

物性物理学 (第二部) 電子相関の物理の基礎

(筑波大学大学院 数理物質科学研究群 物理学プログラム)

2021 年 6 月 18 日版

初貝 安弘

Email: hatsugai.yasuhiro.ge@u.tsukuba.ac.jp

目次

1	第二量子化	3
1.1	自由粒子の古典的運動方程式	3
1.2	自由粒子の(第一)量子化	3
1.3	多粒子系のハミルトニアン	3
1.4	多粒子系の量子力学と粒子の入れ替えに関する対称性	4
1.5	第二量子化	6
2	電子相関を記述する格子模型	7
2.1	第二量子化(続き)	7
2.2	電子系の格子模型	9
3	ハバード模型の基本的性質	13
3.1	$U = 0$ の場合(自由粒子)	13
3.2	$t = 0$ の場合(孤立原子極限)	14
3.3	少数粒子系のハバード模型の固有状態	15
3.4	ハバード模型の対称性	17
3.4.1	U(1) 対称性	17
3.4.2	SU(2) 対称性	18

3.4.3	粒子正孔対称性	23
3.4.4	時間反転対称性	24
3.4.5	ゲージ対称性	25
4	電子の磁氣的性質	27
4.1	軌道磁化とスピン	27
4.2	パウリ常磁性	29
5	局在スピンの磁性	31
5.1	相互作用するマクロな自由度 (More is different)	31
5.1.1	孤立スピンの磁化	32
5.2	平均場近似による相転移	33
5.2.1	平均場近似での臨界現象	35
6	ハバード模型の強磁性	39
6.1	ストーナー条件	39
6.2	帯磁率	42
7	ハバード模型の反強磁性	43
7.1	モット絶縁体とネール状態	43
7.2	モット絶縁体の有効ハミルトニアン	43
7.2.1	縮退摂動論の一般論 (加藤の方法)	43
7.2.2	ハーフフィルドのハバード模型の有効ハミルトニアン	49
8	BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論	51
8.1	クーパー不安定性	51
8.2	BCS 基底状態	52
8.3	ギャップ方程式	58
9	異方的超伝導	60
9.1	d -波ならびに $d + id$ 波の超伝導	60
9.2	チャーン数とバルクエッジ対応	61
9.3	d -波超伝導のアンドレーフ局在状態とバルクエッジ対応	63

1 第二量子化

1.1 自由粒子の古典的運動方程式

まず古典的な自由空間でのニュートンの運動方程式 $(m\ddot{x}, m\ddot{y}, m\ddot{z}) = \vec{0}$ は次の古典的ハミルトニアン (エネルギー) $H_{cl} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, $\vec{p} = m\vec{v}$ からハミルトン方程式 $\frac{\partial H_{cl}}{\partial p_x} = \dot{x}$, $\frac{\partial H_{cl}}{\partial x} = -\dot{p}_x$, ($x \rightarrow y \rightarrow z$) として得られる。(古典論) このとき系の状態は位相空間の一点 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) で指定される。

1.2 自由粒子の (第一) 量子化

H_{cl} において $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ とすることにより量子力学のハミルトニアン $H^{1,Q}$ は次のような微分演算子、そして系の状態はその λ 番目の固有関数 $\phi_\lambda(\vec{r})$, $\lambda = 1, 2, \dots$ の線形結合で表される。(固有関数はその固有エネルギー ϵ_λ が小さいものから $1, 2, \dots$ と名前づける。) この対応 $H_{cl} \rightarrow H^{1,Q}$ を (第一) 量子化という。

$$H^{1,Q} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2, \quad (1)$$

$$H^{1,Q}\phi_\lambda(\vec{r}) = \epsilon_\lambda\phi_\lambda(\vec{r}) \quad (2)$$

なお波動関数は $\int d\vec{r}\phi_\lambda^*(\vec{r})\phi_{\lambda'}(\vec{r}) = \delta_{\lambda\lambda'}$ と規格直交化しておく。ここで系が一辺 L の箱に入っているとして周期的境界条件 $\phi_\lambda(x+L, y, z) = \phi_\lambda(x, y+L, z) = \phi_\lambda(x, y, z+L) = \phi_\lambda(x, y, z)$ を要求すると λ として $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ をとることができ

