

層状窒化塩化物超伝導体の第一原理有効模型
に対する理論解析

田中 寛之

電気通信大学 情報理工学系研究科
博士(理学)の学位申請論文

2016年3月

層状窒化塩化物超伝導体の第一原理有効模型
に対する理論解析

博士論文審査委員会

主査：伏屋 雄紀
委員：黒木 和彦
委員：鈴木 勝
委員：斎藤 弘樹
委員：村中 隆弘

著作権所有者
田中 寛之

2016

Theoretical analysis on the model Hamiltonian of layered nitride chloride superconductors derived from first principles calculation

Hiroshi Tanaka

Abstract

Layered nitride chloride superconductors $M\text{NCl}$ ($M=\text{Zr,Hf}$) have attracted much attention ever since their discovery. They have relatively high T_c up to 25K, but the electron-phonon coupling turns out to be weak, which was revealed by experimental as well as theoretical studies. This indicates a possible unconventional pairing mechanism mediated by spin and/or charge fluctuations. Although there have been some theories along this line, the model Hamiltonian was not satisfactorily realistic.

In this doctoral thesis, I first construct a model Hamiltonian of ZrNCl that correctly reproduces the low energy band dispersions obtained in the first principles band calculation. In order to deduce the essence of the superconductivity, the smaller the number of considered orbitals in the model Hamiltonian, the better. Considering both the on-site and the off-site electron-electron interactions, the spin and the charge susceptibilities are calculated within the random phase approximation.

The results show that 14, 10, and 8 orbital models that consider both the d and p orbitals explicitly exhibit basically the same spin and charge fluctuations, while the 4 orbital model that considers only the d orbitals shows an entirely different behavior.

From here, I conclude that the 8 orbital model is the minimal model for this material. The obtained model Hamiltonian serves as a first realistic model of $M\text{NCl}$, and should provide a basis for analyzing the possibility of unconventional superconductivity.

層状窒化塩化物超伝導体の第一原理有効模型に対する理論解析

田中 寛之

概要

層状窒化塩化物超伝導体は、 ZrNCl において $T_c=15\text{K}$ 、 HfNCl においては $T_c \approx 25\text{K}$ と高い温度の超伝導転移を示すが、様々な研究が電子・フォノン結合が弱いことを示しており、スピンや電荷揺らぎを媒介機構による超伝導の可能性がある。

そこで本博士論文においては、まず ZrNCl の正しい有効模型を導出することを第一の主眼に掲げた。第一原理バンド計算を再現し、かつ、スピンや電荷の揺らぎを正しく記述する必要最小限の有効模型として 8 軌道模型 (d 軌道 4 つ、p 軌道 4 つ) を構築した。揺らぎを正しく記述するか否かの判定基準にはオフサイト相互作用までも考慮した多軌道乱雑位相近似によるスピンと電荷感受率の計算結果を用いた。

本研究により、現実的なパラメータ領域においてスピン揺らぎと電荷揺らぎが同程度の強度で発達すること、また、二層蜂の巣構造における層間電子ホッピングは意外に大きいことがわかったが、これらの要素はこれまでの理論研究において考慮されておらず、超伝導等の解析をする上で重要になる可能性がある。さらに有効模型構築に対する一般的な教訓として、フェルミ面のみを再現する模型は必ずしもスピン揺らぎや電荷揺らぎを正しく記述するとは限らないという重要な知見も得られた。

目次

第 1 章	序論	11
1.1	超伝導物質をとりまく研究	11
第 2 章	研究の背景	15
2.1	層状窒化塩化物 MnCl の概観	15
2.2	層状窒化塩化物超伝導体 $\beta\text{-MnCl}$ の発見	15
2.3	非従来型超伝導メカニズムの可能性	17
2.4	$\alpha\text{-MnCl}$ 構造での超伝導発現	21
2.5	近年の実験的アプローチ	21
2.6	本研究での目的	22
第 3 章	手法	23
3.1	密度汎関数理論による電子構造の計算	23
3.1.1	Born-Oppenheimer 近似	23
3.1.2	Slater 行列式と Hartree-Fock 方程式	24
3.1.3	Hohenberg-Kohn の定理	25
3.1.4	Kohn-Sham 方程式	27
3.1.5	自己無撞着な解法	28
3.1.6	交換相関ポテンシャル	28
3.1.7	Kohn-Sham 補助系で用いる波動関数の基底	30
3.2	最局在 Wannier 軌道	31
3.3	第二量子化とタイトバインディング近似	33
3.3.1	波動関数の第二量子化	33
3.3.2	Wannier 関数と強束縛近似	35
3.3.3	エネルギーバンド計算と化学ポテンシャル	36
3.4	波動関数と演算子の描像	38
3.4.1	Schrödinger 表示	38
3.4.2	Heisenberg 表示	38
3.4.3	相互作用表示	40
3.4.4	各描像での関係	41
3.4.5	虚時間での表示	41
3.5	量子統計的知識の準備	42

3.6	線形応答理論による感受率の計算	43
3.6.1	磁気感受率	46
3.6.2	電荷感受率	49
3.7	摂動論的アプローチ	49
3.7.1	相互作用項の期待値	50
3.8	相互作用項の定義	52
3.8.1	ハバードの U	53
3.8.2	オンサイト・異軌道のクーロン相互作用 U'	54
3.8.3	フント則 J	54
3.8.4	ペアホッピング J'	55
3.8.5	オフサイトクーロン相互作用 V	55
3.9	摂動展開	56
3.10	温度グリーン関数	57
3.10.1	グリーン関数のダイアグラム	58
3.10.2	自由粒子グリーン関数の計算	58
3.11	ファインマン・ダイアグラムを用いた摂動展開	61
3.12	1体・2体グリーン関数の摂動展開	63
3.12.1	1粒子グリーン関数の摂動展開	65
3.12.2	2粒子グリーン関数の摂動展開	67
3.13	乱雑位相近似	68
3.14	線形ギャップ方程式	74
3.14.1	グリーン関数の導出	74
3.14.2	線形ギャップ方程式	87
3.14.3	Cooper 対の相互作用 V_{Δ}	89
第 4 章	密度汎関数理論を用いた β-ZrNCl の第一原理計算	93
4.1	WIEN2k について	93
4.2	結晶構造	94
4.2.1	β -MnCl の結晶対称性	94
4.3	数値計算の手法	96
4.4	バンド分散と状態密度の計算	97
第 5 章	最局在 Wannier 軌道の計算による、第一原理的有効モデルの構築	101
5.1	計算の概要	101
5.2	考慮する最局在軌道	102
5.3	それぞれの最局在モデルでのバンド計算	102
5.4	タイトバインディングパラメータ	104
5.5	乱雑位相近似による感受率の計算	107

第 6 章	線形ギャップ方程式による、 Li_xZrNCl の超伝導物理量の計算	115
6.1	本章を通しての目標	115
6.2	計算の概要	115
6.3	相互作用パラメータに対するギャップ方程式の解の変化	116
6.3.1	オンサイト相互作用 U, U', J, J' の変化に伴う、線形ギャップ方程式の解	116
6.4	Triplet ペアリングが優勢を保つ原因についての考察	118
6.4.1	M-N サイトが有効的な三角格子になっている可能性	118
6.4.2	Rigid-Band Model 仮定でのバンドギャップ不変による可能性	118
6.5	オフサイト相互作用 V の変化に伴う、線形ギャップ方程式の解	120
6.6	乱雑位相近似 (RPA) 計算における、適当なパラメータの検討	122
6.7	本章での結論	124
第 7 章	結論	125
第 8 章	謝辞	127

第1章 序論

1.1 超伝導物質をとりまく研究

過去 100 年間で、物理学は大きな飛躍を遂げた。ニュートンの古典力学で説明のつかない問題や、電子の正体についての謎は、結果量子力学という新たな分野を生み出すこととなった大きな試練であった。

1911年に H. Kamerlingh Onnes が発見した [1]、超伝導という現象も、量子力学の発展に大きく関わっている非常に重要な話題である。1957年に BCS 理論 [2] が提唱され、量子力学によって超伝導現象のメカニズムが解明されたと言われ、ひとまずの収束を見せた。この理論は、Bogoliugov や Eliashberg によって補強され、様々な物質について説明ができるようになっていく。

1947年のトランジスタの発明は、現代の情報化社会の根幹である、計算機の発展に大きな影響を与え、世界そのものを変えてしまった。物理学が実社会に応用される影響力はとても大きい。

超伝導現象の実用化も、今や皆が知るように運輸・医療・電力などの業界で幅広く活躍をしている。「超伝導」という話になると、もはや二の句で継がれるような実用例であるリニアモーターカーや、安定した高磁場を提供する医療用 MRI、電力のロス無く発電所から家庭まで電気を届ける超伝導送電などは、書籍やテレビ、インターネットでの啓蒙活動も盛んに行われている。

超伝導現象の実用化において、最も注目される指標となるのが、超伝導転移温度 T_c である。H. Kamerlingh Onnes がはじめて見出した水銀の T_c は極低温の 4.2K (-268.95°C) であった。BCS 理論においては、電子-フォノン間の相互作用が強くて最大数十 K 程度であり、液体ヘリウムといった強力な冷却材なしでは実用化が不可能であると考えられていた。

1979年、電子相関が強く、伝導電子の有効質量がたいへん重い物質（「重い電子系」の物質）のひとつである、 $CeCu_2Si_2$ にて超伝導現象が観測された [3]。電子間斥力が非常に強く、また磁性が強い系において超伝導現象が発現したことを受け、BCS 理論での説明を超えているメカニズムが

存在する可能性が示唆された。この物質は、BCS理論で要請されている「ギャップ関数の等方的な運動量依存性」に反し、ギャップ関数が運動量依存性をもつ物質であることが分かった。1972年に発見された He^3 超流動現象においても、電子が p 波対称性を有するトリプレット対をなして Bose-Einstein 凝縮を起こすという結論が見出されている。その後も、 UPt_3 や、また TMTSF といった有機物超伝導体など、次々に異方的なギャップを持つとされる超伝導物質が発見された。

BCS理論の補強が必要であるという主張のほか、「そもそも、フォノン媒介が起源ではないのではないかと主張するようなメカニズムが提唱された。このようなメカニズムは、従来のフォノン媒介とは異なるという意味より、「非従来型超伝導メカニズム」と呼ばれている。

1986年、Bednorz と Müller によって、銅酸化物超伝導体が発見 [4] され、それからの数年で T_c の記録はあっという間に $100\text{K}(-173.15^\circ\text{C})$ を超えてしまった。液体ヘリウムよりも安価な液体窒素の沸点は 77K であるため、これは大変大きな前進であった。

銅酸化物超伝導体で大きく注目されたのは、フォノン媒介の BCS 超伝導メカニズムからは説明のできない高い T_c である。デバイ温度より予測されていた理論上限界の T_c を軽々飛び越えており、また、様々な測定実験より、フォノン媒介より予測されるペアリング相互作用がとても弱いという結果が得られた。もう一点の注目は、先に述べた重い電子系での物質同様に、電子相関が非常に強い物質であるという点であり、即ち異方的なギャップ依存性をもった超伝導物質であるという点である。母物質の酸化銅は、伝導電子同士が相互作用を起こし、エネルギーバンドの観点からは金属であるが実際は電気伝導できない Mott 絶縁体である。この母物質に La 等をドーブすることによって、酸化銅は超伝導相や反強磁性相を示す。超伝導の理論研究においては、この反強磁性相も非従来型超伝導発現のメカニズムの重要なキーになるのではないかと考えられており、今なお議論が続いている。

本研究で取り扱う層状窒化物は 1996 年に Yamanaka らによって超伝導現象が確認された [5] 物質であるが、この物質も異方的超伝導メカニズムや、非フォノン媒介超伝導メカニズムを強く示唆しており、母物質は絶縁体ないし半導体と言えるような電気伝導性を持ちあわせている。母物質に La や Li を電子ドーブすることにより超伝導相転移が行われる物質である。

本研究では、特異なドーピング依存性をもつ層状窒化物超伝導体 β - Li_xZrNCl の理論研究を行い、電子の秩序ゆらぎを媒介とした超伝導ペアリングのメカニズムを解析した。

まず、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算を行い、電子が基底状態にあるときのエネルギーバンド分散と状態密度の計算を行った。そこからフェルミ準位近傍のバンドを構成する局在軌道を選び、局在軌道の形成を最局在 Wannier 軌道 [6] を用いて行った。

得られた Wannier 基底の局在軌道の重なり積分より Hubbard 模型を構築し、さまざまな軌道間相互作用やサイト間のクーロン相互作用を加えて模型を拡張した。そこから得られた磁気感受率・電荷感受率より、電子が秩序をもつための電子間相互作用について考察を行った。この感受率計算では、重なり積分について4パターン、選んだ局在軌道の数が違うものについて比較を行っており、物理量を損なわない範囲で、最も少ない軌道数の重なり積分はどれになるかという議論を行った。

最後に線形ギャップ方程式を用いて、ギャップ関数と方程式の固有値 λ の計算を行った。シングレット対の場合とトリプレット対の場合を仮定しており、今回用いた乱雑位相近似 (RPA) による散乱過程であると、設定できるパラメータの大部分で実験事実と異なる結果が得られた。本物質で RPA に基づく計算を行うと、かなり限定的な領域でなければ実験事実と整合がとれないことが分かった。

第2章 研究の背景

2.1 層状窒化塩化物 MNCl の概観

層状窒化塩化物 MNCl は、金属原子 M(=Zr,Hf,Ti)、窒素原子 N が構成する二重の M-N 伝導層と、Van-der-Waals 力によって結合している Cl 原子 (Br 原子でも成り立つ。これを含む場合は MNX 等と表記される) によって構成される化合物である。

層状窒化塩化物 MNCl は大きく分けて 2 つあり、M-N 伝導層が斜方格子である α -MNCl と、蜂の巣格子である β -MNCl がある [図 2.1(a)(b)]。M-N 伝導層と Cl 原子の層が c 軸方向に Cl-M-N-Cl-Cl-N-M という順番で積み重なっており [図 2.1(c)]、M-N 伝導層が司る物質の電気伝導は、二次元性が高いものであると考えられる。

しかしながら、母物質 MNCl はどれもバンドギャップを有しており、 α -TiNCl では 0.5eV 程度の狭いギャップ、 β -MNCl では 2eV-3eV 程度の大きなギャップが開いている。そのため、母物質そのものは電気伝導をしない。

層状窒化塩化物では、電子をドーピングすることによってフェルミ準位が上昇し、M-N 伝導層のエネルギーバンドで電気伝導が行われる。ドーピングされたドナー原子は、Cl-Cl 層の間に入り込む。このドナー原子の介入の様子をインターカレート (Intercalate) と呼ぶ。さらに、インターカレートされた原子と Cl 層の間に原子を導入させることができ、層間の距離を拡げることができる。これはさらなるインターカレートということでコインターカレート (Cointercalate) と呼ばれている [具体例は図 2.2]。

以下では超伝導体としての MNCl の物性に主眼をおいて背景の紹介を行う。

2.2 層状窒化塩化物超伝導体 β -MNCl の発見

層状窒化塩化物の超伝導現象研究は 1996 年、Yamanaka らによる β -Li_xZrNCl 論文 [5] に端を発する。Yamanaka らは論文中で、3eV のバンドギャップを有する層状窒化塩化物 β -ZrNCl に Li をインターカレートした

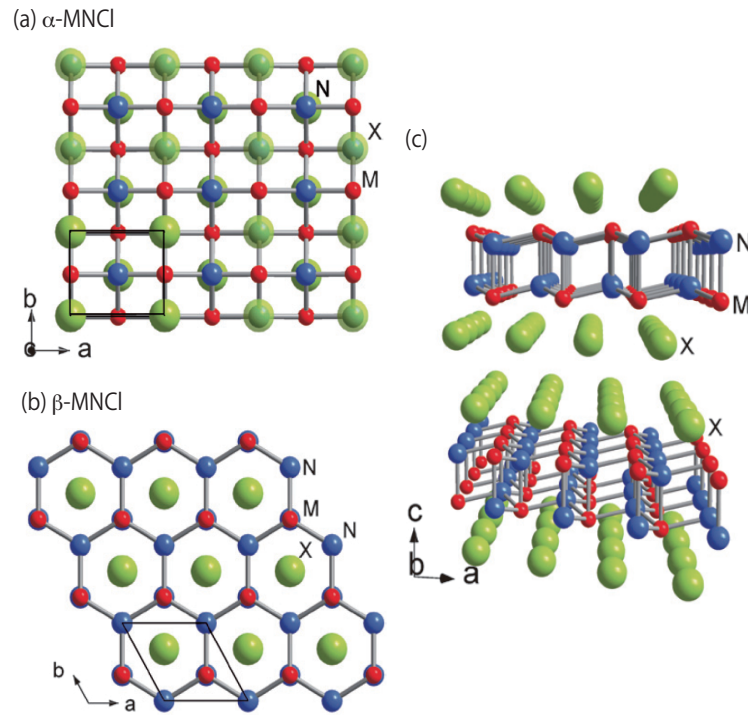


図 2.1: (a)MNCl を c 軸から見下ろした視点での構造 ($M=\text{Ti,Zr,Hf}$, $X=\text{Cl,Br}$). α -MNCl の立方格子.(b) は β -MNCl の蜂の巣格子.(c) は a - b 軸平面からみた MNX の層状構造 [7]

$\text{Li}_{0.16}\text{ZrNCl}$ について、 $T_c = 12.5\text{K}$ の超伝導状態を有した実験結果を発表した [図 2.3]。

それから 2 年後の 1998 年、Yamanaka らによって、今度は同じく β -構造を持つ層状窒化塩化物 $\beta\text{-HfNCl}$ に電子ドーピングを行うことによって超伝導が誘起される実験結果が発表された [19]。この論文では、 $\text{Li}_{0.48}$ という比較的濃い割合でのインターカレートに加え、有機分子 THF を Cl 層と Li 層の間にコインターカレートする [図 2.2] ことにより、 $T_c = 25.5\text{K}$ を記録した。

実験結果を受け、 β -MNCl の電子構造について、最初の理論的アプローチが行われた。LAPW やウルトラソフト擬ポテンシャルを基底に用いた第一原理計算より、母物質およびドーピング下での $\beta\text{-ZrNCl,HfNCl}$ のバンド構造や状態密度、またインターカレート時の構造が構造最適化により第一原理的に求められた [20, 21, 22, 23]。

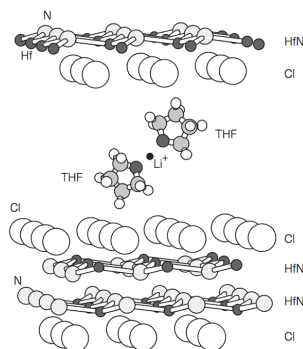


図 2.2: $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_y\text{HfNCl}$ の構造 [19]

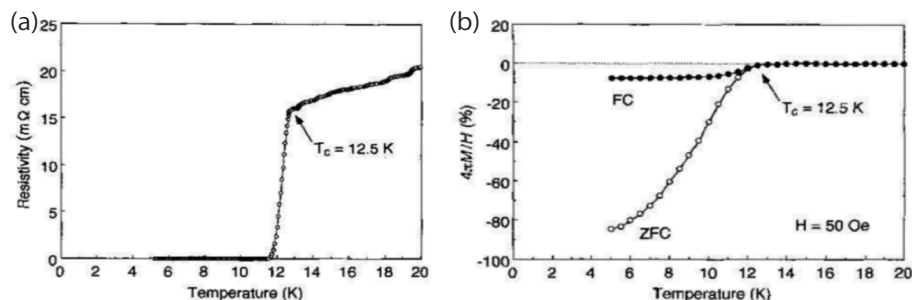


図 2.3: (a) $\text{Li}_{0.12}\text{ZrNCl}$ での温度-抵抗依存性 (b) $\text{Li}_{0.12}\text{ZrNCl}$ での磁化測定によって現れた反磁性 [5]

2.3 非従来型超伝導メカニズムの可能性

これら第一原理計算から、フェルミ準位近傍の状態密度がとても小さい事、電子-フォノン結合定数が小さいという結果が得られた。即ち、電子-フォノン相互作用を媒介とする BCS 理論で説明のつかない非フォノン媒介メカニズムを有する可能性が、理論計算より示唆された。

2000 年に入ると、実験による超伝導測定がさかんに行われるようになった。特に、 T_c が高い方であった HfNCl を母物質にもつ超伝導化合物について、 $\text{Li}_x(\text{THF})_y\text{HfNCl}$ が非フォノン機構をもつ可能性が実験的に示唆された [24]。この論文では、 ^{15}N -NMR 実験によって $\text{Li}_x(\text{THF})_y\text{HfNCl}$ の電子-フォノン結合定数 λ が弱くなる事が述べられている。Li のみをインターカレートした LiHfNCl についても、同位体効果が比較的小さく、BCS 理

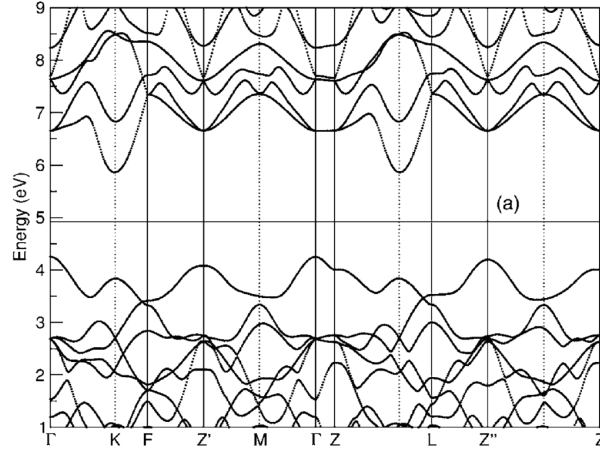


図 2.4: 母物質 β -ZrNCl の第一原理バンド [23]

論で説明がつかない部分があると述べている [25]。また、 β -ZrNCl の塩素サイトから原子をいくつか抜き出す (デインタカレートする) ことで、相対的に電子ドーピングのかたちになった β -ZrNCl_{0.7} という新しい層状窒化塩化物超伝導体が発見された [26]。

Li_{0.12}ZrNCl についても、比熱測定より計算された電子-フォノン結合定数が小さく、非フォノン機構かつ、異方的な *s*-波超伝導ギャップを有する可能性が示唆された [27]。そして翌年には、少量のインターカレートでも Li_{*x*}ZrNCl が超伝導状態を示す測定結果が発表され、Li_{*x*}ZrNCl の超伝導物性が注目されるようになった。さらにこの論文では、 $x = 0.05$ と $x = 0.06$ の間で超伝導相への相転移が起こる様子が示されている [図 2.5][28]。 β -ZrNCl では、Li のドーピング量が増加するほど、 T_c や上部臨界磁場 H_{c2} は抑制される [31]。ラマン散乱による Li_{*x*}ZrNCl の測定では、少量ドーピング領域では電子-フォノン相互作用が弱いという結論を述べており [29]、同位体効果の測定でも、BCS 超伝導体と比較をすると小さい測定結果が得られた [30]。Kuroki は、 β -MNCl の伝導層である蜂の巣格子に注目し、蜂の巣格子の理論模型を用いた超伝導の理論計算を行った [32]。この論文では、磁気ゆらぎを媒介とした、Spin-Singlet 超伝導のペアリング対称性が最も高い T_c の値を出している [図 2.6(c)]。また論文中では、ノード (ギャップ関数の値が 0 になる点) を持たない $d+id'$ ギャップ対称性をもつ Spin-Singlet 対称性の可能性を指摘している。この対称性を持つ場合、実験で得られている様々な現象 (Spin-Singlet 対、*s*-波ギャップ対称性、コヒーレンスピークの欠如など) を説明することができる。

静磁場中での Li_{*x*}ZrNCl を測定した実験 [33] では、ドーピング増加に伴う

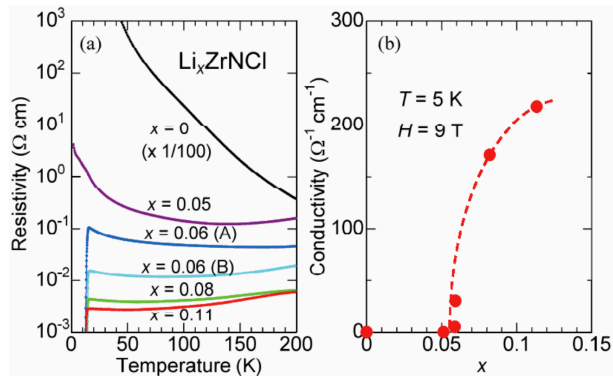


図 2.5: Li_xZrNCl の電子ドーピング濃度依存性 [28]

T_c, H_{c2} 抑制は、バンド絶縁体やドーピングされたモット絶縁体の強相関系のモデルにみられるような磁気ゆらぎの増減と似たような傾向を示しており、ドーピング量の増加により電子相関が強まってしまう、磁気ゆらぎ由来のペアリング相互作用が弱まるためだと結論づけた [図 2.7]。

近年、 Li_xZrNCl の NMR 測定により、BCS 超伝導体特有のコヒーレンスピークが観測されなかったという、強く非従来型ペアリング機構を示唆する結果が得られた [34]。しかし同論文で、低エネルギー下での磁気ゆらぎが観測されなかったことも述べられており、磁気ゆらぎによる非従来型ペアリングのアプローチは、低エネルギー下でのふるまいについての理論の補強が求められている。また、2 バンドモデルを用いた変分モンテカルロ法によるギャップ関数の計算 [35] では、エネルギーギャップが生じる場合はノードを持つ d 波対称性のギャップ関数の方が $d + id'$ 対称性のギャップ関数より優位な結果が得られた。また、このスピンゆらぎメカニズムは、蜂の巣格子の構造に由来するものであり、 β -構造特有のものであることも付け加えておく。

また、プラズモンによる超伝導メカニズムの可能性は古くから提唱されており [36, 37]、スピンゆらぎと同じく、プラズモンの空間成分である電荷ゆらぎによって超伝導が起こる可能性も示唆されている。

近年の理論的アプローチとしては、電子-フォノン結合に基づいた超伝導密度汎関数理論 (SCDFT) [40, 41] での計算で $\beta\text{-Li}_x\text{MnCl}$ が計算された。 $\beta\text{-Li}_x\text{ZrNCl}$ は $T_c \leq 4.3\text{K}$ 、 $\beta\text{-Li}_x\text{HfNCl}$ は $T_c \leq 10.5\text{K}$ という結果が得られ、実験値との相違が見られた。また、2013 年に Yin らによって、交換相関エネルギーにハイブリッド汎関数 [38] を用いた第一原理計算が行われた [39]。ZrNCl と HfNCl についての計算によって得られた T_c は、どち

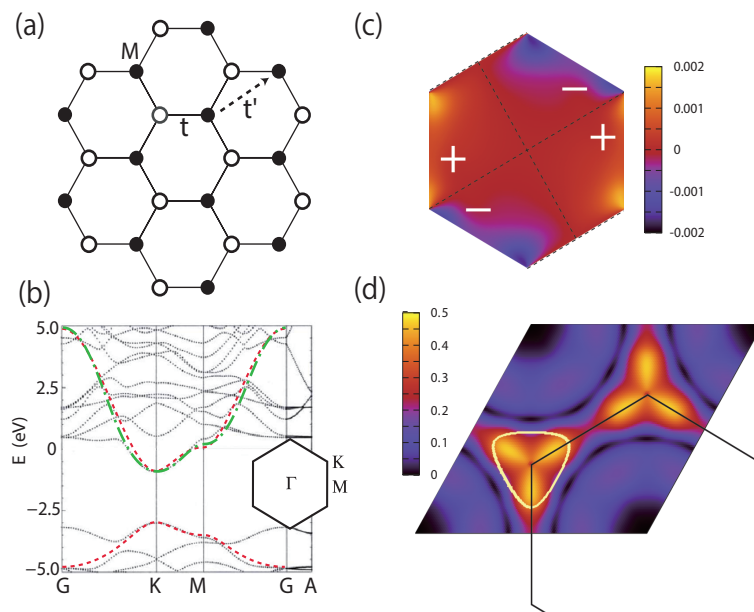


図 2.6: (a) 蜂の巣格子の M-N サイト強束縛模型 (b) 赤点線:強束縛模型から得られたバンド分散 (c) 線形 Eliashberg 方程式より得られた、ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{q})$ の Singlet 対称性 (d) 論文で示唆されている、ギャップ関数のノード ($\Delta=0$ となる点) を持たない $d + id'$ ギャップ対称性. 白い線はフェルミ面 [32].

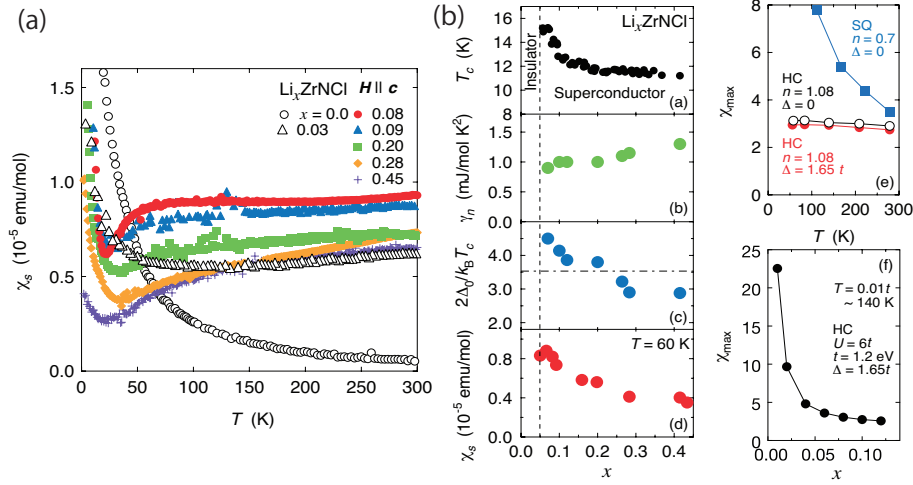


図 2.7: (a) 磁気感受率 χ_S の温度依存性。 $x < 0.05$ での絶縁体相ではキュリー則のカーブを描いているが、超伝導状態においては T_c よりも高い 100K 以下でいったん下降してから上昇する (b) 左側に実験値のドーピング依存性、右側に理論模型を用いた磁気感受率が示されている。HC(蜂の巣)格子でのドーピング依存性は、実験値の増減と一致している様子が伺える。 [33]

らも実験値と同じ程度の値を示したものの、同時に電子-フォノン結合定数が実験値よりも高く見積もられた。

2.4 α -MnCl 構造での超伝導発現

2009 年、Yamanaka らによって半導体 α -TiNCl へアルカリ金属やピリジンをインターカレートすることによって、超伝導状態に転移することが明らかになった [7]。Li をインターカレートした $\text{Li}_x\text{-TiNCl}$ で $T_c=16.5$ K を観測した。この物質について Pickett らが最局在化 Wannier 軌道、サイト間クーロン相互作用を考慮した有効模型を構築し、磁気感受率と電荷感受率の計算を行っている [43]。

2.5 近年の実験的アプローチ

近年の実験的アプローチとしては、アンモニアや鎖状分子といった分子のコインターカレートが行われている [44, 45]。これら分子のインターカレートによる層間の拡張は、インターカレートによる電子ドーピングと独立

にコントロールすることができる。図 2.8 が示すように、層間が広いほど T_c が大きくなる訳ではなく、 T_c の増加は、コインターカレートによってフェルミ面が変化し、磁気感受率に影響をおよぼすネスティングがよくなるためであると考えられている [46]。

2013 年には、 β -MnCl へ、Eu, Yb といったレアアースのインターカレ-

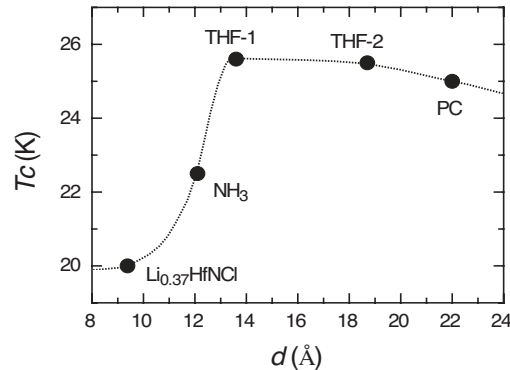


図 2.8: コインターカレートによって拡張された層間の長さ d と T_c [46]

トにより超伝導相転移を起こす実験結果が報告された。コインターカレートも行った $\text{Eu}_{0.13}(\text{THF})_y\text{HfNCl}$ で $T_c = 25.8\text{K}$ という高い T_c を記録している。

また、電界効果型トランジスタとして、 ZrNCl の超伝導特性を利用する試みも行われている [47, 48]。

2.6 本研究での目的

本研究ではこれらの結果を踏まえ、

- 実験より得られた結晶構造をもとに、第一原理バンド計算と最局在 Wannier 軌道計算を用いて、第一原理的な有効模型を構築
- 得られた有効模型を用いて、スピンゆらぎ・電荷ゆらぎを再現し得る最も小さな (エネルギーバンド本数が少ない) 有効模型を検討
- 最小有効模型を用いて、超伝導ギャップ方程式を解き、超伝導ギャップと方程式の固有解 λ を検証

の 3 題目を目標に研究を行った。

第3章 手法

本研究で用いる手法をここで説明する

3.1 密度汎関数理論による電子構造の計算

物質の電子状態や、物理量を計算するために、物質に即した波動関数を知りたい。

時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

で作用させるハミルトニアン \hat{H} を設定し、それによる多体の波動関数 $|\Psi\rangle$ を計算する。というのが、この節でのおおまかな方針である。

3.1.1 Born-Oppenheimer 近似

我々は固体での電子構造を知りたい。従ってハミルトニアンに要請される項は

- 電子の運動エネルギー
- 原子核の運動エネルギー
- 電子-電子相互作用
- 原子核-原子核相互作用
- 電子-原子核相互作用

が挙げられる。ここでは、相対論的なエネルギーは考慮しないことにする。従って、ハミルトニアン \hat{H} は、

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{at}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{at-at}} + \hat{V}_{\text{el-at}} \quad (3.2)$$

$$= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.3)$$

が与えられる。 m_e, m_a はそれぞれ電子・原子核の質量、 \mathbf{r}, \mathbf{R} は電子・原子核の座標、そして Z_i は原子核の電荷を表している。

