{D}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \sum_n \left( -\text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} - \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{r}} \right)^2 \quad (84)$$

### 3.3.5 分散の最小化

実際には Wannier 関数を求める際には、次のようにユニタリ変換の自由度がある。

$$|u_{n,\mathbf{k}}\rangle \rightarrow \sum_{\mathbf{k},m} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}}{\sqrt{N}} U_{nm}^{(\mathbf{k})} |u_{m,\mathbf{k}}\rangle \quad (85)$$

今微小のゲージ変換を考えると

$$U_{nm} = \delta_{nm} + dW_{nm} \quad (86)$$

ここで、 $dW$  は逆ユニタリ行列で  $(dW_{nm})^\dagger = dW_{nm}$  を満たす。ここで (ユニタリ変換の式) は

$$|u_{n,\mathbf{k}}\rangle \rightarrow |u_{n,\mathbf{k}}\rangle + dW_{nm}^{(\mathbf{k})} |u_{m,\mathbf{k}}\rangle \quad (87)$$

となる。 $\Omega$  を最小とするためには  $dW$  に対する傾きを考える。そこで、

$$\left( \frac{d\Omega}{dW} \right)_{mn} = \frac{\Omega}{dW_{mn}} \quad (88)$$

として、これを解くことを考える。任意の行列  $B$  に対し次を満たす。

$$\frac{d\text{Tr}[dWB]}{dW} = B \quad (89)$$

$$\frac{d\text{ReTr}(dW)}{dW} = A[B] = \frac{B - B^\dagger}{2} \quad (90)$$

$$\frac{d\text{ImTr}(dWB)}{dW} = S[B] = \frac{B + B^\dagger}{2i} \quad (91)$$

これを用いて  $\Omega$  を書き直す。 $\Omega_I + \Omega_{OD}$  に関しては

$$\begin{aligned} \Omega_{I,OD} &= \Omega_I + \Omega_{OD} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \sum_n \left[ 1 - \left| M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} \right|^2 \right] \end{aligned} \quad (92)$$

となり微小ゲージ変換による変化  $d\Omega_{I,OD}$  は

$$R_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})*} \quad (93)$$

を用いると

$$d\Omega_{I,OD} = \frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \text{Re} \left[ \text{Tr} \left[ dW^{(\mathbf{k})} R_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} \right] \right] \quad (94)$$

同様に  $d\Omega_D$  は

$$\tilde{R}_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \frac{M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})}}{M_{nn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})}} \quad (95)$$

$$q_n^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} + \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{r}}_n \quad (96)$$

$$T_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \tilde{R}_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} q_n^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} \quad (97)$$

$$(98)$$

$$d\Omega_D = -\frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \text{Im} \left[ \text{Tr} [dW^{(\mathbf{k})} T^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}] \right] \quad (99)$$

となる。

### 3.3.6 分配勾配関数

分散勾配関数を次のように定義する。

$$G^{(\mathbf{k})} = \frac{d\Omega}{dW^{(\mathbf{k})}} = 4 \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \left( A[R_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}] - S[T_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}] \right) \quad (100)$$

最小化の手順として

$$dW = \epsilon G^{(\mathbf{k})} \quad (101)$$

と定める。こうすると  $\epsilon$  の 1 次において

$$\begin{aligned} d\Omega &= \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \left[ G^{(\mathbf{k})} dW^{(\mathbf{k})} \right] \\ &= -\epsilon \sum_{\mathbf{k}} \sum_{mn} \left| G_{mn}^{(\mathbf{k})} \right|^2 \end{aligned} \quad (102)$$

$d\Omega$  が 0 となるように  $dW$  に関する自己無撞着な式を解いていけば良いことがわかる。実際は微小量  $\Delta W$  が反エルミート行列であることから  $\exp(\Delta W)$  はユニタリ行列になるので、 $\Delta W$  が微小量であることを解いて  $\exp(\Delta W) \sim 1 + \Delta W$  から式（微小ユニタリ変換）は

$$U^{(\mathbf{k})} \rightarrow U^{(\mathbf{k})} \exp(\Delta W) \quad (103)$$

と書き換えられる。計算手順を考えると第一原理計算から求めた初期関数  $u_{m, \mathbf{k}}^{(0)}$  から

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b}) (0)} = \langle u_{m, \mathbf{k}}^{(0)} | u_{n, \mathbf{k}+\mathbf{b}}^{(0)} \rangle \quad (104)$$

を用いて  $d\Omega$  を計算し、そこから求まる  $\Delta W$  を用いて  $U^{(\mathbf{k})}$  を計算し  $M$  行列を

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = U^{(\mathbf{k}) \dagger} M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b}) (0)} U^{(\mathbf{k}+\mathbf{b})} \quad (105)$$

を求め、これらの操作を繰り返し最小の  $\Omega$  を探す。

しかし、実際には物理的に意味を無いところで収束してしまうことがある。それを避けるために軌道  $g_n(\mathbf{r})$  を用いて初期関数  $u_{m, \mathbf{k}}^{(0)}$  にプロジェクションをかけておく。まず第一原理計算から求めたブロッホ波を用いて

$$|\phi_{n, \mathbf{k}}\rangle = \sum_m A_{mn} |\psi_{m, \mathbf{k}}\rangle \quad (106)$$

$$A_{mn} = \langle \psi_{m, \mathbf{k}} | g_n(\mathbf{r}) \rangle \quad (107)$$



を求める。Lowdin 変換を用いて正規直交化すると

$$|\tilde{\phi}_{n,\mathbf{k}}\rangle = S_{mn}^{\frac{1}{2}} |\phi_{m,\mathbf{k}}\rangle \quad (108)$$

となる。また  $S_{mn} = \langle \phi_{m,\mathbf{k}} | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle$  で与えられる。このようにして求めた  $|\tilde{\phi}_{n,\mathbf{k}}\rangle$  を用いて初期関数を

$$u_{n,\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (109)$$

と与えることで、物理的意味のある形で最局在 Wannier 関数を得る。

### 3.3.7 任意バンドの抽出

今までの議論は、絶縁体のようなバンドが孤立している場合のみ使える。実際の物質ではバンドが複雑に絡まっており様々な軌道が混成している。そのため必要なバンドを抽出するために議論を拡張する。

はじめに抽出するバンドのエネルギーの範囲を決め、その中にある  $\mathbf{k}$  点の  $N_{\text{win}}$  個の状態のうち、 $N_{\text{band}}$  個取り出すことを考えると、Wannier 関数を求めるのに用いるブロッホ波は実際のブロッホ波を  $N_{\text{band}}$  次元の副空間  $S(\mathbf{k})$  に写像したものであるから

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{opt}}\rangle = \sum_{m \in N_{\text{win}}} U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})} |u_{m,\mathbf{k}}\rangle \quad (110)$$

ユニタリ行列が正方行列なくなるため、 $\Omega_{\mathbf{I}}$  は不変量でなくなる。 $\Omega_{\mathbf{I}}$  を  $S(\mathbf{k})$  への写像演算子  $P_{\mathbf{k}}$ 、 $Q_{\mathbf{k}}$  を用いて

$$\Omega_{\mathbf{I}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \text{Tr} [P_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}+\mathbf{b}}] \quad (111)$$

ここで

$$P_{\mathbf{k}} = \sum_n |u_{n,\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n,\mathbf{k}}| \quad (112)$$

$$Q_{\mathbf{k}} = 1 - P_{\mathbf{k}} \quad (113)$$

と書ける。 $\Omega_{\mathbf{I}}$  は  $S(\mathbf{k})$  に依存しているため、最小の  $\Omega_{\mathbf{I}}$  が求まる  $S(\mathbf{k})$  への写像  $U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})}$  を求める必要がある。このように最小となる  $\Omega_{\mathbf{I}}$  を求めたあと、 $U$  が最小となるように  $U^{(\mathbf{k})}$  を求め、ここから  $N_{\text{band}} \times N_{\text{band}}$  のハミルトニアン

$$H^{(W)} = \left( U^{(\mathbf{k})} \right)^\dagger \left( U^{\text{dis}(\mathbf{k})} \right)^\dagger H(\mathbf{k}) U^{\text{dis}(\mathbf{k})} U^{(\mathbf{k})} \quad (114)$$

が決まり、フーリエ変換することで実空間のハミルトニアンが求まる。

$$H_{mn}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H_{mn}^{(W)}(\mathbf{k}) \quad (115)$$

## 3.4 多体電子論の摂動論的アプローチ

何度も述べているように電子間相互作用が存在する系において厳密に解くことは出来ない。そのため摂動論的なアプローチからエネルギーを始めとする物理量を計算していく。本節を書くにあたり、[21][22][28]を参考にした。

### 3.4.1 熱力学ポテンシャル

量子力学的な大分配関数を考えると

$$\Xi = \text{Tr} [e^{-\beta H}] \quad (116)$$

ここで  $N_e$  は粒子数。  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 、  $\mu$  は化学ポテンシャルを表す。これを

$$\Xi = \exp(-\beta \Omega(T, \mu)) \quad (117)$$

と書き、式中の  $\Omega$  を熱力学ポテンシャルと呼ぶ。これは自由エネルギーに等しい。この先はこの熱力学ポテンシャル  $\Omega$  を求めていく。

### 3.4.2 摂動展開

ここで

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta(H_0 + H_1)} = e^{-\beta H_0} U(\beta) \quad (118)$$

となるように  $U(\beta)$  を定義する。そうすると大分配関数  $\Xi$  は

$$\Xi = \text{Tr} [e^{-\beta H_0} U(\beta)] = \text{Tr} e^{-\beta H_0} \frac{\text{Tr} [e^{-\beta H_0} U(\beta)]}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} \equiv e^{-\beta \Omega_0} \langle U(\beta) \rangle_0 \quad (119)$$

最右辺の  $\langle \dots \rangle$  はハミルトニアンが  $H_0$  のみの時の平均値を表している。また、

$$\langle U(\beta) \rangle_0 = e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} \quad (120)$$

(5) 式の第二式と第三式を  $\beta$  で微分し整理すると

$$\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} = -H_1(\beta) U(\beta) \quad (121)$$

ただし

$$H_1(\beta) = e^{\beta H_0} H_1 e^{-\beta H_0} \quad (122)$$

両辺を  $U(0) = 1$  を考慮して  $[0, \beta]$  で積分すると

$$U(\beta) = 1 - \int_0^\beta H_1(u) U(u) du \quad (123)$$

(9) 式の右辺に (9) 式を代入すると、同様に右辺に  $U(\beta)$  が現れる。同じ操作を繰り返すことで

$$U(\beta) = 1 - \int_0^\beta H_1(u_1) du_1 + \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} H_1(u_1) H_1(u_2) du_2 - \cdots \quad (124)$$