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}, \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

となる。

1.3 多粒子系のハミルトニアン

粒子が N 個ある多粒子問題の場合 j 番目の粒子の座標を $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ として N 粒子系のハミルトニアンは次のように与えられる。

$$H_N^{1,Q} = \sum_{j=1}^N h_j, \quad (4)$$

$$h_j = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_j^2, \quad \vec{\nabla}_j = \left(\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j}\right). \quad (5)$$

ここで h_j は j 番目の粒子の座標にのみ作用する演算子で一粒子ハミルトニアンと呼ばれる。このとき N 粒子系の固有関数 $\Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ とその固有値 E_Λ を次

の N 粒子系のシュレディンガー方程式を解いて求めたい。(多粒子系の量子力学)
(Λ は N 粒子系の固有関数の名前付けのラベル)

$$H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_\Lambda \Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

これは偏微分方程式だからその解を (変数分離法により) 次のように書き下せる。

$$\Phi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j) \quad (6)$$

$$E_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N} = \epsilon_{\vec{k}_1} + \epsilon_{\vec{k}_2} + \cdots + \epsilon_{\vec{k}_N} = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\vec{k}_j} \quad (7)$$

ただし固有関数の名前付けとしては Λ として k_1 から k_N までの組 k_1, k_2, \dots, k_N をとり (順序が重要)、各 $\phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j)$ は一粒子ハミルトニアン h_j の (k_j でラベルされる) 一粒子エネルギーと呼ばれる固有値 $\epsilon_{\vec{k}_j}$ をもつ固有関数であり一粒子状態 k_j の波動関数と呼ばれる。つまり $h_j \phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j) = \epsilon_{\vec{k}_j} \phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j)$ 。

ここで k_1, k_2, \dots, k_N の順序を入れ替えた状態は一般には異なる状態になるがエネルギーは等しいことに注意する。

1.4 多粒子系の量子力学と粒子の入れ替えに関する対称性

次に多粒子系の量子力学において粒子の入れ替えに関する対称性を議論しよう。

まず N 粒子系のハミルトニアン $H_N^{1,Q}$ は明らかに粒子の入れ替えについて不変である。これは i 番目と j 番目との粒子を入れ替える演算子を P_{ij} ($i, j = 1, \dots, N$) として

$$[H, P_{ij}] = 0, \quad P_{ij} H P_{ij}^{-1} = H$$

と書ける。よって多粒子系の波動関数はエネルギーと粒子入れ替えの同時固有状態ととれる、すなわち

$$H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda = E_\Lambda \Phi_\Lambda \quad (8)$$

$$\begin{aligned} P_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \\ &= p_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで粒子の入れ替えは 2 度おこなえば元に戻るので $P_{ij}^2 = 1$ であることに対応して P_{ij} の固有値 p_{ij} は $p_{ij}^2 = 1$ をみたく。すなわち $p_{ij} = \pm 1$ となる。

このうち $p_{ij} = +1$ の場合に粒子系はボーズ粒子系 (B)、 $p_{ij} = -1$ の場合をフェルミ粒子系 (F) であると呼び、この入れ替えに関する性質は構成粒子の基本的性質のひとつと考えられている。

つまりボーズ (B)、フェルミ (F) 粒子系の波動関数は次の性質を持つ。

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = +\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Boson}) \quad (10)$$

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = -\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Fermion}) \quad (11)$$

変数分離形の多粒子系の波動関数 (6) はこの対称性を満たさないので上で注意した縮退を用いて縮退した状態の線形結合から、この対称性を満たす波動関数を対称化及び反対称化の操作で作ろう。その結果を書くと

$$\Phi_{\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\}}^B(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (12)$$

$$[\text{Boson}] \quad +\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) + \cdots \quad (13)$$

$$= \sum \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (14)$$

All possible exchange of

$$\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N$$

$$\Phi_{\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\}}^F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (15)$$

$$[\text{Fermion}] \quad -\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) + \cdots \quad (16)$$

$$= \sum (-1)^P \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (17)$$

All possible exchange

$$P \text{ of } \vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N$$

$$= \det D(\phi_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}\cdots\phi_{\vec{k}_N}) \quad \text{Slater 行列式} \quad (18)$$

$$\{D(\phi_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}\cdots\phi_{\vec{k}_N})\}_{i,j} = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_j) \quad (19)$$