ここで、(電子の速度 \gg 原子核の速度) であり、また (原子核の質量 $m_a \gg$ 電子の質量 m_e) であるため、原子核が静止していると見なす。原子核の運動エネルギー項を $\hat{T}_{\text{at}} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \sim 0$ とし、電子-原子核相互作用の項は、電子に作用する外場ポテンシャル \hat{V}_{ext} と見なした。原子核-原子核相互作用は静止している2粒子の相互作用を求めることとなり、定数のエネルギー E_{II} でまとめた。これらの近似は、Born-Oppenheimer 近似と呼ばれており、(3.2),(3.3) は、

$$\hat{H} \sim \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{ext}} + E_{\text{II}} \quad (3.4)$$

$$= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_j V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) + E_{\text{II}} \quad (3.5)$$

とより簡素なハミルトニアンに書き換えられた。

3.1.2 Slater 行列式と Hartree-Fock 方程式

ハミルトニアンに続き、状態 $|\Psi\rangle$ の形も定める。

Born-Oppenheimer 近似によって、考慮すべき波動関数は電子(フェルミオン)のみでよくなったものの、その数は膨大であり、これらフェルミオンが成す系の波動関数はたいへん複雑であることは言うまでもない。大規模な多体問題であり、まず厳密解が得られることは無いと考える。

厳密解に出来る限り近い波動関数を得る正攻法として、各フェルミ粒子の1粒子波動関数を用いて表現を試みる。ここに紹介する Slater 行列式は、各フェルミ粒子の1粒子波動関数の積で系の状態を表現しようと試みている。また、フェルミ粒子の反対称性を、行列式の特性を活かして簡潔に表現している。

1 粒子波動関数 ϕ を用いて、

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

となる。

波動関数 ϕ_i は、準位 i , 空間座標とスピンの組 $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma)$ を用いた、 $\phi_i(\mathbf{x}_j) = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)\alpha^\sigma$ という 1 粒子スピン軌道である。ハミルトニアン (3.5) と Slater 行列式 (3.6) を Schrödinger 方程式 (3.1) に代入して、Hartree-Fock 方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{j,\sigma'} \int d\mathbf{r}' \psi_j^{\sigma'*}(\mathbf{r}') \psi_j^{\sigma'}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j^{\sigma'*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

が得られる。 N 体の粒子について、この方程式を解けば良いのであるが、この方程式では電子の相関エネルギーが考慮されていない。

3.1.3 Hohenberg-Kohn の定理

1964 年に、Hohenberg と Kohn が、不均一な電子ガスについての論文 [8] 中で、粒子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数について重要な定理を 2 点挙げた。

1. 外場のポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は、基底状態の粒子密度 $n_0(\mathbf{r})$ によって一意に定まる
2. 粒子密度の汎関数であるエネルギー $E[n]$ は、基底状態の粒子密度 $n_0(\mathbf{r})$ で極小値をとる

定理 1. についての証明

背理法として、「基底状態の粒子密度 $n_0(\mathbf{r})$ から、2 つの異なる外場ポテンシャル $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}), V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ が求まる」という仮定をする。

それぞれからまた異なるハミルトニアン $\hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(2)}$ が出てきて、異なる波動関数 $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}$ が得られる。

$\Psi^{(2)}$ は $\hat{H}^{(1)}$ の基底関数ではないため、

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.8)$$

を得る。 $\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle$ は

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | (\hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)}) | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.9)$$

$$= E^{(2)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

のように書くことができるため、

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

である。 $E^{(2)}$ についても同様にして

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

が得られる。(3.11) と (3.12) を足し合わせると、

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (3.13)$$

が出てくるが、これは明らかに矛盾している。

以上より、基底状態の密度 $n_0(\mathbf{r})$ は、一意な外場ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ を与える。

定理 2. についての証明

系の全エネルギーは、粒子密度の汎関数として求められ、

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \quad (3.14)$$

$$\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \quad (3.15)$$

と書くことができる。 $F_{\text{HK}}[n] \equiv T[n] + E_{\text{int}}[n]$ は相互作用している電子系の全内部エネルギーである。

ある基底状態での密度 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ より一意に決まる外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ 、ハミルトニアン $\hat{H}^{(1)}$ を用いて、系のエネルギー $E^{(1)}$ は、

$$E^{(1)} = E_{\text{HK}}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (3.16)$$

になる。更に、他の状態での密度 $n^{(2)}(\mathbf{r})$ を考えると、対応する外部ポテンシャルやハミルトニアンより、状態 $|\Psi^{(2)}\rangle$ が得られ、次式が成り立つ。

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (3.17)$$

基底状態 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ に対応する外場ポテンシャル、対応する状態 $\Psi^{(1)}$ は一意であるために、その他の基底状態 $n^{(2)}(\mathbf{r})$ から得られる状態 $\Psi^{(2)}$ の期待値は大きくなる。

これら 2 つの定理によって、基底状態での粒子密度さえ分かれば、系のエネルギーや基底状態の波動関数など諸々の物理量がはっきりと計算が可能であるという「密度汎関数理論」が現実的なものとなった。気をつけるべき事としては、この密度汎関数によって得られる状態 Ψ の形がまだ明らかではないことである。この系は相互作用をしており、前節

の Slater 行列式のように、1 粒子波動関数によって記述できる、等の指針についてはこの Hohenberg-Kohn の定理では言及されていないからである。

3.1.4 Kohn-Sham 方程式

多体の波動関数についての指針については、Kohn と Sham が 1965 年の論文の中で述べている [9]。この論文の中で、

1. 相互作用のある系での基底状態の粒子密度と、相互作用のない補助系での基底状態の粒子密度は等しい
2. 補助系でのハミルトニアンは、1 粒子の運動エネルギーの項と、粒子が座標 \mathbf{r} で受ける、局所的な有効ポテンシャルで記述する。

という「補助系で計算を行う」提案がされた。1. の仮定については、厳密な証明がなされていないものの、結果的に正確な基底状態の密度が得られているため、仮定して進む。

この補助系を導入し、粒子の相互作用を除いてしまうことで、密度汎関数理論においても、多体の問題を独立した粒子の問題に置き換えて計算することができるようになる。

補助系でのハミルトニアンは、仮定より

$$\hat{H}_{\text{aux}}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

という形になる。このハミルトニアンによる固有値方程式

$$\hat{H}_{\text{aux}}^{\sigma}\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\sigma}\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

を解くことにより得られた $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ の二乗より密度を計算する。Hohenberg-Kohn の表式より、

$$E_{\text{KS}} = T_s[n] + \int d\mathbf{r}V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}[n] \quad (3.20)$$

というエネルギーの密度汎関数を得る。右辺第 3 項は、2 点 \mathbf{r}, \mathbf{r}' で相互作用をしている電子密度のエネルギー (Hartree 項) で、

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.21)$$

で表される。また、右辺第 5 項の $E_{\text{xc}}[n]$ は、波動関数の交換・相関によるエネルギー汎関数であり、詳細は後述する。

3.1.5 自己無撞着な解法

Hohenberg-Kohn の定理と Kohn-Sham の補助系を併せて用いることで、 N 体の系での基底状態の一意的な粒子密度を自己無撞着に決定することができる。図 3.1 に概要を記す。さて、計算の大まかな手順は定まったが、まだ不明瞭な点がある。

- 交換相関ポテンシャル V_{xc} の表式について
- Kohn-Sham 補助系での固有値問題の解き方

以下では、この2点について言及する。さまざまな方法があるが、本研究で用いた方法について紹介を行う。

3.1.6 交換相関ポテンシャル

交換相関ポテンシャル V_{xc} は、 E_{xc} の汎関数微分であり、

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon(n(\mathbf{r}))}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (3.22)$$

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (3.23)$$

$\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ は、位置 \mathbf{r} にある交換相関によるエネルギー密度である。

局所密度近似 (LDA)

局所密度近似は、多体電子系の交換相関エネルギーを、一様な電子ガスでの交換相関エネルギー式を用いて計算する手法である。

そのための仮定として、空間を局所領域 Ω_j に分割し、その領域で電子密度の変化がとてもゆるやか (\sim 一定) であるという事を仮定する。

また、領域 Ω_j は、交換相関エネルギーが影響する範囲よりもはるかに大きいと仮定することで、空間積分を総和に置き換えて

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

$$= \sum_j \Omega_j n(\mathbf{r}_j) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}_j)) \quad (3.25)$$

交換相関エネルギーによるエネルギー密度 ε_{xc} は、各点で密度をもった一様な電子ガスにおけるものと同じであると仮定される。

$$\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}_j)) = \frac{n(\mathbf{r}_j)}{8} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{r'} [g_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}', \lambda, n(\mathbf{r}_j)) - 1] \quad (3.26)$$

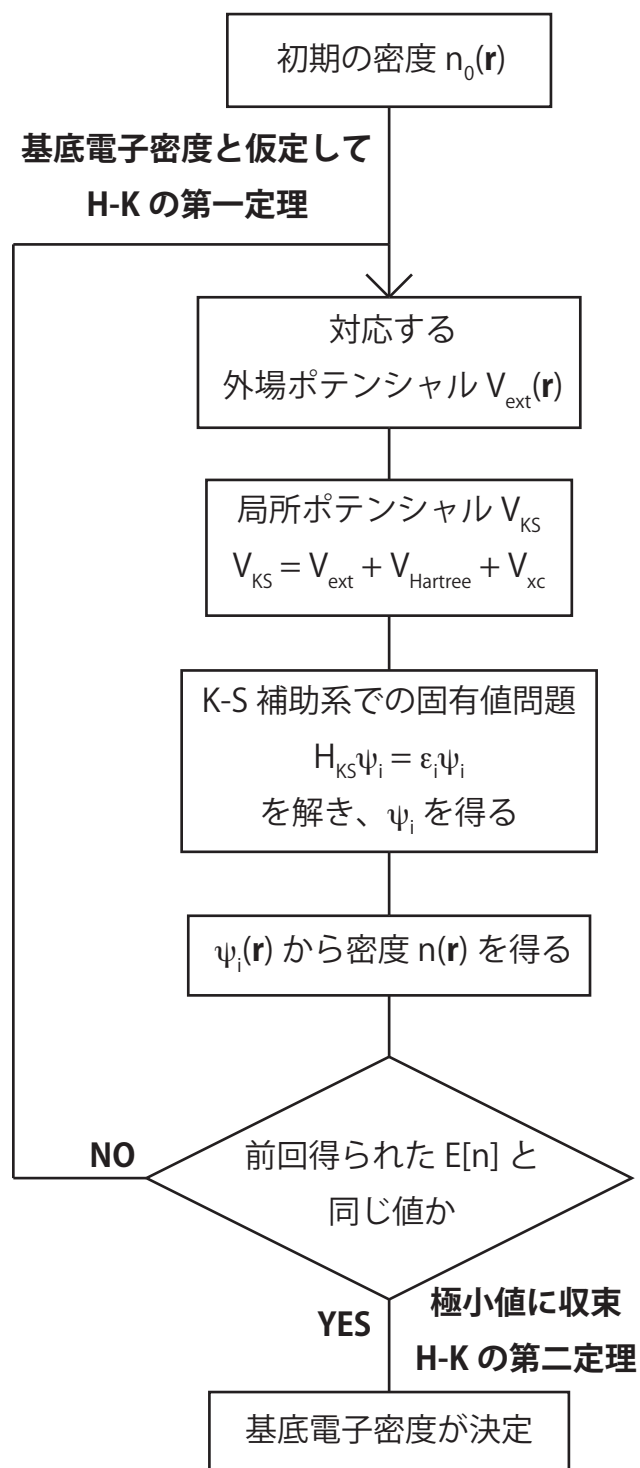


図 3.1: 密度汎関数理論における、自己無撞着な解法

この仮定自体は、Kohn と Sham が論文 [9] ですでに指摘をしており、今なお使われ続けている。Wigner[10, 11] や、Gell-mann と Brueckner による理論 [12] が有名であるが、量子モンテカルロ法による計算にて、基底状態について正確な結果が得られている。

一般化勾配近似 (GGA)

LDA の精度を向上させるため、密度についての勾配 ∇n を変数に組み込んだ近似を一般化勾配近似 (GGA) と呼ぶ。

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \varepsilon_x(n(\mathbf{r}))F(s) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r})) + H(r_s, \zeta, t) \quad (3.28)$$

上式の関数 $F(s), H(r_s, \zeta, t)$ は一意でないため、さまざまな近似が存在する。

この近似に対する詳細としては、Becke(B88)[13]、Perdew-Wang(PW91)[14]、そして Perdew-Burke-Ernzerhof[15] による論文が有名である。

3.1.7 Kohn-Sham 補助系で用いる波動関数の基底

Kohn-Sham 補助系での固有値問題の解き方であるが、ここでは波動関数 ψ_i の基底を予め仮定して解く方針をとっている。一般的には、平面波 (PW) による基底や擬ポテンシャル法を用いた解法が存在するが、本研究で用いた LAPW 法について紹介する。

補強された平面波基底 (APW) と、線形化された APW (LAPW)

平面波 (PW) 基底は、系の全電子についての波動関数を考慮し、平面波に基底をとる計算である。しかし、原子核の近傍では平面波の基底よりも、球面調和関数の基底でとった方が、実際の物質に即した計算ができる。補強された平面波基底 (APW) では、原子核中心からある一定の半径の球を定義し (マフィンティン球)、球の内側では球面調和関数を含んだ平面波、外側では平面波のみで基底をとるような波動関数を用いている。Bloch 関数が

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{im}(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{\text{APW}}(\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

のように展開されるとする。ここで \mathbf{G}_m は逆格子ベクトルである。 χ について、マフィンティン半径 S の内外で

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{\text{APW}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} & r > S \\ \sum_L C_L(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\psi_L(\varepsilon, \mathbf{r}) & r < S \end{cases} \quad (3.30)$$

という場合分けをする。 $\psi_L(\varepsilon, \mathbf{r}) = i^l Y_L(\hat{r})\psi_l(\varepsilon, r)$ であり、 $\psi_l(\varepsilon, r)$ は動径方向の方程式

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) - \varepsilon \right] r\psi_l(r) = 0 \quad (3.31)$$

の解である。この式では、エネルギーに依存している項が出てくるため、正確な波動関数を得るためには自己無撞着な解き方をしなくてはならない。そこで、エネルギー依存性を除き、線形化した APW(LAPW) が 1975 年に Anderson によって提案された [16]。

本研究では、交換相関エネルギー汎関数を PBE[15] による GGA、Kohn-Sham 補助系で用いる基底を LAPW[16] でとり、計算を WIEN2k パッケージ [49] で行った。

3.2 最局在 Wannier 軌道

この節では、最局在 Wannier 軌道を用いた第一原理的な計算 [6] の概要について説明する。本研究では、得られた電子密度をもとに、局在軌道として得たい軌道の中心座標と軌道概形、エネルギーの取りうる幅を設定し最局在化計算を行っている。

結晶内部を運動する電子は、周期的なブロッホ関数で表現される。ここで、バンド番号 n 、運動量 \mathbf{k} のブロッホ関数を $\psi_{n\mathbf{k}}$ とする。

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

ブロッホ関数 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は平面波成分 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ と、単位胞について並進ベクトル \mathbf{T} の並進対称性をもった周期関数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の積によって示される。周期成分について整理し、

$$\begin{aligned} |u_{n\mathbf{k}}\rangle &= u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

と表記し直す。逆空間 \mathbf{k} について実空間 R へフーリエ変換を行い、これをワニエ関数

$$|\mathbf{R}n\rangle = w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.34)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_m e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} U_{nm}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (3.35)$$

と呼ぶ。

V はブリルアンゾーンの体積で、 $U_{nm}^{(\mathbf{k})}$ はユニタリ行列であり、それぞれの \mathbf{k} で、ワニエ関数のバンド番号 n に、バンド番号 m のプロック関数をどれだけ作用させるかを表現している。この $U_{nm}^{(\mathbf{k})}$ は一意に決定することができないため、ユニタリ変換によりさまざまな基底を試行し、局在するワニエ関数の分散が極小になる $U_{nm}^{(\mathbf{k})}$ を計算する。ワニエ関数の分散 Ω を以下のように定義する

$$\Omega = \sum_n \left[\langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | r^2 | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle - |\langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \right] \quad (3.36)$$

ゲージ不変性より、 Ω は、 Ω_I 項と、ゲージの選び方 $U_{nm}^{(\mathbf{k})}$ に依存する項 $\tilde{\Omega}$ に分解される。 $\tilde{\Omega}$ は、さらにワニエ関数基底の対角要素・非対角要素 Ω_D 、 Ω_{OD} に分けられる。

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega_I + \tilde{\Omega} \\ &= \Omega_I + (\Omega_D + \Omega_{OD}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

ここで、

$$\Omega_I = \sum_n \left[\langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | r^2 | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{\mathbf{R}m} |\langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \right] \quad (3.38)$$

$$\Omega_D = \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} |\langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (3.39)$$

$$\Omega_{OD} = \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{R}} |\langle w_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (3.40)$$

Marzari-Vanderbilt による最局在ワニエ法では、ゲージ依存する $\tilde{\Omega}$ を最小化し、最局在ワニエ関数を得る $U_{nm}^{(\mathbf{k})}$ を求める。

3.3 第二量子化とタイトバインディング近似

上記までの原理については、波動関数 ψ, ϕ を用いた第一量子化を用いて説明を行ったが、以降では主に第二量子化を用いて説明を行う。Slater 行列式 (3.6) には、粒子数 N があらわに現れている。例えば、この行列式を用いて粒子数の増減 (ゆらぎ) を考慮する場合は、どのように一粒子波動関数を増減して、どのように粒子数の補正をして式を書き換えてやるか等の不便が生じる。そのようなグランドカノニカルな系での議論を行いたい場合は、以下に述べる第二量子化の表現に落としこむと簡単になる。また、フェルミ粒子で見られるような波動関数の反対称性を、生成・消滅演算子を導入することにより簡単に解釈することができるようになる。

3.3.1 波動関数の第二量子化

第二量子化における波動関数は、占有数表記を用いる。即ちブラケットに、最低の状態から順番に、その状態を占有している粒子の数を記述していく方法である。

これは、粒子の対称性による波動関数の多項式をシンプルにまとめる方法である。例えば、現に2つのフェルミ粒子の波動関数は

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\mu_1}(x_1)\psi_{\mu_2}(x_2) - \psi_{\mu_1}(x_2)\psi_{\mu_2}(x_1)) \quad (3.41)$$

というふうに、粒子が入りうる状態のすべてのパターンについて項が連なり、状態が相互に入れ替わった回数に応じて符号が入れ替わる。

これは

$$|\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\mu=0}^{\infty} n_{\mu}!}} \left\{ \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{(1-\text{sgn}(\mathcal{P}))} |\mu_{\mathcal{P}_1}\rangle \otimes |\mu_{\mathcal{P}_2}\rangle \otimes \dots \right\} \quad (3.42)$$

のように N 粒子系に対して一般化される。ここで、波動関数 $|\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\rangle$ を、占有数表記 $|n_{\mu_1}, n_{\mu_2}, \dots, n_{\mu_N}\rangle$ のように書き換えると、 N 体問題における任意の状態 $|\Phi\rangle$ は、

$$|\Phi\rangle = \sum_{n_{\mu_1}, n_{\mu_2}, \dots} c_{n_{\mu_1}, n_{\mu_2}, \dots} |n_{\mu_1}, n_{\mu_2}, \dots, n_{\mu_N}\rangle \quad (3.43)$$

である。このとき、 $N = \sum_{i=0}^{\infty} n_i$ である。占有数表記により、波動関数の基底から N の表記が取り除かれた。

次に、演算子について第二量子化を行う。

$$\langle O \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (3.44)$$

という N 粒子数の波動関数 $|\Psi\rangle$ と、一体の演算子 \hat{O} を導入する。一体の演算子 \hat{O} は、 n 番目の粒子に作用する演算子 \hat{o}_n の和

$$\hat{O} = \sum_{n=1}^N \hat{o}_n \quad (3.45)$$

であるとする。ここに完全系 $\sum |\mu\rangle \langle\mu| = 1$ を2つ挿入すると、

$$\hat{O} = \sum_{\mu} \sum_{n=1}^N |\mu\rangle \langle\mu| \hat{o}_n |\mu\rangle \langle\mu| \quad (3.46)$$

$$= \sum_{\mu} o_{n_{\mu}} n_{\mu} \quad (3.47)$$

と表記できる。

フェルミオンの反交換関係を満たす生成・消滅演算子

$$\{\hat{c}_i, \hat{c}_j\} = \hat{c}_i \hat{c}_j + \hat{c}_j \hat{c}_i = 0 \quad (3.48)$$

$$\{\hat{c}_i^{\dagger}, \hat{c}_j^{\dagger}\} = \hat{c}_i^{\dagger} \hat{c}_j^{\dagger} + \hat{c}_j^{\dagger} \hat{c}_i^{\dagger} = 0 \quad (3.49)$$

$$\{\hat{c}_i, \hat{c}_j^{\dagger}\} = \hat{c}_i \hat{c}_j^{\dagger} + \hat{c}_j^{\dagger} \hat{c}_i = \delta_{ij} \quad (3.50)$$

を導入することによって、反交換関係を演算子で表現してしまう。生成・消滅演算子を用いると、

$$\hat{c}_2 |1, 2, 1, 0, 1, \dots\rangle = \sqrt{n_2} |1, 1, 1, 0, 1, \dots\rangle \quad (3.51)$$

$$\hat{c}_4^{\dagger} |1, 2, 1, 0, 1, \dots\rangle = \sqrt{n_4 + 1} |1, 2, 1, 1, 1, \dots\rangle \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \hat{c}_1^{\dagger} \hat{c}_1 |1, 2, 1, 0, 1, \dots\rangle &= 1 |1, 2, 1, 0, 1, \dots\rangle \\ &= \hat{n}_1 |1, 2, 1, 0, 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (3.53)$$

と粒子数の増減も(表式上)容易である。

以上の表記を用いると、 N 粒子の波動関数は

$$|n_{\mu_1}, n_{\mu_2}, \dots, n_{\mu_N}\rangle = \prod_i \frac{1}{(n_i!)^{1/2}} (\hat{c}_i^{\dagger})^{n_i} |0\rangle \quad (3.54)$$

$$|\Phi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots} c_{n_1, n_2, \dots} |n_1, n_2, \dots\rangle \quad (3.55)$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \dots} c_{n_1, n_2, \dots} \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} (\hat{c}_1^{\dagger})^{n_1} (\hat{c}_2^{\dagger})^{n_2} \dots |0\rangle \quad (3.56)$$

$$N = \sum_{i=1}^{+\infty} n_i \quad (3.57)$$

という線形結合で表現が可能である。 $|0\rangle$ は真空状態である。占有数表記での \hat{O} の平均値は

$$\langle n_1, n_2, \dots | \hat{O} | n_1, n_2, \dots \rangle = \langle n_1, n_2, \dots | \sum_i o_{n_i} \hat{n}_i | n_1, n_2, \dots \rangle \quad (3.58)$$

となり、一体の演算子は生成・消滅演算子を用いて

$$\hat{O} = \sum_{ij} \hat{o}_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \quad (3.59)$$

と表される。フェルミ粒子の反対称性が、演算子で簡単に表記することができるようになった。

3.3.2 Wannier 関数と強束縛近似

密度汎関数理論に基づいた多体計算を行い、Kohn-Sham 補助系での、すなわち N 粒子系の基底状態に等しい電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ が得られた。この結果から基底状態でのブロッホ関数を得られ、最局在 Wannier 関数の計算により、各サイト、各軌道での最局在 Wannier 関数 $w_{i\sigma}^\mu(\mathbf{r}) = w_\sigma^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ が第一原理的に得られた。この関数は実空間における波動関数であり、場の演算子

$$\hat{\psi}_\sigma^{\mu\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_i \hat{c}_{i\sigma}^{\mu\dagger} w^{\mu*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3.60)$$

$$\hat{\psi}_\sigma^\nu(\mathbf{r}) = \sum_j w^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \hat{c}_{j\sigma}^\nu \quad (3.61)$$

とまとめておくと便利である。

自由粒子の運動エネルギーについての一粒子演算子 $\hat{T}(\mathbf{r}) = \hat{p}^2/2m$ を用いると、第二量子化された運動エネルギー (のハミルトニアン成分) T は、軌道 μ, ν とスピン σ (他の粒子の相関を考慮しないため、 \hat{T} の作用によってスピンの変化がないとする) の和、そして場 \mathbf{r} の積分を用いて

$$T = \int \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \hat{\psi}_\sigma^{\mu\dagger}(\mathbf{r}) \hat{T}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma^\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.62)$$

$$= \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^{\mu\dagger} \left(\int w_\sigma^{\mu*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{T}(\mathbf{r}) w_\sigma^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \right) \hat{c}_{j\sigma}^\nu \quad (3.63)$$

$$= \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\mu\nu} \hat{c}_{i\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{j\sigma}^\nu \quad (3.64)$$

$$t_{ij}^{\mu\nu} = \int w_\sigma^{\mu*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{T}(\mathbf{r}) w_\sigma^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \quad (3.65)$$

と示される。3つ目の=により、カッコ内の成分を $t_{ij}^{\mu\nu}$ とまとめた。この成分は、サイト j 、軌道 ν の Wannier 軌道にある電子が、自由粒子の運動により (粒子自身の運動量を原因として)、サイト i 、軌道 μ の Wannier 軌道に飛び移る (Hopping する) ふるまいを記述している。しばしば日本語では、「飛び移り積分」や、「ホッピング」と呼ばれている。

グランドカノニカルな系で相互作用を考慮しない場合、つまり自由粒子でのハミルトニアンはこの運動エネルギー成分と、化学ポテンシャル μN の差より

$$H_0 = T - \mu N \quad (3.66)$$

$$= \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\mu\nu} \hat{c}_{i\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{j\sigma}^{\nu} - \mu \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma}^{\mu} \quad (3.67)$$

で求められる。

以上の手法で、第一原理計算と最局在 Wannier 関数を用いて、自由粒子での強束縛模型を第一原理的に構築することができる。

3.3.3 エネルギーバンド計算と化学ポテンシャル

化学ポテンシャル μ を求める方法についてであるが、絶対零度の基底状態においては、フェルミ準位 (エネルギー) に等しく $\mu = \epsilon_F$ である。つまり、エネルギーバンドを描画し、バンド縦軸の原点となっているフェルミ準位を化学ポテンシャルとすればよい。

本研究では、今後説明する多体効果、また温度の変化等により、バンドの概形が変化せず、フェルミ準位が著しく変化しないという仮定をする (リジッドバンド模型と呼ばれている)。

エネルギーバンドの概形は、ハミルトニアンの固有値問題

$$\hat{H}(\mathbf{k})\phi_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{k}) = \xi^{\mu}(\mathbf{k})\phi_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{k}) \quad (3.68)$$

の固有値 $\xi^{\mu}(\mathbf{k})$ によって描画される。 μ はバンドの ID、 \mathbf{k} はバンド分散の横軸である波数を表している。一方この方程式を満たす $\phi_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{k})$ は、 (μ, ν) の軌道成分 $H^{\mu\nu}(\mathbf{k})$ についての行列 $\hat{H}(\mathbf{k})$ を組み、対角化 (行列のユニタリ変換) を行うことによって定まる基底 (バンド基底) の波動関数である。先の節で第一原理的に得られた自由電子模型を用いてバンドを描く場合は、まず化学ポテンシャル μ を 0 とし、運動エネルギーの成分 T のみでハミルトニアンの軌道成分ごとに分けた行列 $\hat{H}(\mathbf{k})$ を組む。まず、式 (3.64) を用いるが、波数表現になっていない。サイト $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ の実空間について

フーリエ変換を行う。生成・消滅演算子をフーリエ変換し、

$$\hat{c}_{i\sigma}^{\mu\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_i} \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma}^{\mu\dagger} \quad (3.69)$$

$$\hat{c}_{j\sigma}^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma}^{\nu} \quad (3.70)$$

を得る。式 (3.64) に代入し、

$$T = \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\mu\nu} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_i} \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma}^{\mu\dagger} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma}^{\nu} \right) \quad (3.71)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} t_{ij}^{\mu\nu} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma}^{\nu} \quad (3.72)$$

サイトのホッピング先 \mathbf{R}_i を、ホッピングした方向 $\Delta\mathbf{r}$ を用いて $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j + \Delta\mathbf{r}$ と分解すると、2つの対数の肩をまとめて

$$i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_j + \Delta\mathbf{r}) - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_j = i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{R}_j + i\mathbf{k}_1 \cdot \Delta\mathbf{r} \quad (3.73)$$

となるため、

$$T = \frac{1}{N} \sum_{\Delta\mathbf{r}} \sum_j \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} t_{\Delta\mathbf{r}}^{\mu\nu} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \Delta\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma}^{\nu} \quad (3.74)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\Delta\mathbf{r}} \sum_j \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} t_{\Delta\mathbf{r}}^{\mu\nu} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu} \quad (3.75)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \left(\sum_{\Delta\mathbf{r}} t_{\Delta\mathbf{r}}^{\mu\nu} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r}} \right) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu} \quad (3.76)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \varepsilon^{\mu\nu}(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu} \quad (3.77)$$

$$\varepsilon^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\Delta\mathbf{r}} t_{\Delta\mathbf{r}}^{\mu\nu} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r}} \quad (3.78)$$

と求まった。従って、ある波数 (バンドの横軸) \mathbf{k} についての、軌道成分の行列 $\hat{\varepsilon}$ を組み、対角化を行うことで、固有値であるバンドの概形が得られる。

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon^{1,1}(\mathbf{k}) & \varepsilon^{1,2}(\mathbf{k}) & \cdots & \varepsilon^{1,N}(\mathbf{k}) \\ \varepsilon^{2,1}(\mathbf{k}) & \varepsilon^{2,2}(\mathbf{k}) & \cdots & \varepsilon^{2,N}(\mathbf{k}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon^{N,1}(\mathbf{k}) & \varepsilon^{N,2}(\mathbf{k}) & \cdots & \varepsilon^{N,N}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (3.79)$$

以上より、波数空間の表現を用いた自由電子ハミルトニアンは

$$\hat{H}_0 = \hat{T} - \mu N \hat{I} \quad (3.80)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} \varepsilon^{\mu\nu}(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\mu\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu} - \mu \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu} \sum_{\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{\mu} \quad (3.81)$$

である。

3.4 波動関数と演算子の描像

第二量子化を用いた計算を紹介してきたが、この節以降では、系の時間発展について紹介する。

物性を研究する上では、ある外場を与えた時の反応や、散乱過程の時間発展を見る上で、必ず波動関数や演算子を用いた時間発展の記述が必要となる。

時間発展を述べる上で欠かせない3つの表示 (描像と呼ばれるのが一般的である) を紹介する。

3.4.1 Schrödinger 表示

時間変化も考慮した Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (3.82)$$

の一階微分方程式を解き、形式解

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\Psi(0)\rangle \quad (3.83)$$

を得る。(現時点では、 $t_0 = 0$ としている) 演算子は時間依存性を持たず、波動関数は時間依存性をもつこの描像は Schrödinger 表示と呼ばれている。以降ではこの波動関数を $|\Psi_S(t)\rangle$ と表記する。

3.4.2 Heisenberg 表示

Schrödinger 表示の波動関数をユニタリ変換し、Heisenberg 表示を定義する

$$|\Psi_H(t)\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\Psi_S(t)\rangle = U_H^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.84)$$

$$U_H^\dagger(t) = e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \quad (3.85)$$

Schrödinger 表示における、演算子 \hat{O} の期待値 $\langle \hat{O}(t) \rangle$ は、

$$\langle \hat{O} \rangle (t) = \langle \Psi_S(t) | \hat{O} | \Psi_S(t) \rangle \quad (3.86)$$

$$= \langle \Psi_H(t) | U_H^\dagger(t) \hat{O} U_H(t) | \Psi_H(t) \rangle \quad (3.87)$$

$$= \langle \Psi_H(t) | \tilde{O}(t) | \Psi_H(t) \rangle \quad (3.88)$$

とまとめ、Heisenberg 表示での期待値に書き換えられる。ここで、Heisenberg 表示での演算子 $\tilde{O}(t) = U_H^\dagger(t) \hat{O} U_H(t)$ を定義している。Heisenberg 表示の演算子は区別のため、チルダ \sim をつける。

波動関数 $|\Psi_H(t)\rangle$ の時間発展を求める。時間微分を行い、(3.82) を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_H(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial t} (U_H^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle) \quad (3.89)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial t} U_H^\dagger(t) \right) |\Psi_S(t)\rangle + U_H^\dagger(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_S(t)\rangle \right) \quad (3.90)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H} U_H^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle - U_H^\dagger(t) \frac{i}{\hbar} \hat{H} |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.91)$$

ここで、ユニタリ演算子 $U_H^\dagger(t)$ は、ハミルトニアン \hat{H} のべきで表されるため、 \hat{H} と交換ができる。従って、

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_H(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \hat{H} U_H^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{H} U_H^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.92)$$

$$= 0 \quad (3.93)$$

である。Heisenberg 表示の波動関数は時間発展しない。

Heisenberg 演算子 $\tilde{O}(t)$ の時間発展を求める。時間微分を行い、

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{O}(t) = \frac{\partial}{\partial t} (U_H^\dagger(t) \hat{O} U_H(t)) \quad (3.94)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial t} U_H^\dagger(t) \right) \hat{O} U_H(t) + U_H^\dagger(t) \hat{O} \left(\frac{\partial}{\partial t} U_H(t) \right) \quad (3.95)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H} U_H^\dagger(t) \hat{O} U_H(t) - \frac{i}{\hbar} U_H^\dagger(t) \hat{O} \hat{H} U_H(t) \quad (3.96)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H} U_H^\dagger(t) \hat{O} U_H(t) - \frac{i}{\hbar} U_H^\dagger(t) \hat{O} U_H(t) \hat{H} \quad (3.97)$$

$$= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \tilde{O}(t)] \quad (3.98)$$

$$= \frac{i}{\hbar} [\tilde{H}(t), \tilde{O}(t)] \quad (3.99)$$

と、ハミルトニアンの交換関係で表されることが分かった。この Heisenberg 表示では、波動関数は時間発展せず、演算子が時間発展を司っているということが分かる。