積分変数  $u_i$  と  $u_j$  は入れ替え可能であることから、 $n$  次まで拡張すると

$$U(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta T_u [H_1(u_1) H_1(u_2) \cdots H_1(u_n)] du_1 \cdots du_n \quad (125)$$

ここで、 $T_u$  は  $u$  の小さいものから右に並べ、それに要した  $c$ 、 $c^\dagger$  の置換した数だけ  $(-1)$  を掛ける演算子である。今考えている摂動ハミルトニアン  $H_1$  は 2 組の  $c$ 、 $c^\dagger$  から構成されているので  $(-1)$  は付かない。また、 $U(\beta)$  の平均値を考えると

$$e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle T_u [H_1(u_1) H_1(u_2) \cdots H_1(u_n)] \rangle_0 du_1 \cdots du_n \quad (126)$$

$\Omega_0$  が既知で、右辺の  $H_1$  の平均値を計算することで  $\Omega$  が計算できる。

右辺の積分内は  $H_1$  の積の平均値となっている。実際には、 $H_1$  は  $c$ 、 $c^\dagger$  で表されているため、右辺は  $c$ 、 $c^\dagger$  が合わせて  $4n$  個の積となる。Bloch-de Dominicis の定理 (BdD 定理) より偶数の個  $c$ 、 $c^\dagger$  の積の平均は  $c$ 、 $c^\dagger$  1 組の平均の積で次のように書き換える。

$$\langle C_1 C_2 \cdots C_{2n} \rangle = \sum (-1)^{\delta(P)} \langle C_{i_1} C_{i_2} \rangle_0 \langle C_{i_3} C_{i_4} \rangle_0 \cdots \langle C_{i_{2n-1}} C_{i_{2n}} \rangle_0 \quad (127)$$

$C$  は  $c(c^\dagger)$  を表し、 $\sum$  は  $i_1 < i_2, i_3 < i_4, \dots, i_{2n-1} < i_{2n}$  かつ  $i_1 < i_3 < \dots < i_{2n-1}$  の条件の下で行われる。この条件を与えることで、 $CC$  の組み合わせの積を掛けあわせた全てのパターンを重複することなく足し合わせることができている。 $\delta(P)$  は並び替えるために必要な置換回数である。

### 3.4.3 温度グリーン関数

Heisenberg 表示での生成 (消滅) 演算子を

$$\bar{c}_{\mathbf{k},\sigma}^{(\dagger)}(u) = e^{uH} c_{\mathbf{k},\sigma}^{(\dagger)} e^{-uH} \quad (128)$$

と定義すると、温度グリーン関数  $G_\sigma(\mathbf{k}; u, u')$  を

$$G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') = -\langle T_u \bar{c}_{\mathbf{k},\sigma}(u) \bar{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger(u') \rangle \quad (129)$$

と定義できる。ここで  $u$  の次元は温度であるが、時間  $it/\hbar$  の対応から、ここからは虚時間 (虚数  $\times$  時間) として扱う。そして、グリーン関数は次の性質を持つ。

- $G(\mathbf{k}; u, u')$  は  $u - u'$  のみの関数で、 $G(\mathbf{k}; u - u')$  と書ける。
- $G(\mathbf{k}, u + \beta) = -G(\mathbf{k}, u)$  が成り立ち、 $G(\mathbf{k}, u)$  は  $2\beta$  は周期  $2\beta$  の周期関数となる。

また相互作用のない自由電子の場合では、 $u' > u$  のとき

$$C^{(0)}(\mathbf{k}, u - u') = f(\epsilon_0(\mathbf{k}))e^{(u'-u)\epsilon_0(\mathbf{k})} \quad (130)$$

となる。 $f(\epsilon)$  はフェルミ分布関数である。

次にフーリエ級数展開を考えると、

$$G^{(0)}(\mathbf{k}, u) = k_B T \sum_{\epsilon_n} G^{(0)}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) e^{-\epsilon_n u} \quad (131)$$

となり、ここで、 $\epsilon_n = 2\pi n \times (k_B T/2)$  である。フーリエ逆変換は

$$G^{(0)}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} G^{(0)}(\mathbf{k}, u) e^{-\epsilon_n u} du = \frac{1}{2} (1 - e^{i\pi n}) \int_0^{\beta} G^{(0)}(\mathbf{k}, u) e^{-\epsilon_n u} du \quad (132)$$

最右辺より  $n$  が偶数の時、グリーン関数は 0 になる。そこで  $n = 2l + 1$  と置いて

$$\epsilon_l = (2l + 1)\pi k_B T \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (133)$$

これをフェルミ粒子に対する松原周波数という。さらに式を用いて

$$G^{(0)}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) = \frac{1}{i\epsilon_l - \xi(\mathbf{k})} \quad (134)$$

#### 3.4.4 ファインマン・ダイアグラム

式の右辺の  $H_1$  の 1 次の項を考える。これを  $O^{(1)}$  と書くと

$$\begin{aligned} O^{(1)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} V(\mathbf{q}) \int_0^{\beta} du \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle_0 \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} V(\mathbf{q}) \int_0^{\beta} du \left\{ \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle_0 \langle c_{\mathbf{k}', \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'} \rangle_0 - \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'} \rangle_0 \langle c_{\mathbf{k}', \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle_0 \right\} \end{aligned} \quad (135)$$

最右辺の第 1 項は  $q = 0$  の時のみ、第 2 項は  $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}, \sigma = \sigma'$  の時のみ値を持つ。第 1 項を  $O^{(1a)}$ 、第 2 項を  $O^{(1b)}$  と呼び、これらを  $u = -0$  のグリーン関数  $\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle_0 = k_B T \sum_{\epsilon_n} G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) e^{i\epsilon_n 0}$  用いて表すと

$$O^{(1a)} = -\frac{1}{2} (k_B T) \sum_{\mathbf{k}, \epsilon_n, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \epsilon'_n, \sigma'} V(0) G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) e^{i\epsilon_n 0} G_{\sigma'}^{(0)}(\mathbf{k}', i\epsilon'_n) e^{i\epsilon'_n 0} \quad (136)$$

$$O^{(1b)} = -\frac{1}{2} (k_B T) \sum_{\mathbf{k}, \epsilon_n, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \epsilon'_n} V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, i\epsilon_n) e^{i\epsilon_n 0} G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}', i\epsilon'_n) e^{i\epsilon'_n 0} \quad (137)$$

この 2 項をファイマンルールに従い、図のダイアグラムと対応させる。各ダイアグラムの結接点においては波数（運動量）と松原周波数は保存する。1 次の場合には、 $V$  に松原周波数 0 (1a)、あるいは  $\epsilon'_n - \epsilon_n \equiv \omega_l$  (1b) の時に成り立っている。 $V$  は松原周波数に依存せず、 $\omega_l$  は  $2\pi l k_B T$  となり、ボーズ粒子の松原周波数を表す。

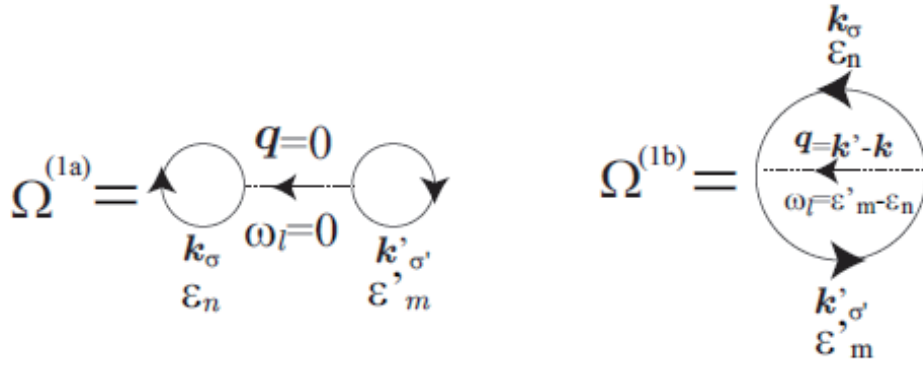


図 3.1 1 次のダイアグラム

同様に 2 次の項を考えると、例えば

$$\sum (k_B T)^2 V(0) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) e^{i\varepsilon_n 0} G_{\sigma'}^{(0)}(\mathbf{k}', i\varepsilon'_n) e^{i\varepsilon'_n 0} V(0) G_{\sigma''}^{(0)}(\mathbf{k}'', i\varepsilon''_n) e^{i\varepsilon''_n 0} G_{\sigma'''}^{(0)}(\mathbf{k}''', i\varepsilon'''_n) e^{i\varepsilon'''_n 0} \quad (138)$$

といった項が現れる。この項は 1 次の項 (1a) の積であり、ダイアグラムでは (1a) が独立に 2 個存在する形となる。このような非連結ダイアグラムは他にも存在する。またこれらは、 $O^{(1a)}$ 、 $O^{(1b)}$  を  $\exp$  の中に入れれば考慮され、高次の項においても成り立つため

$$\exp\{-\beta(\Omega - \Omega_0)\} = \exp\left(\sum O_{\text{連結}}^{(n)}\right) \quad (139)$$

よって

$$\Omega - \Omega_0 = (k_B T) \sum O_{\text{連結}}^{(n)} \equiv \sum \Omega^{(n)} \quad (140)$$

また、相互作用を通じてボーズ粒子の松原周波数がやり取りされている。

### 3.4.5 ダイソン方程式

ハイゼンベルグ表示の電子の生成 (消滅) 演算子を考える。  $\beta$  を  $u$  に置き換えて

$$\bar{c}_{\mathbf{k},\sigma}^{(\dagger)}(u) = e^{uH} c_{\mathbf{k},\sigma}^{(\dagger)} e^{-uH} = U^{-1}(u) e^{uH_0} c_{\mathbf{k},\sigma}^{(\dagger)} e^{-uH_0} U(u) = U^{-1}(u) c_{\mathbf{k},\sigma}^{(\dagger)}(u) U(u) \quad (141)$$

ここで、

$$S(u, u') = U(u) U^{-1}(u') \quad (142)$$

と置くと、 $U$  の時と同様の方程式

$$\frac{\partial S(u, u')}{\partial u} = -H_1(u) S(u, u') \quad (143)$$

をみたく。  $S(u', u') = 1$  に注意して  $[u', u]$  で積分すると

$$S(u, u') = T_u \exp\left\{-\int_{u'}^u H_1(u_1) du_1\right\} \quad (144)$$

$u > u'$  の時、

$$\begin{aligned} G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') &= -\frac{\left\{ e^{-\beta H} \bar{c}_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \right\}}{\Xi} \\ &= -\frac{\text{Tr} e^{-\beta H_0} S(u, u') c_{\mathbf{k},\sigma}(u) S(u, u') c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger(u') S(u', 0)}{\Xi_0 \langle U(\beta) \rangle} \end{aligned} \quad (145)$$