のようになる。この形では k_1, k_2, \dots, k_N の順序には波動関数は依存しないこと (定数倍をのぞいて) に注意。またフェルミ粒子系の場合その行列式の性質より同じ一粒子状態があると波動関数は 0 となる。すなわち 0 でない意味のある波動関数はだぶった一粒子状態をもたない。これをパウリの排他原理という。

そこで N 粒子系の状態の指定の方法を k_1, k_2, \dots, k_N の内重なっているものはまとめることにして今までの

「粒子により占められている一粒子状態を指定する方法」

から

「波数ベクトル \vec{k} で指定される全ての一粒子状態に対してそれぞれが何個ずつ重複して占有されているかを指定する方法」

へ変更する。なおこの重複度は一粒子状態 \vec{k} の占有数と呼ばれる。すなわち N 粒子系の状態はすべての可能な一粒子状態 k の占有数を指定することで定まる、つまり一粒子状態 \vec{k} の占有数を $n_{\vec{k}}$ として $\{n_{\vec{k}}\}$ を与えることで指定されることになる。

なおこの占有数は、ボーズ粒子系なら $n_{\vec{k}} = 0, 1, 2, 3, \dots$ フェルミ粒子系なら $n_{\vec{k}} = 0, 1$ (パウリの原理) となる。

この表示を用いて N 粒子系のシュレディンガー方程式と N 粒子系のエネルギーは

$$H^{1,Q} \Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{\{n_{\vec{k}}\}} \Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (20)$$

$$E_{\{n_{\vec{k}}\}} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \quad (21)$$

となる。

1.5 第二量子化

さらに以下の対応により新しいシュレディンガー方程式を考えよう

$$H^{1,Q} \rightarrow H^{2,Q} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}}, \quad \hat{n}_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \quad (22)$$

$$\Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow |\{n_{\vec{k}}\}\rangle = \prod_{\vec{k}} |n_{\vec{k}}\rangle \equiv \prod_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{n_{\vec{k}}!}} (a_{\vec{k}}^\dagger)^{n_{\vec{k}}} |0\rangle \quad (23)$$

ここで $[A, B]_{\mp} = AB \mp BA$ 、 $-$ は Boson (交換関係) $+$ は Fermion (反交換関係) として $a_{\vec{k}}^\dagger, a_{\vec{k}}$ は

$$[a_{\vec{k}}^\dagger, a_{\vec{k}}^\dagger]_{\mp} = 0, \quad [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}]_{\mp} = 0, \quad [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}^\dagger]_{\mp} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (24)$$

をみたす生成消滅演算子である。

これから示せる $\hat{n}_{\vec{k}} |n_{\vec{k}}\rangle = n_{\vec{k}} |n_{\vec{k}}\rangle$ 、 $|n_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\vec{k}}!}} (a_{\vec{k}}^\dagger)^{n_{\vec{k}}} |0\rangle$ に注意すると $H^{2,Q}$ に対するシュレディンガー方程式は

$$H^{2,Q} |\{n_{\vec{k}}\}\rangle = E_{\{n_{\vec{k}}\}} |\{n_{\vec{k}}\}\rangle \quad (25)$$

$$E_{\{n_{\vec{k}}\}} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \quad (26)$$

とかけエネルギーは (7) と同じ形となる。この対応 $H^{1,Q} \rightarrow H^{2,Q}$ を第二量子化という。

なお $\hat{\psi}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) a_{\vec{k}}$ で定義される場の演算子を用いると、

$$\Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_{\vec{k}}\} \rangle \quad (27)$$

$$|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \equiv \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_N) |0\rangle = \prod_{j=1}^N \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_j) |0\rangle \quad (28)$$

さらに

$$H^{2,Q} = \int d\vec{r} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (29)$$