3.4.3 相互作用表示

Heisenberg 表示と同じ要領で、ユニタリ変換

$$|\Psi_I(t)\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\Psi_S(t)\rangle = U_{H_0}^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.100)$$

$$U_{H_0}^\dagger(t) = e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \quad (3.101)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I \quad (3.102)$$

を行い、相互作用表示の波動関数 $|\Psi_I(t)\rangle$ を定義する。ハミルトニアンは、相互作用をしない自由粒子の部分 \hat{H}_0 と、相互作用を考慮する部分 \hat{H}_I に分けている。Schrödinger 表示における、演算子 \hat{O} の期待値 $\langle \hat{O}(t) \rangle$ は、

$$\langle \hat{O} \rangle (t) = \langle \Psi_S(t) | \hat{O} | \Psi_S(t) \rangle \quad (3.103)$$

$$= \langle \Psi_I(t) | U_{H_0}^\dagger(t) \hat{O} U_{H_0}(t) | \Psi_I(t) \rangle \quad (3.104)$$

$$= \langle \Psi_I(t) | \bar{O}(t) | \Psi_I(t) \rangle \quad (3.105)$$

とまとまる。 $\bar{O}(t) = U_{H_0}^\dagger(t) \hat{O} U_{H_0}(t)$ が相互作用表示での演算子である。相互作用表示では、演算子にバーをつけてる。

波動関数 $|\Psi_I(t)\rangle$ の時間発展は時間微分より

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \left(U_{H_0}^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle \right) \quad (3.106)$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \left(U_{H_0}^\dagger(t) \right) |\Psi_S(t)\rangle + U_{H_0}^\dagger(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_S(t)\rangle \right) \quad (3.107)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 U_{H_0}^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} U_{H_0}^\dagger(t) \hat{H} |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.108)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 U_{H_0}^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} U_{H_0}^\dagger(t) (\hat{H}_0 + \hat{H}_I) |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.109)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} U_{H_0}^\dagger(t) \hat{H}_I |\Psi_S(t)\rangle \quad (3.110)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} U_{H_0}^\dagger(t) \hat{H}_I U_{H_0}(t) |\Psi_I(t)\rangle \quad (3.111)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \bar{H}_I(t) |\Psi_I(t)\rangle \quad (3.112)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I(t)\rangle = \bar{H}_I(t) |\Psi_I(t)\rangle \quad (3.113)$$

が得られる。この形は Schrödinger 表示での時間発展と同じ形であるが、演算子の時間発展の可能性のある点で只の基底変換にはなっていない。

相互作用演算子 $\bar{O}(t)$ の時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{O}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left(U_{H_0}^\dagger(t) \hat{O} U_{H_0}(t) \right) \quad (3.114)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 U_{H_0}^\dagger(t) \hat{O} U_{H_0}(t) - U_{H_0}^\dagger(t) \hat{O} \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \right) U_{H_0}(t) \quad (3.115)$$

$$= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \bar{O}(t)] \quad (3.116)$$

$$= \frac{i}{\hbar} [\bar{H}_0(t), \bar{O}(t)] \quad (3.117)$$

である。相互作用表示では、波動関数も演算子も時間発展をする。

3.4.4 各描像での関係

もしも相互作用のハミルトニアン \hat{H}_I が考慮されない自由粒子の系 $\hat{H} = \hat{H}_0$ である場合は、ハイゼンベルグ表示と相互作用表示が等しくなり、波動関数の時間発展が見られなくなる。また、時間発展の起点 $t = 0$ では、 $|\Psi_S(0)\rangle = |\Psi_H\rangle = |\Psi_I(0)\rangle$ である。同様に演算子は $\hat{O} = \bar{O}(0) = \tilde{O}(0)$ である。

3.4.5 虚時間での表示

虚時間 $\tau = \frac{i}{\hbar} t$ を導入すると、これらの表示が簡潔なものになる。

虚時間での Schrödinger 表示

(3.83) 式を虚時間表示にすると、

$$|\Psi_S(\tau)\rangle = e^{-\hat{H}\tau} |\Psi_S(0)\rangle \quad (3.118)$$

$$= U_H(\tau) |\Psi_S(0)\rangle \quad (3.119)$$

従って、波動関数の虚時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} |\Psi_S(\tau)\rangle = -\hat{H} |\Psi_S(\tau)\rangle \quad (3.120)$$

虚時間での Heisenberg 表示

波動関数は

$$|\Psi_H\rangle = e^{\hat{H}\tau} |\Psi_S(\tau)\rangle \quad (3.121)$$

$$= U_H^\dagger(\tau) |\Psi_S(\tau)\rangle \quad (3.122)$$

であり、時間発展はない。演算子は $\tilde{O}(\tau) = U_H^\dagger(\tau)\hat{O}U_H(\tau)$ であり、

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\tilde{O}(\tau) = [\tilde{H}(\tau), \tilde{O}(\tau)] \quad (3.123)$$

という時間発展をする。

虚時間での相互作用表示

波動関数は

$$|\Psi_I(\tau)\rangle = e^{\hat{H}_0\tau} |\Psi_S(\tau)\rangle \quad (3.124)$$

$$= U_{H_0}^\dagger(\tau) |\Psi_S(\tau)\rangle \quad (3.125)$$

である。演算子は $\bar{O}(\tau) = U_{H_0}^\dagger(\tau)\hat{O}U_{H_0}(\tau)$ であり、

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\bar{O}(\tau) = [\bar{H}_0(\tau), \bar{O}(\tau)] \quad (3.126)$$

という時間発展をする。波動関数は

$$\frac{\partial}{\partial\tau} |\Psi_I(\tau)\rangle = -\bar{H}_I(\tau) |\Psi_I(\tau)\rangle \quad (3.127)$$

となる。

3.5 量子統計的知識の準備

M 個の体系による集団のうち、量子状態 m をとるものの数を M_m と表現する。従って量子状態 m をとる確率 P_m は、

$$P_m = \frac{M_m}{M} \quad (3.128)$$

$$M = \sum_m M_m \quad (3.129)$$

である。密度行列 $\hat{\rho}$ を導入し、量子状態 m の密度の期待値を確率 P_m で表現する。

$$P_m = \langle m | \hat{\rho} | m \rangle \quad (3.130)$$

$$\hat{\rho} = \sum_m |m\rangle P_m \langle m| \quad (3.131)$$

密度行列の対角和は、状態のすべての確率について考慮をするため、1になる。

$$\text{Tr} [\hat{\rho}] = \sum_n \langle n | \left(\sum_m |m\rangle P_m \langle m| \right) |n\rangle \quad (3.132)$$

$$= \sum_n P_n = 1 \quad (3.133)$$

物理量 B の期待値 $\langle B \rangle$ は、完全系 $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ を用いて

$$\langle B \rangle = \sum_m P_m \langle m | \hat{B} |m\rangle \quad (3.134)$$

$$= \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{B} |m\rangle \quad (3.135)$$

$$= \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{B}] \quad (3.136)$$

で表現できる。古典統計力学からのアナロジーより、グランドカノニカル
の系では

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu N)}}{\Xi} \quad (3.137)$$

$$= \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu N)}}{\text{Tr} [e^{-\beta(\hat{H}-\mu N)}]} \quad (3.138)$$

$$\Xi = \text{Tr} [e^{-\beta(\hat{H}-\mu N)}] \quad (3.139)$$

である。

3.6 線形応答理論による感受率の計算

新たに外場のハミルトニアン $\hat{H}'(\tau)$ を導入する

$$\hat{H}'(\tau) = -\hat{B}F(\tau) \quad (3.140)$$

ここで、 \hat{B} は外場の物理量を示す演算子、 $F(\tau)$ は周期的な時間変化を表す。これにより系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \hat{H} + \hat{H}'(\tau) \quad (3.141)$$

$$= (\hat{H}_0 + \hat{H}_I) + \hat{H}'(\tau) \quad (3.142)$$

と1項加えられる。以下では、「外場のある系」と「外場のない系」が混在するので、注意されたい。外場のある系での、Schrödinger 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \psi(\tau) = -\mathcal{H} \psi(\tau) \quad (3.143)$$

$$= -[\hat{H}_0 + \hat{H}_I + \hat{H}'(\tau)] \psi(\tau) \quad (3.144)$$

ここで、ハミルトニアン \hat{H} を用いたユニタリ変換を行い、波動関数の基底変換

$$\varphi(\tau) = e^{\hat{H}\tau}\psi(\tau) \quad (3.145)$$

$$= U_H^\dagger(\tau)\psi(\tau) \quad (3.146)$$

を行う。この基底を (3.144) 式に代入し、

$$\frac{\partial}{\partial\tau} \{U_H(\tau)\varphi(\tau)\} = -[\hat{H} + \hat{H}'(\tau)] \{U_H(\tau)\varphi(\tau)\} \quad (3.147)$$

$$U_H(\tau) \frac{\partial}{\partial\tau} \varphi(\tau) = -\hat{H}'(\tau)U_H(\tau)\varphi(\tau) \quad (3.148)$$

$$\frac{\partial}{\partial\tau} \varphi(\tau) = -\tilde{H}'(\tau)\varphi(\tau) \quad (3.149)$$

を得る。

この節では、 $\tau_0 = -\infty$ にて時間発展の初期状態 $\varphi(\tau = -\infty) = |\varphi\rangle$ とし、外場のない系での時間によらない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E_m|\varphi\rangle \quad (3.150)$$

を満たすものとする。(3.149) 式の両辺を時間発展の区間 $[-\infty, \tau]$ で積分し、

$$[\varphi(\tau)]_{-\infty}^\tau = -\int_{-\infty}^\tau \tilde{H}'(\tau')\varphi(\tau')d\tau' \quad (3.151)$$

$$\varphi(\tau) = |\varphi\rangle - \int_{-\infty}^\tau \tilde{H}'(\tau')\varphi(\tau')d\tau' \quad (3.152)$$

ここで、「 $\varphi(\tau')$ に式 (3.152) を代入」し、

$$\varphi(\tau) = |\varphi\rangle - \int_{-\infty}^\tau \tilde{H}'(\tau') \left(|\varphi\rangle - \int_{-\infty}^{\tau'} \tilde{H}'(\tau'')\varphi(\tau'')d\tau'' \right) d\tau' \quad (3.153)$$

となる。繰り返し右辺の φ を式 (3.152) に展開していくことは可能であるが、ここで \hat{H}' について線形な (1 次) の成分までで展開を打ち切り、

$$\varphi(\tau) \sim |\varphi\rangle - \int_{-\infty}^\tau \tilde{H}'(\tau')d\tau' |\varphi\rangle \quad (3.154)$$

という線形近似を行う。

さて、外場のある系での、状態 $\psi^m(\tau)$ の \hat{A} の期待値 $\langle\psi^m(\tau)|\hat{A}|\psi^m(\tau)\rangle$ は、式 (3.144) より、

$$\langle\psi^m(\tau)|\hat{A}|\psi^m(\tau)\rangle = \langle\varphi^m(\tau)|U_H^\dagger(\tau)\hat{A}U_H(\tau)|\varphi^m(\tau)\rangle \quad (3.155)$$

$$= \langle\varphi^m(\tau)|\tilde{A}(\tau)|\varphi^m(\tau)\rangle \quad (3.156)$$

$\varphi^m(\tau)$ を (3.154) で展開し、

$$\begin{aligned} \langle \psi^m(\tau) | \hat{A} | \psi^m(\tau) \rangle &\sim \langle m | \tilde{A}(\tau) | m \rangle \\ &\quad - \langle m | \tilde{A}(\tau) \int_{-\infty}^{\tau} \tilde{H}'(\tau') d\tau' | m \rangle \\ &\quad + \langle m | \int_{-\infty}^{\tau} \tilde{H}'(\tau') d\tau' \tilde{A}(\tau) | m \rangle \quad (3.157) \end{aligned}$$

$U_H | m \rangle = e^{-E_m \tau} | m \rangle$ より、右辺第一項は $\langle m | \hat{A} | m \rangle$ となる。第二項は

$$\begin{aligned} - \langle m | \tilde{A}(\tau) \int_{-\infty}^{\tau} \tilde{H}'(\tau') d\tau' | m \rangle &= - \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | e^{E_m \tau} \hat{A} e^{-\hat{H} \tau} e^{\hat{H} \tau'} \hat{H}' e^{-E_m \tau'} | m \rangle d\tau' \\ &= - \sum_n \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | e^{E_m(\tau-\tau')} \hat{A} e^{-E_n \tau} | n \rangle \langle n | e^{E_n \tau'} \hat{H}' | m \rangle d\tau' \\ &= - \sum_n \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | e^{E_m(\tau-\tau')} \hat{A} e^{-E_n(\tau-\tau')} | n \rangle \langle n | \hat{H}' | m \rangle d\tau' \\ &= - \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | e^{\hat{H}(\tau-\tau')} \hat{A} e^{-\hat{H}(\tau-\tau')} \hat{H}' | m \rangle d\tau' \\ &= - \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | \tilde{A}(\tau - \tau') \hat{H}' | m \rangle d\tau' \\ &= + \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | \tilde{A}(\tau - \tau') \hat{B} | m \rangle F(\tau') d\tau'. \quad (3.158) \end{aligned}$$

同様にして、第三項は

$$+ \langle m | \int_{-\infty}^{\tau} \tilde{H}'(\tau') d\tau' \tilde{A}(\tau) | m \rangle = - \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | \hat{B} \tilde{A}(\tau - \tau') | m \rangle F(\tau') d\tau' \quad (3.159)$$

以上より、外場のある系での、状態 $\psi^m(\tau)$ の \hat{A} の期待値 $\langle \psi^m(\tau) | \hat{A} | \psi^m(\tau) \rangle$ は、線形化された $\varphi^m(\tau)$ の基底を用いて

$$\langle \psi^m(\tau) | \hat{A} | \psi^m(\tau) \rangle \simeq \langle m | \hat{A} | m \rangle + \int_{-\infty}^{\tau} \langle m | [\tilde{A}(\tau - \tau'), \hat{B}] | m \rangle F(\tau') d\tau' \quad (3.160)$$

とまとめられる。この A の期待値を用いて、物理量 A は、

$$\langle A \rangle(\tau) = \sum_m P'_m(\tau) \langle \psi^m(\tau) | \hat{A} | \psi^m(\tau) \rangle \quad (3.161)$$

外場のある系での確率 P'_m は、

$$P'_m(\tau) = \frac{\langle m | e^{-\beta \mathcal{H}} | m \rangle}{\Xi'} \quad (3.162)$$

$$= \frac{\langle m | e^{-\beta \mathcal{H}} | m \rangle}{\sum_n \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}} | n \rangle} \quad (3.163)$$

$$\sim P_m \left(1 + \beta F(\tau) \langle m | \hat{B} | m \rangle \right) \quad (3.164)$$

と近似でき、従って (3.161) 式は

$$\langle A \rangle(\tau) = \sum_m P_m \left(1 + \beta F(\tau) \langle m | \hat{B} | m \rangle \right) \langle \psi^m(\tau) | \hat{A} | \psi^m(\tau) \rangle \quad (3.165)$$

$$\sim \sum_m P_m \langle m | \hat{A} | m \rangle + \beta F(\tau) \sum_m P_m \langle m | \tilde{A}(\tau) \hat{B} | m \rangle \quad (3.166)$$

$$= \langle A \rangle_0 + \beta \langle \tilde{A}(\tau) \hat{B} \rangle F(\tau) \quad (3.167)$$

$$= \langle A \rangle_0 + \chi_{AB}^R(\tau) F(\tau) \quad (3.168)$$

となる。 $\chi_{AB}^R(\tau) = \beta \langle \tilde{A}(\tau) \hat{B} \rangle$ は感受率 (Susceptibility) と呼ばれており、2体のグリーン関数のかたちになっている。しばしば、時間ではなく周波数の変数で用いられることが多く、虚時間 τ をフーリエ変換し

$$\chi_{AB}^R(i\omega_m) = \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{A}(\tau) \hat{B} \rangle d\tau \quad (3.169)$$

という形式を得る。ここで $i\omega_m = i2m\pi/\beta$ は、虚時間周期 β についての周波数の m 倍数であり、これは松原周波数 (Matsubara Frequency) と呼ばれている。

3.6.1 磁気感受率

本研究では、磁気感受率と電荷感受率の計算を行う。
磁場 \mathbf{M} をかけたときの磁化 \mathbf{H} は

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (3.170)$$

という線形な関係をもつ。サイト i の粒子に、 z 成分についてのスピンの外場 \hat{S}_i^z がかかることで、従ってスピンの z 成分 \hat{S}_i^z をもつ感受率 (物質が z 成分のスピンの外場に従う割合) は、

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{R}_i, i\omega_m) = \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{S}_i^z(\tau) \hat{S}_i^z \rangle d\tau \quad (3.171)$$

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{R}_i, \tau) = \beta \langle \tilde{S}_i^z(\tau) \hat{S}_i^z \rangle \quad (3.172)$$

である。

N 体系に属する電子のスピンの総量 $\Delta \langle \hat{S}^z \rangle(\tau)$ は、縦スピンであるので

$$\Delta \langle \hat{S}^z \rangle(\tau) = 2 \sum_i \beta \langle \tilde{S}_i^z(\tau) \hat{S}_i^z \rangle F(\tau) \quad (3.173)$$

$$= \sum_i \left(2\beta \langle \tilde{S}_i^z(\tau) \hat{S}_i^z \rangle \right) F(\tau) \quad (3.174)$$

となる。カッコ内について、

$$2\beta \langle \tilde{S}_i^z(\tau) \hat{S}_i^z \rangle = \frac{2\beta}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_i} \tilde{S}_{\mathbf{k}_1}^z(\tau) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_i} \hat{S}_{\mathbf{k}_2}^z \rangle \quad (3.175)$$

$$= \frac{2\beta}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{R}_i} \langle \tilde{S}_{\mathbf{k}_1}^z(\tau) \hat{S}_{\mathbf{k}_2}^z \rangle \quad (3.176)$$

$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ とすると、

$$\frac{2\beta}{N^2} \langle \tilde{S}_i^z(\tau) \hat{S}_i^z \rangle = \frac{2\beta}{N^2} \sum_{\mathbf{q}} \langle \tilde{S}_{\mathbf{q}}^z(\tau) \hat{S}_{-\mathbf{q}}^z \rangle \quad (3.177)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \chi_s^{zz}(\mathbf{q}, \tau) \quad (3.178)$$

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{2\beta}{N} \langle \tilde{S}_{\mathbf{q}}^z(\tau) \hat{S}_{-\mathbf{q}}^z \rangle \quad (3.179)$$

サイト i の依存する部分が対数の肩にくりこまれ、それもデルタ関数の条件で消えてしまった。(3.174) は、

$$\Delta \langle \hat{S}^z \rangle(\tau) = \sum_{\mathbf{q}} \chi_s^{zz}(\mathbf{q}, \tau) F(\tau) \quad (3.180)$$

と、波数の総和をとる形式になった。磁気感受率 (3.179) を松原周波数の形式にすると、

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{2}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{S}_{\mathbf{q}}^z(\tau) \hat{S}_{-\mathbf{q}}^z \rangle d\tau \quad (3.181)$$

スピン演算子 \hat{S}_i^z は、パウリ演算子 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ を用いて

$$\hat{S}_i^z = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \hat{c}_{i\sigma_1}^\dagger [\hat{\sigma}_z]_{\sigma_1 \sigma_2} \hat{c}_{i\sigma_2} \quad (3.182)$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}) \quad (3.183)$$

サイトについてフーリエ変換を行い、また生成・消滅演算子について (3.69) と (3.70) より

$$\hat{S}_{\mathbf{q}}^z = \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \hat{S}_i^z \quad (3.184)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}) \quad (3.185)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}) \quad (3.186)$$

$$= \frac{1}{2N} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{R}_i} (\hat{c}_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \uparrow} - \hat{c}_{\mathbf{k}_1 \downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \downarrow}) \quad (3.187)$$

対数の肩に乗っている波数がゼロになる条件 $\mathbf{q} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = 0$ より、 $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ とおくと、

$$\hat{S}_{\mathbf{q}}^z = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \right) \quad (3.188)$$

従って、(3.181) のスピン相関の部分は

$$\langle \tilde{S}_{\mathbf{q}}^z(\tau) \hat{S}_{-\mathbf{q}}^z \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) - \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\downarrow}(\tau) \right) \left(\hat{c}_{\mathbf{k}_2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}\uparrow} - \hat{c}_{\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}\downarrow} \right) \rangle \quad (3.189)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}\uparrow} \rangle - \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}\downarrow} \rangle \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\downarrow}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}\uparrow} \rangle + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\downarrow}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (3.190)$$

と生成・消滅演算子で表現でき、磁気感受率 $\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m)$ は、

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{2} \left[\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) \right] \quad (3.191)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \left[\chi^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}, i\omega_m) \right] \quad (3.192)$$

とまとまる。ここで、スピンの上下についての感受率 $\chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m)$ は、

$$\chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\sigma}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}\sigma'} \rangle d\tau \quad (3.193)$$

と定義されている。スピンの横方向の寄与については、 $S^x S^x + S^y S^y = (S^x + iS^y)(S^x - iS^y) = S^+ S^-$ より、

$$\chi_s^{+-}(\mathbf{R}_i, i\omega_m) = \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{S}_i^+(\tau) \hat{S}_i^-(\tau) \rangle d\tau \quad (3.194)$$

$$\chi_s^{+-}(\mathbf{R}_i, \tau) = \beta \langle \tilde{S}_i^+(\tau) \hat{S}_i^-(\tau) \rangle \quad (3.195)$$

波数表示では

$$\chi_s^{+-}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{S}_{\mathbf{q}}^+(\tau) \hat{S}_{-\mathbf{q}}^-(\tau) \rangle d\tau \quad (3.196)$$

である。この感受率は(3.193)式ではまとめられないので、とりあえずこの状態で計算を保留する。

3.6.2 電荷感受率

次に電荷感受率 $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$ であるが、これも先の計算と同じく、電荷密度の演算子 $\hat{\rho}_i$ (注: 状態の密度演算子とは違う) の線形応答

$$\chi_c(\mathbf{R}_i, i\omega_m) = \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{\rho}_i(\tau) \hat{\rho}_i \rangle d\tau \quad (3.197)$$

$$\chi_c(\mathbf{R}_i, \tau) = \beta \langle \tilde{\rho}_i(\tau) \hat{\rho}_i \rangle \quad (3.198)$$

波数表示では

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(\tau) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}} \rangle d\tau \quad (3.199)$$

である。電荷密度の演算子 $\hat{\rho}_i$ は生成・消滅演算子を用いて

$$\hat{\rho}_i = \sum_{\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i\sigma} \quad (3.200)$$

であり、フーリエ変換すると

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \quad (3.201)$$

が得られる。代入して

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{2} \left[\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) \right] \quad (3.202)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \left[\chi^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}, i\omega_m) \right] \quad (3.203)$$

が得られた。次に行う事は、スピンの上下についての感受率 (3.193) を計算することである。ブラケットに入っている、演算子の期待値をどう求めるかについて、以降で説明を行う。

3.7 摂動論的アプローチ

外場のない系での大分配関数 (3.139) は、ハミルトニアン \hat{H}_0, \hat{H}_I を用いて

$$\Xi = \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)} \right] = \text{Tr} \left[U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta) \right] \quad (3.204)$$

$$\equiv e^{-\beta\Omega} \quad (3.205)$$

$$U_{H_I}(\tau) \equiv e^{-\hat{H}_I \tau} \quad (3.206)$$

と定義される。 Ω は熱力学ポテンシャル $\Omega(T, N)$ である。相互作用のない系での期待値 $\langle A \rangle_0$ を、

$$\langle A \rangle_0 \equiv \frac{\text{Tr} [U_{H_0}(\beta) \hat{A}]}{\Xi_0} = \frac{\text{Tr} [U_{H_0}(\beta) \hat{A}]}{\text{Tr} [U_{H_0}(\beta)]} \quad (3.207)$$

$$\Xi_0 \equiv \text{Tr} [U_{H_0}(\beta)] \equiv e^{-\beta\Omega_0} \quad (3.208)$$

と定義すると、(3.204) 式は

$$\Xi = \text{Tr} [U_{H_0}(\beta)] \frac{\text{Tr} [U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta)]}{\text{Tr} [U_{H_0}(\beta)]} \quad (3.209)$$

$$= \text{Tr} [U_{H_0}(\beta)] \langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0 \quad (3.210)$$

$$= \Xi_0 \langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0 \quad (3.211)$$

となる。従って

$$\langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0 = e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} \quad (3.212)$$

である。

3.7.1 相互作用項の期待値

$e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)} = U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta)$ を両辺で微分し

$$\frac{\partial}{\partial \beta} [e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)}] = \frac{\partial}{\partial \beta} [U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta)] \quad (3.213)$$

$$- (\hat{H}_0 + \hat{H}_I) e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} U_{H_0}(\beta) \right) U_{H_I}(\beta) + U_{H_0}(\beta) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} U_{H_I}(\beta) \right) \quad (3.214)$$

$$- (\hat{H}_0 + \hat{H}_I) U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta) = -\hat{H}_0 U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta) + U_{H_0}(\beta) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} U_{H_I}(\beta) \right) \quad (3.215)$$

$$-\hat{H}_I U_{H_0}(\beta) U_{H_I}(\beta) = U_{H_0}(\beta) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} U_{H_I}(\beta) \right) \quad (3.216)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} U_{H_I}(\beta) = -\bar{H}_I(\beta) U_{H_I}(\beta) \quad (3.217)$$

さらに両辺を $[0, \beta]$ で積分する。 $U_{H_I}(0) = 1$ より、

$$U_{H_I}(\beta) = 1 - \int_0^\beta d\tau \bar{H}_I(\tau) U_{H_I}(\tau) \quad (3.218)$$

となり、(3.152) 式のように逐次計算ができるかたちになる。同様に、右辺の $U_{H_I}(\tau)$ は

$$U_{H_I}(\beta) = 1 - \int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) \left(1 - \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \bar{H}_I(\tau_2) U_{H_I}(\tau_2) \right) \quad (3.219)$$

$$= 1 - \int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) + \int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \bar{H}_I(\tau_2) U_{H_I}(\tau_2) \quad (3.220)$$

$$= 1 - \int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) + \int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \bar{H}_I(\tau_2) - \dots \quad (3.221)$$

と展開される。

第三項の、虚時間についての2重積分は、範囲のとり方について、

$$\int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 = \int_0^\beta d\tau_2 \int_{\tau_2}^\beta d\tau_1 \quad (3.222)$$

と同等である。さらに積分変数 τ_1, τ_2 を交換して第三項は、

$$\int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \bar{H}_I(\tau_2) = \int_0^\beta d\tau_1 \int_{\tau_1}^\beta d\tau_2 \bar{H}_I(\tau_2) \bar{H}_I(\tau_1) \quad (3.223)$$

両辺の τ_2 の積分について考慮すると、 $U_{H_I}(\beta)$ の第三項は、

$$\int_0^\beta d\tau_1 \bar{H}_I(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \bar{H}_I(\tau_2) = \frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 T_\tau [\bar{H}_I(\tau_2) \bar{H}_I(\tau_1)] \quad (3.224)$$

である。ここで τ_i の中身が大きい順番に並ぶように要請する演算子 T_τ を導入している。この導出は2次についてであったが、 n 次に拡張すると

$$U_{H_I}(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta T_\tau [\bar{H}_I(\tau_1) \bar{H}_I(\tau_2) \cdots \bar{H}_I(\tau_n)] d\tau_1 \cdots d\tau_n \quad (3.225)$$

となる。従って $e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)}$ は、

$$\begin{aligned} e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} &= \langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0 \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle T_\tau [\bar{H}_I(\tau_1) \bar{H}_I(\tau_2) \cdots \bar{H}_I(\tau_n)] \rangle_0 d\tau_1 \cdots d\tau_n \end{aligned} \quad (3.226)$$

である。定義された相互作用項 \bar{H}_I を、自由粒子系の土俵で計算をすることが出来る。ここで一旦、相互作用項の定義について考える。

3.8 相互作用項の定義

相互作用項の場合は、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ に存在する2つの粒子について考慮する必要がある。第二量子化での2体演算子 $\hat{D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の総和は数え上げの重複を考慮し、

$$D = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \hat{D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.227)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \hat{\psi}_{\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\mathbf{r}_2) \mathcal{D} \hat{\psi}_{\sigma_3}^{m_3}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_4}^{m_4}(\mathbf{r}_1) \quad (3.228)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \hat{c}_{i\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{j\sigma_2}^{m_2 \dagger} \left(\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{i\sigma_1}^{m_1*}(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma_2}^{m_2*}(\mathbf{r}_2) \mathcal{D} \phi_{k\sigma_3}^{m_3}(\mathbf{r}_2) \phi_{l\sigma_4}^{m_4}(\mathbf{r}_1) \right) \hat{c}_{k\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{l\sigma_4}^{m_4} \quad (3.229)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} V_{ijkl}(m_a, \sigma_a) \hat{c}_{i\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{j\sigma_2}^{m_2 \dagger} \hat{c}_{k\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{l\sigma_4}^{m_4} \quad (3.230)$$

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}_a} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \sum_{ijkl} V_{ijkl}(m_a, \sigma_a) \times \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_i + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_j - \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{R}_k - \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{R}_l)] \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^{m_2 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_3\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}_4\sigma_4}^{m_4} \quad (3.231)$$

という、生成・消滅演算子でまとめる。ここで、添字 $ijkl$ は粒子が存在するサイト (本研究では原子などの位置)、 $m_a = \{m_1, m_2, m_3, m_4\}$ は軌道の番号、 $\sigma_a = \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4\}$ はスピンの上下についてである。相互作用のハミルトニアンの場合、上式でカッコでまとめられた、 $V_{ijkl}(m_a, \sigma_a)$ の取りうる値について考慮する。本研究では、オンサイト ($i = j = k = l$) の相互作用および、オフサイトのクーロン相互作用 ($i = l \neq j = k$) を考慮するため、相互作用のハミルトニアンは

$$\hat{H}_I = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} V_i(m_a, \sigma_a) \hat{c}_{i\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{i\sigma_2}^{m_2 \dagger} \hat{c}_{i\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{i\sigma_4}^{m_4} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} V_{ij}(m_a, \sigma_a) \hat{c}_{i\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{j\sigma_2}^{m_2 \dagger} \hat{c}_{j\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{i\sigma_4}^{m_4} \quad (3.232)$$

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}_a} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \sum_i V_i(m_a, \sigma_a) e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{R}_i} \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^{m_2 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_3\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}_4\sigma_4}^{m_4} + \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}_a} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \sum_{ij} V_{ij}(m_a, \sigma_a) e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{R}_i} e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^{m_1 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^{m_2 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_3\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}_4\sigma_4}^{m_4} \quad (3.233)$$

と、波数の表現を用いるとオンサイトもオフサイトクーロンも、同じ生成・消滅演算子でまとめて表記することができる。第一項の対数の肩よ

り、 $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}' - \mathbf{q}$, $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}'$, $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}$ の関係で満たされるので、

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \sum_i V_i(m_a, \sigma_a) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4} \\ &\quad + \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \sum_{ij} V_{ij}(m_a, \sigma_a) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4} \end{aligned} \quad (3.234)$$

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \left[\sum_i V_i(m_a, \sigma_a) + \sum_{ij} V_{ij}(m_a, \sigma_a) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \right] \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4} \quad (3.235)$$

$\sum_i V_i$ は、各サイトでのオンサイト相互作用についての総和であるが、どのサイトでも相互作用が均一であるとして、 $\sum_i V_i = NV_{\text{on}}$ とする。また、2項目について $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j + \Delta\mathbf{r}$ とし、またこの項も起点 j で相互作用が変化しないとすると、

$$\sum_i V_i(m_a, \sigma_a) + \sum_{ij} V_{ij}(m_a, \sigma_a) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} = NV_{\text{on}}(m_a, \sigma_a) + N \sum_{\Delta\mathbf{r}} V_{\Delta\mathbf{r}}(m_a, \sigma_a) e^{-i\mathbf{q}\cdot\Delta\mathbf{r}} \quad (3.236)$$

これらをまとめて、

$$\hat{H}_I = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma_a) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4} \quad (3.237)$$

$$V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma_a) = \frac{1}{N} \left\{ V_{\text{on}}(m_a, \sigma_a) + \sum_{\Delta\mathbf{r}} V_{\Delta\mathbf{r}}(m_a, \sigma_a) e^{-i\mathbf{q}\cdot\Delta\mathbf{r}} \right\} \quad (3.238)$$

という形にまとめた。

以下では、本研究で用いるオンサイト相互作用およびオフサイトクーロン相互作用を紹介する。

3.8.1 ハバードの U

強相関電子系のハバードモデルで用いられる電子間の相互作用 U は、一般的にオンサイト・同じ軌道に属している電子同士の相互作用である。2体演算子 \mathcal{H}_I を用いて

$$U = V_{\text{on},(\sigma\bar{\sigma}\sigma\bar{\sigma})}^{(mmmm)} \quad (3.239)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{i\sigma}^{m*}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\bar{\sigma}}^{m*}(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_I \phi_{i\bar{\sigma}}^m(\mathbf{r}_2) \phi_{i\sigma}^m(\mathbf{r}_1) \quad (3.240)$$

と表現でき、この U についてのハミルトニアン $H_{I,U}$ は、

$$H_{I,U} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_m \sum_\sigma U \hat{c}_{i\sigma}^{m\dagger} \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^{m\dagger} \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^m \hat{c}_{i\sigma}^m \quad (3.241)$$

$$= \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_m \sum_\sigma \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{m\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\bar{\sigma}}^{m\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}}^m \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^m \quad (3.242)$$

$$(3.243)$$

とまとめられる。

3.8.2 オンサイト・異軌道のクーロン相互作用 U'