式(144)と、指数関数が  $T_u$  記号化で可換であることを考慮すると、

$$\begin{aligned} G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') &= -\frac{\langle T_u \left[ \exp \left\{ -\int_0^\beta H_1(u_1) du_1 \right\} c_{\mathbf{k},\sigma}(u) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger(u) \right] \rangle_0}{\langle T_u \left[ \exp \left\{ -\int_0^\beta H_1(u_1) du_1 \right\} \right] \rangle_0} \\ &= -\frac{\langle T_u U(\beta) c_{\mathbf{k},\sigma}(u) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger(u) \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \end{aligned} \quad (146)$$

フーリエ変換を行い、松原周波数の関数で表すと

$$G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\int_0^\beta \frac{\langle T_u U(\beta) c_{\mathbf{k},\sigma}(u) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger(0) \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} e^{i\varepsilon_n u} du \quad (147)$$

分子を BdD の定理で展開する。ダイアグラムで表した時には  $G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$  に対応する外線が現れる。つまり、分子は、「外線と繋がったダイアグラム」と「外線と繋がっていないダイアグラム」の積である。一方、分母は「外線と繋がっていないダイアグラム」の総和であるため、グリーン関数に対する摂動論的表式は、外線と繋がったダイアグラムのみ考慮することと同義である。

ここでグリーン関数の1次の項を考えると、

$$G_\sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Sigma_\sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (148)$$

右辺の  $G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$  は入ってくる外線と出ていく外線を表している。また  $\Sigma_\sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$  は

$$\begin{aligned} \Sigma_\sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= k_B T \sum_{\mathbf{k}'', n'', \sigma''} V(0) G_{\sigma''}^{(0)}(\mathbf{k}'', i\varepsilon_{n''}) e^{i\varepsilon_{n''} 0} \\ &\quad - k_B T \sum_{\mathbf{k}'', n'', \sigma''} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') G_{\sigma''}^{(0)}(\mathbf{k}'', i\varepsilon_{n''}) e^{i\varepsilon_{n''} 0} \end{aligned} \quad (149)$$

である。これは  $\Omega^{(1)}$  に対応するダイアグラムにおいて、 $G^{(0)}$  の線1本覗いたダイアグラムで表せられる。数式的には  $\Omega^{(1)}$  を  $G^{(0)}$  で汎関数微分したもの

$$\Sigma_\sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \beta \frac{\delta \Omega^{(1)}}{\delta G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \quad (150)$$

になる。ダイアグラムは

一般に  $n$  次の項では

$$G_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (151)$$

となり、 $\Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$  を定義すると、

$$\Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \beta \frac{\delta\Omega^{(1)}}{\delta G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \quad (152)$$

汎関数微分をすることは、ダイアグラムの  $G$  の線を取り除くことである。2 次以上の項では、電子線を 1 本きるとダイアグラムが分裂してしまうことがある。ここで分裂しないものを「プロパー」、分裂してしまうものを「インプロパー」と呼ぶ。 $\Sigma^{(n)}$  のプロパー部分を  $\Sigma_\sigma^{(n;p)}$ 、インプロパー部分を  $\Sigma_\sigma^{(n;ip)}$  と書くと、 $\Sigma^{(n)}$  は

$$\Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \Sigma_\sigma^{(n;p)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) + \Sigma_\sigma^{(n;ip)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (153)$$

と書ける。インプロパー部分はそれよりも低次のプロパー部分の積に必要な数の  $G^{(0)}$  をかけたものである。すなわち、

$$\sum_n \Sigma^{(n;ip)} = \sum_n \Sigma^{(n;p)} G^{(0)} \sum_n \Sigma^{(n;p)} + \sum_n \Sigma^{(n;p)} G^{(0)} \sum_n \Sigma^{(n;p)} G^{(0)} \sum_n \Sigma^{(n;p)} + \dots \quad (154)$$

プロパー部分の無次元量までの和を

$$\Sigma_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_\sigma^{(n;p)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (155)$$

と書き、自己エネルギーと呼ぶ。これを用いるとグリーン関数は次のように書ける。

$$\begin{aligned} G &= G^{(0)} + G^{(0)} \left( \sum_{n=1}^{\infty} (\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Sigma_\sigma^{(n;p)} \right) G^{(0)} \\ &= G^{(0)} + G^{(0)} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \Sigma^{(n;p)} + \Sigma^{(n;ip)} \right) \right\} G^{(0)} \\ &= G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G^{(0)} \Sigma G^{(0)} + \dots = G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G \end{aligned} \quad (156)$$

これをダイソン方程式という。これを  $G$  について解けば

$$\begin{aligned} (G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n))^{-1} &= \left( G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \right)^{-1} - \Sigma_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \\ G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= \frac{1}{\varepsilon_n - \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \end{aligned} \quad (157)$$

これを図で表すと図 3.3 の様になる。自己エネルギーは  $G$  の関数なので自己無撞着に解くことができる。また、 $G^{(0)}$  と比較すると、相互作用の繰り込みを受けたことを表しているのがわかる。ダイアグラムも同様になっている。

## 3.5 Eliashberg 方程式

### 3.5.1 Luttinger-Ward の保存近似法

熱力学ポテンシャルに対する  $n$  次の寄与は

$$\Omega - \Omega_0 = k_B T \sum_{\mathbf{k}, i\varepsilon_\sigma} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon) \Sigma_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon) \quad (158)$$

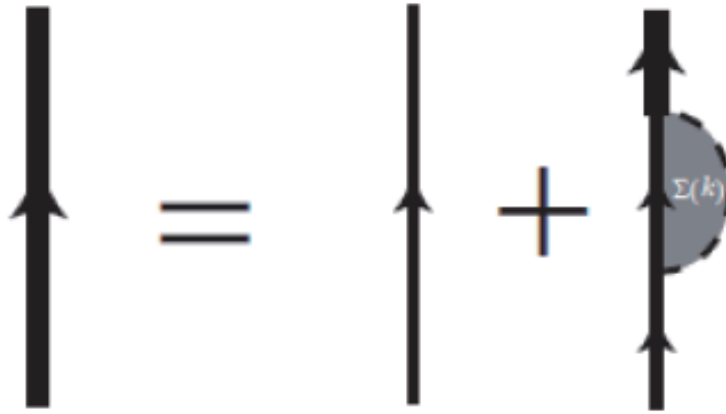


図 3.2 ダイソン方程式

自己エネルギーの高次のプロパー部分には、それよりも低次 ( $m$  次とする) のプロパーなダイアグラムを用いて、 $G_0 \Sigma^{(n)} G_0 = G^{(m)} \Sigma^{(n-m)} G_0$  と言ったように  $G_0$  を  $m$  次のダイアグラム  $G^{(m)}$  に置き換えることで考慮されるものが出てくる。1 次のように置き換えが不可能なダイアグラムを「骨格ダイアグラム」と呼ぶ。骨格ダイアグラムで書かれた  $n$  次の寄与を  $\Sigma_\sigma^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n; [G^{(0)}])$  と書く。骨格ダイアグラム以外は、それより低次の骨格ダイアグラムを考慮すれば良いので、

$$\Sigma_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \sum_{n=1}^{infy} \Sigma_\sigma^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon; [G]) \quad (159)$$

となる。Luttinger と Ward は  $\Sigma_\sigma^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon; [G])$  を用いて、

$$\Phi[G] = k_B T \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_n, \sigma} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Sigma_\sigma^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon; [G]) \quad (160)$$

という  $G$  の汎関数を考え、これを Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルという。また、これを  $G$  で汎関数微分すると

$$\beta \frac{\delta \Phi[G]}{\delta G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} = \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_\sigma^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n; [G]) = \Sigma_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (161)$$

となり、Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルから自己エネルギーが求まる。また  $\Phi[G]$  は直接  $\Omega$  を与える。

### 3.5.2 秩序パラメータ

秩序パラメータとは、物質が磁性や超伝導などの秩序を持った状態になったときに、それらを特徴付けるパラメータのことを言う。現実には物理量がそれにあたるが、特に無秩序状態では 0 となり相転移し秩序が有る状態では 0 以外の値を持つものを言う。超伝導では秩序パラメータは超伝導ギャップと呼ばれ、フェルミ面付近の電子がクーパー対を組むことによって生じる。



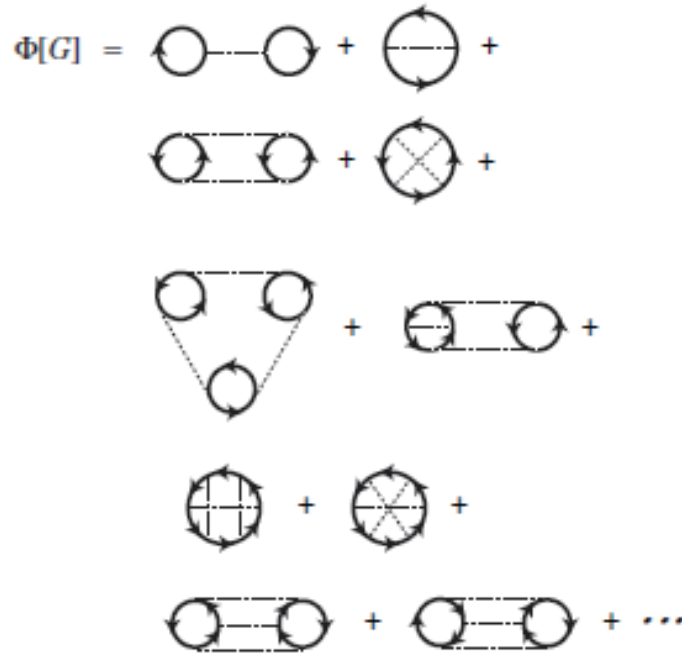


図 3.3 Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルに対応するダイアグラム

singlet 超伝導においてはクーパー対が反平行スピンを持つ全運動量が 0 の電子対であることを考えると

$$\begin{pmatrix} \mathbf{k} \uparrow \\ -\mathbf{k} \downarrow \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{k}' \uparrow \\ -\mathbf{k}' \downarrow \end{pmatrix} \quad (162)$$

という散乱のみが起こると仮定する。クーパー対が形成されることは 1 対の電子が消滅すること同義であり、これは消滅演算子の対の平均  $\langle c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle$  が有限の値を持つことに相当する。またこのことから、通常の siglet 超伝導における秩序パラメータは

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle \quad (163)$$

の様に見えることが知られている。一般には生成消滅演算子は虚時間に依存するので、消滅演算子の平均は異常グリーン関数

$$F(\mathbf{k}, u - u') = - \langle T_u c_{\mathbf{k},\uparrow}(u) c_{-\mathbf{k},\downarrow}(u') \rangle \quad (164)$$