とかける。この式は第一量子化でのエネルギーの表式で波動関数を演算子へ対応させた形をしている：第二量子化の名前の由来。

2 電子相関を記述する格子模型

2.1 第二量子化 (続き)

第1量子化による N 粒子系の一体の演算子 F , 二体の演算子 G ,

$$F = \sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad \text{ただし } g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = g(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$$

に対する第二量子化の演算子は、次の通りである。

$$\mathcal{F} = \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{G} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})$$

ただし

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r})$$

$\phi_j(\mathbf{r})$ は規格直交化された完全系の波動関数

$$\int d^3r \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_{j'}(\mathbf{r}) = \delta_{jj'}$$

$$\sum_j \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

であり、 c_j は対応する一粒子軌道 ϕ_j のフェルミオン (電子) の消滅演算子である。

$$\{c_j, c_{j'}\} = 0, \quad \{c_j^\dagger, c_{j'}^\dagger\} = 0, \quad \{c_j, c_{j'}^\dagger\} = \delta_{jj'}$$

よって $h(\mathbf{r})$ を一粒子ハミルトニアンとすれば

$$h(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r})$$

であり、第二量子化したハミルトニアン \mathcal{H} は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \\ &= \sum_j \epsilon_j c_j^\dagger c_j \\ &= \sum_j \epsilon_j \hat{n}_j \end{aligned}$$

ここで $\hat{n}_j = c_j^\dagger c_j$ は一粒子軌道の粒子数演算子である。

$$\mathcal{N} = \sum_j \hat{n}_j$$

$$|\{n_j\}\rangle = \prod_j (c_j^\dagger)^{n_j} |0\rangle, \quad c_j |0\rangle = 0$$

に対して

$$\mathcal{N}|\{n_j\}\rangle = N|\{n_j\}\rangle, \quad N = \sum_j n_j$$

なお $c_j^2 = 0$ だから $n_j = 0, 1$ である。また、

$$\mathcal{H}|\{n_j\}\rangle = E|\{n_j\}\rangle, \quad E = \sum_j \epsilon_j n_j$$

である。

電子のスピン (1/2) を考慮する場合には以下のようになる。

$$\mathcal{F} = \sum_\sigma \int d^3r \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) f_\sigma(\mathbf{r}) \psi_\sigma(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{G} = \sum_{\sigma\sigma'} \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') g_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_\sigma(\mathbf{r})$$

ここで $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ として

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_s \sum_j c_{js} \phi_j(\mathbf{r}) \chi_s(\sigma)$$

であり、

$$\phi_{js}(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \phi_j(\mathbf{r}) \chi_s(\sigma)$$

はスピン軌道関数と呼ばれ、 c_{js} は対応するスピン軌道状態の消滅演算子である。

$$\{c_{js}, c_{j's'}\} = 0, \quad \{c_{js}^\dagger, c_{j's'}^\dagger\} = 0, \quad \{c_{js}, c_{j's'}^\dagger\} = \delta_{jj'} \delta_{ss'}$$

通常 (例えば) ϕ_j を一粒子ハミルトニアン $h(\mathbf{r})$ の固有状態、 $\chi_s(\sigma)$ を $S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$ の固有状態、それぞれの規格直交化された完全系の波動関数にとれば $s = \{\uparrow, \downarrow\}$ として

$$S_z |\chi_\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2} |\chi_\uparrow\rangle, \quad S_z |\chi_\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\chi_\downarrow\rangle$$

に対して

$$|\chi_s\rangle = \begin{pmatrix} \chi_s(\sigma = +\frac{1}{2}) \\ \chi_s(\sigma = -\frac{1}{2}) \end{pmatrix}$$

とかいて, 次のスピン関数の規格直交性と完全性

$$\langle \chi_s | \chi_{s'} \rangle = \delta_{ss'}$$

$$\sum_s |\chi_s\rangle \langle \chi_s| = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

は, 次のように書ける。

$$\sum_{\sigma} \chi_{js}^*(\sigma) \chi_{j's'}(\sigma) = \langle \chi_s | \chi_{s'} \rangle = \delta_{ss'}$$

$$\sum_s \chi_s(\sigma) \chi_s^*(\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'}$$