実際の原子では、一つのサイトに複数の軌道がまとまっている系であるため、詳細な有効模型を構築すべく本研究ではこの項も考慮する。この相互作用では、同じサイト・違う軌道に属している電子同士の相互作用を考慮する。ただし、クーロン相互作用であるため粒子同士の交換はここに含まない。

同サイト $i = j = k = l$ であり、異軌道同士の直接相互作用 ($m_1 = m_4 \neq m_2 = m_3$), ($\sigma_1 = \sigma_4 \neq \sigma_2 = \sigma_3$) であり、

$$U' = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{i\sigma}^{m*}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma'}^{m'*}(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_I \phi_{i\sigma'}^m(\mathbf{r}_2) \phi_{i\sigma}^m(\mathbf{r}_1) \quad (3.244)$$

$$H_{I,U'} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma\sigma'} U' \hat{c}_{i\sigma}^{m\dagger} \hat{c}_{i\sigma'}^{m'\dagger} \hat{c}_{i\sigma'}^{m'} \hat{c}_{i\sigma}^m \quad (3.245)$$

$$= \frac{U'}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma\sigma'} \hat{n}_{i\sigma}^m \hat{n}_{i\sigma'}^{m'} \quad (3.246)$$

3.8.3 フント則 J

同じサイトでの、粒子の交換についても考慮する。同サイトであるため、先の2つと同じく $i = j = k = l$ であるが、異軌道同士の交換 ($m_1 = m_3 \neq m_2 = m_4$) を考慮する。さらにこのとき、スピンの状態についても交換が行われるのであれば、スピンのとりうる条件は $\sigma_1 = \sigma_3 \neq \sigma_2 = \sigma_4$ であるため、

$$J = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{i\sigma}^{m*}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma'}^{m'*}(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_I \phi_{i\sigma}^m(\mathbf{r}_2) \phi_{i\sigma'}^{m'}(\mathbf{r}_1) \quad (3.247)$$

$$H_{I,J} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma\sigma'} J \hat{c}_{i\sigma}^{m\dagger} \hat{c}_{i\sigma'}^{m'\dagger} \hat{c}_{i\sigma}^m \hat{c}_{i\sigma'}^{m'} \quad (3.248)$$

と組むことができる。この場合、 $\delta_{\sigma_1\sigma_3}\delta_{\sigma_2\sigma_4}$ となる。この関係は、パウリの行列とデルタ関数を用いて

$$\delta_{\sigma_1\sigma_3}\delta_{\sigma_2\sigma_4} = \frac{1}{2}(\delta_{\sigma_1\sigma_4}\delta_{\sigma_2\sigma_3} + \hat{\sigma}_{\sigma_1\sigma_4} \cdot \hat{\sigma}_{\sigma_2\sigma_3}) \quad (3.249)$$

と考慮するスピンの組み合わせを変換することができる。交換積分のスピ
ン変化について場合分けをするという意味であるが、後ろの項は即ち、軌
道同士の交換 (これは J で考慮される) の前後でどのような上下スピンの
変化をし、前後あわせてスピンの内積はどれだけあったかを計算する項で
ある。スピン演算子 $\hat{S}_{mm'}^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'}^\mu \hat{c}_{\sigma}^{m\dagger} \hat{\sigma}_{\sigma\sigma'} \hat{c}_{\sigma'}^m$ でまとめると、

$$H_{I,J} = -\frac{1}{4} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma\sigma'} J \left\{ \hat{S}_{imm'} \cdot \hat{S}_{im'm} + \hat{n}_i^m \hat{n}_i^{m'} \right\} \quad (3.250)$$

となる。スピンの揃っているときに最大値をとるため、この項はフント則
の意味がある。

3.8.4 ペアホッピング J'

同じサイト・同じ軌道にいる 2 つの電子が、別の軌道に同時に飛び移る
ペアホッピングは、同サイト $i = j = k = l$ で、

$$J' = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{i\sigma}^{m*}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\bar{\sigma}}^{m*}(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_I \phi_{i\bar{\sigma}}^{m'}(\mathbf{r}_2) \phi_{i\sigma}^{m'}(\mathbf{r}_1) \quad (3.251)$$

$$H_{I,J'} = \frac{J'}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^{m\dagger} \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^{m\dagger} \hat{c}_{i\bar{\sigma}}^{m'} \hat{c}_{i\sigma}^{m'} \quad (3.252)$$

$$(3.253)$$

である。

3.8.5 オフサイトクーロン相互作用 V

多体の相互作用による遮蔽が小さい場合は、(サイト外レベルでの距離
という意味合いでの) 長距離相互作用も考慮できる。サイト外のクーロン
相互作用の直接項について、

$$V_{ij,\sigma\sigma'}^{mm'} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{i\sigma}^{m*}(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma'}^{m'*}(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_I \phi_{j\sigma'}^{m'}(\mathbf{r}_2) \phi_{i\sigma}^m(\mathbf{r}_1) \quad (3.254)$$

$$H_{I,V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{mm'} \sum_{\sigma\sigma'} V_{ij,\sigma\sigma'}^{mm'} \hat{c}_{i\sigma}^{m\dagger} \hat{c}_{j\sigma'}^{m\dagger} \hat{c}_{j\sigma'}^{m'} \hat{c}_{i\sigma}^m \quad (3.255)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{mm'} \sum_{\sigma\sigma'} V_{ij,\sigma\sigma'}^{mm'} \hat{n}_{i\sigma}^m \hat{n}_{j\sigma'}^{m'} \quad (3.256)$$

である。

3.9 摂動展開

式 (3.226) を展開する。ゼロ次 $\mathcal{O}^{(0)}$ を第一項の 1 とすると、一次の項 $\mathcal{O}^{(1)}$ は

$$\mathcal{O}^{(1)} = - \int_0^\beta \langle \bar{H}_I(\tau) \rangle_0 d\tau \quad (3.257)$$

である。波数形式での相互作用項 (3.237) を代入して

$$\mathcal{O}^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma_a) \int_0^\beta \langle \bar{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \rangle_0 d\tau \quad (3.258)$$

となった。ここで、自由粒子系における演算子の縮約である Bloch-de-Dominicis の定理

$$\langle C_1 C_2 \cdots C_{2n} \rangle_0 = \sum (-1)^{\delta(P)} \langle C_{i_1} C_{i_2} \rangle_0 \langle C_{i_3} C_{i_4} \rangle_0 \cdots \langle C_{i_{2n-1}} C_{i_{2n}} \rangle_0 \quad (3.259)$$

を適用する。ここで、 \sum は $i_1 < i_2, i_3 < i_4, \dots, i_{2n-1} < i_{2n}$ かつ $i_1 < i_3 < \dots < i_{2n-1}$ の条件下での和。 $\delta(P)$ は $1, 2, \dots, 2n$ を i_1, i_2, \dots, i_{2n} に並び替える際に必要な置換数である。(3.258) は

$$\begin{aligned} \mathcal{O}^{(1)} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma_a) \int_0^\beta d\tau \left\{ \right. \\ & \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \rangle_0 \langle \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \rangle_0 \\ & \left. - \langle \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \rangle_0 \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \rangle_0 \right\} \quad (3.260) \end{aligned}$$

という演算子の縮約にまとめられた。ここでは $\langle CC^\dagger \rangle_0 \langle CC^\dagger \rangle_0$ というような、「ある状態で生成した自由粒子が、ある状態で消滅する」という過程のみをとっており、自由粒子の対形成・対消滅を表現する $\langle C^\dagger C^\dagger \rangle_0 \langle CC \rangle_0$ というような過程は考慮しない。

ここで、取り上げた自由粒子の過程の記述についてとても便利な、グリーン関数を導入する。

3.10 温度グリーン関数

時間 τ' で生成した粒子 (フェルミオン) が、ある一定の運動量・スピンをもって、時間 τ で消滅する過程を温度グリーン関数

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') = -\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle \quad (3.261)$$

$$= \begin{cases} -\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle & \tau \geq \tau' \\ +\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle & \tau' > \tau \end{cases} \quad (3.262)$$

$$= -\theta(\tau - \tau') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle + \theta(\tau' - \tau) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle \quad (3.263)$$

でまとめる。フェルミオンのグリーン関数は β についての反周期性、即ち 2β についての周期性

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau + \beta) = -G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \quad (3.264)$$

を持っている。従って、虚時間についてのフーリエ変換は

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n G_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) e^{-i\varepsilon_n \tau} \quad (3.265)$$

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) e^{i\varepsilon_n \tau} d\tau = \int_0^{\beta} G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) e^{i\varepsilon_n \tau} d\tau \quad (3.266)$$

ととられる。 $i\varepsilon_n$ は松原周波数と呼ばれており、グリーン関数の反周期性のために

$$\varepsilon_n = (2n + 1)\pi/\beta \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.267)$$

と奇数について量子化がされている。

いま、縮約で捉えているような形で書けるグリーン関数、即ち、もしも系に相互作用がはたらかない場合のグリーン関数 G^0 は、

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1 l_2}(\tau - \tau') = -\langle T_\tau e^{\hat{H}_0 \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1} e^{-\hat{H}_0 \tau} \cdot e^{\hat{H}_0 \tau'} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger} e^{-\hat{H}_0 \tau'} \rangle_0 \quad (3.268)$$

$$= -\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle_0 \quad (3.269)$$

$$= -\theta(\tau - \tau') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle_0 + \theta(\tau' - \tau) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle_0 \quad (3.270)$$

と、相互作用表示で表現でき、そのまま (3.260) に代入ができる。

3.10.1 グリーン関数のダイアグラム

ファインマン・ダイアグラム (Feynman Diagram) を用いると、グリーン関数や相互作用の項を図で表現することができ、非常に明快到に計算を行うことができる。グリーン関数は図 3.2 のように実線で描画される。一般的に、相互作用を含まない $G^{(0)}$ は細線、相互作用も繰り込んでいる

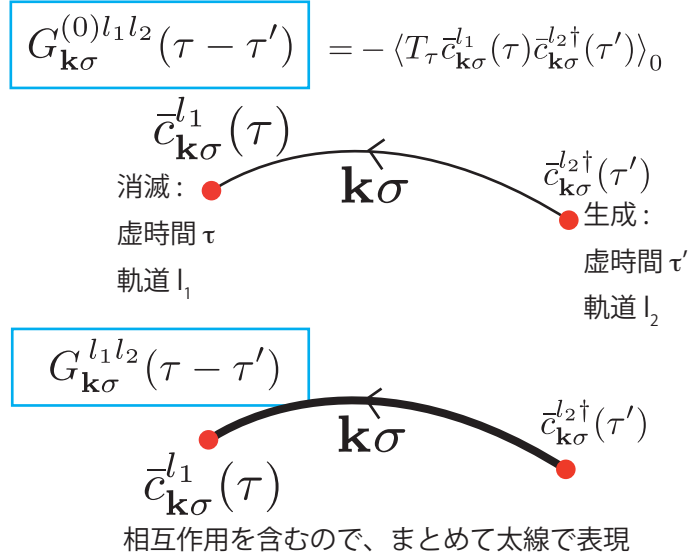


図 3.2: グリーン関数のファインマン・ダイアグラム

G は太線で描かれる。

3.10.2 自由粒子グリーン関数の計算

この自由粒子グリーン関数は、演算子の微分により、さらに具体的な物理量の表現を見出すことができる。相互作用表示 $\bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau)$ の虚時間微分は (3.81) の相互作用表示との交換であるので、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) = [\bar{H}_0(\tau), \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau)] \quad (3.271)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma'} \varepsilon^{\mu\nu}(\mathbf{k}') [\bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\mu\dagger}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\nu(\tau), \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau)] - \mu \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mu} \sum_{\sigma'} [\bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\mu\dagger}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\nu(\tau), \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau)] \quad (3.272)$$

3つの演算子の交換法則 $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$ を用いると、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) = - \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma'} \varepsilon^{\mu\nu}(\mathbf{k}') \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu l_1} \delta_{\sigma'\sigma} \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\mu}(\tau) + \mu \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mu} \sum_{\sigma'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu l_1} \delta_{\sigma'\sigma} \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\mu}(\tau) \quad (3.273)$$

$$= - \sum_{\nu} \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu}(\tau) + \mu \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \quad (3.274)$$

となる。自由粒子グリーン関数 $G^{(0)}$ の虚時間 τ での微分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 - \theta(\tau - \tau') \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \right\rangle_0 \\ &\quad - \delta(\tau' - \tau) \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle_0 + \theta(\tau' - \tau) \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \rangle_0 \end{aligned} \quad (3.275)$$

$$\begin{aligned} &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1l_2} \\ &\quad - \theta(\tau - \tau') \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \right\rangle_0 + \theta(\tau' - \tau) \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \rangle_0 \end{aligned} \quad (3.276)$$

となる。(3.275) 式の第一項、第三項のブラケット部分について、フェルミオンの交換関係 $[C_1, C_2^\dagger] = \delta_{12}$ を用いて $-\delta_{l_1l_2}$ にまとめた。ここで (3.274) を代入して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1l_2} - \theta(\tau - \tau') \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \right\rangle_0 \\ &\quad + \theta(\tau' - \tau) \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \rangle_0 \\ &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1l_2} \\ &\quad + \theta(\tau - \tau') \sum_{\nu} \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 - \theta(\tau - \tau') \mu \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 \\ &\quad - \theta(\tau' - \tau) \sum_{\nu} \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu}(\tau) \rangle_0 + \theta(\tau' - \tau) \mu \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle_0 \\ &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1l_2} - \sum_{\nu} \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)\nu l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1 l_2}(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (3.277)$$

これで自由粒子グリーン関数の微分方程式に帰着した。ここで、両辺に $\int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')}$ を作用させる。

$$\begin{aligned} & \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(\tau - \tau') \right] \\ &= -\delta_{l_1l_2} \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \delta(\tau - \tau') \\ & \quad - \sum_\nu \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)\nu l_2}(\tau - \tau') \\ & \quad + \mu \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (3.278)$$

$$= -\delta_{l_1l_2} - \sum_\nu \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)\nu l_2}(i\varepsilon_n) + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(i\varepsilon_n) \quad (3.279)$$

右辺は松原グリーン関数とデルタ関数でまとめられた。左辺は積の微分より、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_1}(\tau - \tau') \right] \\ &= i\varepsilon_n \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_1}(\tau - \tau') + \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_1}(\tau - \tau') \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.280)$$

を用いて、

$$-i\varepsilon_n G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_1}(i\varepsilon_n) = -\delta_{l_1l_2} - \sum_\nu \varepsilon^{l_1\nu}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)\nu l_2}(i\varepsilon_n) + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(i\varepsilon_n) \quad (3.281)$$

と、左辺も松原グリーン関数のシンプルな形になった。あとは軌道成分について行列表記を考えればよい。グリーン関数を軌道について行列 $\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n)$ でまとめた場合、

$$-i\varepsilon_n \left[\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1l_2} = -\hat{I}_{l_1l_2} - \left[\hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1l_2} + \mu \left[\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1l_2} \quad (3.282)$$

$$-i\varepsilon_n \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) = -\hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) + \mu \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) \quad (3.283)$$

$$\hat{I} = \left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right] \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) \quad (3.284)$$

$$\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(i\varepsilon_n) = \left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \quad (3.285)$$

という行列形式での松原グリーン関数が得られた。松原周波数は (3.267) 式、化学ポテンシャル μ はバンド計算より、そして $\hat{\varepsilon}(\mathbf{k})$ は (3.79) 式をもとに組めば計算できるようになることが分かった。

3.11 ファインマン・ダイアグラムを用いた摂動展開

再び $\langle U(\beta) \rangle_0 = e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)}$ の一次成分の話に戻る。式 (3.260) は自由粒子の温度グリーン関数を用いて

$$\begin{aligned} \mathcal{O}^{(1)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{m_a} \sum_{\sigma\sigma'} \int_0^\beta d\tau \left\{ \right. \\ &\quad \langle \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{m_4}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{m_1\dagger}(\tau) \rangle_0 V_{\mathbf{q}=0(m_1\sigma)(m_2\sigma')(m_3\sigma')(m_4\sigma)} \langle \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{m_3}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^{m_2\dagger}(\tau) \rangle_0 \\ &\quad \left. - \langle \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^{m_3}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{m_1\dagger}(\tau) \rangle_0 V_{\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}(m_1\sigma)(m_2\sigma')(m_3\sigma)(m_4\sigma')} \langle \bar{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{m_4}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^{m_2\dagger}(\tau) \rangle_0 \right\} \end{aligned} \quad (3.286)$$

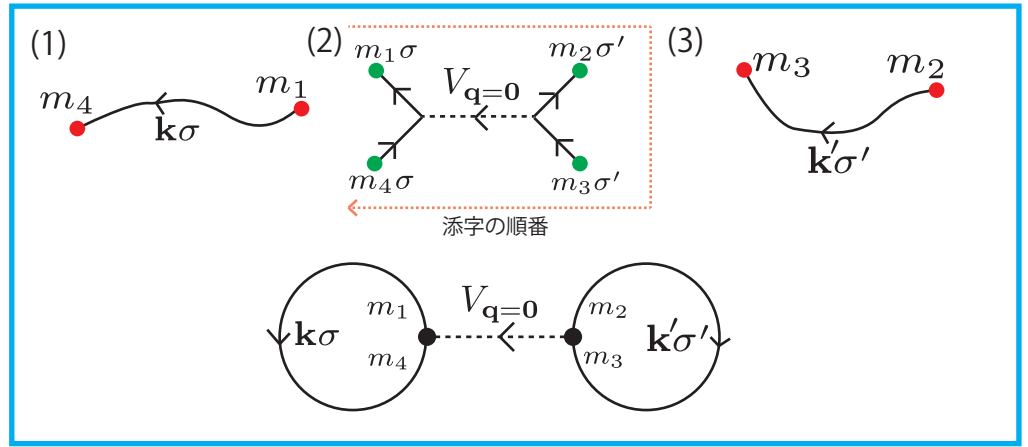
$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{m_a} \sum_{\sigma\sigma'} \int_0^\beta d\tau \left\{ \right. \\ &\quad G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)m_4m_1}(\tau=0) V_{\mathbf{q}=0(m_1\sigma)(m_2\sigma')(m_3\sigma')(m_4\sigma)} G_{\mathbf{k}'\sigma'}^{(0)m_3m_2}(\tau=0) \\ &\quad \left. - G_{\mathbf{k}'\sigma}^{(0)m_3m_1}(\tau=0) V_{\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}(m_1\sigma)(m_2\sigma')(m_3\sigma)(m_4\sigma')} G_{\mathbf{k}'\sigma'}^{(0)m_4m_2}(\tau=0) \right\} \end{aligned} \quad (3.287)$$

$$= \mathcal{O}^{(1a)} + \mathcal{O}^{(1b)} \quad (3.288)$$

とすると、ファインマン・ダイアグラムは図 3.3 のように対応する。相互作用 $V_{\mathbf{q}}$ の足の順番に注意されたい。第一項 $\mathcal{O}^{(1a)}$ は相互作用の両端でグリーン関数の実線が循環するような 'Bubble(泡)' のダイアグラムになった。第二項 $\mathcal{O}^{(1b)}$ は、2本のグリーン関数の実線が円をつくり、間を相互作用がつながる 'Ladder(はしご)' のダイアグラムを形成している。このように、与えられた実線、相互作用の線を使って、それぞれの線の端が閉じる図形を数え上げれば、相互作用による寄与を計算することができる。さて、これは一次の項であり、 \bar{H}_I をひとつ与えられたために相互作用の線が1本、自由粒子グリーン関数の実線が2本であった。従って n 次の場合には n 本の相互作用線と、 $2n$ 本の自由粒子グリーン関数の実線が与えられると考えることができる。

二次の項で与えられる「2本の相互作用線、4本の自由粒子グリーン関数」を使って作ることができるダイアグラムは、図 3.4 のように8パターンある。しかし、そのパターンには大きく分けて2つある。すべての線を使って2つのダイアグラムをつくる項と、1つだけのダイアグラムをつくる項である。これらはそれぞれ「非連結ダイアグラム」「連結ダイアグラム」

$$\mathcal{O}^{(1a)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{m_a} \sum_{\sigma\sigma'} \int_0^\beta d\tau \underbrace{G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)m_4m_1}(\tau=0)}_{(1)} \underbrace{V_{\mathbf{q}=0(m_1\sigma)(m_2\sigma')(m_3\sigma')(m_4\sigma)}}_{(2)} \underbrace{G_{\mathbf{k}'\sigma'}^{(0)m_3m_2}(\tau=0)}_{(3)}$$



$$\mathcal{O}^{(1b)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{m_a} \sum_{\sigma\sigma'} \int_0^\beta d\tau \underbrace{G_{\mathbf{k}'\sigma}^{(0)m_3m_1}(\tau=0)}_{(1)} \underbrace{V_{\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}(m_1\sigma)(m_2\sigma')(m_3\sigma)(m_4\sigma')}}_{(2)} \underbrace{G_{\mathbf{k}\sigma'}^{(0)m_4m_2}(\tau=0)}_{(3)}$$

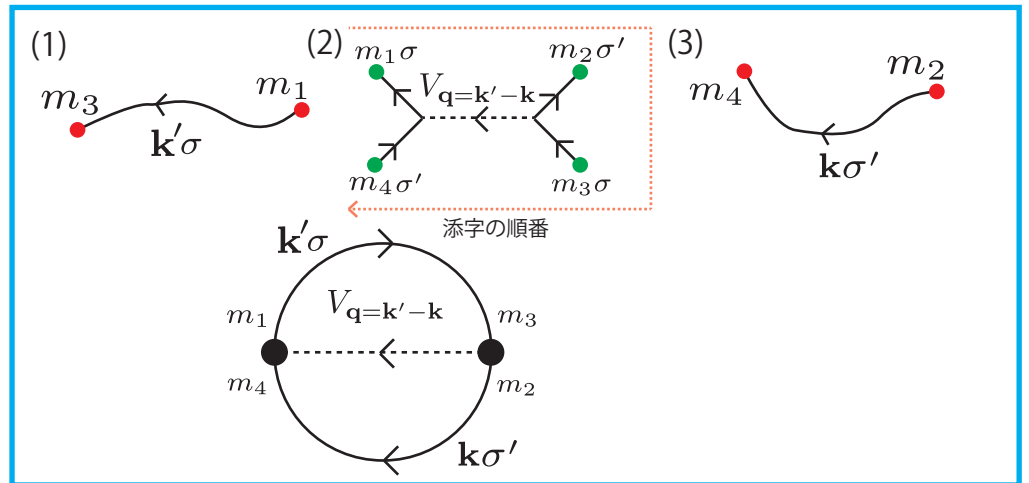


図 3.3: 摂動展開の一次項 2 つについてのファインマン・ダイアグラム

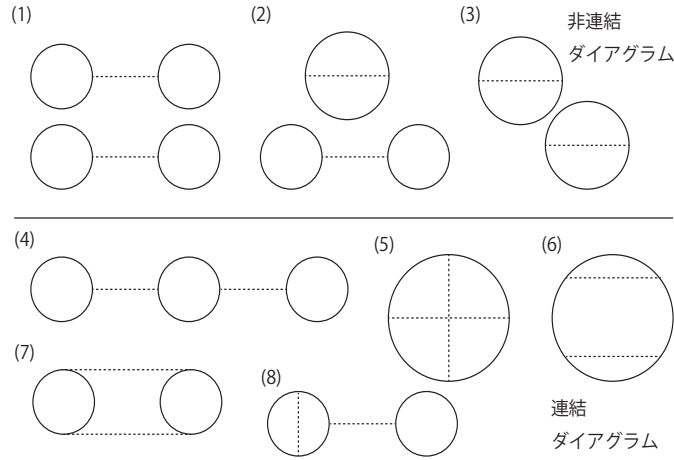


図 3.4: 摂動展開の二次項についてのファインマン・ダイアグラム

と呼ばれている。ここから想像がつく通り、摂動展開の三次の項 $\mathcal{O}^{(3)}$ では、一次の項、二次の項で出てきた連結ダイアグラムをただいくつか並べたような非連結ダイアグラムの項があらわれる。

n 次の非連結ダイアグラムを $\mathcal{O}_{con.}^{(n)}$ としたとき、摂動展開 $e^{-\beta(\Omega-\Omega_0)}$ は、

$$e^{-\beta(\Omega-\Omega_0)} = \exp \left[\sum_n \mathcal{O}_{con.}^{(n)} \right] \quad (3.289)$$

$$= 1 + \sum_n \mathcal{O}_{con.}^{(n)} + \frac{1}{2} \sum_{n_i} \mathcal{O}_{con.}^{(n_1)} \mathcal{O}_{con.}^{(n_2)} + \dots \quad (3.290)$$

と、対数の肩に連結ダイアグラムを考慮することで、非連結ダイアグラムの項も連結ダイアグラムの積でまとめて表現することができる。

$$-\beta(\Omega - \Omega_0) = \sum_n \mathcal{O}_{con.}^{(n)} \quad (3.291)$$

$$\Omega - \Omega_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_n \mathcal{O}_{con.}^{(n)} \equiv \sum_n \Omega^{(n)} \quad (3.292)$$

3.12 1体・2体グリーン関数の摂動展開

摂動展開を応用し、相互作用がある系でのグリーン関数と、2体のグリーン関数である感受率 $\chi^{\sigma\sigma'}$ の計算を行う。

2つの虚時間 τ, τ' の間についての Heisenberg 演算子を考える。虚時間 τ での Heisenberg 演算子を $\tilde{A}(\tau)$ 、 τ' での演算子を $\tilde{B}(\tau')$ とすると、温度

グリーン関数は

$$-\langle T_\tau \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau') \rangle = -\frac{\text{Tr} [T_\tau U_H(\beta) \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau')]}{\Xi} \quad (3.293)$$

現在の状態から摂動展開を行うためには、演算子のハイゼンベルグ表示を相互作用表示に変換し、対角和の先頭に $U_{H_0}(\beta)$ を用意して、相互作用のない系での物理量の計算の形式に持っていく。最後は Bloch-de Dominicis 定理により縮約をとる。といった段取りを踏む必要がある。

まずハイゼンベルグ表示を相互作用表示に変換する。

$$U_H(\tau) = e^{-\tau \hat{H}} \quad (3.294)$$

$$= e^{-\tau(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)} \quad (3.295)$$

$$= U_{H_0}(\tau) e^{-\tau \hat{H}_I} \quad (3.296)$$

を用いると、 $\tilde{A}(\tau)$ は

$$\begin{aligned} \tilde{A}(\tau) &= U_H^\dagger(\tau) \hat{A} U_H(\tau) \\ &= e^{\tau \hat{H}_I} U_{H_0}^\dagger(\tau) \hat{A} U_{H_0}(\tau) e^{-\tau \hat{H}_I} \\ &= e^{\tau \hat{H}_I} \bar{A}(\tau) e^{-\tau \hat{H}_I} \\ &= U_{H_I}^\dagger(\tau) \bar{A}(\tau) U_{H_I}(\tau) \end{aligned} \quad (3.297)$$

という関係であるため、(3.293) に代入し

$$\begin{aligned} &-\langle T_\tau \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau') \rangle \\ &= -\frac{1}{\Xi} \text{Tr} [T_\tau U_H(\beta) \{U_{H_I}^\dagger(\tau) \bar{A}(\tau) U_{H_I}(\tau)\} \{U_{H_I}^\dagger(\tau') \bar{B}(\tau') U_{H_I}(\tau')\}] \\ &= -\frac{1}{\Xi} \text{Tr} [T_\tau U_{H_0}(\beta) \{U_{H_I}(\beta) U_{H_I}^\dagger(\tau)\} \bar{A}(\tau) \{U_{H_I}(\tau) U_{H_I}^\dagger(\tau')\} \bar{B}(\tau') \{U_{H_I}(\tau') U_{H_I}^\dagger(0)\}] \end{aligned} \quad (3.298)$$

が導かれる。 $\text{Tr}[\dots]$ は自由粒子系の物理量 $\langle \dots \rangle_0$ の表式 (3.207) の分子のかたちをとるため、

$$\begin{aligned} &-\langle T_\tau \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau') \rangle \\ &= -\frac{1}{\langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0} \langle T_\tau S(\beta, \tau) \bar{A}(\tau) S(\tau, \tau') \bar{B}(\tau') S(\tau', 0) \rangle_0. \end{aligned} \quad (3.299)$$

ここで、相互作用ユニタリ演算子の時間発展 $S(\tau, \tau')$ を導入し、まとめている。

$$S(\tau, \tau') = U_{H_I}(\tau) U_{H_I}^\dagger(\tau') \quad (3.300)$$

時間発展の微分は、(3.217) を用いて

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\tau}S(\tau,\tau') &= \left[\frac{\partial}{\partial\tau}U_{H_I}(\tau)\right]U_{H_I}^\dagger(\tau') \\ &= -\bar{H}_I(\tau)U_{H_I}(\tau)U_{H_I}^\dagger(\tau') \\ &= -\bar{H}_I(\tau)S(\tau,\tau')\end{aligned}\quad (3.301)$$

といった逐次積分の形になるため、(3.217) からの導出と同じ手法を用いる。

$$\begin{aligned}S(\tau,\tau') &= 1 - \int_{\tau'}^{\tau} d\tau'' \bar{H}_I(\tau'')S(\tau'',\tau') \\ &= \exp\left[-\int_{\tau'}^{\tau} d\tau'' \bar{H}_I(\tau'')\right]\end{aligned}\quad (3.302)$$

とまとめられる。 T_τ 記号下での指数関数は互いに可換であるため、(3.299) は

$$\begin{aligned}-\langle T_\tau \tilde{A}(\tau)\tilde{B}(\tau')\rangle &= -\frac{1}{\langle U_{H_I}(\beta)\rangle_0} \\ &\quad \langle T_\tau \exp\left[-\int_{\tau}^{\beta} d\tau'' \bar{H}_I(\tau'')\right] \bar{A}(\tau) \exp\left[-\int_{\tau'}^{\tau} d\tau'' \bar{H}_I(\tau'')\right] \bar{B}(\tau') \exp\left[-\int_0^{\tau'} d\tau'' \bar{H}_I(\tau'')\right]\rangle_0\end{aligned}\quad (3.303)$$

$$= -\frac{1}{\langle U_{H_I}(\beta)\rangle_0} \langle T_\tau \exp\left[-\int_0^{\beta} d\tau'' \bar{H}_I(\tau'')\right] \bar{A}(\tau)\bar{B}(\tau')\rangle_0\quad (3.304)$$

分母の $U_{H_I}(\beta)$ は、(3.225) 式の級数から

$$U_{H_I}(\beta) = T_\tau \exp\left[-\int_0^{\beta} \bar{H}_I(\tau')d\tau'\right]\quad (3.305)$$

であるため、

$$-\langle T_\tau \tilde{A}(\tau)\tilde{B}(\tau')\rangle = -\frac{1}{\langle U_{H_I}(\beta)\rangle_0} \langle T_\tau U_{H_I}(\beta)\bar{A}(\tau)\bar{B}(\tau')\rangle_0\quad (3.306)$$

左辺のグリーン関数の形が、右辺の摂動展開の形で表現された。以下では応用について記す。

3.12.1 1粒子グリーン関数の摂動展開

一粒子温度グリーン関数 $G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau - \tau')$ は

$$\begin{aligned}G_{\mathbf{k},\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau)\tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau')\rangle \\ &= -\frac{\langle T_\tau U_{H_I}(\beta)\tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau)\tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau')\rangle_0}{\langle U_{H_I}(\beta)\rangle_0}\end{aligned}\quad (3.307)$$

である。分子について摂動展開を行っていく。

$$\begin{aligned}
& - \langle T_\tau U_{H_I}(\beta) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 \\
& = - \langle T_\tau \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 + \int_0^\beta \langle T_\tau \bar{H}_I(\tau_1) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 d\tau_1 - \frac{1}{2} \int_0^\beta \dots \\
& \hspace{20em} (3.308)
\end{aligned}$$

零次の項は、自由粒子温度グリーン関数 $G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)l_1l_2}(\tau - \tau')$ そのものである。一次の項について、

$$\begin{aligned}
& \int_0^\beta \langle T_\tau \bar{H}_I(\tau_1) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 d\tau_1 \\
& = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}_1\mathbf{k}'_1} \sum_{m_a} \sum_{\sigma_a} \int_0^\beta V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma_a) \langle T_\tau \bar{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau_1) \bar{c}_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau_1) \bar{c}_{\mathbf{k}'_1\sigma_3}^{m_3}(\tau_1) \bar{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau_1) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \bar{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2\dagger}(\tau') \rangle_0 d\tau_1 \\
& \hspace{20em} (3.309)
\end{aligned}$$

である。グリーン関数の τ と τ' の間の過程について計算しているため、 τ_1 はそれらの虚時間の間に無くてはならない。Bloch-de-Dominicis の定理による縮約のとり方としては、図 3.5 のようなとり方が考えられる。図では赤い点を生成演算子、青い点を消滅演算子としている。縮約をとりグリーン関数を組む、ということは、赤い点と青い点を実線で結ぶことである。そのように考えると、(b)(c)(d) のようなパターンで縮約をとることができる。図の (b) は、 $\langle \bar{c}(\tau) \bar{c}^\dagger(\tau') \rangle_0$ で縮約をとった場合で、このときは間に残った相互作用の 4 点が、 $\langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0$ の一次のダイアグラムを組み、非連結なダイアグラムとなる。もしも、 $\langle \bar{c}(\tau) \bar{c}^\dagger(\tau_1) \rangle_0$ かつ、 $\langle \bar{c}(\tau_1) \bar{c}^\dagger(\tau') \rangle_0$ というような縮約をとる場合は、相互作用側の軌道の掴み方によって、(b)(c) のようなバリエーションが生じる。(c) のようにとる場合、外線(つながらない一本線)から相互作用線が伸び、もう一方で Bubble なダイアグラムが描かれる。(d) のように取る場合は、すべての点を使って外線を描いているものの、途中で相互作用を自ら放って受け取るようなふるまいを記述している。