### 3.5.3 Eliashberg 方程式

強結合理論においては電子-電子間の相互作用を媒介とするボゾンの動きも考慮する必要がある。ボゾンの生成消滅演算子  $b^\dagger, b$ 、ボゾンによる電子の寄与を  $\alpha$  と置くと、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \frac{1}{\text{sqrt}N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k},\sigma} \quad (165)$$

のように書ける。

ボゾンがフォノンである場合には、グリーン関数

$$G(\mathbf{k}, u - u') = -\langle T_u c_{\mathbf{k},\uparrow}(u) c_{-\mathbf{k},\downarrow}(u') \rangle \quad (166)$$

虚時間に対する運動方程式は

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial u} - \epsilon(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, u - u') = \delta(u - u') + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, u, u'', u') \quad (167)$$

となる。ここで

$$\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, u, u'', u') = -\langle T_u \phi_{\mathbf{q}}(u) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}(u'') c_{-\mathbf{k},\uparrow}(u') \rangle \quad (168)$$

$$\phi_{\mathbf{q}}(u) \equiv b_{\mathbf{q}}^{\dagger}(u) + b_{-\mathbf{k}}(u) \quad (169)$$

とした。また、 $\Gamma$  も同様に運動方程式

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial^2 u^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, u, u'', u') \right] = -\frac{2\omega(\mathbf{q})\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \sum_{1,\sigma} \langle T_u c_{1,\sigma}^{\dagger} c_{1-\mathbf{q},\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}(u'') c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger}(u') \rangle \quad (170)$$

ここでフォノンのグリーン関数を

$$D(\mathbf{q}, u - u') = -\langle T_u \phi_{\mathbf{q}}(u) \phi_{-\mathbf{q}}(u') \rangle \quad (171)$$

とすると、運動方程式は

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial^2 u^2} - \omega^2(\mathbf{q}) D(\mathbf{q}, u - u') \right] = 2\omega(\mathbf{q}) \delta(u - u') \quad (172)$$

と書ける。

ここで、

$$\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, u, u'', u') = -\int_0^{\beta} du_1 \frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} D(\mathbf{q}, u - u_1) \times \sum_{1,\sigma} \langle T_u c_{1,\sigma}^{\dagger}(u_1) c_{1-\mathbf{q},\sigma}(u_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}(u'') c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger}(u') \rangle \quad (173)$$

と書け、

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\partial}{\partial u} - \epsilon(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, u - u') &= \delta(u - u') - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\beta} du_1 \alpha^2(\mathbf{q}) D(\mathbf{q}, u - u_1) \\ &\quad \times \sum_{1,\sigma} \langle T_u c_{1,\sigma}^{\dagger}(u_1) c_{1-\mathbf{q},\sigma}(u_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}(u) c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger}(u') \rangle \end{aligned} \quad (174)$$

が得られる。これと同様のことを異常グリーン関数

$$F(\mathbf{k}, u - u') = -\langle T_u c_{\mathbf{k},\uparrow}(u) c_{-\mathbf{k},\downarrow}(u') \rangle \quad (175)$$

$$F^*(\mathbf{k}, u - u') = -\langle T_u c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger}(u) c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger}(u') \rangle \quad (176)$$

についても同様に行い、これらに対し平均場近似を適用し、虚時間  $u - u'$  に対しフーリエ変換を行い松原周波数で表記すると、正常及び異常グリーン関数に対する運動方程式は自己エネルギー及び異常自己エネルギーを

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) G(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (177)$$

$$\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) F(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (178)$$

と置くことによって

$$[i\varepsilon_n - \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)] G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 1 \quad (179)$$

$$[i\varepsilon_n + \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, -i\varepsilon_n)] F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 0 \quad (180)$$

のように書き表すことができる。これらを Elashberg 方程式といい、常伝導状態におけるダイソン方程式を超伝導状態まで拡張したものとなっている。ダイアグラムは図に示す。異常自己エネルギーの形を見てみると、 $\Delta = \sum V(\mathbf{q}) F(\mathbf{q})$  となっていることから、超伝導ギャップであることがわかる。また、Luttinger-Ward の汎関数を  $F$  を含む形に拡張し、 $\phi[G, F]$  と書くと、正常、異常自己エネルギーは

$$\beta \frac{\delta \Phi[G, F]}{\delta G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} = \Sigma_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (181)$$

$$\beta \frac{\delta \Phi[G, F]}{\delta F_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} = -\Delta_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (182)$$

で求まる。

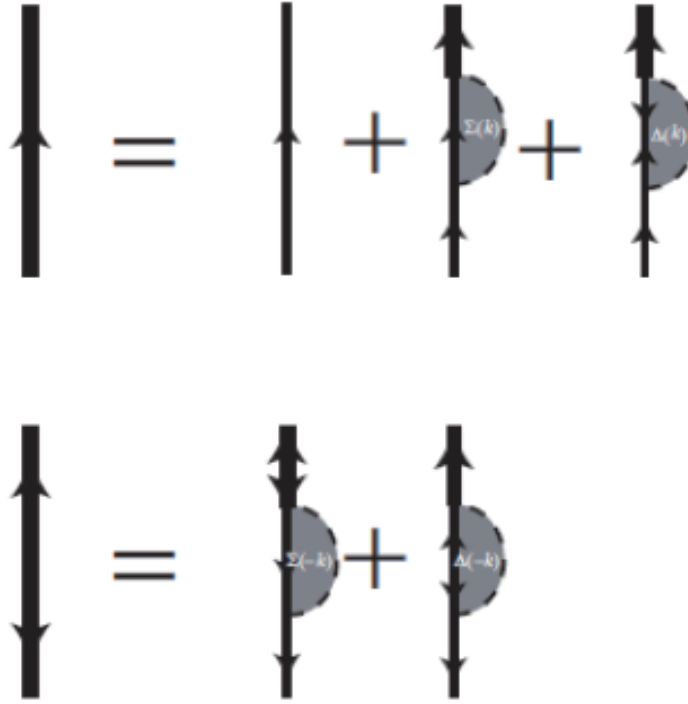


図 3.4 Eliashberg 方程式のダイアグラム

### 3.5.4 線形 Eliashberg 方程式

転移温度  $T_c$  近傍では、 $F$  と  $\Delta$  が小さいと考えられるので、Eliashberg 方程式をこれらについて線形化する。この時、ギャップ方程式は

$$\Delta_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} V_\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_m) G(\mathbf{q}, i\varepsilon_n) G(-\mathbf{q}, -i\varepsilon_n) \Delta_\sigma(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (183)$$

$$V_\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_m) = \alpha^2 (\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \quad (184)$$

が求まる。両辺に  $\Delta$  が入った形をしているので、通常は固有方程式の形

$$\lambda \Delta_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} V_\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_m) G(\mathbf{q}, i\varepsilon_n) G(-\mathbf{q}, -i\varepsilon_n) \Delta_\sigma(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (185)$$

として、固有値  $\lambda(T) = 1$  となる温度が  $T_c$  となる。また、温度が固定されている場合は、固有値  $\lambda$  が大きいほど  $T_c$  が高いことを意味する。

また、(185) の式を見ると明らかなように、ギャップと相互作用の間には

$$V_\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \Delta(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{q}) < 0 \quad (186)$$

の関係になる。そのためスピン揺らぎを媒介とする相互作用のような  $V_\Delta$  が斥力  $> 0$  の場合は、散乱前後の波数におけるギャップの符号が反転しなければならず。このため、斥力相互作用を媒介とした超伝導ギャップの値は 0 となるようなノードと呼ばれる境界線が存在する。

## 3.6 乱雑位相近似 (RPA)

RPA はスピン感受率などを求める時に良く用いられる方法で、動的な揺らぎ・空間揺らぎが小さいことから平均化し外場とする近似である。

### 3.6.1 動的感受率

線形応答理論からスピン横方向 ( $x, y$ ) の感受率  $\chi_S^\pm$  と縦方向 ( $z$ ) の感受率  $\chi_S^{zz}$ 、および電荷の動的感受率  $\chi_C$  は

$$\chi_S^\pm(\mathbf{q}, i\omega_m) = \int_0^\beta du \exp(i\omega_m u) \frac{1}{N} \langle S_{\mathbf{q}}^+(u) S_{-\mathbf{q}}^-(0) \rangle \quad (187)$$

$$\begin{aligned} \chi_S^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) &= \int_0^\beta du \exp(i\omega_m u) \frac{1}{N} \langle S_{\mathbf{q}}^z(u) S_{-\mathbf{q}}^z(0) \rangle \\ &= \frac{1}{4} [\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m)] \end{aligned} \quad (188)$$

$$\begin{aligned} \chi_C(\mathbf{q}, i\omega_m) &= \int_0^\beta du \exp(i\omega_m u) \frac{1}{2N} \langle \rho_{\mathbf{q}}(u) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m)] \end{aligned} \quad (189)$$

と与えられる。 $\langle \dots \rangle$  は温度  $k_B T = 1/\beta$  におけるスピン演算子  $\mathbf{S}$  の相関作用の平均値である。この値が 0 でない値を持っている時、相関が起きていることを示す。また波数  $\mathbf{q}$  におけるスピン演算子  $\mathbf{S}$ 、スピンの昇降演算子、スピンの  $z$  成分、及び電荷の演算子  $\rho$  は

$$\mathbf{S}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta} c_{\mathbf{k}, \alpha}^\dagger \sigma_{\alpha, \beta} c_{\mathbf{k}, \beta} \quad (190)$$

$$S_{\mathbf{q}}^+ = S_{\mathbf{q}}^x + iS_{\mathbf{q}}^y = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow} \quad (191)$$

$$S_{\mathbf{q}}^- = S_{\mathbf{q}}^x - iS_{\mathbf{q}}^y = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}, \uparrow} \quad (192)$$

$$S_{\mathbf{q}}^z = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left( c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}, \uparrow} \right) \quad (193)$$

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \left( c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow} + c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}, \uparrow} \right) \quad (194)$$

で与えられる。

また、

$$\chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \int_0^\beta du \exp(i\omega_m u) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, l} \langle c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma} c_{l+\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger c_{l, \sigma'} \rangle \quad (195)$$

であり、常磁性状態では、対称性から

$$\chi_S^\pm(\mathbf{q}, i\omega_m) = 2\chi_S^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \chi_S(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (196)$$

$$\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (197)$$

$$\chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (198)$$

が成り立つ。計算するに当たってはすべての相互作用の寄与（すべてのダイアグラム）を考える必要があるが、実際には無理である。そこで、ダイアグラムをグリーン関数の摂動論のときと同様の考え方から、スピン相関の平均値は

$$\langle S_{\mathbf{q}}^+ S_{-\mathbf{q}}^- \rangle = \left\langle T_u c_{\mathbf{k}}^\dagger(u) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(u) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}(0) \right\rangle_{0c} \quad (199)$$