2.2 電子系の格子模型

典型的な電子間相互作用はクーロン力 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ であることを考えて、周期的な結晶中の電子の第二量子化したハミルトニアン \mathcal{H} を考えよう。まず第一量子化した一粒子ハミルトニアン $h(\mathbf{r})$ は原子の位置を R_n とすれば、以下のように書ける。

$$h(\mathbf{r}) = \sum_n h_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

ここで、 h_n は格子点 \mathbf{R}_n での原子のハミルトニアンである。原子のエネルギー準位である。ただし、磁場はないとした。よってここで $\phi_{n,j_n,s_n}(\mathbf{r})$ を \mathbf{R}_n に局在した規格直交化された完全系であるとして場の演算子は

$$\psi_{\{\sigma_n\}}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{j_n, s_n} c_{n,j_n,s_n} \phi_{n,j_n,s_n}(\mathbf{r}) \chi_{s_n}(\sigma_n)$$

と書ける。よって第二量子化したハミルトニアンは以下のようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_{\{\sigma_n\}} \int d^3r \psi_{\{\sigma_n\}}^\dagger(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_{\{\sigma_n\}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{n,j_n,m,j_m,s} t_{n,j_n;m,j_m} c_{n,j_n,s}^\dagger c_{m,j_m,s} + \sum_{n,i_n,j_n,s} V_{n,i_n;n,j_m} c_{n,i_n,s}^\dagger c_{n,j_n,s} + \sum_{n,j_n,s} \epsilon_{n,j_n} n_{n,j_n,s} \end{aligned}$$

ここで

$$t_{n,j_n;m,j_m} = \int d^3r \phi_{n,j_n}^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \phi_{m,j_m}(\mathbf{r})$$

は原子サイト \mathbf{R}_n と \mathbf{R}_m の二つの軌道間の転送積分 (ホッピング)

$$V_{n,i_n;n,j_n} = \int d^3r \phi_{n,i_n}^*(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\phi_{n,j_n}(\mathbf{r})$$

は原子サイト \mathbf{R}_n 内の二つの軌道間の混合 (ハイブリダイゼーション)

$$\epsilon_{n,i_n} = \int d^3r \phi_{n,i_n}^*(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\phi_{n,i_n}(\mathbf{r})$$

は原子サイト \mathbf{R}_n 内の軌道 i_n のサイトエネルギーと呼ばれる。

相互作用項は、多様な項があり得るが、典型的ないくつかの例を書き出してみよう。最初の例はいわゆるオンサイトの斥力項であり以下のように書ける。

$$\mathcal{H}_{int}^1 = \frac{1}{2} \sum_{n,i_n} U_{n,i_n} (n_{n,i_n,\uparrow} + n_{n,i_n,\downarrow})^2 = \sum_{n,i_n} U_{n,i_n} n_{n,i_n,\uparrow} n_{n,i_n,\downarrow} + \dots$$

$$U_{n,i_n} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\phi_{n,i_n}(\mathbf{r})|^2 |\phi_{n,i_n}(\mathbf{r}')|^2$$

次の例は異なる原子間の斥力である。

$$\mathcal{H}_{int}^2 = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m, j_n, j_m} V_{n,j_n,m,j_m} n_{n,j_n} n_{m,j_m}$$

$$n_{n,j_n} = n_{n,j_n,\uparrow} + n_{n,j_n,\downarrow}$$

$$V_{n,j_n,m,j_m} n_{n,i_n} n_{n,i_n} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\phi_{n,j_n}(\mathbf{r})|^2 |\phi_{m,j_m}(\mathbf{r}')|^2$$

以下物性論の議論によく現れる電子相関を含んだ格子模型を列挙する。

- Extended Hubbard model (拡張ハバード模型)

ここでは、特に原子あたり一つの軌道のみを考える以下の最近接のみのホッピングと相互作用を考える (拡張) ハバード模型を導入しておこう。特に $V = 0$ の場合をハバード模型と呼ぶ。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, s} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j$$