2 次の場合、 τ と τ' の間にもうひとつ、 τ_2 という虚時間の領域を作り、そこに相互作用の線と 4 つの生成消滅演算子を置いて考える。

n 次のダイアグラムについて共通して言えることは、このグリーン関数の計算でも、非連結な項、連結な項にわけられるという点である。しかも、非連結な項にある、外線と繋がっていないダイアグラムは、先ほど計算を行った $\langle U_{H_I}(\beta) \rangle_0$ を構成する要素 $\mathcal{O}_{con.}^{(n)}$ と同じである。従って、外線とつながっているダイアグラムを $\mathcal{O}_{con.}^{(G;n)}$ としたとき、グリーン関数は

$$\frac{\left(\sum \mathcal{O}_{con.}^{(n)} \right) \left(\sum \mathcal{O}_{con.}^{(G;n)} \right)}{\sum \mathcal{O}_{con.}^{(n)}} \quad (3.310)$$

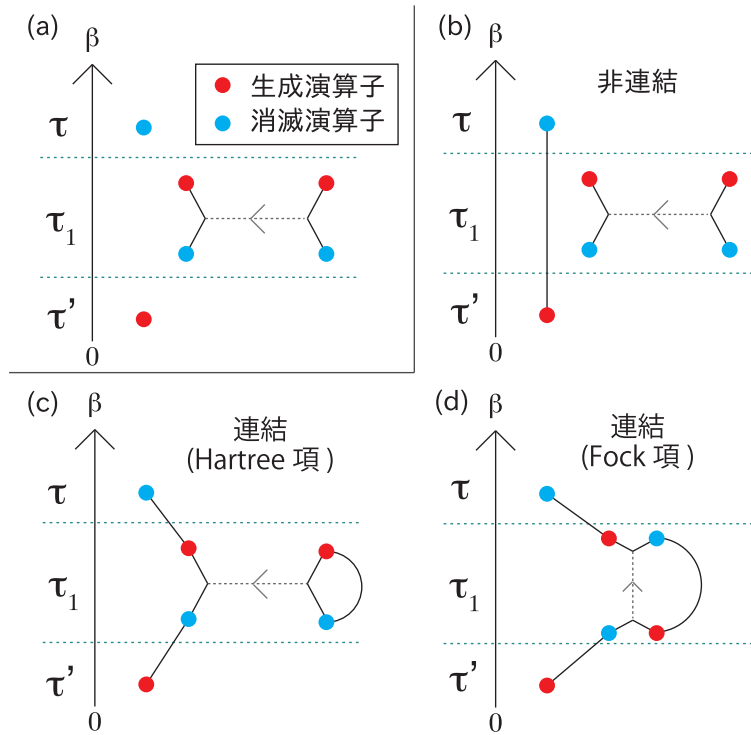


図 3.5: Green 関数の 1 次での摂動展開について (a) 与えられた演算子と相互作用 (b) 非連結なダイアグラム (c) 連結ダイアグラムの Hartree 項 (d) 連結ダイアグラムの Fock 項

と表現ができる。グリーン関数は、外線とつながっているダイアグラムのみを数え上げればよい。

$$G_{\mathbf{k},\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') = - \langle T_\tau U_{H_I}(\beta) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle_{0,con.} \quad (3.311)$$

3.12.2 2 粒子グリーン関数の摂動展開

2 粒子温度グリーン関数についても、前述したダイアグラムのとり方を採用すればよく、(3.193) 式を、それぞれの生成・消滅演算子に軌道の成分を付けて、

$$\begin{aligned}
& \chi_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{\sigma \sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m) \\
&= \frac{1}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \sigma}^{l_2}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma'}^{l_3 \dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \sigma'}^{l_4} \rangle \quad (3.312) \\
&= \frac{1}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle T_\tau U_{H_I}(\beta) \hat{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \sigma}^{l_2}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma'}^{l_3 \dagger}(0) \hat{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \sigma'}^{l_4}(0) \rangle_{0, con}. \quad (3.313)
\end{aligned}$$

と書ける。

$H_I(\beta)$ を展開する。零次 $\mathcal{O}^{(0)} = 1$ による感受率の摂動展開項 $\chi_{0 l_1 l_2 l_3 l_4}^{\sigma \sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m)$ を既約感受率 (Irreducible Susceptibility) と呼ぶ。

$$\begin{aligned}
& \chi_{0 l_1 l_2 l_3 l_4}^{\sigma \sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m) \\
&= \frac{1}{N} \int_0^\beta e^{i\omega_m \tau} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle T_\tau \hat{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \sigma}^{l_2}(\tau) \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma'}^{l_3 \dagger}(0) \hat{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \sigma'}^{l_4}(0) \rangle_{0, con}. \quad (3.314)
\end{aligned}$$

ダイアグラムのとり方 [図 3.6(b)] より、この式では $\sigma = \sigma'$, $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ のみグリーン関数をとることができる。従って表記は χ_0^σ と、スピンの表記は1つでも問題ない。(b)のように外線2本の縮約が得られたが、連結が要請されているため(c)のように運動量 \mathbf{q} を吸収・放出し分極するような Bubble のダイアグラムで表記する。以降では、(d)のように略記する。

3.13 乱雑位相近似

感受率の展開を行っているが、ここで重要な近似である乱雑位相近似 (RPA:Random-Phase-Approximation) を導入する。本論文での感受率では、Bubble, Ladder(後述)の既約感受率を、相互作用で数珠つなぎにしているダイアグラムのみで表現を行う。

このとり方をするという事は、散乱による運動量移行が、図 3.6(d) で示される \mathbf{q} のみで行われるということである。この近似による影響としては、単純な散乱過程・運動量移行のみを考慮するため、相互作用 $V(\mathbf{q})$ を過大評価してしまい、感受率には影響が強く出てしまうという点が大きい。RPA を拡張し、感受率より得られた自己エネルギーを計算し、改めて自己エネルギーを繰り込んだグリーン関数を計算し、そのグリーン関数を2つもちいて既約感受率を計算し…という自己無撞着な計算を行い、散乱過程をくりこんだダイアグラムも計算する、ゆらぎ交換近似 (FLEX:Fluctuations Exchange Approximation) という計算方法もある [17]。

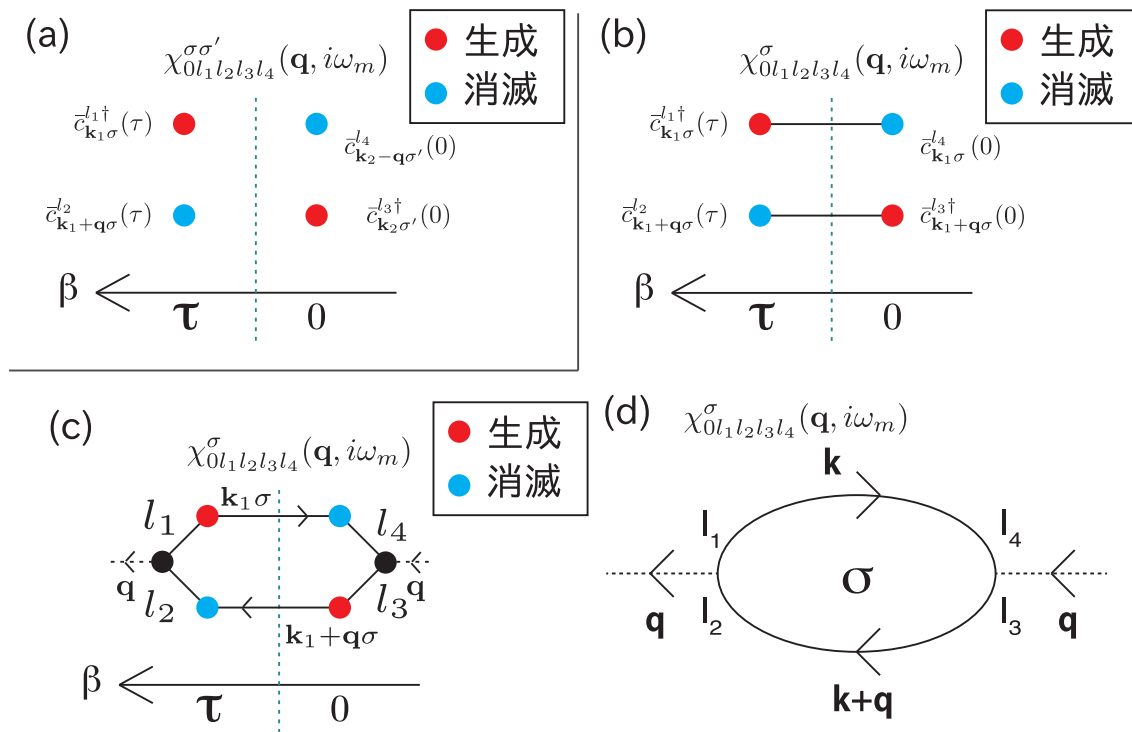


図 3.6: 既約感受率 $\chi_0^{\sigma\sigma'}$ のファインマン・ダイアグラム (a) 与えられた生成・消滅演算子 (b) 連結ダイアグラムとしての縮約 (c) 得られた連結ダイアグラム (d) 略記.

Bubble の既約感受率のみを考慮した $\chi_{\text{Bub.}}^{\sigma\sigma'}$ は、図 3.7 のようなとり方をする。

図 3.7 の $V_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma}$ は $V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma\sigma\sigma\sigma)$ 、 $V_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}}$ は $V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma)$ であり、発散の前後でスピンの変化しない相互作用を略記している。単軌道 (スカラー量) での計算は、そのまま既約感受率と相互作用の積で求めれば良く、多軌道 (行列) での計算の場合は、軌道を行列成分にとった感受率・相互作用の行列積として計算すればよい。

図 3.7 より、

$$\hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}} = -\hat{\chi}_0^\sigma \hat{V}_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma} \hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}} - \hat{\chi}_0^\sigma \hat{V}_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} \hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}} \quad (3.315)$$

$$\hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\sigma} = \hat{\chi}_0^\sigma - \hat{\chi}_0^\sigma \hat{V}_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma} \hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\sigma} - \hat{\chi}_0^\sigma \hat{V}_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} \hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}} \quad (3.316)$$

が求まった。ここで、上下スピンの等方的 $\hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\sigma} = \hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}}$ 、 $\hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}} = \hat{\chi}_{\text{Bub.}}^{\sigma\sigma}$ 、であるとすると、スピン感受率と既約感受率は (3.192)、(3.203) 式、図 3.8 より

$$\hat{\chi}_s(\mathbf{q}, i\omega_m) = [\hat{I} - \hat{\Gamma}_s^{(0)} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m)]^{-1} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (3.317)$$

$$\hat{\chi}_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = [\hat{I} + \hat{\Gamma}_c^{(0)}(\mathbf{q}) \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m)]^{-1} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (3.318)$$

と簡潔に表すことができる。ここで Γ_s と Γ_c は、相互作用 $V_{\mathbf{q}}$ を

$$V_{\mathbf{q}}(m_a, \sigma_a) = -\frac{1}{2} \Gamma_s^{m_1 m_4 m_3 m_2} \hat{\sigma}_{\sigma_1 \sigma_4} \cdot \hat{\sigma}_{\sigma_2 \sigma_3} + \frac{1}{2} \Gamma_c^{m_1 m_4 m_3 m_2} \delta_{\sigma_1 \sigma_4} \delta_{\sigma_2 \sigma_3} \quad (3.319)$$

というスピンの上下の組に分けた時の値であり、第一項はスピン行列の内積をとる。両電子のスピンの揃っている場合は 1、スピンの反対の時は -1 の値をとる。第二項はスピンに関するデルタ関数の積であり、散乱の前後でスピンの動いていなければ有限な値をもつ。具体的な Γ_s, Γ_c は、有効模型の相互作用項を具体的に検討した段階に後述する。

さて、式を保留していた (3.196) であるが、同じように RPA で表現すると、図 3.9 のように同じくまとめることができる。

ここでの既約感受率 χ_0^{+-} は、Bubble 型のような両端が等しいスピンにならず、常にもう片方のグリーン関数と反平行のスピンを保ち続けるダイアグラム (Ladder ダイアグラム) で表現される。相互作用 $V_{\mathbf{q}}^{+-}$ は、相互作用の前後で上下のスピンを入れ替える相互作用である。前述の仮定同様に、スピンの上下による依存がない場合は 3 つめの等式ようになるため、結局

$$\hat{\chi}_s^{+-} = [\hat{I} + \hat{\chi}_0^{+-} \hat{V}_{\mathbf{q}}^{+-}]^{-1} \hat{\chi}_0^{+-} \quad (3.320)$$

$$\chi_0^\sigma = \textcircled{\sigma} \quad V_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} = V_{\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\sigma} = \dots$$

$$\chi_0^{\bar{\sigma}} = \textcircled{\bar{\sigma}} \quad V_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma} = V_{\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = \dots$$

$$\chi_{\text{Bub.}}^{\sigma\bar{\sigma}} = \sigma \bigcirc \bar{\sigma}$$

$$= - \textcircled{\sigma} \cdots \textcircled{\bar{\sigma}} + \textcircled{\sigma} \cdots \textcircled{\bar{\sigma}} \text{---} \textcircled{\bar{\sigma}} - \dots$$

$$+ \textcircled{\sigma} \text{---} \textcircled{\sigma} \cdots \textcircled{\bar{\sigma}} - \dots$$

$$= - \textcircled{\sigma} \cdots \left(\textcircled{\bar{\sigma}} - \textcircled{\bar{\sigma}} \text{---} \textcircled{\bar{\sigma}} + \dots \right)$$

$$+ \textcircled{\sigma} \text{---} \left(\textcircled{\sigma} \cdots \textcircled{\bar{\sigma}} - \textcircled{\sigma} \cdots \textcircled{\bar{\sigma}} \text{---} \textcircled{\bar{\sigma}} + \dots \right)$$

$$= - \textcircled{\sigma} \text{---} \sigma \bigcirc \bar{\sigma} - \textcircled{\sigma} \cdots \bar{\sigma} \bigcirc \bar{\sigma}$$

$$\chi_{\text{Bub.}}^{\sigma\sigma} = \sigma \bigcirc \sigma$$

$$= \textcircled{\sigma} - \textcircled{\sigma} \text{---} \textcircled{\sigma} + \textcircled{\sigma} \text{---} \textcircled{\sigma} \text{---} \textcircled{\sigma} - \dots$$

$$+ \textcircled{\sigma} \cdots \textcircled{\bar{\sigma}} \cdots \textcircled{\sigma} - \dots$$

$$= \textcircled{\sigma} - \textcircled{\sigma} \text{---} \left(\textcircled{\sigma} - \textcircled{\sigma} \text{---} \textcircled{\sigma} + \dots \right)$$

$$- \textcircled{\sigma} \cdots \left(- \textcircled{\bar{\sigma}} \cdots \textcircled{\sigma} + \dots \right)$$

$$= \textcircled{\sigma} - \textcircled{\sigma} \text{---} \sigma \bigcirc \sigma - \textcircled{\sigma} \cdots \bar{\sigma} \bigcirc \sigma$$

図 3.7: 乱雑位相近似 (RPA) でのダイアグラムのとり方

$$\begin{aligned}
\chi_S^{ZZ} &= \textcircled{\text{ZZ}}_S = \uparrow \bigcirc \uparrow - \uparrow \bigcirc \downarrow = \downarrow \bigcirc \downarrow - \downarrow \bigcirc \uparrow \\
&= \uparrow - \uparrow \text{---} \uparrow \bigcirc \uparrow - \uparrow \text{---} \downarrow \bigcirc \uparrow \\
&\quad + \uparrow \text{---} \uparrow \bigcirc \downarrow + \uparrow \text{---} \downarrow \bigcirc \downarrow \\
&= \uparrow - \uparrow \text{---} (\uparrow \bigcirc \uparrow - \uparrow \bigcirc \downarrow) \\
&\quad + \uparrow \text{---} (\downarrow \bigcirc \downarrow - \downarrow \bigcirc \uparrow) \\
&= \uparrow - \uparrow \text{---} \textcircled{\text{ZZ}}_S + \uparrow \text{---} \textcircled{\text{ZZ}}_S \\
&= \uparrow + \uparrow (\text{---} - \text{---}) \textcircled{\text{ZZ}}_S \\
\chi_C &= \textcircled{C} = \uparrow \bigcirc \uparrow + \uparrow \bigcirc \downarrow = \downarrow \bigcirc \downarrow + \downarrow \bigcirc \uparrow \\
&= \uparrow - \uparrow (\text{---} + \text{---}) \textcircled{C}
\end{aligned}$$

図 3.8: 乱雑位相近似 (RPA) でのスピン感受率・電荷感受率の計算

$$\chi_0^{+-} = \begin{array}{c} \uparrow \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} \quad V_{\mathbf{q}}^{+-} = \vdots$$

$$\begin{aligned} \chi_S^{+-} &= \begin{array}{c} \sigma \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} \\ &= \begin{array}{c} \uparrow \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} - \begin{array}{c} \uparrow \quad \downarrow \\ \longrightarrow \quad \longleftarrow \\ \longleftarrow \quad \longrightarrow \\ \downarrow \quad \uparrow \end{array} + \begin{array}{c} \uparrow \quad \downarrow \quad \uparrow \\ \longrightarrow \quad \longleftarrow \quad \longrightarrow \\ \longleftarrow \quad \longrightarrow \quad \longleftarrow \\ \downarrow \quad \uparrow \quad \downarrow \end{array} - \dots \\ &= \begin{array}{c} \uparrow \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} - \begin{array}{c} \uparrow \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} \times \vdots \times \begin{array}{c} \uparrow \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} + \dots \\ &= \begin{array}{c} \uparrow \\ \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \downarrow \end{array} - \begin{array}{c} \uparrow \quad \sigma \\ \longrightarrow \quad \longrightarrow \\ \longleftarrow \quad \longleftarrow \\ \downarrow \quad \bar{\sigma} \end{array} \end{aligned}$$

図 3.9: 乱雑位相近似 (RPA) での Ladder ダイアグラムのとり方

という形になる。ここで、スピンの等方的であり、 $\chi_s^{+-} = \chi_s^{zz} = \chi_s$, $\chi_0^\sigma = \chi_0^{+-} = \chi_0$ である場合は、

$$\hat{\chi}_s = \left[\hat{I} + \hat{\chi}_0 \hat{V}_q^{+-} \right]^{-1} \hat{\chi}_0 \quad (3.321)$$

V_q^{+-} は (3.319) 式によると

$$\begin{aligned} V_q(m_a, +-) &= -\frac{1}{2} \Gamma_s^{m_1 m_4 m_3 m_2} \hat{\sigma}_{\sigma\bar{\sigma}} \cdot \hat{\sigma}_{\bar{\sigma}\sigma} + \frac{1}{2} \Gamma_c^{m_1 m_4 m_3 m_2} \delta_{\sigma\bar{\sigma}} \delta_{\bar{\sigma}\sigma} \\ &= -\frac{1}{2} \Gamma_s^{m_1 m_4 m_3 m_2} \cdot 2 \\ &= -\Gamma_s^{m_1 m_4 m_3 m_2} \end{aligned} \quad (3.322)$$

$$= -\Gamma_s^{m_1 m_4 m_3 m_2} \quad (3.323)$$

となるため、(5.2) 式に帰着する。

3.14 線形ギャップ方程式

3.14.1 グリーン関数の導出

電子-電子間相互作用を考慮したハミルトニアン (ハイゼンベルク表記)

$$\tilde{H}_0(\tau) = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma'} \varepsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{k}') \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\alpha\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\beta(\tau) - \mu \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\gamma} \sum_{\sigma'} \tilde{n}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\gamma(\tau) \quad (3.324)$$

$$\tilde{H}_I(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_4}^{m_4}(\tau)$$

$$\tilde{H}(\tau) = \tilde{H}_0(\tau) + \tilde{H}_I(\tau) \quad (3.325)$$

添字 ζ_i は、軌道とスピンの変数 (m_i, σ_i) である。

ハイゼンベルク演算子の虚時間微分は、ハミルトニアン演算子との交換

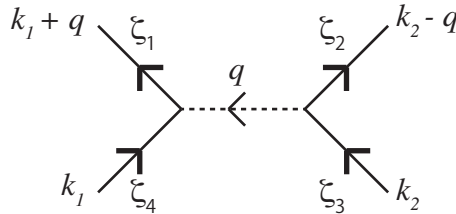


図 3.10: 電子-電子相互作用 $V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q})$ の模式図

$[\tilde{H}(\tau), \tilde{A}(\tau)]$ によって表すことができる。従って、消滅演算子 $\tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau)$ の

虚時間微分 $\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau)$ は、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) = \left[\tilde{H}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \quad (3.326)$$

$$= \left[\tilde{H}_0(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] + \left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \quad (3.327)$$

である。(3.327) 式の第一項は (3.274) より求められる。第二項は

$$\left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \quad (3.328)$$

ここでも、反交換関係の恒等式 $[(AB)(CD), E] = (AB)[(CD), E] + [(AB), E](CD)$ を用いる。

$$\left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \quad (3.329)$$

$$= \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \\ + \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \quad (3.330)$$

$$= \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \cdot 0 \\ + \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ + \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \quad (3.331)$$

$$= -\delta_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \mathbf{k}} \delta_{m_2 l} \delta_{\sigma_2 \sigma} \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ - \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \mathbf{k}} \delta_{m_1 l} \delta_{\sigma_1 \sigma} \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \quad (3.332)$$

(3.332) を (3.328) に代入し、

$$\left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \right] = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \mathbf{k}} \delta_{m_2 l} \delta_{\sigma_2 \sigma} \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \mathbf{k}} \delta_{m_1 l} \delta_{\sigma_1 \sigma} \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \quad (3.333)$$

(3.333) の第一項について $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ 、第二項について $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ ととると、

$$\begin{aligned}
[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau)] &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\zeta_1 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1(l, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_4}^{m_4}(\tau) \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{(l, \sigma) \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau)
\end{aligned} \tag{3.334}$$

(3.274) と (3.334) を用いてまとめると、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) &= [\tilde{H}_0(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau)] + [\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau)] \tag{3.335} \\
&= -\sum_{\beta} \varepsilon^{l\beta}(\mathbf{k}) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta}(\tau) + \mu \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^l(\tau) \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_1 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1(l, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}' \sigma_4}^{m_4}(\tau) \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{(l, \sigma) \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}' \sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau)
\end{aligned} \tag{3.336}$$

虚時間表示についてのグリーン関数 $G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau')$ は、

$$\begin{aligned}
G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle \tag{3.337} \\
&= \begin{cases} -\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle & (\tau \geq \tau') \\ +\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle & (\tau < \tau') \end{cases} \tag{3.338} \\
&= -\theta(\tau - \tau') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle + \theta(\tau' - \tau) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle \tag{3.339}
\end{aligned}$$

と表現できる。グリーン関数の虚時間微分 $\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau')$ は、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle - \theta(\tau - \tau') \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\
&\quad - \delta(\tau' - \tau) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle + \theta(\tau' - \tau) \left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \right\rangle \tag{3.340} \\
&= -\delta(\tau - \tau') \left[\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle + \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle \right] - \left\langle T_{\tau} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \tag{3.341}
\end{aligned}$$

式 (3.341) の第一項、デルタ関数で括られた 2 つの $\langle cc \rangle$ 項の中では、 $\tau = \tau'$ であるため、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') = -\delta(\tau - \tau') \left[\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau) \rangle + \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle \right] - \left\langle T_\tau \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \quad (3.342)$$

$$= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \left\langle T_\tau \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \quad (3.343)$$

(3.342) から (3.343) では、 $\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau) \rangle = \delta_{l_1 l_2} - \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \rangle$ と交換される部分に注意する。(3.343) 式の第二項に (3.336) を代入し、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} + \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle - \mu \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_1 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1(l_1, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{(l_1, \sigma) \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \end{aligned} \quad (3.344)$$

第二項、第三項について、 $\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle = -G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau')$ より、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_1 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1(l_1, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{(l_1, \sigma) \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \end{aligned} \quad (3.345)$$

第二項、第三項の $\langle c^\dagger c c c^\dagger \rangle$ に平均場近似を適用する。超伝導状態での平均場近似 $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle \langle cc \rangle$ をとると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_1 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1(l_1, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma_4}^{m_4}(\tau) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{(l_1, \sigma) \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \rangle \end{aligned} \quad (3.346)$$

超伝導ペアリングは $(\mathbf{k}, l_1, \sigma)$ の粒子と $(-\mathbf{k}, l_2, \sigma')$ の粒子の間のみにはたらくと仮定する。ペアリングに関する異常グリーン関数 $F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2}(\tau - \tau')$ を

$$F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') = -\left\langle T_\tau \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{l_2}(\tau') \right\rangle \quad (3.347)$$

$$= \begin{cases} -\left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{l_2}(\tau') \right\rangle & (\tau \geq \tau') \\ +\left\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{l_2}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right\rangle & (\tau < \tau') \end{cases} \quad (3.348)$$

$$= -\theta(\tau - \tau') \left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{l_2}(\tau') \right\rangle + \theta(\tau' - \tau) \left\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{l_2}(\tau') \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1}(\tau) \right\rangle \quad (3.349)$$

と定義する。エルミート共役な異常グリーン関数 F^\dagger は

$$F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') = -\left\langle T_\tau \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \quad (3.350)$$

$$= \begin{cases} -\left\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle & (\tau \geq \tau') \\ +\left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right\rangle & (\tau < \tau') \end{cases} \quad (3.351)$$

$$= -\theta(\tau - \tau') \left\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle + \theta(\tau' - \tau) \left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right\rangle \quad (3.352)$$

と対応する。(3.346) 式に適用するため、第四項では $\mathbf{k}' = -\mathbf{k} - \mathbf{q}$, $\sigma_1 = \sigma'$, 第五項では $\mathbf{k}' = -\mathbf{k} + \mathbf{q}$, $\sigma_2 = \sigma'$ の条件のみとる近似を行う。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ & \quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{m_1 m_3 m_4} \sum_{\sigma_3 \sigma_4} V_{(m_1, \sigma')(l_1, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \right\rangle \\ & \quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{m_2 m_3 m_4} \sum_{\sigma_3 \sigma_4} V_{(l_1, \sigma)(m_2, \sigma') \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_\tau \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma'}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \left\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \right\rangle \\ &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{m_1 m_3 m_4} \sum_{\sigma_3 \sigma_4} V_{(m_1, \sigma')(l_1, \sigma) \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \right\rangle F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{m_2 m_3 m_4} \sum_{\sigma_3 \sigma_4} V_{(l_1, \sigma)(m_2, \sigma') \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma_4}^{m_4}(\tau) \right\rangle F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_2 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (3.353)$$

この超伝導の場でのみ有限になる、超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}\sigma_1\sigma'_1}^{\alpha\beta}(\tau - \tau)$ を定義する。

$$\Delta_{\mathbf{k}\sigma_1\sigma'_1}^{\alpha\beta}(\tau - \tau) = - \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3 m_4} \sum_{\sigma_2} V_{(\alpha, \sigma_1)(\beta, \sigma'_1)(m_3, \sigma'_2)(m_4, \sigma_2)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}^{m_3}(\tau) \rangle \quad (3.354)$$

このとき、 σ'_2 は Singlet のとき $\bar{\sigma}_2$, Triplet のとき σ_2 に等しい。

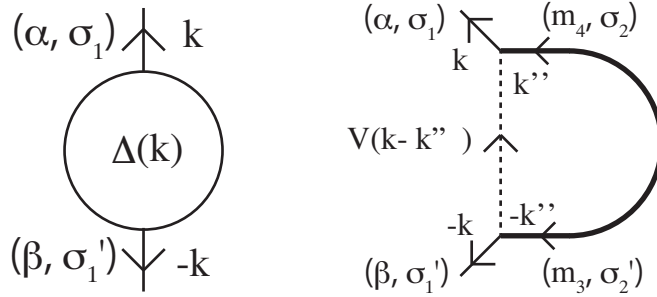


図 3.11: 超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}\sigma\bar{\sigma}}^{\alpha\beta}$ の模式図

(3.353) 式の第四項で $\mathbf{k}'' = -\mathbf{k} - \mathbf{q}$, $\sigma_3 \rightarrow \sigma'_2, \sigma_4 \rightarrow \sigma_2$ 、第五項で $\mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$, $\sigma_3 \rightarrow \sigma'_2, \sigma_4 \rightarrow \sigma_2$ である条件のみとると、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_1} \sum_{m_3 m_4} \sum_{\sigma_2} V_{(m_1, \sigma')(l_1, \sigma)(m_3, \sigma'_2)(m_4, \sigma_2)}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}'') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}^{m_3}(\tau) \rangle F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_2} \sum_{m_3 m_4} \sum_{\sigma_2} V_{(l_1, \sigma)(m_2, \sigma')(m_3, \sigma'_2)(m_4, \sigma_2)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}^{m_3}(\tau) \rangle F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_2 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\ &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{m_1} \Delta_{-\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_1 l_1}(\tau - \tau) F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \frac{1}{2} \sum_{m_2} \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m_2}(\tau - \tau) F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_2 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (3.355)$$

$\Delta_{\mathbf{k}\sigma\bar{\sigma}}^{lm}(\tau - \tau) = \Delta_{-\mathbf{k}\sigma\bar{\sigma}}^{ml}(\tau - \tau)$ であるため、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\ &\quad - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m}(\tau - \tau) F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m l_2 \dagger}(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (3.356)$$

とまとめられた。ここで出てきた異常グリーン関数のエルミート共役 $F^{l_1 l_2 \dagger}$ についても、虚時間微分をとることで同様の方程式を組む。(3.352)式を用いて、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle - \theta(\tau - \tau') \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\ &\quad - \delta(\tau' - \tau) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \rangle + \theta(\tau' - \tau) \left\langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \right\rangle \\ &= -\delta(\tau - \tau') \left(\langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle + \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \rangle \right) - \left\langle T_{\tau} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\ &= - \left\langle T_{\tau} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \end{aligned}$$

生成演算子の虚時間微分 $\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau)$ は、

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) = [\tilde{H}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau)] \quad (3.360)$$

$$= [\tilde{H}_0(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau)] + [\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau)] \quad (3.361)$$

である。(3.361)式の各項について計算をする。

$$\begin{aligned} [\tilde{H}_0(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau)] &= \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma'} \varepsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{k}') \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\alpha\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\beta}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \\ &\quad - \mu \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\gamma} \sum_{\sigma'} \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \quad (3.362) \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma'} \varepsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{k}') \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\alpha\dagger}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\beta}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] + \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\alpha\dagger}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\beta}(\tau) \right) \\ &\quad - \mu \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\gamma} \sum_{\sigma'} \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma\dagger}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] + \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma\dagger}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma}(\tau) \right) \quad (3.363) \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma'} \varepsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{k}') \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\alpha\dagger}(\tau) \cdot \delta_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}} \delta_{\beta l_1} \delta_{\sigma'\sigma} + 0 \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\beta}(\tau) \right) \\ &\quad - \mu \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\gamma} \sum_{\sigma'} \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma\dagger}(\tau) \cdot \delta_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}} \delta_{\gamma l_1} \delta_{\sigma'\sigma} + 0 \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\gamma}(\tau) \right) \\ &= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\dagger}(\tau) - \mu \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \quad (3.364) \end{aligned}$$

次に、相互作用項との微分を導出する。

$$\begin{aligned} & \left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \end{aligned} \quad (3.365)$$

ここで第二項について、

$$\left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \quad (3.366)$$

$$\begin{aligned} &= \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \\ &+ \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \end{aligned} \quad (3.367)$$

$$\begin{aligned} &= \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ &+ \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \left[\tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] \\ &+ 0 \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \end{aligned} \quad (3.368)$$

$$\begin{aligned} &= \delta_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}} \delta_{m_3 l_1} \delta_{\sigma_3 \sigma} \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ &+ \delta_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}} \delta_{m_4 l_1} \delta_{\sigma_4 \sigma} \cdot \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \end{aligned} \quad (3.369)$$

(3.369) を (3.365) に代入し、

$$\begin{aligned} \left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}} \delta_{m_3 l_1} \delta_{\sigma_3 \sigma} \\ &\times \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}} \delta_{m_4 l_1} \delta_{\sigma_4 \sigma} \\ &\times \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \end{aligned} \quad (3.370)$$

(3.370) の第一項について $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$ 、第二項について $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}$ ととると、

$$\begin{aligned} \left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1\dagger}(\tau) \right] &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma) \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1\sigma_4}^{m_4}(\tau) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2\dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2\sigma_3}^{m_3}(\tau) \end{aligned} \quad (3.371)$$

(3.364) と (3.371) を用いてまとめると、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) &= \left[\tilde{H}_0(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] + \left[\tilde{H}_I(\tau), \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \right] \\
&= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1} (-\mathbf{k}) \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{\alpha \dagger}(\tau) - \mu \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma) \zeta_4}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_4}^{m_4}(\tau) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_3}^{m_3}(\tau)
\end{aligned} \tag{3.372}$$

$$\tag{3.373}$$

(3.359) 式に (3.373) を代入し、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') &= - \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1} (-\mathbf{k}) \left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{\alpha \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle + \mu \left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma) \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.374}$$

第一項、第二項 $\left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^{l_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle = -F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau')$ より、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') &= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1} (-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma) \zeta_4}(\mathbf{q}) \left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \left\langle T_{\tau} \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.375}$$

$\langle c^\dagger c^\dagger c c^\dagger \rangle$ に平均場近似を適用する。超伝導状態での平均場近似 $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle \langle c c^\dagger \rangle$ をとると、

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
&= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma)\zeta_4}(\mathbf{q}) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle \langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_4}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \langle \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle \langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_3}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle
\end{aligned} \tag{3.376}$$

第三項について $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}, \sigma_4 = \sigma'$ 、第四項について $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}, \sigma_3 = \sigma'$ をとると、