と計算すれば良い。このため、RPA 計算では図 3.5 バブル型とラダー型のダイアグラムの寄与のみ取り入れる。そうすると  $\chi_S$ 、 $\chi_C$  は

$$\chi_S(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 - U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \quad (200)$$

$$\chi_C(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 + U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \quad (201)$$

と表せる。ここで、既約感受率  $\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)$  を相互作用の無い場合のグリーン関数  $G_0$  を用いて

$$\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}, n} G_0(\mathbf{q} + \mathbf{k}, i\omega_m + i\varepsilon_n) G_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (202)$$

$$= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon(\mathbf{k}))}{i\omega_m - [\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})]} \quad (203)$$

とする。この式の  $U$  はハバード模型のオンサイトエネルギーを表している。

ここで  $\chi(\mathbf{q})$  の値が大きくなる条件を考える。(202)、(203) 式から  $\chi(\mathbf{q})$  の値が  $\chi_0$  に比例することが伺える。 $\chi_0$  は (200) 式より、波数  $\mathbf{q}$  ずれた波数  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  におけるエネルギーの差が小さいほど大きくなり、それはフェルミ面近傍間の散乱が重要になることを示している。つまり、フェルミ面を波数  $\mathbf{q}$  だけ動かし、元のフェルミ面との重なりが大きいたとこで  $\chi$  が大きくなることを示している。またフェルミ面の重なりが大きくなる波数  $\mathbf{q}$  をネスティングベクトルと呼び、重なりがよいことをネスティングが良いという。ネスティングが良いとスピン揺らぎや電荷揺らぎが立ちやすく、スピン揺らぎ型及び電荷揺らぎ型超伝導体におけるクーパ対形成が起こりやすい。しかし、あまりにもいい場合には、常磁性状態となり超伝導の物性とは異なった結果が得られてしまう。求めた感受率を用いて、図 3.6 スピン揺らぎ及び電荷揺らぎを媒介とした電子間の反平行スピン間及び平行スピン間相互作用は

$$\Gamma_{\sigma, \sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_m) = -\frac{1}{2}U^2\chi_C(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) - \frac{3}{2}U^2\chi_S(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \quad (204)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\sigma, -\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_m) &= U - \frac{1}{2}U^2\chi_C(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \\ &\quad + \frac{1}{2}U^2\chi_S(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) + U^2\chi_S(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\varepsilon_m) \end{aligned} \quad (205)$$

のように書ける。求められた有効相互作用を (183) 式の  $V_\Delta$  に代入し、Eliashberg 方程式を解くことでスピン揺らぎ型超伝導体の超伝導ギャップを議論することができる。

$$\begin{aligned}
 \chi^{\downarrow\downarrow} &= \text{bubble} + \text{chain of 3 bubbles} + \dots \\
 \chi^{\uparrow\downarrow} &= \text{chain of 2 bubbles} + \text{chain of 4 bubbles} + \dots \\
 \chi^{\pm} &= \text{ladder} + \text{higher order ladders} + \dots
 \end{aligned}$$

図 3.5 RPA における動的感受率をファインマン図形で表したもの。 $\chi^{\downarrow\downarrow}$  は奇数次のバブル型ダイアグラムの和、 $\chi^{\uparrow\downarrow}$  は偶数次のバブル型ダイアグラムの和、 $\chi^{\pm}$  はラダー型のダイアグラムの和で表せる

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{ii} &= \text{bare} + \text{chain of 3 bubbles} + \dots \\
 &+ \text{chain of 2 ladders} + \text{chain of 4 ladders} + \dots \\
 \Sigma &= \text{self-energy} + \text{chain of 3 bubbles} + \dots \\
 &+ \text{chain of 2 ladders} + \text{chain of 4 ladders} + \dots
 \end{aligned}$$

図 3.6 RPA における反平行及び平行スピンの有効相互作用をファインマンダイアグラムで表したもの。上部はシングレット電子対散乱の有効相互作用、下部は自己エネルギーに寄与する有効相互作用

## 第 4 章

# 結果と考察

### 4.1 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の模型構築

始めに [11] の結晶構造から第一原理バンド計算を行い、最局在 Wannier 関数を用いて強束縛模型を構築した。本論文では、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の  $\text{BiS}_2$  層に着目した。層内の Bi に対して S の寄与を効果的に取り込んだ 2 軌道模型と S をあらわに考慮した 4 軌道模型の 2 種の模型を構築した。第一原理バンド計算は WIEN2k[30] を用いて行い、Wannier90[31] を用い最局在 Wannier 関数を得た。また最局在 Wannier 関数を得る際には WIEN2k から得られた波動関数を Wannier90 で読み込める形に変換するために、WIEN2kWannier を使用した [32]。

計算においてパラメータとしてバンドフィリング  $x$  を用いている。これは物質の構成比とは実際には異なるが、理論計算上では「バンドフィリング=構成比」として扱う。

#### 4.1.1 2 軌道模型

初めに Bi のみに着目した模型を構築した。単位格子内には Bi が 2 つ存在している (図 4.1 の赤と青)。しかし、 $a, b$  軸方向に比べ  $c$  軸方向の格子定数が 3 倍以上大きく、Bi が  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ずれているため、縦方向つまり層間の飛び移りは小さい。そのため  $\text{BiS}_2$  層内つまり 2 次元系で議論し、Bi の  $p_z$  軌道は考えない。S の寄与は効果的に取り込み、単位格子内の 1 つの Bi の  $p_x, p_y$  軌道考えた 2 軌道強束縛模型を構築した。

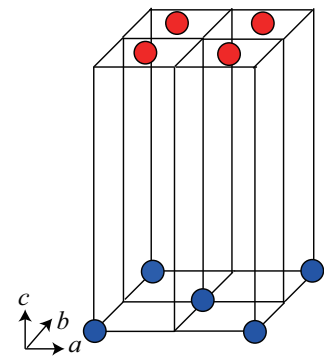


図 4.1  $\text{BiS}_2$  層内の Bi 配置

構築した模型のバンド構造は図 4.2 のようになった。この模型では 2 次元に落とし込んでいるため、 $k_z = 0$  の面のみ ( $\Gamma\text{XMG}$  の経路に相当する) を描いている。フェルミ準位近傍に存在する X 点付近のバンド及び M と  $\Gamma$  の間にある極小点付近で、模型と第一原理バンド計算のバンド構造が一致していることが見て取れる。フェルミ面図 4.3 にバンドフィリング  $x = 0.25$  と  $x = 0.5$  におけるフェルミ面を示した。バンド構造を見てわかる通り低ドーピング領域では X 点周りのバンドが現れ、バンドフィリングを増やしていくと X 点から異なる X へ向け手が伸びていく。  $x = 0.5$  ではフェルミ面が繋がって大小の 2 つのひし形フェルミ面となる。



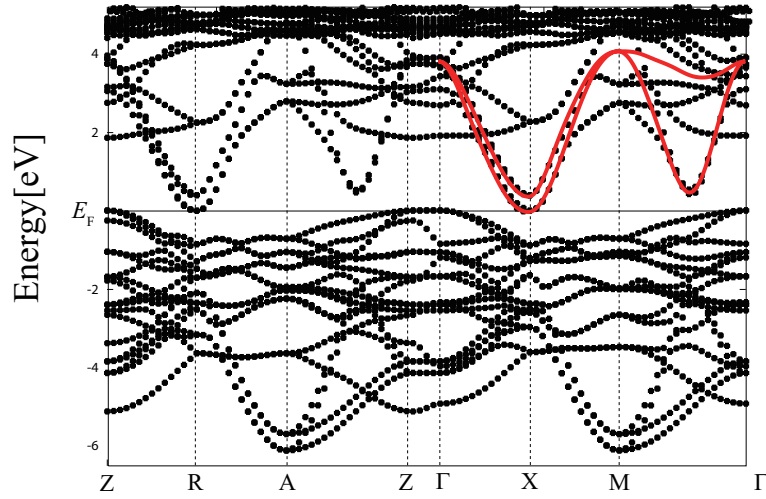


図 4.2 バンド構造。実線は 2 軌道模型、破線は第一原理バンド計算の結果である。また第一原理バンド計算から得られたバンド構造には Bi の  $p$  軌道以外のバンドも含まれており、フェルミ準位  $E_F$  より下のバンドは S と O の  $p$  軌道のバンド、上は Bi の  $p$  軌道 ( $p_z$  ももちろん含まれる) と La の  $f$  軌道のバンドである。  $E_F$  は母物質の時のフェルミ準位を表す。

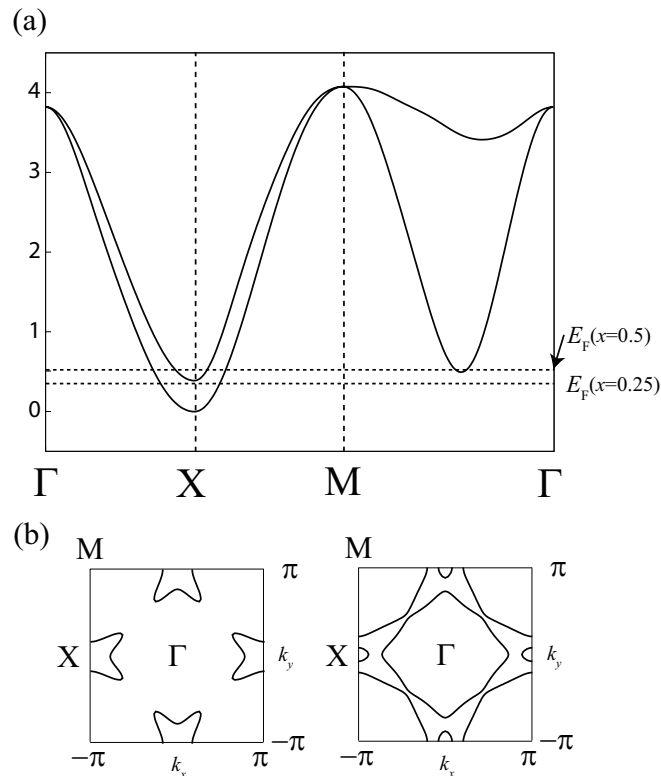


図 4.3 (a) は 2 軌道模型のバンド構造、えね。 (b) 左図は  $x = 0.25$  の時、右図は  $x = 0.5$  の時のフェルミ面を示す。

## 4.1.2 4 軌道模型

$\text{BiS}_2$  層には Bi と殆ど同じ高さに S が存在する。そのため、S の  $p_x, p_y$  を露わに考慮する。そうすると Bi の  $p$  軌道間の電子の飛び移る際に、S の  $p_x, p_y$  軌道を介して行うことが可能である。ここで 2 軌道模型と同様に  $z$  方向の飛びは考えないものとし、2 次元型で考える。Bi の  $p_x, p_y$ 、S の  $p_x, p_y$  の 4 つの軌道による 4 軌道模型を構築した。