- Hubbard model (ハバード模型)

一般には ϵn_i のようなサイトエネルギーは大分配関数を考える際の化学ポテンシャル μ に吸収されることを念頭に以下の形で書く。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + U \sum_i (n_{i\uparrow} - \frac{1}{2})(n_{i\downarrow} - \frac{1}{2})$$

- Anderson model (アンダーソン模型)

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + V \sum_s (c_{i_0,s}^\dagger d_{i_0,s} + d_{i_0,s}^\dagger c_{i_0,s}) + \epsilon (n_{i_0\uparrow}^d + n_{i_0\downarrow}^d) + U \sum_i (n_{i_0\uparrow}^d - \frac{1}{2})(n_{i_0\downarrow}^d - \frac{1}{2})$$

- periodic Anderson model (周期的アンダーソン模型)

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + V \sum_{i,s} (c_{i,s}^\dagger d_{i,s} + d_{i,s}^\dagger c_{i,s}) + \sum_i \epsilon (n_{i\uparrow}^d + n_{i\downarrow}^d) + U \sum_i (n_{i\uparrow}^d - \frac{1}{2})(n_{i\downarrow}^d - \frac{1}{2})$$

- *sd* model (*sd* 模型, 近藤模型)

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + J \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}_0$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad \mathbf{S}^2 = S(S+1), \quad S = \frac{1}{2}$$

$$\mathbf{s}_0 = \frac{1}{2} (c_{i_0\uparrow}^\dagger, c_{i_0\downarrow}^\dagger) \boldsymbol{\sigma} \begin{pmatrix} c_{i_0\uparrow} \\ c_{i_0\downarrow} \end{pmatrix}$$

- periodic Kondo lattice (周期的近藤格子)

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad \mathbf{S}_i^2 = S(S+1), \quad S = \frac{1}{2}$$

$$\mathbf{s}_i = \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger) \boldsymbol{\sigma} \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix}$$

- *dp* 模型 (Lieb 格子)

$$H = \sum_i \left[\sum_s \left(-t (p_{i,x,s}^\dagger d_{i,s} + d_{i+x,s}^\dagger p_{i,x,s} + p_{i,y,s}^\dagger d_{i,s} + d_{i+y,s}^\dagger p_{i,y,s} + h.c.) \right. \right.$$

$$\left. \left. + \epsilon_d n_{i,s}^d + \epsilon_p (n^{p,x} + n^{p,y}) \right) \right.$$

$$\left. + U n_{i,\uparrow}^d n_{i,\downarrow}^d \right]$$

- t - J model

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\sum_s (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right] + \sum_i (\epsilon n_i + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow})$$

$U \rightarrow +\infty$

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger) \boldsymbol{\sigma} \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix}$$

- Heisenberg model (spin S)

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad \mathbf{S}_i^2 = S(S+1)$$

3 ハバード模型の基本的性質

以下のハバード模型について考えよう。第分配関数を考えて $H - \mu N$ をハミルトニアンと考える。

$$H - \mu N = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})$$

3.1 $U = 0$ の場合 (自由粒子)

周期的な d 次元系を考えるが、まず、一次元で N サイト系を考えよう。ハミルトニアンは以下のようになるが、

$$H = -t \sum_{j=1,s}^N (c_{j+1,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{j+1,s}) - \mu \sum_{j,s} c_{j,s}^\dagger c_{j,s}$$

周期的境界条件は $c_{i+N,s} = c_{i,s}$ と書ける。まずスピン s ごとに考えれば良いことに注意して、 s は書かない。ここで波数表示のフェルミ演算子を以下のように定義しよう。

$$d(k_n) = N^{-1/2} \sum_{j=1}^N e^{ik_n j} c_j$$

$$k_n = \frac{2\pi}{N} n, \quad n = 1, \dots, N$$

まず、以下の計算から、これらは通常のフェルミ演算子となる。

$$\begin{aligned} \{d_n, d_m^\dagger\} &= N^{-1} \sum_{jk} e^{ik_n j - ik_m j'} \{c_j, c_{j'}^\dagger\} \\ &= N^{-1} \sum_{jk} e^{ik_n j - ik_m j'} \delta_{jj'} \\ &= N^{-1} \sum_{jk} e^{i(k_n - k_m)j} = \delta_{n,m} \end{aligned}$$