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
&= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma)(m_4, \sigma')}(\mathbf{q}) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle \langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{m_4}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2(m_3, \sigma')(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \langle \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle \langle T_{\tau} \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{m_3}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^{l_2 \dagger}(\tau') \rangle \\
&= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_4} V_{\zeta_1 \zeta_2(l_1, \sigma)(m_4, \sigma')}(\mathbf{q}) \langle \tilde{c}_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m_4 l_2}(\tau - \tau') \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} V_{\zeta_1 \zeta_2(m_3, \sigma')(l_1, \sigma)}(\mathbf{q}) \langle \tilde{c}_{-\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma_1}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma_2}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m_3 l_2}(\tau - \tau')
\end{aligned} \tag{3.377}$$

超伝導ギャップ関数のエルミート共役 $\Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\dagger}(\tau - \tau)$ は、(3.354) より、

$$\Delta_{\mathbf{k}\sigma_1 \sigma_1'}^{\alpha\beta\dagger}(\tau - \tau) = - \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_1 m_2} \sum_{\sigma_2} V_{(m_1, \sigma_2)(m_2, \sigma_2')(\beta, \sigma_1')(\alpha, \sigma_1)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') \langle \tilde{c}_{-\mathbf{k}''\sigma_2}^{m_1 \dagger}(\tau) \tilde{c}_{\mathbf{k}''\sigma_2'}^{m_2 \dagger}(\tau) \rangle \tag{3.378}$$

である。(3.377) 式の第一項について $\mathbf{q} = -\mathbf{k} - \mathbf{k}''$ 、第二項について $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}''$

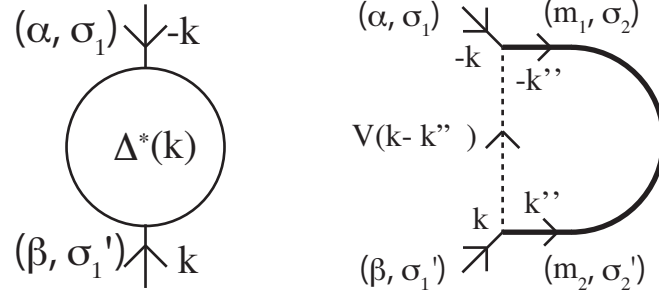


図 3.12: 超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\dagger}(\tau - \tau')$ の模式図

をとると、

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
 &= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
 & \quad - \frac{1}{2} \sum_{m_4} \Delta_{-\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m_4 l_1 \dagger}(\tau - \tau) G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m_4 l_2}(\tau - \tau') - \frac{1}{2} \sum_{m_3} \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m_3 \dagger}(\tau - \tau) G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m_3 l_2}(\tau - \tau') \\
 &= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m \dagger}(\tau - \tau) G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m l_2}(\tau - \tau')
 \end{aligned} \tag{3.379}$$

グリーン関数・異常グリーン関数の虚時間微分 (3.356), (3.379) をもう一度ここに示す。

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') &= -\delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} \\
 & \quad - \sum_{\beta} \varepsilon^{l_1 \beta}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta l_2}(\tau - \tau') + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m}(\tau - \tau) F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{m l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
 \frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') &= \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m \dagger}(\tau - \tau) G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m l_2}(\tau - \tau')
 \end{aligned}$$

これら式の $\tau - \tau'$ についてフーリエ変換を行う。松原周波数 $i\varepsilon_n = (2n + 1)\pi/\beta$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$) に変換するため、両辺に左から $\int_0^{\beta} d(\tau - \tau') \exp[i\varepsilon_n(\tau - \tau')]$

$\tau']$ を作用させて、

$$\begin{aligned}
& \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \right] \\
&= - \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \delta(\tau - \tau') \delta_{l_1 l_2} \\
&\quad - \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \sum_m \varepsilon^{l_1 m}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{ml_2}(\tau - \tau') \\
&\quad + \mu \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\
&\quad - \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m}(\tau - \tau) F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{ml_2\dagger}(\tau - \tau')
\end{aligned} \tag{3.380}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') - \int_0^\beta d(\tau - \tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \right] G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\
&= -1 \cdot \delta_{l_1 l_2} - \sum_m \varepsilon^{l_1 m}(\mathbf{k}) \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{ml_2}(\tau - \tau') \\
&\quad + \mu \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(\tau - \tau') \\
&\quad - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m}(\tau - \tau) \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{ml_2\dagger}(\tau - \tau')
\end{aligned} \tag{3.381}$$

松原周波数に依存する関数 $A(i\varepsilon_n)$ を以下のように定義する

$$A(i\varepsilon_n) = \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} A(\tau - \tau')$$

また、 $\Delta(\tau - \tau) = \Delta$ と表記すると、(3.381) 式は

$$\begin{aligned}
-i\varepsilon_n G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(i\varepsilon_n) &= -\delta_{l_1 l_2} - \sum_m \varepsilon^{l_1 m}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\sigma}^{ml_2}(i\varepsilon_n) \\
&\quad + \mu G_{\mathbf{k}\sigma}^{l_1 l_2}(i\varepsilon_n) - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m} F_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^{ml_2\dagger}(i\varepsilon_n) \tag{3.382}
\end{aligned}$$

ここで、(3.382) が行列の (l_1, l_2) 成分であることから、行列形式で、

$$\begin{aligned}
-i\varepsilon_n \left[\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} &= - \left[\hat{I} \right]_{l_1 l_2} - \left[\hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} \\
&\quad + \mu \left[\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} - \left[\hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2}
\end{aligned} \tag{3.383}$$

従って、この式は行列表現

$$\begin{aligned}
 -i\varepsilon_n \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) &= -\hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) \\
 &\quad + \mu \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger(i\varepsilon_n)
 \end{aligned} \tag{3.384}$$

として表現ができる。グリーン関数 \hat{G} について左辺にまとめると、

$$\begin{aligned}
 [(-i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + \hat{\varepsilon}(\mathbf{k})] \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) &= -\hat{I} - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger(i\varepsilon_n) \\
 \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) &= [(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k})]^{-1} [\hat{I} + \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger(i\varepsilon_n)]
 \end{aligned} \tag{3.385}$$

である。異常グリーン関数 (3.379) についても同様にフーリエ変換を行い、

$$\begin{aligned}
 &\int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \right] \\
 &= \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \sum_\alpha \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
 &\quad - \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m \dagger} G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m l_2}(\tau - \tau')
 \end{aligned} \tag{3.386}$$

$$\begin{aligned}
 &\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \int_0^\beta d(\tau - \tau') \left[\frac{\partial}{\partial \tau} e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} \right] F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
 &= \sum_\alpha \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(\tau - \tau') - \mu \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(\tau - \tau') \\
 &\quad - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m \dagger} \int_0^\beta d(\tau - \tau') e^{i\varepsilon_n(\tau - \tau')} G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m l_2}(\tau - \tau')
 \end{aligned} \tag{3.387}$$

行列要素にまとめていくと、

$$\begin{aligned}
 -i\varepsilon_n F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(i\varepsilon_n) &= \sum_\alpha \varepsilon^{\alpha l_1}(-\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha l_2 \dagger}(i\varepsilon_n) - \mu F_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 l_2 \dagger}(i\varepsilon_n) - \sum_m \Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{l_1 m \dagger} G_{\mathbf{k}\sigma'}^{m l_2}(i\varepsilon_n) \\
 -i\varepsilon_n \left[\hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} &= \left[{}^t \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} - \mu \left[\hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} - \left[\hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma'}(i\varepsilon_n) \right]_{l_1 l_2} \\
 -i\varepsilon_n \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) &= {}^t \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) - \mu \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma'}(i\varepsilon_n)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k})] \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) &= \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma'}(i\varepsilon_n) \\
 \hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) &= [(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k})]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma'}(i\varepsilon_n)
 \end{aligned}$$

この結果を (3.385) 式に代入し、

$$\begin{aligned}\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) &= \left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \\ &\quad + \left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \left[(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t\hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n)\end{aligned}$$

右辺第三項にグリーン関数があるため、左辺に移項し、

$$\left(\left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right] - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \left[(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t\hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger \right) \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) = \hat{I} \quad (3.390)$$

グリーン関数は、

$$\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) = \left(\left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right] - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \left[(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t\hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}^\dagger \right)^{-1} \quad (3.391)$$

異常グリーン関数は、(3.389) に (3.391) を代入し、

$$\begin{aligned}\hat{F}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger(i\varepsilon_n) &= \left[(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t\hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger \\ &\quad \left(\left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right] - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma'\sigma} \left[(i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + {}^t\hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^\dagger \right)^{-1}\end{aligned} \quad (3.392)$$

となる。

3.14.2 線形ギャップ方程式

ギャップ関数 (3.354) をグリーン関数を用いて書き下すと、

$$\Delta_{\mathbf{k}\sigma_1\sigma_1'}^{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3 m_4} \sum_{\sigma_2} V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma_1')(m_3,\sigma_2')(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') F_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma_2'}^{m_4 m_3}(\tau - \tau') \quad (3.393)$$

フーリエ逆変換

$$A(\tau - \tau') = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\varepsilon_n(\tau - \tau')} A(i\varepsilon_n) \quad (3.394)$$

を用いて、(3.393) は、

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathbf{k}\sigma_1\sigma'_1}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3m_4} \sum_{\sigma_2} \sum_n V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma'_1)(m_3,\sigma'_2)(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') e^{-i\varepsilon_n \cdot 0} F_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}^{m_4m_3}(i\varepsilon_n) \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3m_4} \sum_{\sigma_2} \sum_n V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma'_1)(m_3,\sigma'_2)(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') \left[\hat{F}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}(i\varepsilon_n) \right]_{m_4m_3}\end{aligned}\quad (3.395)$$

上式の $\hat{F}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}$ は、(3.392) のエルミート共役をとり、

$$\begin{aligned}\hat{F}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}(i\varepsilon_n) &= \left(\left[(-i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}^\dagger(\mathbf{k}'') \right] - \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}^\dagger \left[(-i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}'') \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2} \right)^{-1} \\ &\quad \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2} \left[(-i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}'') \right]^{-1}\end{aligned}\quad (3.396)$$

となる。ここで、ギャップ関数の2乗がある第二項を無視して、線形化された異常グリーン関数

$$\begin{aligned}\hat{F}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}(i\varepsilon_n) &= \left[(-i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}^\dagger(\mathbf{k}'') \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2} \left[(-i\varepsilon_n - \mu) \hat{I} + \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}'') \right]^{-1} \\ &= - \left[(-i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}^\dagger(\mathbf{k}'') \right]^{-1} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2} \left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}'') \right]^{-1}\end{aligned}\quad (3.397)$$

を導出する。同様にして、線形化されたグリーン関数は、

$$\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\varepsilon_n) = \left[(i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \quad (3.398)$$

である。共役転置は

$$\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(i\varepsilon_n) = \left[(-i\varepsilon_n + \mu) \hat{I} - \hat{\varepsilon}^\dagger(\mathbf{k}) \right]^{-1} \quad (3.399)$$

であり、(3.397) 式に代入して

$$\hat{F}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}(i\varepsilon_n) = -\hat{G}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^\dagger(i\varepsilon_n) \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2} \hat{G}_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}(i\varepsilon_n) \quad (3.400)$$

線形化されたグリーン関数を (3.395) に代入すると、線形化されたギャップ方程式

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathbf{k}\sigma_1\sigma'_1}^{\alpha\beta} &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3m_4} \sum_{\sigma_2} \sum_n V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma'_1)(m_3,\sigma'_2)(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') \left[\hat{G}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^\dagger(i\varepsilon_n) \hat{\Delta}_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2} \hat{G}_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}(i\varepsilon_n) \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3m_4} \sum_{\sigma_2} \sum_n \sum_{\alpha'\beta'} \\ &\quad V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma'_1)(m_3,\sigma'_2)(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') \left[\hat{G}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^\dagger(i\varepsilon_n) \right]_{m_4\alpha'} \Delta_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}^{\alpha'\beta'} G_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}^{\beta'm_3}(i\varepsilon_n)\end{aligned}$$

を得る。右辺と左辺にギャップ関数 Δ があることから、自己無撞着的な式になることが伺えるが、左辺に固有値 λ を加えることで、固有値方程式にすることもできる。

$$\lambda \Delta_{\mathbf{k}\sigma_1\sigma'_1}^{\alpha\beta} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{m_3 m_4} \sum_{\sigma_2} \sum_n \sum_{\alpha'\beta'} V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma'_1)(m_3,\sigma'_2)(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') \left[\hat{G}_{\mathbf{k}''\sigma_2}^\dagger(i\varepsilon_n) \right]_{m_4\alpha'} G_{-\mathbf{k}''\sigma'_2}^{\beta'm_3}(i\varepsilon_n) \Delta_{\mathbf{k}''\sigma_2\sigma'_2}^{\alpha'\beta'} \quad (3.402)$$

この場合、ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}^{\alpha\beta}, \Delta_{\mathbf{k}'\sigma'\sigma'_2}^{\alpha'\beta'}$ をベクトル成分にとるよう、計算などで設計しなければいけないことに注意すること。

$$\lambda \begin{pmatrix} \Delta_{\mathbf{k}_1\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \Delta_{\mathbf{k}_2\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \Delta_{\mathbf{k}_3\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \vdots \end{pmatrix} = \hat{A} \begin{pmatrix} \Delta_{\mathbf{k}''_1\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \Delta_{\mathbf{k}''_2\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \Delta_{\mathbf{k}''_3\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{k_1 k''_1\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & A_{k_1 k''_2\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & A_{k_1 k''_3\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & \cdots \\ A_{k_2 k''_1\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & A_{k_2 k''_2\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & A_{k_2 k''_3\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & \cdots \\ A_{k_3 k''_1\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & A_{k_3 k''_2\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & A_{k_3 k''_3\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}^{1,1,1,1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_{\mathbf{k}''_1\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \Delta_{\mathbf{k}''_2\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \Delta_{\mathbf{k}''_3\uparrow\downarrow}^{1,1} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

3.14.3 Cooper 対の相互作用 V_Δ

相互作用 $V_{(\alpha,\sigma_1)(\beta,\sigma'_1)(m_3,\sigma'_2)(m_4,\sigma_2)}(\mathbf{q})$ は、RPA による散乱過程を繰り込んだ、Cooper 対の相互作用 V_Δ に置き換えられる。

4点バーテックスを考慮してスピンの変化を感受率と相互作用で記述す

$$\begin{aligned}
V_{\Delta}^{\sigma\sigma\sigma\sigma} &= \begin{array}{c} \sigma \\ \square \\ \sigma \end{array} \\
&= \begin{array}{c} \sigma \text{---} \sigma \\ \text{---} \sigma \text{---} \sigma \\ \sigma \text{---} \sigma \end{array} \\
V_{\Delta}^{\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma} &= \begin{array}{c} \sigma \\ \square \\ \bar{\sigma} \end{array} \\
&= \begin{array}{c} \sigma \text{---} \bar{\sigma} \\ \text{---} \sigma \text{---} \bar{\sigma} \\ \sigma \text{---} \bar{\sigma} \end{array} \\
V_{\Delta}^{+-} &= \begin{array}{c} \sigma \\ \square \\ \bar{\sigma} \end{array} = \begin{array}{c} \sigma \\ \square \\ \bar{\sigma} \end{array}
\end{aligned}$$

図 3.13: 4点バーテックス、乱雑位相近似にて考慮される、散乱過程のある相互作用 V_{Δ} . 各ダイアグラムの説明は図 3.7, 図 3.8, 図 3.9 を参照.

ると、図 3.13 のようにまとまるので、(3.319) 式を用いると

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\Delta}^{\sigma\sigma\sigma\sigma} &= \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\sigma} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\bar{\sigma}} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \\
&\quad - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\bar{\sigma}} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\sigma} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \quad (3.403)
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_c \hat{\chi}_c \hat{\Gamma}_c - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_s \hat{\Gamma}_s \quad (3.404)$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\Delta}^{\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma} &= \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\bar{\sigma}} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\sigma} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \\
&\quad - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\sigma} (\hat{\Gamma}_c - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{4} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}^{\sigma\bar{\sigma}} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) \\
&= \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}_c + \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_c \hat{\chi}_c \hat{\Gamma}_c + \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_s \hat{\Gamma}_s \quad (3.405)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\Delta}^{+-} &= (-\hat{\Gamma}_s) \hat{\chi}_s^{+-} (-\hat{\Gamma}_s) \\
&= \hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_s \hat{\Gamma}_s \quad (3.406)
\end{aligned}$$

シングレットペアでの電子対はお互い反平行、トリプレットではお互い平行のスピ対をなすため、

Singlet :

$$\hat{V}_\Delta(\mathbf{q}) = \hat{V}_\Delta^{\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma} + \hat{V}_\Delta^{+-} \quad (3.407)$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}_c(\mathbf{q}) + \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_c(\mathbf{q}) \hat{\chi}_c(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}_c(\mathbf{q}) + \frac{3}{2} \hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_s(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}_s \quad (3.408)$$

Triplet :

$$\hat{V}_\Delta(\mathbf{q}) = \hat{V}_\Delta^{\sigma\sigma\sigma\sigma} \quad (3.409)$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}_c(\mathbf{q}) - \hat{\Gamma}_s) - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_c(\mathbf{q}) \hat{\chi}_c(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}_c(\mathbf{q}) - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_s(\mathbf{q}) \hat{\Gamma}_s \quad (3.410)$$

とまとまる。

本研究では、スピン・電荷感受率より乱雑位相近似における散乱過程を繰り込んだ相互作用を計算し、ギャップ方程式に用いる。

第4章 密度汎関数理論を用いた β -ZrNClの第一原理計算

本研究では、WIEN2k[49]を用いて

- β -ZrNClのバンド分散・バンドへの軌道成分の寄与
- β -ZrNClの状態密度 (Density of States)

を計算した。

4.1 WIEN2kについて

WIEN2kは、密度汎関数理論による、Kohn-Sham補助系での様々な物理量計算が行える計算パッケージである。

原理の項では、密度汎関数理論のスタート地点として電子密度の初期値 $n_0(\mathbf{r})$ を与えていたが、結晶構造をもとに計算を行う第一原理計算では、まず最初に結晶構造のデータを基に、最初の電子密度の計算を行っている。

WIEN2kの処理のフローチャート [図 4.1] によると、

1. NN : 各々の原子中心の距離を計算し、マフィンティン半径が衝突しないかチェックする
2. SGROUP, SYMMETRY : インプットされた結晶データより対称性の判定を行い、適用できる対称性があれば報告・適用する
3. LSTART : 原子の位置だけの情報で、とりあえず LAPW 基底での固有値問題を解く
4. KGEN : 計算で用いる波数のメッシュ (以降は k-mesh と呼ぶ) を設定し、結晶の対称性について Blöchl の k 点サンプリング [51] に従って k 点をとる
5. DSTART : 得られた波動関数より、最初の電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ の計算を行う

表 4.1: 本研究で用いた格子パラメータ

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α [deg.]	β [deg.]	γ [deg.]
Hexagonal	3.663	3.663	28.101	90.0000	90.0000	120.0000
Rhombohedral	9.608	9.608	9.608	21.9898	21.9898	21.9898

表 4.2: 本研究で用いた格子の原子位置について。Hexagonal では (0,0,z), Rhombohedral では (z,z,z) に配置される

	Zr	N	Cl
Position	0.1190	0.1978	0.3884

という手順を踏み、Kohn-Sham 補助系での自己無撞着計算に挑んでいる。

4.2 結晶構造

第一原理計算の要である結晶構造のデータであるが、本研究では Heid と Bohnen による構造最適化が施された、 β -ZrNCl の結晶構造 [23] を採用した。

構造最適化は、与えられた格子定数・原子位置の初期値よりエネルギーの計算を行い、各位置・長さの微調整を行いながら最もエネルギーが低くなる構造を求める計算であり、即ち、理論的に理想的な結晶構造である。格子定数を表 4.1, 原子の位置を表 4.2 に記す。

4.2.1 β -MNCl の結晶対称性

β -MNCl は、六方晶 (Hexagonal) と稜方晶 (Rhombohedral) で表現することができる [図 4.2]。

論文 [23] では、求められた結晶構造は Hexagonal な対称性で表記がされている。

しかし、 β -MNCl の結晶群 No.166($R\bar{3}m$) には 2 つの表現があり、より既約な表現として稜方晶 (Rhombohedral) での表現がある。WIEN2k をはじめとした第一原理計算コードでもこちらで考慮されることが多い。従って、論文の Hexagonal 座標のデータを Rhombohedral のデータに変換する必要がある。我々は VESTA[52] を用いて結晶構造の変換を行った。表

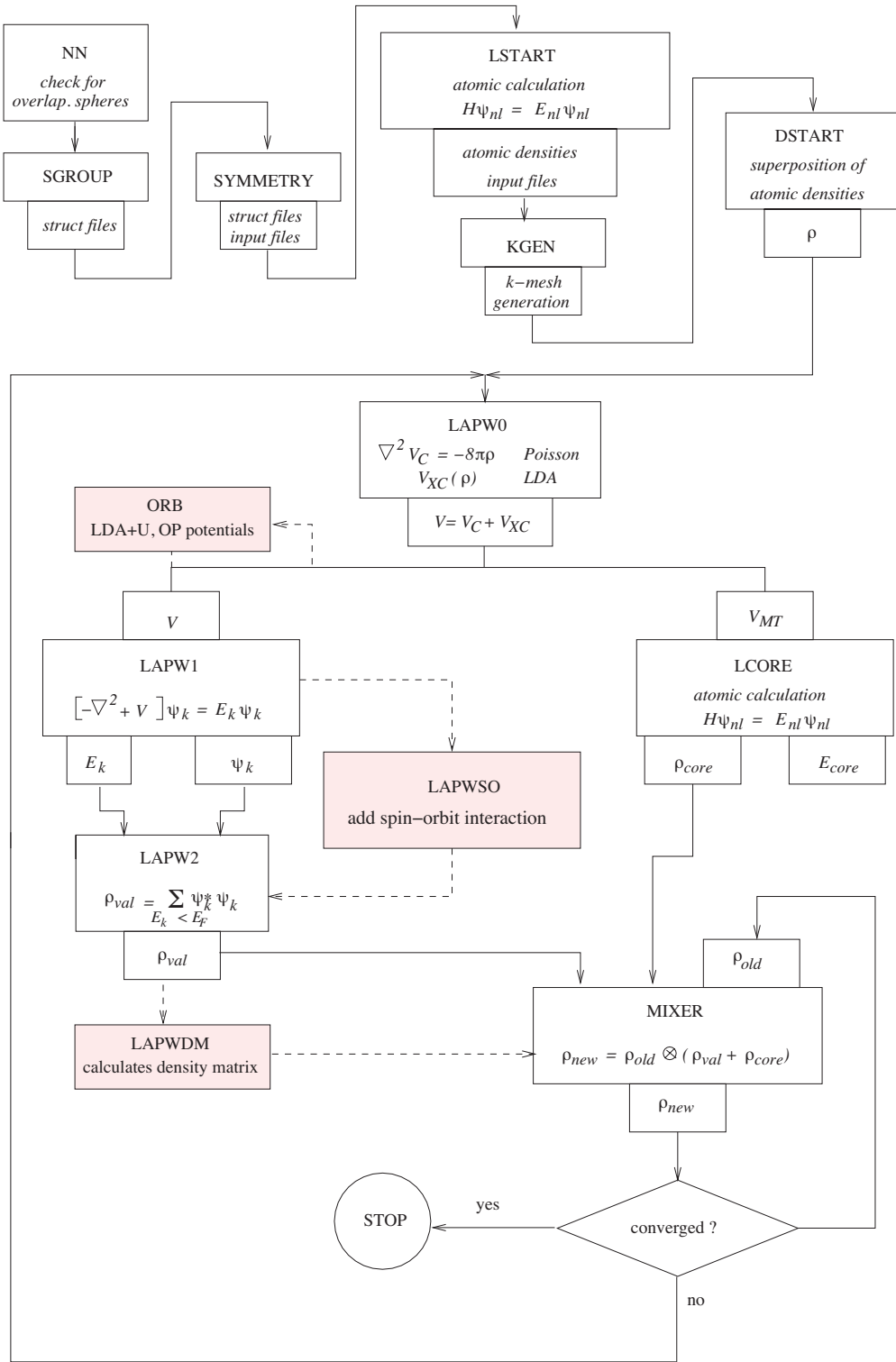


図 4.1: WIEN2k で行われている処理のフローチャート [50]

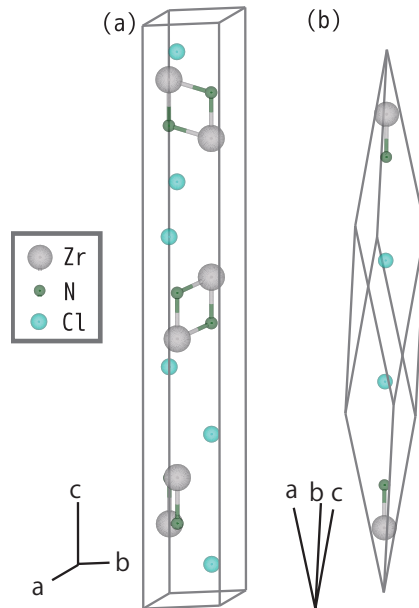


図 4.2: 母物質 β -ZrNCl の結晶構造 (a)Hexagonal Lattice, (b)Rhombohedral Lattice

4.1 に Rhombohedral の値を示す。

なお、Hexagonal と Rhombohedral でブリルアンゾーンの形が異なる点に注意されたい。先行研究では、これら β -構造の層状窒化物は Hexagonal なブリルアンゾーンで議論されている歴史的背景があるため、物理量の議論をする項では Hexagonal なブリルアンゾーンを考慮して考察を行う。

4.3 数値計算の手法

実際に結晶構造を入力して計算を行った計算機についても触れておく。計算機は大阪大学理学部の x86_64 系の計算機を用いた。以下にスペックを記す。

- CPU : Intel Xeon Processor E5-2620 * 1 (6 コア)
- メモリ : DDR3-1333MHz 4GB * 4
- ストレージ : システム領域 - 1TB, 作業領域 (NFS) - 4TB
- OS : CentOS Release 6.6

- ジョブ管理 : Univa Grid Engine

WIEN2k は fortran90 と C でコーディングがされている。コンパイラは Intel Compiler(C Compiler(icc), fortran Compiler(ift)) を用いた。また、ベクトル計算や線形代数実装である BLAS, LAPACK 実装については、こちらも Intel からリリースされている MKL(Math Kernel Library) ライブラリを選んだ。今後の模型化のコードの都合があるため、分散メモリ並列 (MPI) でのコンパイルは行わず、1 ノードでの共有メモリ並列 (OpenMP) で並列計算を行っている。CPU は Intel の Hyper Threading 機構であるため、同時に 12 スレッドの並列計算を行っている。

WIEN2k での設定値を以下に記す

- E_{xc} : Perdew-Burke-Ernzerhof GGA[15]
- 基底 : 線形化補強平面波 (LAPW)[16]
- k-mesh : $8 \times 8 \times 8$

消費メモリサイズは 1.5GB、自己無撞着計算は毎回平均 10 分程度で終了した。

4.4 バンド分散と状態密度の計算

得られた Kohn-Sham 補助系での電子密度を、実際の基底状態での電子密度に等しいと仮定し、電子密度とそのための波動関数が得られた。これらを用いて、エネルギーバンド分散・状態密度の計算を行った。

バンド分散の横軸である、波数の経路 (k-path) であるが、Hexagonal ブリルアンゾーン [図 4.4(a)] について、 Γ -K-M- Γ という、Hexagonal の k_z 軸について常に 0 をとる一定な平面と、A- Λ -H という $k_z = \pi$ の一定な平面について経路をとった。 β -MnCl の構造より、 k_x, k_y 平面の強い二次元性についてバンド分散で確認する必要があるためである。バンドおよび状態密度計算の結果を図 4.4 に示す。

バンドの二次元性であるが、K-M- Γ と H- Λ -A で分散がほぼ一致していることから、 k_x, k_y 軸についての二次元性が強い様子が確認できる。エネルギーギャップは 1.7eV 程度であり、少量ドーブにより、電子が K 点まわりの運動量で運動すると考えられる。

得られた状態密度を見ることで、エネルギーバンドへの軌道の寄与を見ることができる。図 4.4(b) より、フェルミ準位直下のバンドは N p が、

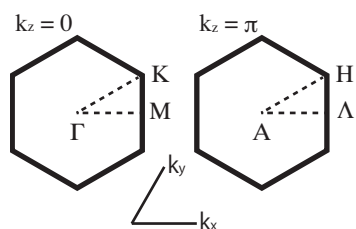
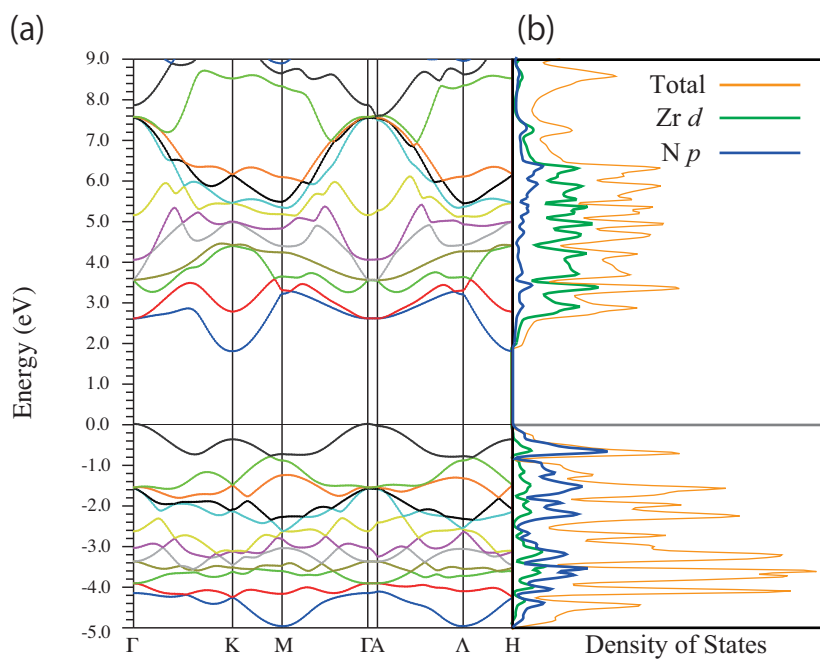


図 4.3: Hexagonal Brillouin Zone

図 4.4: (a) 第一原理バンド計算による β -ZrNCl のバンド分散 (b) フェルミ準位近傍での状態密度

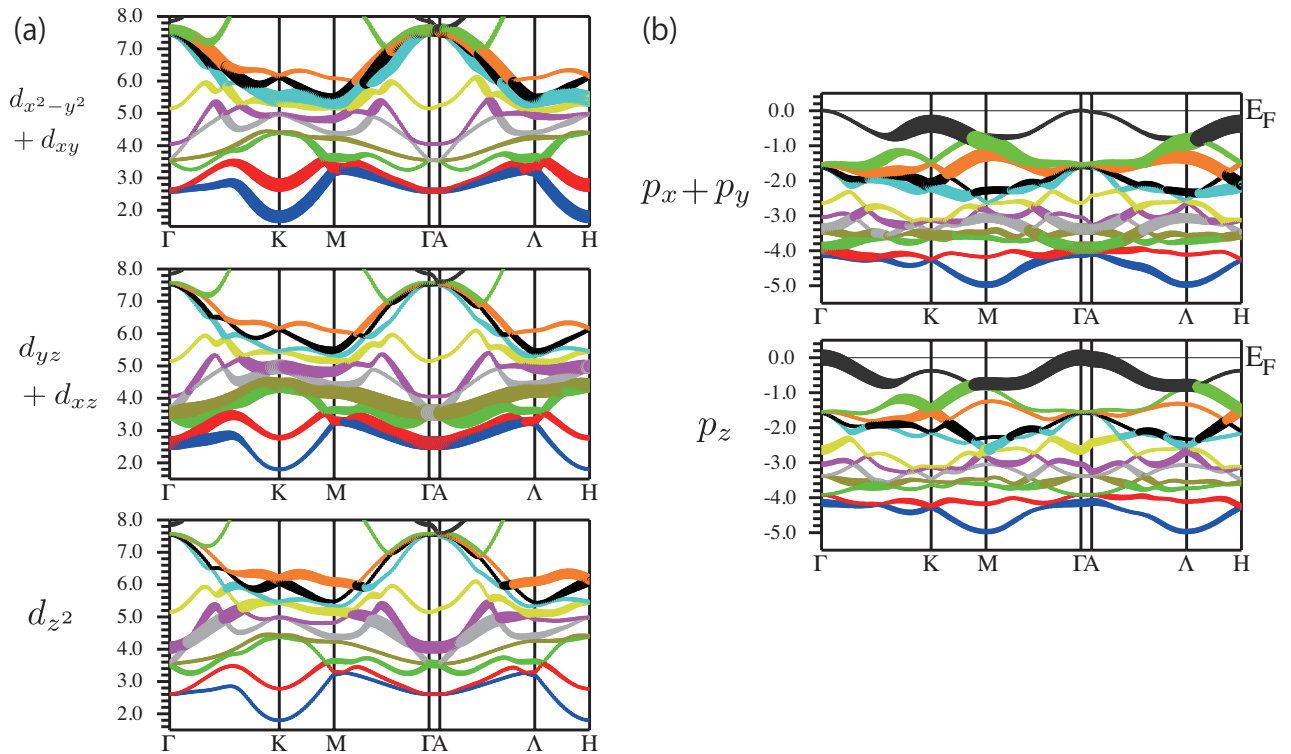


図 4.5: (a)Zr の d -軌道成分 (b)N の p -軌道成分. 対応しているプロットより、線幅が太くなっている部分が、バンドへの寄与を表している。

ギャップの上にあるバンドは Zr d の状態が強く寄与している様子が伺える。

次に、バンドに寄与している軌道成分を確認する。伝導に寄与する Zr d 軌道、N p 軌道について、それぞれの軌道成分を計算した。計算結果を図 4.4 に示す。各プロットのバンドについて、線幅が太くなっている部分がバンドへの寄与である。電子ドーピングによりフェルミ準位が 2.0eV の準位まで上がり、K 点まわりでフェルミ面を形成する事を考えると、図 4.4(a) の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道の寄与は特に重要であることが分かる。また、フェルミ準位近傍の (図で 2.5eV-4.0eV 周辺) バンドを形成している $d_{yz} + d_{xz}$ 軌道の寄与も重要である。 d_{z^2} 軌道の寄与に関しては、4.0eV を下限としたバンドに寄与が認められるが、超伝導-室温での温度スケールとしては、高くても 0.1eV (~ 1000 K) 程度のオーダーであり、電子ドーピングによって考慮されるフェルミ面からこのバンドの寄与は極めて小さくなると考えられ