4 軌道バンド構造は図 4.5 のようになった。実線と破線は一見ずれているように思えるが、電子物性を考える場合重要となってくるのはフェルミ準位近傍のバンドである。つまりこの模型の場合は、Bi の  $p_x, p_y$  軌道 (経路の取り方により変わるが、 $p_x, p_y$  軌道は結晶の対称性より等価である) が再現されているかが重要となる。構築した模型ではバンド下端において曲率が一致しているため、うまく再現しているものとした。フェルミ面はバンドフィリング  $x = 0.25$  と  $x = 0.5$  の時のものを図 4.6 に示す。フェルミ面の形は 2 軌道模型と 4 軌道模型で変わりはない。しかし、2 軌道模型は低ドーピング領域であるのに対し、4 軌道模型ではバンドが半分詰まっている状態であるハーフフィールドに近い状態である。また、電子ホール対称性と軌道成分に大きな差異がある。

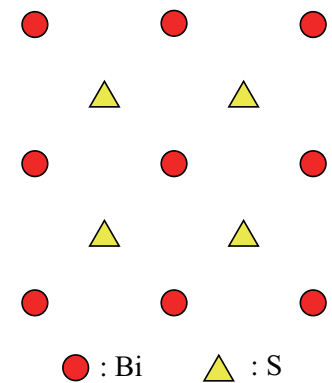


図 4.4  $\text{BiS}_2$  層の正方格子

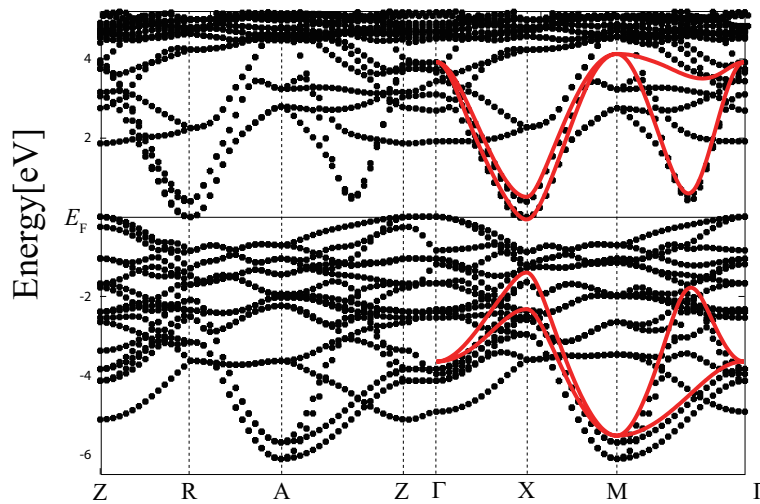


図 4.5 バンド構造。実線は 4 軌道模型、破線は第一原理バンド計算の結果である。上部の 2 本の実線は Bi の  $p_x, p_y$  軌道、下部の 2 本の実線は S の  $p_x, p_y$  軌道を表す。また第一原理バンド計算から得られたバンド構造には Bi の  $p$  と S の  $p_x, p_y$  軌道以外のバンドも含まれている。詳細は図 4.2 参照

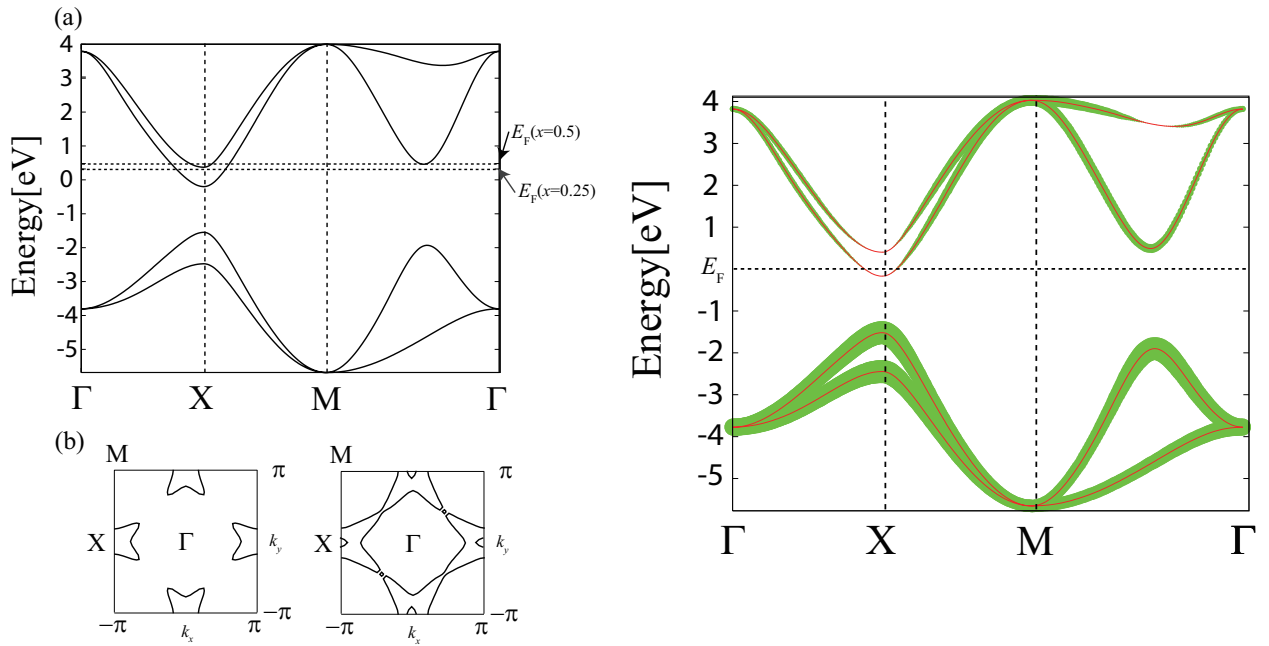


図 4.6 左図 (a) は 4 軌道模型のバンド構造。(b) 左図は  $x = 0.25$  の時、(b) 右図は  $x = 0.5$  の時のフェルミ面を示す。右図は S の  $p$  軌道のバンドへの寄与を表している。

## 4.2 磁気感受率

上記の模型を用いて多軌道ハバード模型を構築し、磁気感受率及び超伝導ギャップの計算を RPA を用いて行った。計算条件は、サイト数を  $32 \times 32 \times 1$  (基本的には前述のもので行っているが、RPA 計算を行う上で感受率に異常なピークが現れることがある。その場合は波数の数をずらしている。)、温度  $k_B T = 0.01$ 、松原周波数は 2 軌道の時  $n\omega = 2048$ 、4 軌道の時  $n\omega = 4096$  とした。今回の研究では多軌道ハバード模型の同軌道内相互作用  $U = 1.62\text{eV}$ 、他軌道間相互作用  $U' = 2U/3$ 、フント則による寄与とペアホッピングによる寄与  $J = J' = U/6$  として計算を行った。また、4 軌道模型については Bi の  $6p$  と S の  $3p$  軌道で Wannier 軌道半径が異なり、Bi の Wannier 軌道半径の方が S のそれよりも 2 倍大きい (表 4.1)。そのため、S の  $p$  軌道を考える場合には多軌道ハバード模型のハミルトニアン各電子相関相互作用パラメータを Bi の  $p$  軌道のそれらの 2 倍の値にし計算を行った。

表 4.1 Bi $6p$  と S $3p$  の Wannier 軌道半径

	Bi( $6p$ )	S( $3p$ )
軌道半径 ( $\text{\AA}$ )	5.28	2.63

2 軌道模型における代表的なバンドフィリング ( $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$ ) における計算結果を図 4.7 に示す。低ドーピング領域 ( $x = 0.1$ ) における磁気感受率のピーク位置は  $(0, 0)$  であり強磁性的な磁性を示している。これは低ドーピング量ではバンド下端にフェルミ準位が来るため、フェルミ面が小さくなることから理解できる。ドーピング量を増やしていき  $x = 0.25$  では、ピークは  $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$  付近になり、反強磁性的な磁性を示す。 $x = 0.5$  ではピークは再び  $(0, 0)$  になり強い強磁性的な振舞いをみせる。これはバンドの  $M\Gamma$  点間の極小点の付近にフェルミ準位が来るためである。高ドーピング領域 ( $x = 0.7$ ) では感受率のピークはフェルミ面の広がりに伴い、 $(0, 0)$  から離れる。

表 4.2 2 軌道模型における磁気感受率ピーク位置と最大値

バンドフィリング $x$	磁気感受率ピーク位置 $(q_x, q_y)$	磁気感受率の最大値 $\chi_S$	磁性
0.1	$(0, 0)$	0.852	強磁性的
0.25	$(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$	1.608	反強磁性
0.5	$(\frac{\pi}{8}, 0)$	18.20	強磁性
0.7	$(\frac{5}{16}\pi, 0)$	3.025	強磁性

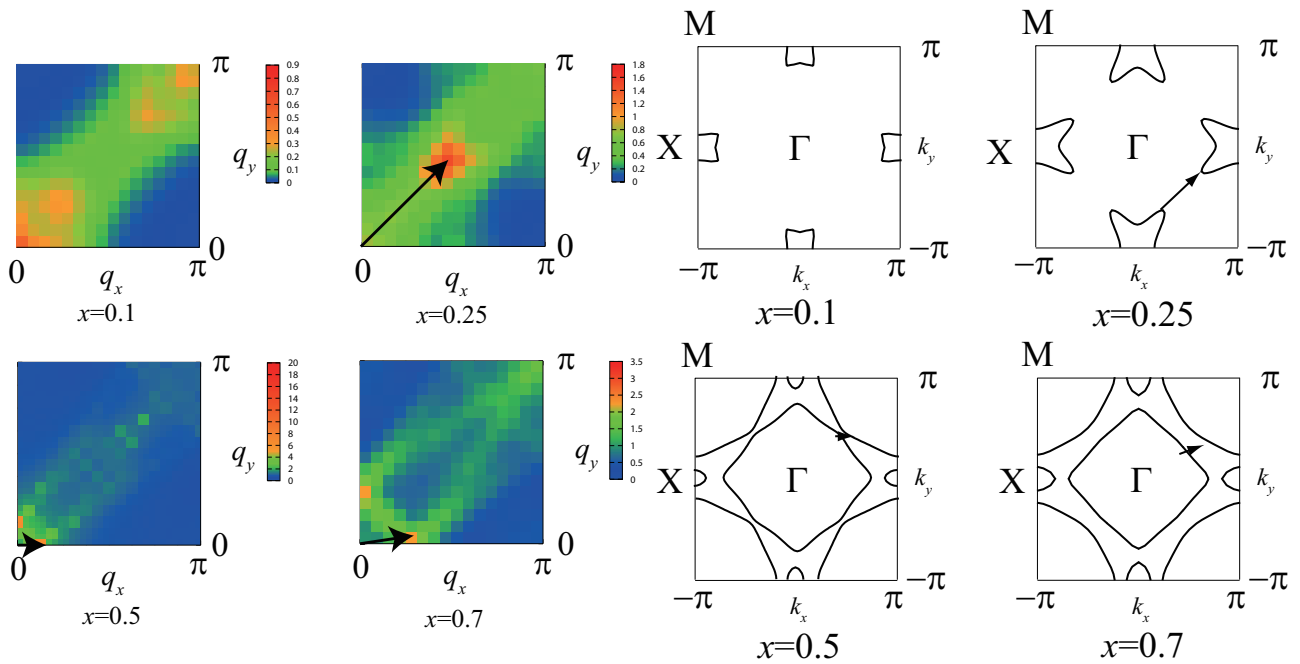


図 4.7 左図は 2 軌道模型におけるバンドフィリング  $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$  におけるスピン感受率、矢印はネスティングベクトルを表す。右図はバンドフィリング  $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$  のフェルミ面。