る。 p 軌道での軌道成分についても、 $p_x + p_y$ および p_z が混成することで、現在母物質でフェルミ準位にあるバンドが形成されている様子が伺える。

この結果を基に、最局在 Wannier 軌道を求め、Zr d 軌道と N p 軌道による強束縛モデルを構築していく。

第5章 最局在 Wannier 軌道の計算 による、第一原理的有效模型 の構築

本研究では、密度汎関数理論に従い計算された、基底状態での波動関数に従って、Wannier 軌道の最局在化を行った。その結果、フェルミ準位近傍での Zr d 軌道と N p 軌道による強束縛模型を得た。バンドの本数を減らしていき、物理量が損なわれない範囲での最小有效模型である、8 バンド有效模型の構築を行った。

5.1 計算の概要

計算には Wannier90 パッケージ [53] を用いた。Wannier90 は fortran90 で記述された計算パッケージであり、Wannier90 のサイトでコードが配布されている (<http://www.wannier.org/>)。

先の計算同様、コンパイラは Intel fortran Compiler, 線形代数ライブラリは Intel MKL を用いてビルドした。

Wannier90 は入力データとして、

- mmn ファイル：ブロッホ関数の周期成分 $u_{mk}(\mathbf{r})$ と、そこから隣接するブリルアンゾーンまでの運動量 \mathbf{b} とのオーバーラップ $M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \langle u_{mk} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$
- amn ファイル：最局在化させたい軌道のプロジェクション $|g_n\rangle$ とブロッホ関数 $\psi_{mk}(\mathbf{r})$ の射影 $A_{mn}^{(\mathbf{k})} = \langle \psi_{mk} | g_n \rangle$

を用意する必要がある。Quantum Espresso[54] や VASP[55] といった第一原理計算のパッケージでは、Wannier90 にそのまま使えるようなファイルが出力できる機能があるが、前述した WIEN2k はこのような機能が無いために、入力データを用意するための変換コードが必要になる。我々は、WIEN2Wannier[56] コードを用いて、WIEN2k の自己無撞着計算によって得られた波動関数より amn ファイルと mmn ファイルを計算した。

5.2 考慮する最局在軌道

β -MnCl のフェルミ準位近傍のバンドについて、寄与する軌道を最局在化し、それらのオーバーラップより最終的にはハバード模型で用いる強束縛パラメータを求めたい。

先の研究より、フェルミ準位近傍のバンドは、Zr d 軌道と N p 軌道による寄与が大きいことが分かったため、この2つを念頭において、最局在化を行う。

積層方向の周期に従い、ひとつの Rhombohedral 単位胞には、Zr, N, Cl 原子が2つずつ含まれている。Zr d 軌道は5軌道、N p 軌道は3軌道あるため、考慮できる軌道は $5 \times 2 + 3 \times 2$ で計16軌道ある。しかし今後、有効模型を構築して物性を論じる場合は、2バンドモデル [32] のような極力少ない本数で、シンプルなバンド分散であった方が、バンド一本一本の持つ物理的意味合いが大きくなり、議論が明快になる。また、感受率計算など、軌道のパターンをいくつも考慮する場合は軌道の本数が少ないほうが計算リソースを多く使わなくて済む。感受率計算の際には、4種類の軌道パターンについて考慮をする必要があるため、バンド数の4乗のデータ量に依存する。現在の16軌道とひとつ軌道成分を減らして考慮した14軌道バンドでも、 $16^4 - 14^4 = 27170$ もの配列成分の節約になる。実際の物理量計算では、さらに k -mesh や松原周波数の次元も配列に含まれ、倍精度複素数であれば1配列成分で16バイトであるため、これらに比例した値に膨れ上がる。できるだけフェルミ準位近傍のバンドに絞って最局在化を行い、物理量に差が出ない範囲でバンドの本数を減らしていく。本研究では、

- 14 軌道 : Zr $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ と N p_x, p_y, p_z
- 10 軌道 : Zr $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ 、N p_x, p_y
- 8 軌道 : Zr $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ 、N p_x, p_y
- 4 軌道 : Zr $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$

について $|g_n\rangle$ を設定し、最局在 Wannier 軌道を計算した。

5.3 それぞれの最局在模型でのバンド計算

TABLE5.1 に最局在時の軌道の分散を記す。TABLE5.1 より、4軌道の値は14, 10, 8軌道から離れ、Zr を中心として広い分散を見せた。これ

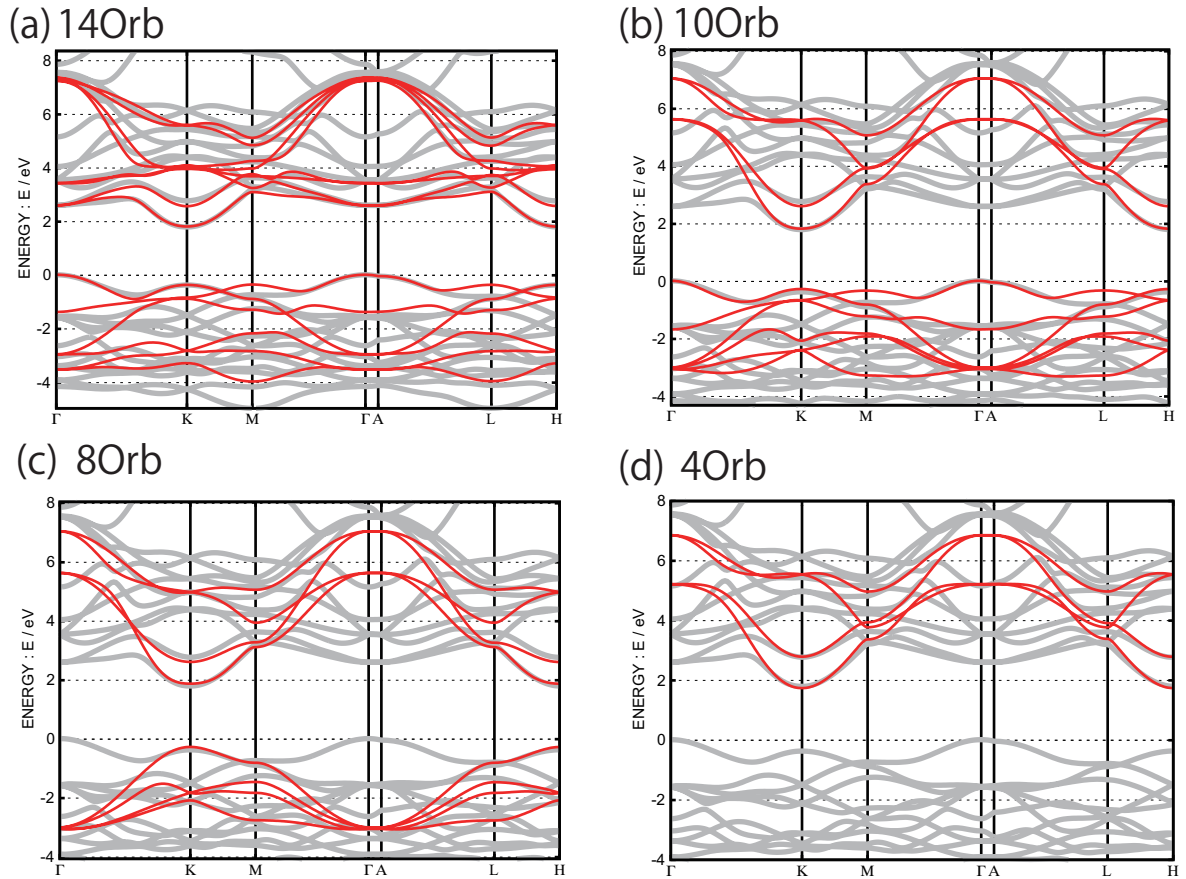


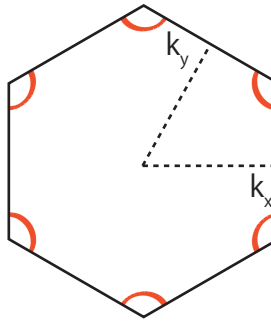
図 5.1: 最局在 Wannier 軌道, (a)14 軌道 (b)10 軌道 (c)8 軌道 (d)4 軌道

は、4 軌道模型のワニエ軌道が Zr d と N p 軌道の混成であることに由来する。

図 5.1 に、最局在化によって得られたバンド (赤い線) と第一原理計算によって得られたバンド (灰色) を重ねたプロットを示す。示した 4 つの模型すべてで、電気伝導に寄与する 2eV あたりのバンド分散をよく再現している。本研究では、Li の電子ドーパ量でバンドが変化しないと (リジッドバンド) 仮定し、この模型でのフェルミ面が得られた。Li_xZrNCl で超伝導状態が誘起される $x=0.06$ におけるフェルミ面を図 5.2 に示す。 $x=0.06$ では、図 5.1 の 2.0eV 近傍をかすめるため、K 点を中心とした、円筒状のフェルミ面が形成されている。どの軌道の模型でも、2eV 近傍のバンドにきれいにフィットしているため、フェルミ面の概形 [図 5.2] はすべての模型で等しかった。バンドは放物線を描いており、従って、 x を増加させ

表 5.1: 最局在 Wannier 軌道の軌道数と、各軌道中心からの分散

Orbit	Zr Centered	N Centered
14Orb.	1.690	1.123
10Orb.	1.608	1.094
8Orb.	1.617	1.040
4Orb.	2.645	-

図 5.2: $x=0.06$ でのフェルミ面

るとこの円筒の径が大きくなる。構造上のドーブ限界値 $x=1/6$ において [23] の計算でも、この円筒のみで構成され、他のバンドは介入しない。ネスティングは、各々の円筒内での、小さいベクトルのネスティングと、他の K 点同士とのネスティングが強くなると考えられる。

5.4 タイトバインディングパラメータ

この節では、Zr と N のバンドについて最局在化がなされた 8 軌道模型と、Zr のバンドのみについての 4 軌道模型に注目して、飛び移り (タイトバインディングパラメータ) を評価する。まず、Rhombohedral の形式で得られた 8 軌道有効模型の飛び移りを集計した。Table 5.2 に示す。 (μ, ν) での値については、図 5.3 に示されたサイト A, B, C, D について、各サイトに 2 つずつ軌道があることを示している。Zr についてのサイト A, B では、お互いに直交する $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} 軌道の線形結合による軌道が 2 つずつ、N についてのサイト C, D では、これまたお互い直交をする p_x と p_y の線形結合の軌道が 2 つずつ存在している。

軌道の直交により、サイト内 (intra-site) での軌道飛び移りは無く、それぞれの軌道のオンサイト (intra-site かつ intra-orbital) の値は、Zr は 3.48

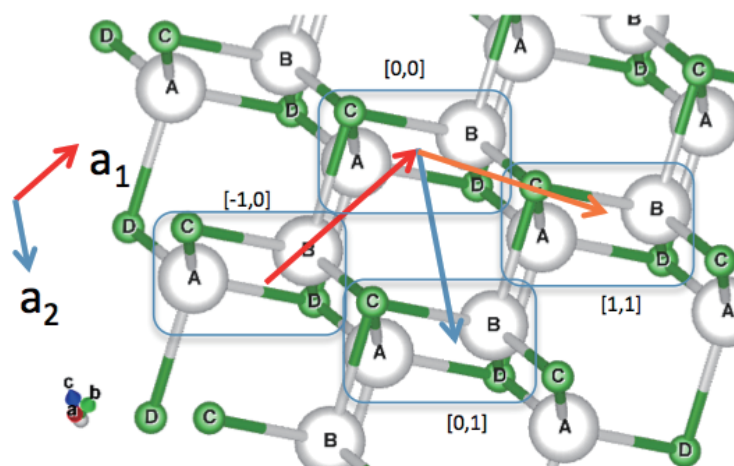


図 5.3: 8 軌道有効模型で考慮するサイト

程度、 N は-0.98程度をとっている。最隣接 $Zr-N$ の飛び移りは虚部に現れており、第二隣接など、 $Zr-Zr$ と $N-N$ のホッピングに関しては実部に現れている。

この結果から特に注目すべき内容は、2枚の Honeycomb-Layer についての”面内”の飛び移りと、それらをつなぐ”面間”の飛び移りである。バンド分散より高い二次元性を示しているが、Table5.2 より面間の飛び移りも、無視できないほどの値を示している。最隣接サイトに関する飛び移りに注目すると、面内の最隣接サイトの飛び移りは、大体 0.58-1.3 程度の大きさを持ち、面間の最隣接 (垂直に $Zr-N$ の飛び移り) だと、0.523 を示している。

N サイトのオンサイトは-0.98であったため、時に最隣接サイトへのホッピング $N \rightarrow Zr$ は、 N サイトでの局在を示すオンサイトの値を超えることが分かる。

第二隣接の飛び移りについて、これも面内と面間で区別して評価する。 Zr サイトについての第二隣接 (面内) $|t_{Zr-Zr}^{xy}| = 0.065 \sim 0.450$, N サイトについての第二隣接 (面内) $|t_{N-N}^{xy}| = 0.036 \sim 0.185$, Zr サイトについての第二隣接 (面間) は $|t_{Zr-Zr}^z| = 0.091 \sim 0.185$ で、 N サイトについての第二隣接 (面間) は $|t_{N-N}^z| = 0.014 \sim 0.420$ である。このことから、第二隣接の飛び移りについて、 Zr サイトからは面内、 N サイトからは面間の飛び移りが大きいことが分かる。それぞれ、第二隣接についての大きい値として、0.45程度あり、これは面間の最隣接飛び移り 0.52 が近い。面間の最隣接の飛び移りと同じぐらい、各サイトからの面内・面間の第二隣接が重要な寄与であると言える。

表 5.2: 8 軌道模型での飛び移り (eV)。下三角成分については、 $t_{\Delta r}^{\nu,\mu} = (t_{-\Delta r}^{\mu,\nu})^*$ の関係より求まる。軌道の表示 (μ, ν) について、A,B は Zr サイト、C,D は N サイトである (図 5.3)。

(μ, ν)	$[\Delta a_1, \Delta a_2]$						
	[0,0]	[1,0]	[0,1]	[1,1]	[-1,0]	[0,-1]	[-1,-1]
(A1,A1)	3.471	0.115	0.115	-0.155	0.115	0.115	-0.155
(A1,A2)		0.139	0.456	-0.295	-0.455	-0.139	0.295
(A1,B1)	-0.185	0.091	0.021	0.091		0.021	
(A1,B2)		0.156	0.036	-0.160		-0.014	
(A1,C1)			0.024 <i>i</i>		-0.024 <i>i</i>	-0.016 <i>i</i>	
(A1,C2)	-0.523 <i>i</i>				0.021 <i>i</i>		
(A1,D1)	-1.224 <i>i</i>	-1.124 <i>i</i>	0.047 <i>i</i>	-1.336 <i>i</i>	-0.064 <i>i</i>	-0.029 <i>i</i>	0.058 <i>i</i>
(A1,D2)	-0.840 <i>i</i>	-0.648 <i>i</i>	0.027 <i>i</i>	-0.638 <i>i</i>	0.057 <i>i</i>	0.028 <i>i</i>	-0.027 <i>i</i>
(A2,A2)	3.470	-0.066	-0.067	0.206	-0.066	-0.067	0.206
(A2,B1)		-0.160	-0.014	0.156		0.036	
(A2,B2)	-0.182	0.093		0.093			
(A2,C1)	-0.523 <i>i</i>		0.017 <i>i</i>	0.011 <i>i</i>	0.017 <i>i</i>		0.011 <i>i</i>
(A2,C2)		-0.010 <i>i</i>		0.027 <i>i</i>		0.010 <i>i</i>	-0.027 <i>i</i>
(A2,D1)	0.580 <i>i</i>	0.774 <i>i</i>	0.016 <i>i</i>	0.773 <i>i</i>	-0.023 <i>i</i>	0.018 <i>i</i>	0.059 <i>i</i>
(A2,D2)	-1.229 <i>i</i>	-1.336 <i>i</i>	-0.028 <i>i</i>	-1.119 <i>i</i>	0.011 <i>i</i>	0.047 <i>i</i>	-0.016 <i>i</i>
(B1,B1)	3.471	-0.155	0.115	0.115	-0.155	0.115	0.115
(B1,B2)		0.295	0.456	-0.455	-0.295	-0.139	0.139
(B1,C1)	-1.224 <i>i</i>	0.058 <i>i</i>	0.047 <i>i</i>	-0.064 <i>i</i>	-1.336 <i>i</i>	-0.029 <i>i</i>	-1.124 <i>i</i>
(B1,C2)	-0.840 <i>i</i>	-0.027 <i>i</i>	0.027 <i>i</i>	0.057 <i>i</i>	-0.638 <i>i</i>	0.028 <i>i</i>	-0.638 <i>i</i>
(B1,D1)			0.024 <i>i</i>	-0.024 <i>i</i>		-0.016 <i>i</i>	0.016 <i>i</i>
(B1,D2)	-0.523 <i>i</i>					0.021 <i>i</i>	0.021 <i>i</i>
(B2,B2)	3.470	0.206	-0.067	-0.066	0.206	-0.067	-0.066
(B2,C1)	0.580 <i>i</i>	0.059 <i>i</i>	0.016 <i>i</i>	-0.023 <i>i</i>	0.773 <i>i</i>	0.018 <i>i</i>	0.774 <i>i</i>
(B2,C2)	-1.229 <i>i</i>	-0.016 <i>i</i>	-0.028 <i>i</i>	0.011 <i>i</i>	-1.119 <i>i</i>	0.047 <i>i</i>	-1.336 <i>i</i>
(B2,D1)	-0.523 <i>i</i>	0.011 <i>i</i>	0.017 <i>i</i>	0.017 <i>i</i>	0.011 <i>i</i>		
(B2,D2)		0.027 <i>i</i>			0.027 <i>i</i>	0.010 <i>i</i>	-0.010 <i>i</i>
(C1,C1)	-0.995	0.085	0.088	0.193	0.085	0.088	0.193
(C1,C2)		0.030	0.151	-0.089	-0.154	-0.028	0.091
(C1,D1)	-0.378	0.019	-0.019	0.019		-0.019	
(C1,D2)	0.195	-0.034	0.033	0.426		-0.030	
(C2,C2)	-0.995	0.157	0.157	0.052	0.157	0.157	0.052
(C2,D1)	0.195	0.426	-0.030	-0.034		0.033	
(C2,D2)	-0.151	0.245	-0.018	0.245		-0.018	
(D1,D1)	-0.995	0.193	0.088	0.085	0.193	0.088	0.085
(D1,D2)		0.091	0.151	-0.154	-0.089	-0.028	0.030
(D2,D2)	-0.995	0.052	0.157	0.157	0.052	0.157	0.157

表 5.3: 4 軌道最局在 Wannier 軌道の Hopping. この計算結果では、虚部は導出されなかったため、実部のみ記載をする。ここでは (μ, ν) の上三角部分について記載しているが、下三角部分 (ν, μ) のホッピング $t_{\Delta r}^{\nu, \mu}$ は、 $t_{-\Delta r}^{\mu, \nu}$ に対応している。

(μ, ν)	$[\Delta x, \Delta y]$						
	[0,0]	[1,0]	[0,1]	[1,1]	[-1,0]	[0,-1]	[-1,-1]
(A1,A1)	4.669	0.289	0.289	0.203	0.289	0.289	0.203
(A1,A2)		0.276	0.375	-0.325	-0.375	-0.276	0.325
(A1,B1)	-0.046	0.181	0.054	0.181	0.014	0.054	0.014
(A1,B2)	0.182	0.313	0.093	0.052	0.041	-0.030	-0.030
(A2,A2)	4.669	0.232	0.232	0.318	0.232	0.232	0.318
(A2,B1)	0.182	0.052	-0.030	0.313	-0.030	0.093	0.041
(A2,B2)	-0.256	-0.030	0.017	-0.030		0.017	
(B1,B1)	4.669	0.203	0.289	0.289	0.203	0.289	0.289
(B1,B2)		0.325	0.375	-0.375	-0.325	-0.276	0.276
(B2,B2)	4.669	0.318	0.232	0.232	0.318	0.232	0.232

続いて、上方向のバンドのみを考慮した 4 軌道のモデルであるが、Double-Layer の面間飛び移りを見る上で非常に見通しが良い。というのも、最局在化の計算より得られた軌道はそれぞれ、面内の Zr-N をとった混成軌道であり、面内の飛び移りは、図 5.4 での A-A, B-B といった同サイト間の飛び移り、面間の飛び移りは、図 5.4 での A-B の飛び移りと、8 軌道の飛び移りよりもシンプルな形で評価することができる。この 4 軌道モデルは、Double-Layered-Triangle の構造をもつ。Table 5.3 に、4 軌道での飛び移りを示す。 (μ, ν) はそれぞれ、サイト A の 2 軌道を A1, A2、サイト B の 2 軌道を B1, B2 と対応させた。全体的に、面内の値も大きいですが、面間の飛び移りの最大値も 0.3 程度と、こちらの混成によりまとまった軌道のモデルでも、比較的大きな値が算出されている。

5.5 乱雑位相近似による感受率の計算

得られたモデルについての正当性を検証する。LDA で課題となっている (Beyond LDA) 電子相互作用について考慮し、項 \hat{H}_I を導入して計算を行った。

得られた強束縛モデルでのホッピングパラメータ $t_{ij}^{\mu\nu}$ をもとに感受率を計算するコードは、筆者が独自に実装したものである。ソースコードはすべて fortran90/95 で記述されている。計算に用いた計算機は前述した阪大理学部の x86_64 系の計算機と、東大物性研の旧システム A, 現システム B

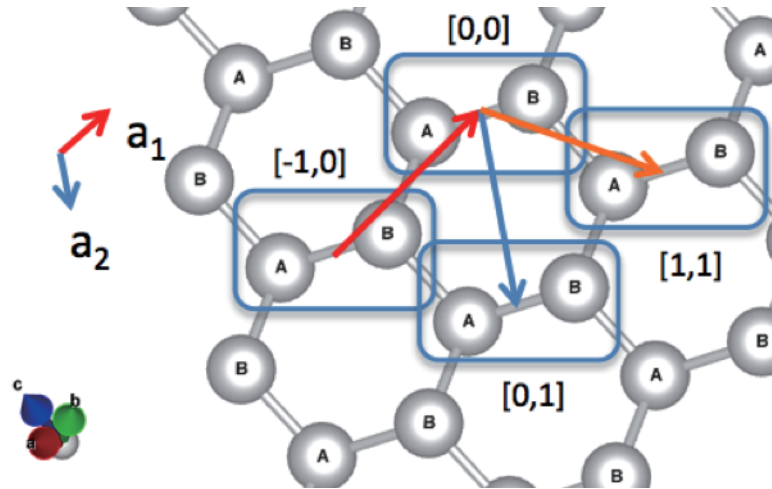


図 5.4: 4 軌道有効模型で考慮するサイト

を利用した。

旧システム A は NEC SX-9 というベクトル計算機であり、ビルドも従来の x86 系と多少異なる。コンパイラは、ベクトル化等の最適化がされている `sxf90`, フーリエ変換のライブラリには `MathKeisan` ライブラリを用いた。行列計算には `BLAS` と `LAPACK` を用いている。2015 年 7 月より運用が開始された現システム B は x86_64 系のアーキテクチャであり、ジョブを投入するノードに個性が存在している。詳細は東大物性研ページ (<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/supercom/>) に記載されているが、概要としては、

- CPU ノード : 通常のノード
- ACC ノード : GPGPU(GPU を用いた計算) ができるノード
- FAT ノード : 大容量メモリ計算を想定したノード

の 3 つのノードに分けられる。本研究では、物性研での計算では FAT ノードで計算を行っている。阪大の計算機および、現システム B の環境では、コンパイルは `Intel Compiler`, フーリエ変換は `fftw3`[57], 線形代数ライブラリは、`Intel MKL` の `blas95`, `lapack95` ライブラリを用いている。`blas95`, `lapack95` は、従来の `BLAS`, `LAPACK` で入力を求められた `WORK` 配列などの引数や、配列の型によるサブルーチンの判定等をしなくても良い実装であり、可読性に優れている。

電子-電子相互作用を考慮に加えることで、超伝導発現に関わるさまざまな感受率が増加する。感受率は、フェルミ準位から離れた電子状態から

も影響を受けており、フェルミ面が等しいからといって感受率も一緒になるというわけではない。

乱雑位相近似による感受率を、 $T=0.01\text{eV}\sim 100\text{K}$, k -mesh を $64 \times 64 \times 1$ 、松原周波数については 1024 点とて計算した。

多軌道での感受率は $\chi_0^{l_1 l_2 l_3 l_4}$ という行列の形になるが、対角最大値をとり、 $i\omega_m = 0$ での計算結果を図 5.5 に示す。図の左側に示した既約感受率は上から、14,10,8,4 軌道のものである。概形はネスティングから考慮されるように、 Γ 点と K 点にピークを持っている点では共通である。しかし、4 軌道の値は、それよりも多い軌道での全体的な値が半分程度である。

より物質を詳細に説明するため、電子-電子相互作用を考慮した磁気感受率 χ_s と電荷感受率 χ_c を計算した。本研究での相互作用項 H_I は:

$$H_I = \sum_i \left[U \sum_{\mu} \hat{n}_{i\uparrow}^{\mu} \hat{n}_{i\downarrow}^{\mu} + U' \sum_{\mu_1 \neq \mu_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \hat{n}_{i\sigma_1}^{\mu_1} \hat{n}_{i\sigma_2}^{\mu_2} - J \sum_{\mu_1 \neq \mu_2} \hat{S}_i^{\mu_1} \cdot \hat{S}_i^{\mu_2} + J' \sum_{\mu \neq \nu} \hat{c}_{i\uparrow}^{\mu\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}^{\mu\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}^{\nu} \hat{c}_{i\uparrow}^{\nu} \right] + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\mu_1 \mu_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} V \hat{n}_{i\sigma_1}^{\mu_1} \hat{n}_{j\sigma_2}^{\mu_2} \quad (5.1)$$

とする。乱雑位相近似より、

$$\hat{\chi}_s(\mathbf{q}, i\omega_m) = \left[\hat{I} - \hat{\Gamma}_s^{(0)} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \right]^{-1} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (5.2)$$

$$\hat{\chi}_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \left[\hat{I} + \hat{\Gamma}_c^{(0)}(\mathbf{q}) \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \right]^{-1} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (5.3)$$

$$\hat{\Gamma}_s^{(0)} = \begin{cases} U & (l_1 = l_2 = l_3 = l_4) \\ U' & (l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4) \\ J & (l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4) \\ J' & (l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3) \end{cases} \quad \hat{\Gamma}_c^{(0)}(\mathbf{q}) = \begin{cases} U & (l_1 = l_2 = l_3 = l_4) \\ 2J - U' & (l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4) \\ 2U' - J + 2V\gamma(\mathbf{q}) & (l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4) \\ J' & (l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3). \end{cases} \quad (5.4)$$

である [43]。ここで、 U は同サイト同期道内、 U' は同サイト異軌道でのクーロン相互作用、 J は同サイト内での交換相互作用、 J' は同サイト内でのペアホッピングであり、そして V は異サイト (本研究では最隣接サイトのみ) 間でのクーロン相互作用である。 $\gamma(\mathbf{q}) = \sum_l e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}$, $J = J' = U/6$, $U' = U - 2J$ と設定した。ここで我々は d 軌道と p 軌道に関して同じ U をとり、 $U = U_d = U_p$ とした。論文 [58] は銅酸化物について U_d と U_p について計算をしたものであるが、 U_p は U_d の 50% から 70% 程度であった。本研究で取り扱っている d 軌道:Zr での $4d$ 軌道 (さらに Hf は $5d$ 軌道) の場合は Cu の $3d$ 軌道より広がっているために、 U_d はさらに小さくなると考えられる。従って、MnCl の本研究では $U_d \sim U_p$ ととっている。確認のために、 $U_d = 0.75 \times U_p$ で計算を行ったが、基本的に同じ結果が得られている。

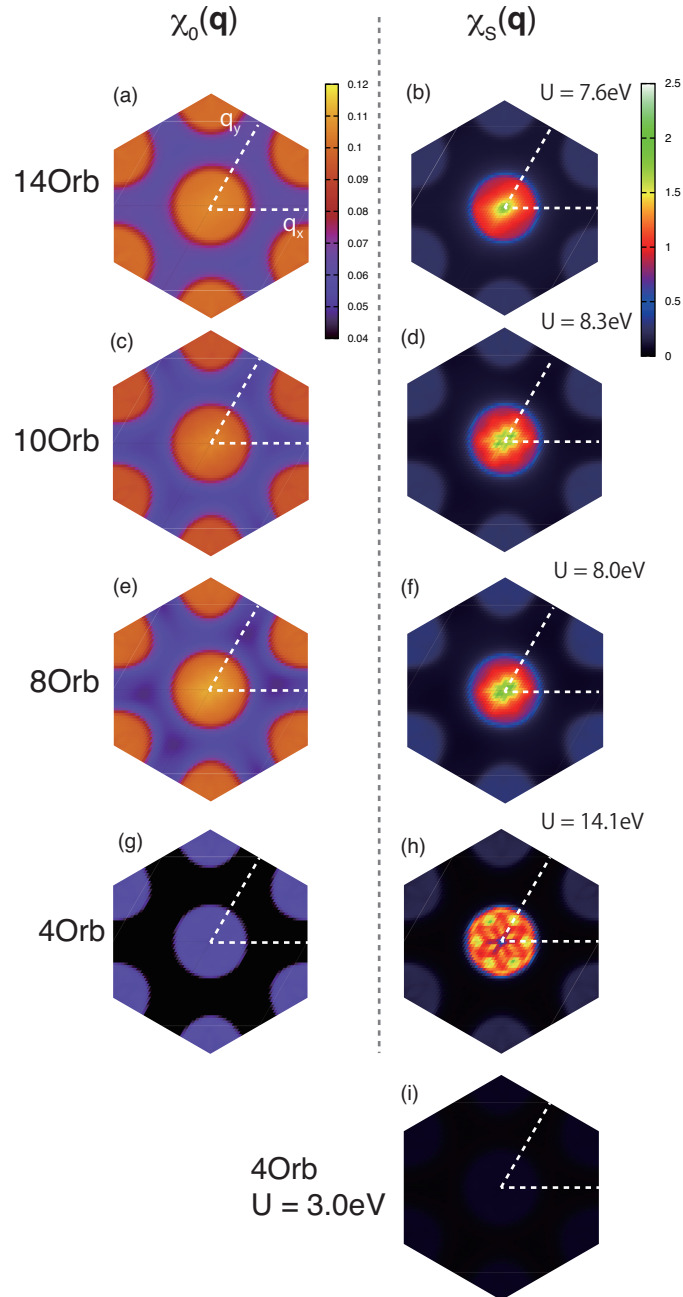


図 5.5: $x=0.06$, $T=0.01\text{eV}$ での規約感受率と磁気感受率. 磁気感受率は $U=7.0\text{eV}$ の場合.(a)(b) は 14 軌道, (c)(d) は 10 軌道, (e)(f) は 8 軌道, (g)(h)(i) は 4 軌道, (i) は軌道の拡がりを考慮し、 $U=3.0\text{eV}$ とした場合の磁気感受率

まず図 5.5 の右側に、14,10,8,4 軌道についての磁気感受率を示す。式 (5.2) より、磁気感受率は既約感受率の値が増幅されたような結果になることが伺える。

値が Γ_s によって増幅されたため、もともとの 6 回対称性が欠如しているように見えるが、これはもともとのプロット (k -mesh のサンプリング) が正方格子状にとられており、これを Honeycomb ブリルアンゾーンに変換しているためである。より正確に 6 回対称性を得るためには、より細かい k -mesh を設定して計算する必要がある。

最大値がプロットのスケールに収まるように U を設定したが、4 軌道での χ_s はとても大きな U が必要になる。なおかつ Wannier 軌道の分散が、他の模型での分散より広がっており、要請される各軌道内での電子-電子相互作用は相対的に小さくならなくてはならない。鉄系超伝導での論文 [59] にて、オンサイト相互作用の違いについて述べられており、参考までに、図 5.5(i) に $U = 3.0\text{eV}$ での値を示す。 χ_s の概形も、14,10,8 軌道から離れている。以上より、4 軌道での模型は、 β -ZrNCl の最小有効模型としては適切ではない。N の p 軌道も、電子やホールをふるまいについて司っているため、フェルミ準位からエネルギー的に離れてはいるものの、考慮するかしないかで、足し合わせた時に大きな違いが出る。この点については、論文 [32] で指摘がされている。しかし、この論文では M-N 模型を 1 層で近似しており、軌道の縮退を考慮していない。本研究で取り扱っている、これより現実に即している 2 層の M-N 模型についても、N $2p$ 軌道の重要性が確認された。

続けて、電荷感受率 χ_c を計算し、14,10,8 軌道の評価を行う。図 5.6 に計算結果を示す。 χ_s と同程度の発達を持つような U, V を与えているが、それぞれ、 U, V の値も、概形も大差ない。RPA を用いており、 U, V の変化に敏感であるため、より詳細にダイアグラムをとった計算を行うと、これらの差はより小さくなると考えられる。3 つの模型は、スピン・電荷の自由度について、同じ低エネルギー物理量を持っていることが確認できる。これらの結果より、電子相関の研究についての最小模型は、8 軌道模型が適切であると言える。