2軌道模型の時と同様に代表的なバンドフィリング ( $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$ ) における同様に4軌道模型の磁気感受率の計算結果を図4.8に示した。バンドフィリングがある程度大きい ( $x \geq 0.25$ ) 時は磁気感受率のピーク位置は2軌道模型の時と変わらない。ピークの大きさが小さくなっているのは、考える軌道の数が2倍になり電子相関効果が弱くなったためと考えられる。低ドーピング ( $x = 0.1$ ) はピークは  $(0, 0)$  から離れており、2軌道模型との差異が大きい。これは2軌道模型においては低ドーピング領域であるのに対して、4軌道模型ではバンドが半分詰まっているハーフフィルドの状態に近いからと考えられる。このとき、磁気感受率が小さい。これは磁性秩序が立っていないことを表している。

表 4.3 4軌道模型における磁気感受率ピーク位置と最大値

バンドフィリング $x$	磁気感受率ピーク位置 $(q_x, q_y)$	磁気感受率の最大値 $\chi_S$	磁性秩序
0.1	$(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4})$	0.355	秩序なし
0.25	$(\frac{7}{16}\pi, \frac{7}{16}\pi)$	1.772	反強磁性
0.5	$(\frac{\pi}{8}, 0)$	5.340	強磁性
0.7	$(\frac{5}{17}\pi, 0)$	1.687	強磁性

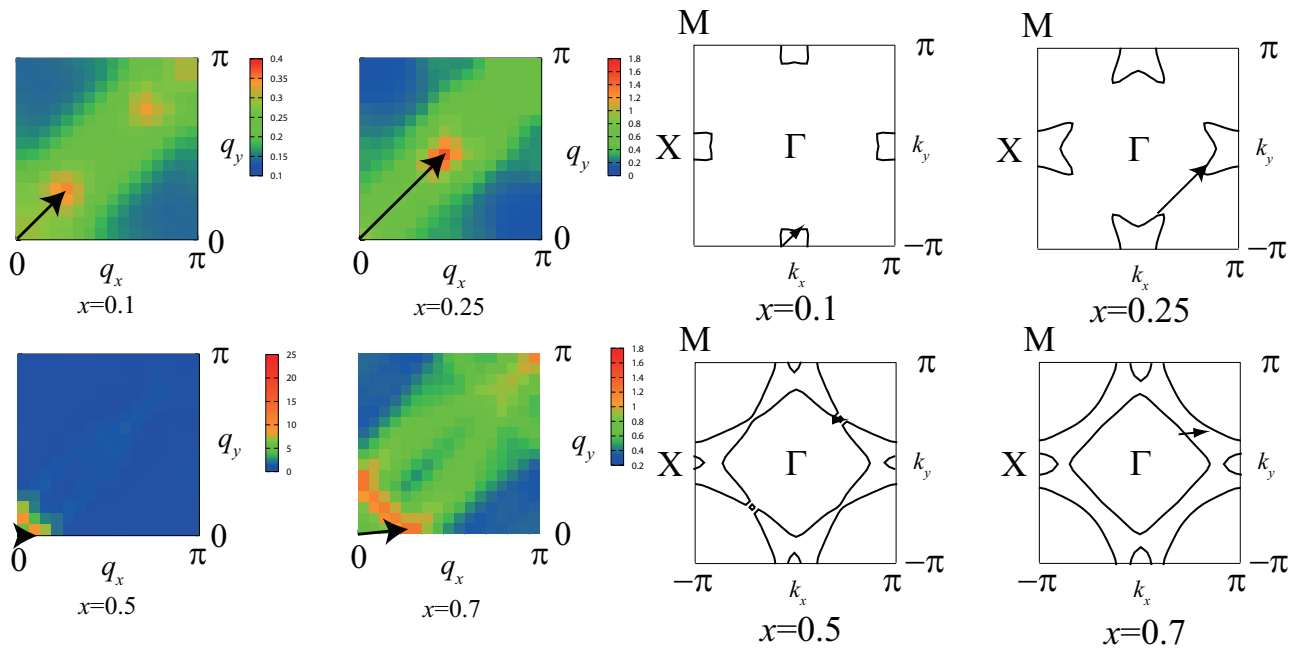


図 4.8 左図は4軌道模型におけるバンドフィリング  $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$  におけるスピン感受率、矢印はネスティングベクトルを表す。右図は4軌道模型におけるバンドフィリング  $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$  のフェルミ面。

### 4.3 超伝導ギャップ

磁気感受率を計算した時と同じ条件で超伝導ギャップ及び固有値  $\lambda$  を計算した。この物質においては超伝導ギャップの対称性が明らかになっていないため、拡張  $s$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波、 $d_{xy}$  を想定し、 $x = 0.1 \sim 0.7$  の範囲で計算を行った。計算の過程では最終的に欲しい対称性を得るためにプロジェクションをかけている。図 4.9 に 2 軌道模型においてそれぞれの対称を持つ時のバンドフィリング  $x$  に対する固有値の変化を示した。バンドフィリング  $x$  を増やしていくにつれ  $s$  対称性も  $d$  対称性も固有値  $\lambda$  が大きくなる。この結果は実験のドーピング量と  $T_c$  の関係の図 2.3 と類似している。 $d$  波に関してはバンドフィリング  $x = 0.4$  付近で  $d_{xy}$  が  $d_{x^2-y^2}$  が強く現れるようになる。これは  $x = 0.4$  近傍でフェルミ面が変形する。ギャップのノード (0 になる点) はフェルミ面を避けるように入りたがる。それが原因と考えられる (図 4.10)。また、全体的に  $s$  対称性と  $d$  対称性の固有値が同等の値をもち競合していることがわかる。

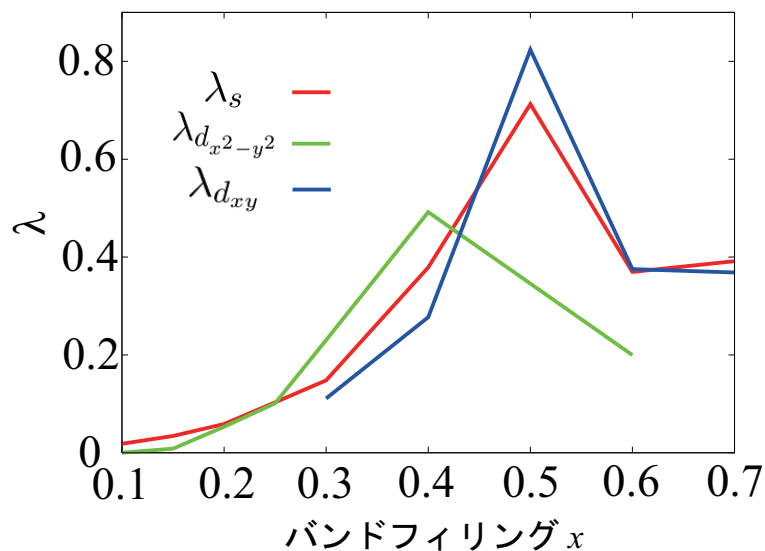


図 4.9 2 軌道模型におけるバンドフィリング  $x$  の対する固有値  $\lambda$  の変化

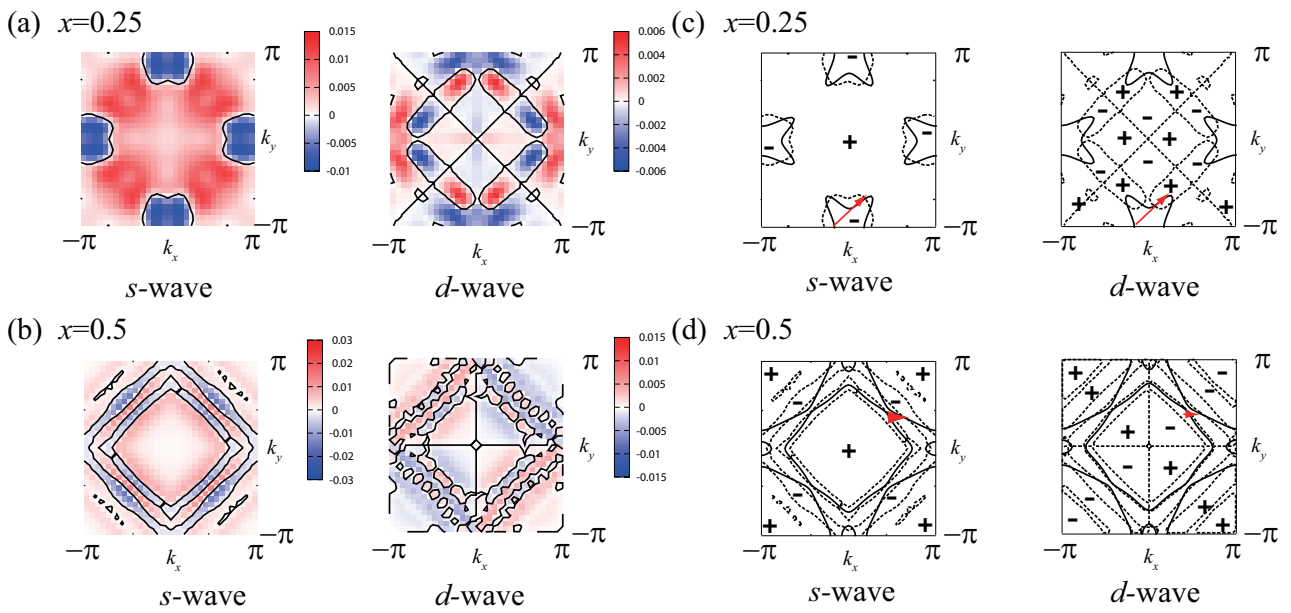


図 4.10 左図は 2 軌道模型におけるバンドフィリング  $x = 0.25, 0.5$  における  $s$  及び  $d$  対称性の超伝導ギャップ。

4 軌道模型におけるバンドフィリング  $x$  に対する固有値の変化を図 4.11 を示した。2 軌道模型の場合と傾向は大きくは変化しないが、3 つの対称性の競合がより接近して現れる。

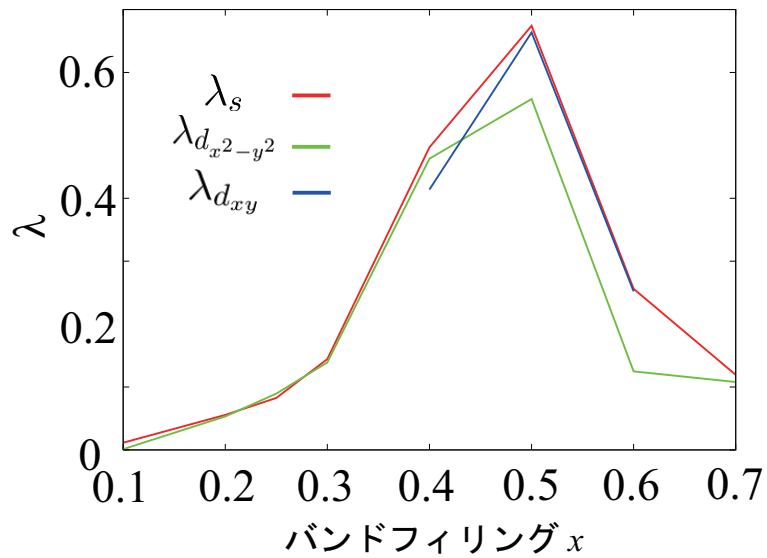


図 4.11 4 軌道模型におけるバンドフィリング  $x$  の対する固有値  $\lambda$  の変化

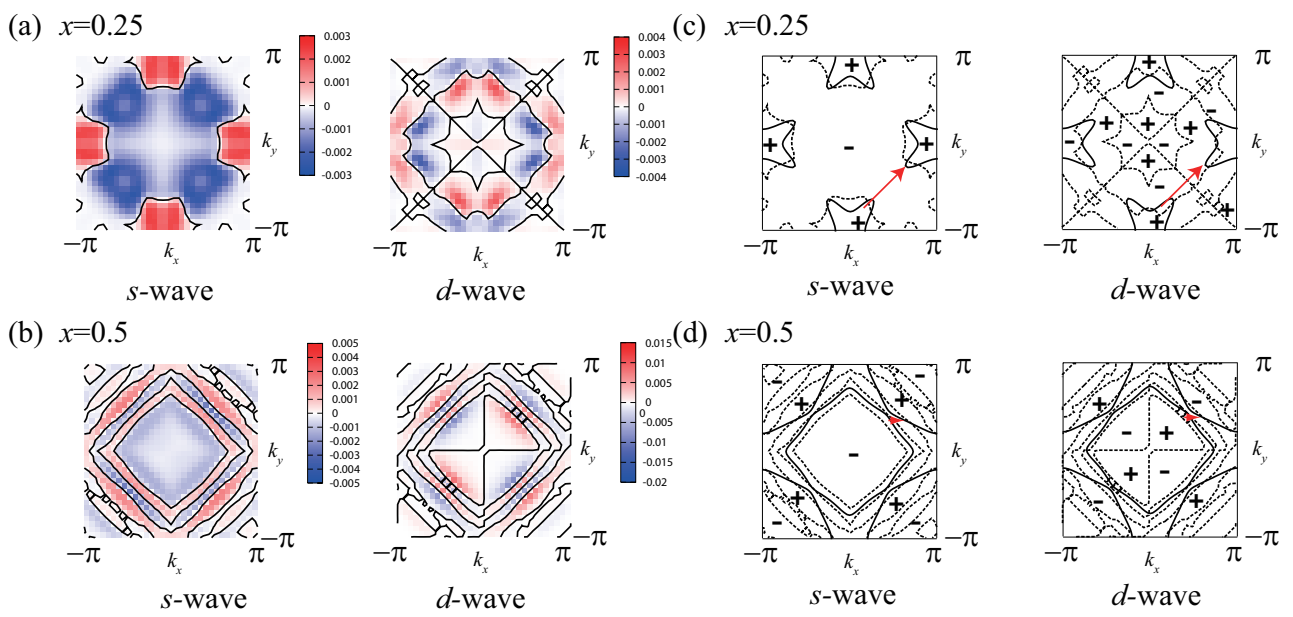


図 4.12 左図は 4 軌道模型におけるバンドフィリング  $x = 0.25, 0.5$  における  $s$  及び  $d$  対称性の超伝導ギャップ。



## 第 5 章

# まとめ

本研究では超伝導体である  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の  $\text{BiS}_2$  に着目した。第一原理バンド計算から求めたバンド構造を用いて 2 次元 2 軌道ハバード模型、2 次元 4 軌道ハバード模型の 2 パターンの有効模型を構築した。それぞれの模型に対し、 $x$  の値を変え、 $x$  に対する磁気感受率及び超伝導ギャップの変化を調べ議論した。

結果は、磁気感受率は  $x$  の変化によるフェルミ面の変形に伴いピーク位置が変化することがわかり、強さとしては実験的に  $T_c$  が最大となる  $x = 0.5$  の時に強磁性的な磁性が強くなる立つことがわかった。超伝導ギャップの対称性は拡張  $s$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波、 $d_{xy}$  波の 3 種類を想定し計算を行った。その結果、 $x$  の増加するとフェルミ面が変形することでギャップの対称性は変化することがわかった。しかし、どの  $x$  に対しても、異なる 2 つの対称性の固有値  $\lambda$  が同程度の大きさを持つ。このことから、主に拡張  $s$  波と  $d$  波の対称性を持つギャップが競合していることがわかる。もしこの物質において実際にスピン揺らぎがペアリングに効いているとすると、このような複数ペアリングの競合は  $T_c$  を下げる要因となっている可能性もある。

また、2 軌道模型と 4 軌道模型は磁気感受率、超伝導ギャップのいずれにおいても定性的には同じ振舞いを示す結果が得られた。そのため、 $\text{BiS}_2$  層について議論するのであれば、簡潔な模型である 2 軌道模型において議論すれば物性の振舞いを理解することができることがわかった。

## 参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Phys. Lab Univ. Leiden* **119** (1911) 120,133.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld: *Naturwiss* **21** (1933) 787.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [4] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 905.
- [5] A. K. Ghosh and D. H. Douglass: *Phys. Rev. Lett.* **3737** (1976) 32.
- [6] J. F. Beednorz and K. A. müller, *Z. phys. B* **64** (1986) 189.
- [7] *Physics Today*, July 1993, p.20; *Physics World*, July 1993, p.23.
- [8] Y. Kmihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [9] K. Kuroki, S. Onari, R. arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 087004.
- [10] Mizuguchi, Yoshikazu and Fujihisa, Hiroshi and Gotoh, Yoshito and Suzuki, Katsuhiko and Usui, Hidetomo and Kuroki, Kazuhiko and Demura, Satoshi and Takano, Yoshihiko and Izawa, Hiroki and Miura, Osuke: BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor Bi<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 220510.
- [11] Yoshikazu Mizuguchi and Satoshi Demura and Keita Deguchi and Yoshihiko Takano and Hiroshi Fujihisa and Yoshito Gotoh and Hiroki Izawa and Osuke Miura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 114725.
- [12] Xing, Jie and Li, Sheng and Ding, Xiaxin and Yang, Huan and Wen, Hai-Hu, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 214518.
- [13] R. Jha, S. K. Singh and V. P. S. Awana, arXiv:12085873.
- [14] S. Demura, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, H. Okazaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Ozaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, arXiv:1207.5248.
- [15] H. Takatsu, Y. Mizuguchi, H. Izawa, O. Miura, and H. Kadowaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 125002
- [16] K. Deguchi, Y. Mizuguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Takeya, T. Yamaguchi, O. Miura, and Y. Takano., arXiv: 1209.3846.
- [17] Usui, Hidetomo and Suzuki, Katsuhiko and Kuroki, Kazuhiko: Minimal electronic models for superconducting BiS<sub>2</sub> layers *Phys. Rev. B* **86** (2012) 220501
- [18] G. B. Matins, A. Moreo, and E. Dagotto, arXiv: 1212.0210
- [19] R. M. マーチン 著, 寺倉清之, 寺倉郁子, 善甫康成 訳, 『物質の電子状態 上』 シュプリンガー・ジャパン, (2010).
- [20] 臼井秀知: 第一原理バンド計算からの有効模型構築に基づく異常量子輸送現象の理論的研究.

- Doctor's thesis, 電気通信大学, (2012)
- [21] 鈴木雄大: 122 系鉄系超伝導体におけるペアリング対称性の多軌道模型解析. Master thesis, 電気通信大学 (2011)
- [22] 榊原寛史: 銅酸化物高温超伝導体の臨界温度の 2 軌道模型による解析. Master thesis, 電気通信大学, (2011).
- [23] P. Horhenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864-871.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rec. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- [25] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060–3083.
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846–851.
- [27] C. Kittel 著, 宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎 共訳, 『キッテル固体物理学入門 (上) 第 8 版』(2005) 丸善株式会社.
- [28] 黒木和彦, 青木秀夫 著, 青木秀夫 監修, 『多体電子論・超伝導』(1999) 東京大学出版.
- [29] N. Marzari and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 12847–12865.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvanicka, and J. Luitz: *WIEN2k: An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology).
- [31] A. A. Mostfi, J. R. Yates, Y S. Lee, I, Souza, D.Vanderbilt, and N. Marzari: *Computer Physics Communications* **178** (2008) 685.
- [32] J. Kunes, R. Arita, P. Wissgott, A. Toschi, H. Ikeda, and K.Held: *Computer Physics Communications* **181** (2010) 1888.

## 謝辞

まず、本論文だけでなく長期に亘り日頃から研究の指導をしてくださいました主任指導教官である 黒木 和彦 教授に深謝いたします。

また、お忙しい中指導教官を引き受けてくださいました 浅井 吉蔵 教授にもこの場を借りて感謝申し上げます。

研究室の先輩であり、共同研究者である産学官研究員の臼井 秀知さんには理論の面で様々なことをご教授いただきました。研究室の先輩であり、共同研究者である鈴木雄大さんには研究やプログラムに関するテクニカルな指導をしていただきました。心から感謝しております。

最後に日頃から議論を通じて多くの知識を下さった研究室の皆様に心から感謝いたします。