本章の最後に、8 軌道有効模型で得られた、この U - V パラメータの組み合わせで生じるスピン・電荷感受率の競合についての相図を図 5.7 に示す。

他のパラメータは今までどおり、 k -mesh : $128 \times 128 \times 1$, 松原周波数 1024 点, $\text{Li}_{0.06}$ ドープ, 温度 $T = 0.0100\text{eV}$ で行った。

行列積最大値 $\max(\hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_0) \geq 1$ であり、スピン感受率が発散を起こす相で

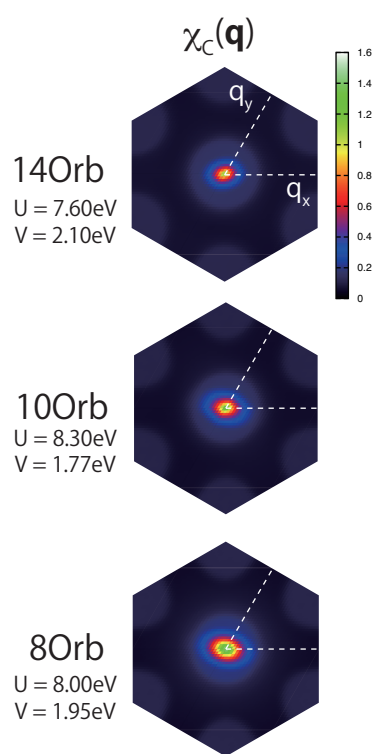


図 5.6: $U=3.0\text{eV}$, $V=1.0\text{eV}$ での電荷感受率

$x = 0.06, T = 0.01\text{eV}, \text{mesh} : 128 \times 128 \times 1 \times 1024$

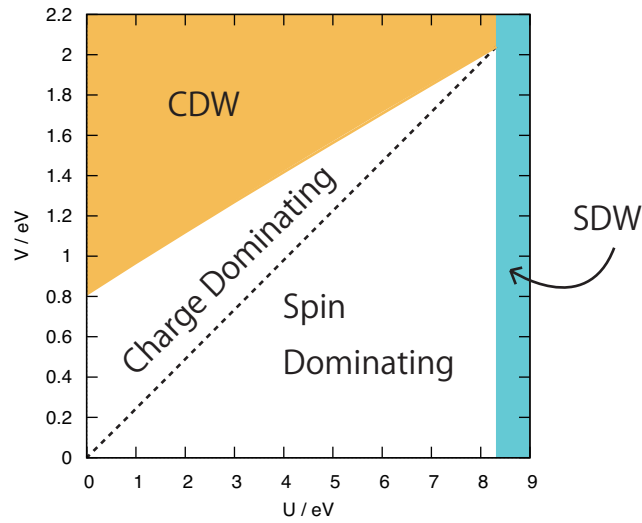


図 5.7: U - V パラメータでのスピン・電荷感受率の競合についての相図

は SDW(スピンゆらぎ状態)、 $\max(\hat{\Gamma}_c \hat{\chi}_0) \geq 1$ であり、電荷感受率が発散を起こす相では CDW(電荷ゆらぎ状態) の範囲として示した。この層に入らず、行列積最大値 $\max(\hat{\Gamma}_s \hat{\chi}_0)$ が $\max(\hat{\Gamma}_c \hat{\chi}_0)$ よりも大きい場合は Spin Dominating(スピン秩序が支配的)、小さい場合は Charge Dominating(電荷秩序が支配的) という相に分けた。

第6章 線形ギャップ方程式による、 Li_xZrNCl の超伝導物理量の 計算

この部では、第一原理的に計算された有効模型を用いて、超伝導計算を行う。

6.1 本章を通しての目標

前章までの密度汎関数理論での第一原理バンド計算と最局在 Wannier 関数の計算より、スピンゆらぎと電荷ゆらぎを記述し得る最小限の Realistic な模型が得られた。

本章では、得られた有効模型をもとに、スピンゆらぎと電荷ゆらぎを媒介としたペアリングによる超伝導を調べる。

相互作用の値は定まっていないので、ある範囲内で変化させ、ギャップ方程式を解く。これまでに得ているバンド構造は、電子ドーピングされていない場合のものであるが、電子ドーピングをすると、バンドギャップが変化する可能性 (非 Rigid Band の可能性) もある。このことを念頭におき、N の p 軌道の準位を手動で動かした場合についても検討を行う。さらに、文献 [32] で Kuroki が検討した 2 バンド蜂の巢格子模型も RPA で取り扱い、8 軌道模型と比較する。

6.2 計算の概要

線形ギャップ方程式を計算するコードは、感受率計算のコード同様に、独自に実装したものである。今までと同じくソースコードはすべて fortran90/95 で記述されている。計算には、東大物性研の旧システム A, 現システム B を利用した。現システム B では、大規模メモリ計算のための FAT ノードと、一般的計算ノードの CPU ノードを用いた。

平均的な使用メモリは 65GB(次節でのパラメータにて)、計算時間はべき

116第6章 線形ギャップ方程式による、 Li_xZrNCl の超伝導物理量の計算

乗法対角化の収束値によるため前後するが、大体400秒から2000秒程度であった。

6.3 相互作用パラメータに対するギャップ方程式の解の変化

以下の計算では、

- 乱雑位相近似 (RPA) の散乱過程のみ考慮していること
- キャリアドーブによるバンド形状の変化を考慮しない (Rigid-Band Model) こと
- k -mesh : $32 \times 32 \times 1$
- 松原周波数の点 : 1024 点

という前提および計算パラメータを用いている。

6.3.1 オンサイト相互作用 U , U' , J , J' の変化に伴う、線形ギャップ方程式の解

最初の検証として、相互作用項の最も重要な項である、オンサイト相互作用らの値を上下させた場合、どのようなギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ と固有値 λ を導き出すかを求める。

本節では、計算条件として

- ドープ量 : $\text{Li}_{0.06}\text{ZrNCl}$, $x = 0.06$
- 温度 : $T = 0.0100\text{eV} \sim 100\text{K}$
- 交換相互作用 : $J = J' = U/6$
- 軌道間相互作用 : $U' = U - 2J = 2U/3$
- オフサイト相互作用 : $V = 0.0\text{eV}$
- N - p 軌道バンドの上下は行わない

を前提としている。

オンサイト・同軌道での相互作用である U の値を変化させた時、Singlet ペアリングおよび Triplet ペアリングでの λ , $\Delta(\mathbf{k})$ を調べた。

変化の範囲としては、前章のスピンの感受率同様に、 $\Gamma_s\chi_0$ の最大固有値が

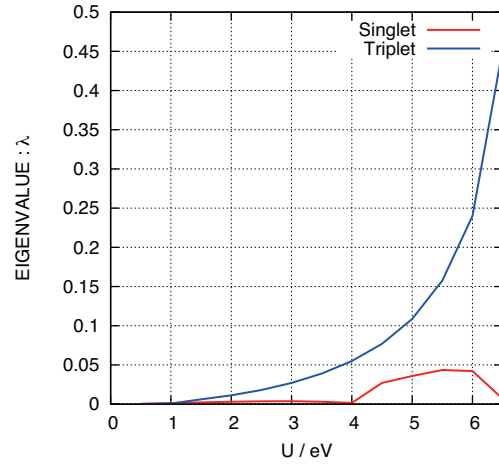


図 6.1: オンサイト相互作用 U, U', J, J' による、RPA での線形ギャップ方程式の固有値

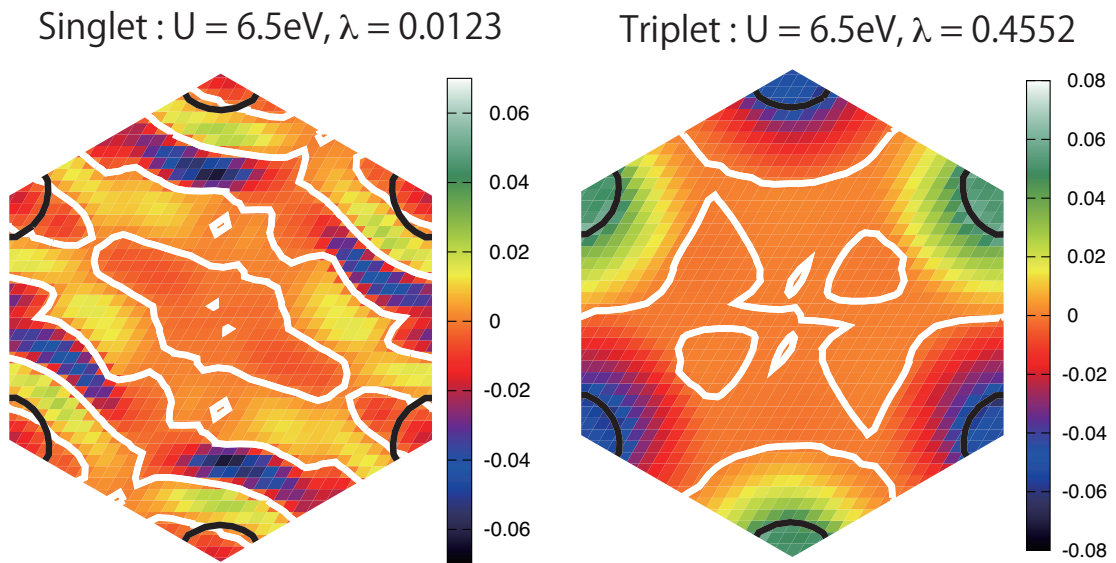


図 6.2: $U = 6.5\text{eV}$ でのギャップ関数, 白線はギャップノード, 黒線はフェルミ面

0.99をとる値を最大値として範囲をとった。

図6.1より、大部分のU範囲において、Tripletペアリングが優勢となった。この結果は実験より得られているSingletペアリングに反する結果である。

図6.2にSingletペアリングおよびTripletペアリングでのギャップ関数を示す。優勢なTripletペアリングでは、フェルミ面上についてフルギャップになっており、またSingletペアリングは帯状にギャップ関数の分布起こっている。各M点でのフェルミ面のノードのまたぎ方は対称的ではなく、超伝導ペアリングがちゃんと発達していない。では、何故Tripletペアリングが圧倒的に優勢になったか。

6.4 Tripletペアリングが優勢を保つ原因についての考察

6.4.1 M-N サイトが有効的な三角格子になっている可能性

Kurokiによる三角格子・蜂の巣格子の理論模型でのスピンゆらぎ媒介超伝導の計算[32]で、三角格子の理論模型ではTripletが優勢になる結果が得られている。今回の計算結果と関連性があると仮定すれば、(オフサイト相互作用を考慮していない) ZrNCl 8軌道有効模型では、Nのp軌道がZrのd軌道間の有効的な電子の通り道としてのみの役割を果すようになり、三角格子のような性質をもったと考えられる。

6.4.2 Rigid-Band Model 仮定でのバンドギャップ不変による可能性

同論文[32]の蜂の巣格子からも、今回の結果へアプローチすることができる。蜂の巣格子の理論模型ではSingletペアリングが優勢になったという結果が得られている。この結果は上下のエネルギーギャップが閉じている状態での結果である。蜂の巣格子の2バンド間にエネルギーギャップを設け、 ZrNCl のバンド概形に近い広さにしていった時にどのような λ になるだろうか。

バンドギャップを0.6eV程度開いたところで、TripletがSingletの λ を上回り、それより広いバンドギャップを持つ場合では、Tripletが優勢に

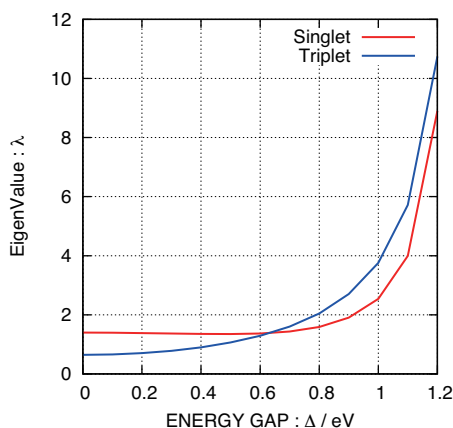


図 6.3: 論文 [32] の 2 バンド蜂の巢格子模型にて、バンドギャップを操作した場合の λ の競合 (RPA での計算)

なった (図 6.3)。

これは、バンドギャップが増大することで、各々のバンドが狭くなって状態密度が大きくなり、既約感受率 $\chi_0(\mathbf{q})$ の値が増大したため、スピンゆらぎも増大して Triplet ペアリングに寄与したためだと考えられる。

また、バンドギャップが離れることで、Singlet(反強磁性) から Triplet(強磁性) への磁気転移が起こっていると考えることができる。

しかし、この逆転現象は RPA 特有のものであり、ゆらぎ交換近似 (FLEX) による計算では、状態密度の増大による寄与は自己エネルギー項の補正により抑制されるため、スピンゆらぎも増大せず、従って Triplet の λ も増大しないため、Singlet 対称性が優勢になる。

本研究の ZrNCl 母物質のバンドギャップは 2.5eV 程度ある。蜂の巢格子での RPA 計算の結果では Triplet 優勢になり、これは一致する。RPA による計算が、実験事実と合わない Triplet 対称性の優位を導き出してしまっていると言える。

ここで手動で N-*p* バンドを上下させる場合、 λ のペアリング競合がどのように変化するかを観察してみる。

蜂の巢格子模型の RPA 計算に従えば、N-*p* バンドを上昇させギャップを狭めたとき、Singlet ペアリングが Triplet ペアリングを逆転し優勢になるはずである。

ここで U の値は、最も接近する N-バンド+2.5eV 上昇でスピンゆらぎに

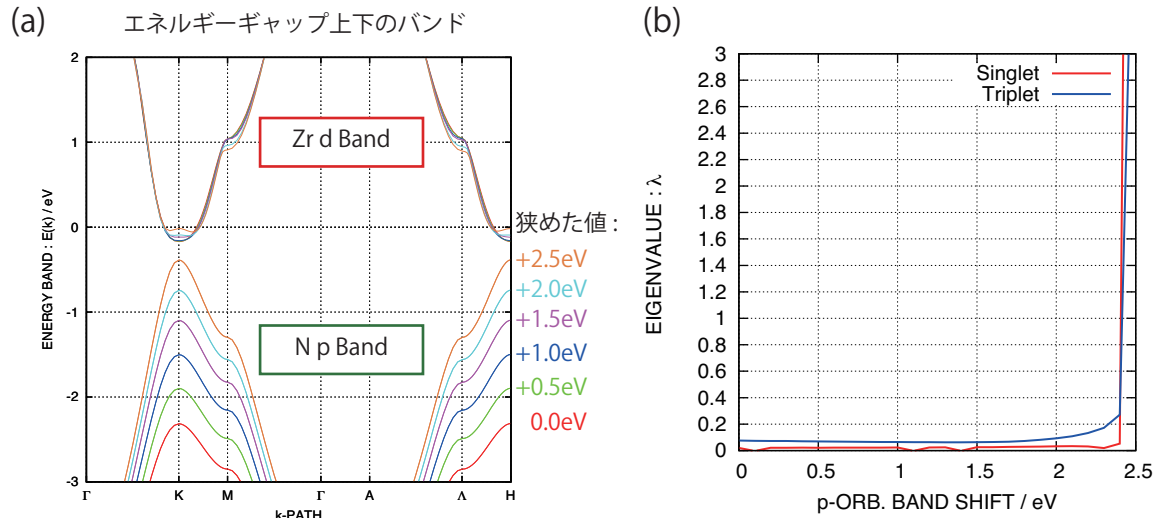


図 6.4: ZrNCl 8 軌道有効模型にて N-p バンドを操作した場合の (a) バンドギャップ (b) λ の競合 (RPA での計算, $U=4.25\text{eV}$)

なる 4.25eV を設定した

図 6.4(b) より、バンドギャップが最も接近する $+2.5\text{eV}$ 近傍にて、Singlet 対が Triplet 対の λ を逆転し、優勢になった。しかしながら、この逆転範囲は非常に狭く、 $+2.35\text{eV}$ あたりから急激に λ が上昇することで起こっている。上節で述べた磁気転移のような急激な変化である。強引ではあるが、ギャップを狭くとり、 U をスピン秩序形成近傍の値に設定することにより、 ZrNCl 8 軌道模型でも Singlet 優勢の値が導かれた。

電子ドーピングによりバンドギャップが狭められるのであれば、現在の母物質のバンド概形を用いた Rigid-Band Model よりも、実際にはギャップが狭まった、Singlet が優勢になるバンドになっているはずである。

6.5 オフサイト相互作用 V の変化に伴う、線形ギャップ方程式の解

引き続き、オフサイト相互作用である V の項を入れた場合に、 λ がどう変化するかを計算して求める。本説では、計算条件として、

- ドーピング量 : $\text{Li}_{0.06}\text{ZrNCl}$, $x = 0.06$

6.5. オフサイト相互作用 V の変化に伴う、線形ギャップ方程式の解 121

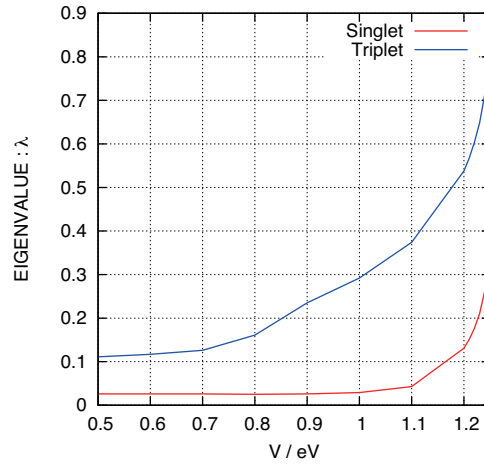


図 6.5: オフサイト相互作用 V による、RPA での線形ギャップ方程式の固有値

- 温度 : $T = 0.0100\text{eV} \sim 100\text{K}$
- 軌道内相互作用 : $U = 4.5\text{eV}$
- 交換相互作用 : $J = J' = U/6$
- 軌道間相互作用 : $U' = U - 2J = 2U/3$
- オフサイト相互作用 : $V = 0\text{eV}$ から 1.25eV (電荷ゆらぎが発現する値)

を前提としている。

前提条件として、他の超伝導物質と比較してある程度現実的な値である、 $U = 4.5\text{eV}$ を設定した。結果は図 6.5 のとおりであり、 V を電荷秩序形成近傍まで増加したところまででも、実験事実である Singlet ペアリングが優勢になるような計算結果は得られず、常に Triplet ペアリングが優勢になるような結果が得られた。

電荷ゆらぎが発達することで引力的なペアリング相互作用がはたらき、ペアリングが補強されたと考えられる。

6.6 乱雑位相近似 (RPA) 計算における、適当なパラメータの検討

オンサイト相互作用 U, U', J, J' 、オフサイト相互作用 V を組み合わせて、実験事実と整合がとれるようなパラメータを検討したい。しかしながら、実験より Singlet ペアリングが支持されており、対して上述した計算結果では常に Triplet ペアリングが優勢な結果が得られている。RPA での計算にて、Singlet ペアリングの λ が優勢になる条件として、

- $N-p$ バンドを狭め、 M 点まわりの $\text{Zr}-d$ バンドを平坦にすることで、Singlet が優勢になるような感受率にする
- 磁気秩序形成近傍、電荷秩序形成近傍の相互作用パラメータにする

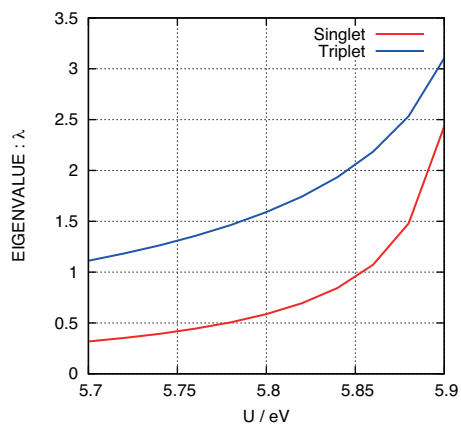
の2つが挙げられる。実際のところ、電子ドーピングによりエネルギーギャップが狭くなる方向へバンドが変形することはあるが、6.4.2 節で述べたように、Singlet が優勢になるための非常に狭いギャップになるまでになっているとは考えられない。図 6.4 の検証では、エネルギーギャップが最も狭くなる $+2.5\text{eV}$ の $N-p$ バンド上昇でスピンゆらぎ状態をとるように U の値 (4.25eV) を設定し、バンドギャップの大きさを横軸にとって検証をしていたが、まずここではバンドギャップの大きさを固定して、 U の値を横軸にとり検証を行った。バンド上昇 $+1.9\text{eV}$, $+2.0\text{eV}$ での計算結果を図 6.6 に示す。

図 6.6(a) より、 $N-p$ バンドが $+1.9\text{eV}$ の上昇である場合で、Singlet が Triplet の λ を逆転し優勢になる傾向は消失した。対して図 6.6(b) では、なお Singlet の逆転が確認されている。

最後に、この図 6.6(b) の条件を用いて、オフサイト相互作用 V を印加していくことで Singlet が優勢になる範囲がどこまで変化するかを検証する。Singlet ペアリングと Triplet ペアリングの λ が逆転し始めた $U = 5.71\text{eV}$ で固定し、 V を 0.0eV から、電荷秩序形成近傍の値まで変化させる。結果は図 6.7 のように、電荷秩序形成近傍まで上昇させても、そこまで大きな変化は見られず、依然として Singlet ペアリング優勢を保っていた。オンサイト軌道間相互作用 U' は U の $2/3$ であるため、 $U' = 3.81\text{eV}$ 程度である。

V の値の範囲は適切であろうか。単純な 2 電子間クーロンエネルギーで見積もると、 V の最大値はおおよそ U' の $1/3$ であり、 U' と V で 2 電子が効果を及ぼしあう平均距離 $r_{U'}, r_V$ は $\frac{r_V}{r_{U'}} \sim 3$ と見積もられる。各サイトの軌道半径とサイト間の距離や他電子による遮蔽の影響などを考えると妥当な値だと考えることができる。

(a) N-p Band +1.9eV Shift



(b) N-p Band +2.0eV Shift

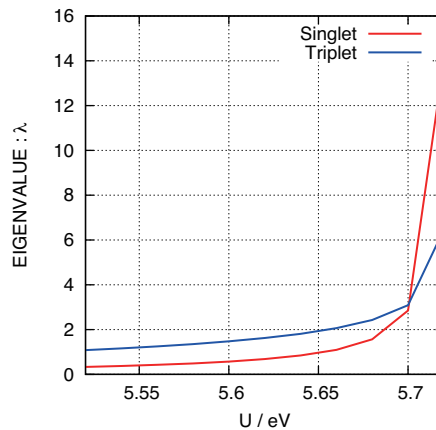


図 6.6: オンサイト相互作用 U の変化に伴う λ の値 (a) $N-p$ バンドを +1.9eV 上昇させたとき (b) 同じく +2.0eV 上昇させたとき

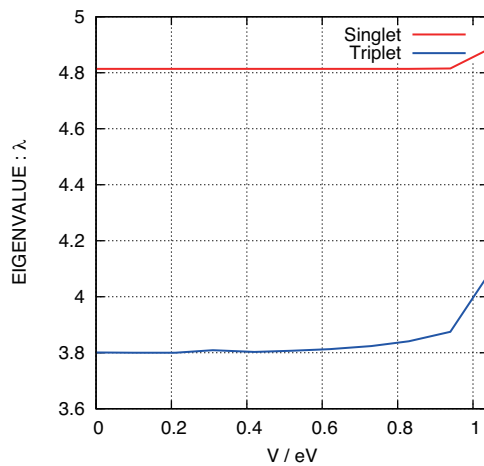


図 6.7: オフサイト相互作用 V の変化に伴う λ の値 ($N-p$ バンド +2.0eV, $U=5.71$ eV)

6.7 本章での結論

RPAによる線形ギャップ方程式の計算を行い、大部分でTripletペアリングが優勢になる結果が得られた。ドーピングによる非Rigid Bandを仮定して手動でN- p バンドを上昇させバンド幅を狭め、なおかつスピンゆらぎに近くなるオンサイト相互作用 U をとることで、ようやくSingletペアリングが優勢になる範囲が少しだけ生まれた。

最局在Wannier軌道から得られたZrNCl有効模型でRPAでの超伝導計算を行う際は、かなり限定的なパラメータ領域でなければSingletペアリングが実現しないことが分かった。

また、計算の制約上、 k -meshが荒く、温度も100K程度が低温限界であった。これ以上温度を低くすると、感受率が滑らかに得られなかったということも追記しておく。

ゆらぎ交換近似(FLEX)や、より大きな k -meshによる精度の良い感受率、低温での値を用いれば、より現実的な λ の値で、よりSingletに優勢な結果が得られる可能性もあるかもしれない。

第7章 結論

我々は、第一原理バンド計算と最局在 Wannier 軌道の計算を用いて、層状窒化物の母物質 β -ZrNCl について現実の物質に即した有効模型を構築した。

密度汎関数理論に基づく、Kohn-Sham 場での自己無撞着計算を行い、母物質 β -MNCl の基底状態での電子密度を計算した。そこから、バンド分散と軌道成分、そして各原子の状態密度の計算を行った。

得られた計算結果をもとに、電子構造に強く寄与する、Zr-N の蜂の巣格子の軌道について抜き出し、14 軌道、10 軌道、8 軌道、そして 4 軌道の最局在 Wannier 軌道の模型を計算した。このうち、8 軌道と 4 軌道の電子の飛び移りについて評価をし、面間の飛び移りが強く、面内の第二隣接サイトの飛び移り程度の値を持っている事が分かった。このことから、単層での近似は適切ではないと言える。このことから、面間の飛び移りが、当物質を元にした超伝導物質で見られる現象を説明するため、重要であると予想される。

続いて、RPA での感受率計算を行った。4 つの Wannier 軌道では、フェルミ面の差異は見られず、フェルミ面近傍でのバンド分散についても第一原理計算の結果をよく再現していたものの、バンドギャップの下にある N_p 軌道を考慮する・しないで感受率に大きな差が見られた。我々はこの結果より、最も軌道の数を抑えた Minimum な模型は有効模型が 8 軌道であると判断した。この結果より、フェルミ面に近いバンドであっても低エネルギー物理量にあまり寄与しないバンドもあれば、フェルミ面より遠いバンド (本研究では N_p 軌道についてのバンド) が低エネルギー物理に大きく寄与することがあるという事が示された。

最後に、乱雑位相近似の散乱過程を考慮して線形ギャップ方程式の計算を行い、Singlet・Triplet ペアリングでの場合に分けて固有値とギャップ関数を計算した。実験事実である Singlet ペアリングを再現するためには、非 Rigid-Band を仮定して手動で $N-p$ バンドの上下を行い、なおかつスピンゆらぎに近くなるオンサイト相互作用を与えることでようやく Singlet ペアリングが優勢になるような結果が得られた。乱雑位相近似の散乱過程

では、かなり限定的なパラメータ領域でなければ Singlet ペアリングが実現しないことが分かった。

第8章 謝辞

研究について長い間熱心にご指導頂きました、大阪大学理学部の黒木和彦教授には、学部4年生の配属時から今まで、大変お世話になりました。博士課程1年であった2013年度より、電気通信大学から大阪大学へ転勤されたときも、私を2年間大阪での研究を受け入れていただきました。3年次より本格的に配属させていただきました、伏屋雄紀准教授は、1年間にわたって研究生生活を支援していただきました。博士論文執筆にあたっての助言もたくさん頂きました。

大阪大学で研究をサポートして頂きました、臼井秀知さん(現大阪大学特任助教)、鈴木雄大(現立命館大学)さん、榊原寛史(現鳥取大学)さんから、第一原理計算のノウハウ、そして強束縛近似を用いた計算、RPAでの感受率計算、線形 Eliashberg 方程式の計算のコーディングを教えてくださいました。調布、大阪での計5年間、本当にお世話になりました。大阪大学の黒木研究室、そして伏屋研究室の皆様にも3年間の感謝の意を申し上げます。

原理の項の執筆にあたっては、黒木教授の集中講義での講義資料、黒木研究室OB(現神奈川大学)の相澤啓仁助教の博士論文、そして2014年の夏に大阪大学で行われた愛媛大学大学院の楠瀬博明准教授による集中講義のノートが非常に助けになりました。

その他、生活を支援していただきました電通大の教務課の皆様、奨学金を援助してくださいました、日本学生支援機構様、ここに書ききれない大勢の皆様にご感謝申し上げます。

関連図書

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Akad. van Wetenschappen(Amsterdam) **14** 113 (1911) 818
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] F. Steglich et al., Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1892.
- [4] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- [5] S. Yamanaka, H. Kawaji, K. Hotehama and M. Ohashi, Adv. Mater. **8**(1996) 771.
- [6] N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56** (1997) 12847.
- [7] S. Yamanaka, T. Yasunaga, K. Yamaguchi and M. Tagawa, J. Mater. Chem. **19** (2009) 2573.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [10] E. P. Wigner: Phys. Rev. **46** (1934) 1002-1011.
- [11] E. P. Wigner: Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 678.
- [12] M. Gell-mann and K. A. Brueckner: Phys. Rev. **106** (1957) 364.
- [13] A. D. Becke: Phys. Rev. A **38**(1988) 3098-3100.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B **45** (1992) 13244-13249.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and . Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865-3868.
- [16] O. K. Anderson: Phys. Rev. B **12** (1975) 3060.
- [17] N.E Bickers and D.J Scalapino, Annals of Phys. **193** (1989) 206.

- [18] C.S. Koonce, M.L. Cohen, Phys. Rev. **163** (1967) 380.
- [19] S. Yamanaka, K. Hotehama and H. Kawaji, Nature **392**(1998) 580.
- [20] R. Weht, A. Filippetti and W.E. Pickett: Europhys. Lett. **48** (1999) 320.
- [21] I. Hase and Y. Nishihara, Phys. Rev. B **60** (1999) 1573.
- [22] C. Felser and R. Seshadri, J.Mater. Chem. **9** (1999) 459.
- [23] R. Heid and K. -P. Bohnen: Phys. Rev. B **72** (2005) 134527.
- [24] H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki and S. Yamanaka, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5775.
- [25] H. Tou, Y. Maniwa, and S. Yamanaka: Phys. Rev. B **67** (2003) 100509.
- [26] L. Zhu and S. Yamanaka, Chem. Mater **15** (2003) 1897.
- [27] Y. Taguchi, M. Hisakabe and Y. Iwasa, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 217002.
- [28] Y. Taguchi, A. Kitora, and Y. Iwasa: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 107001.
- [29] A. Kitora, Y. Taguchi, and Y. Iwasa: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 023706.
- [30] Y. Taguchi, T. Kawabata, T. Takano, A. Kitora, K. Kato, M. Takata, and Y. Iwasa: Phys. Rev. B **76** (2007) 064508.
- [31] T. Takano, A. Kitora, Y. Taguchi and Y. Iwasa, Phys. Rev. B **77** (2008) 104518.
- [32] K. Kuroki: Phys. Rev. B **81** (2010) 104502
- [33] Y. Kasahara, T. Kishiume, T. Takano, K. Kobayashi, E. Matsuoka, H. Onodera, K. Kuroki, Y. Taguchi and Y. Iwasa, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 077004.
- [34] H. Kotegawa, S. Oshiro, Y. Shimizu, H. Tou, Y. Kasahara, T. Kishiume, Y. Taguchi and Y. Iwasa, Phys. Rev. B **90** (2014) 020503.
- [35] T. Watanabe and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 034704.

- [36] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 786.
- [37] A. Bill, H. Morawitz, and V.Z. Kresin, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 144519.
- [38] A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria: *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 224106.
- [39] Z.P. Yin, A. Kutepov, G. Kotliar: *Phys. Rev. X* **3** (2013) 021011.
- [40] M. Lüders, M.A.L. Marques, N.N. Lathiotakis, A. Floris, G. Profeta, L. Fast, A. Continenza, S. Massidda and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024545.
- [41] M.A.L. Marques, M. Lüders, N.N. Lathiotakis, G. Profeta, A. Floris, L. Fast, A. Continenza, E.K.U. Gross and S. Massidda, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024546.
- [42] R. Akashi, K. Nakamura, R. Arita, M. Imada: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 054513.
- [43] Q. Yin, E. R. Ylvisaker, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 014509.
- [44] S. Yamanaka, K. Umemoto, Z. Zheng, Y. Suzuki, H. Matsui and N. Toyota, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 10752.
- [45] S. Zhang, M. Tanaka, H. Zhu and S. Yamanaka, *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 085015.
- [46] T. Takano, T. Kishiume, Y. Taguchi and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 247005.
- [47] J.T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H.T. Yuan, H. Shimotani and Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **9** (2010) 125.
- [48] K. Ueno, H. Shimotani, H.T. Yuan, J.T. Ye, M. Kawasaki and Y. Iwasa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014) 032001.
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz: *Wien2k-An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Wien, 2001).

- [50] "WIEN2k-Usersguide" (<http://www.wien2k.at/>) , pp.44 Figure 4.2 より引用.
- [51] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, **49** (1994) 16223.
- [52] K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr. **44** (2011) 1272-1276.
- [53] R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt and N. Marzari: Comput. Phys. Commun. **178** (2008) 685.
- [54] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari and Renata M Wentzcovitch, J. Phys. :Condens. Matter, **21**, (2009) 395502.
- [55] <https://www.vasp.at/>
- [56] J.Kunes, R.Arita, P.Wissgott, A.Toschi, H.Ikeda, and K.Held: Comp.Phys.Commun. **181** (2010) 1888.
- [57] M. Frigo and S. G. Johnson, Proc. of the IEEE **93** (2005) 216.
- [58] A. K. McMahan, James F. Annet, Richard M. Martin: Phys. Rev. B **42** (1990) 6268.
- [59] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **79**(2010) 044705.

関連論文の印刷公表の方法及び時期

1. 全著者名:

Hiroshi Tanaka, Katsuhiro Suzuki,
Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki

論文題目:

Minimal electronic model for a layered nitride halide super-
conductor beta-ZrNCl

印刷公表の方法および時期:

平成 27 年 11 月 J. Phys. Soc. Jpn. **84** 124706 (2015).