また

$$N^{-1/2} \sum_{k_n} e^{-ik_n J} d(k_n) = N^{-1} \sum_{k_n} \sum_j e^{-ik_n j + ik_n J} c_j = \sum_j \delta_{jJ} c_j = c_J$$

$$\begin{aligned}
 H &= -t \sum_j N^{-1} \sum_{k_n} e^{ik_n(j+1)} d^\dagger(k_n) \sum_{k_m} e^{-ik_m j} d(k_m) + h.c. \\
 &\quad - \mu \sum_j N^{-1} \sum_{k_n} e^{ik_n j} d^\dagger(k_n) \sum_{k_m} e^{-ik_m j} d(k_m) \\
 &= -t \sum_{k_n} \sum_{k_m} \left(N^{-1} \sum_j e^{ik_n} e^{i(k_n-k_m)j} \right) d^\dagger(k_n) d(k_m) + h.c. \\
 &\quad - \mu \sum_{k_n} \sum_{k_m} \left(N^{-1} \sum_j e^{i(k_n-k_m)j} \right) d^\dagger(k_n) d(k_m) \\
 &= -t \sum_{k_n} \sum_{k_m} \left[e^{ik_n} \left(N^{-1} \sum_j e^{i(k_n-k_m)j} \right) d^\dagger(k_n) d(k_m) + h.c. \right] \\
 &\quad - \mu \sum_{k_n} \sum_{k_m} \left(N^{-1} \sum_j e^{i(k_n-k_m)j} \right) d^\dagger(k_n) d(k_m) \\
 &= \sum_{k_n} \epsilon_{k_n} n_{k_n}
 \end{aligned}$$

ここで

$$\epsilon(k_n) = -2t \cos k_n - \mu, \quad n_{k_n} = d^\dagger(k_n) d(k_n)$$

よって、基底状態は $\epsilon(k_n) < 0$ となる状態を (スピンの \uparrow, \downarrow の 2 状態を含めて) 全て占有した Fermi sea

$$|F\rangle = \prod_{k_n, \epsilon(k_n) < 0} d_{k_n \uparrow}^\dagger d_{k_n \downarrow}^\dagger |0\rangle$$

が基底状態となる。なお $-2t < \mu < 2t$ であれば、 $N \rightarrow \infty$ で励起エネルギーはゼロに漸近し、基底状態は金属的である。

高次元も同様である。例えば二次元正方格子では (k_x, k_y) を二次元の波数として $\epsilon(k_x, k_y) = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - \mu$ となる。

3.2 $t = 0$ の場合 (孤立原子極限)

$t \rightarrow 0$ のいわゆる孤立原子極限では、任意の実空間での電子配置が固有状態となり N 粒子系のエネルギーは $\uparrow\downarrow$ が 2 重に占有されているサイト数 D で次のように定まる。

$$\begin{aligned}
 |\{n_{i,\uparrow}\}, \{n_{i,\downarrow}\}\rangle &= \prod_i (c_{i,\uparrow}^\dagger)^{n_{i,\uparrow}} (c_{i,\downarrow}^\dagger)^{n_{i,\downarrow}} |0\rangle \\
 E(\{n_{i,\uparrow}\}, \{n_{i,\downarrow}\}) &= UD - \mu N
 \end{aligned}$$

3.3 少数粒子系のハバード模型の固有状態

以下具体的にいくつかの場合を考えよう。まず、1サイトの場合、を考えよう。この時は hopping は意味がないので、状態は以下の4通りでそれぞれが固有状態であり、全粒子数 \hat{N} の固有値 N , 全スピンの z 成分の固有値 M_z と共に S_z エネルギーは次の表のようになる。

$$\begin{aligned} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle &= c_{\uparrow}^{\dagger}|0\rangle \\ |\downarrow\rangle &= c_{\downarrow}^{\dagger}|0\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle &= c_{\uparrow}^{\dagger}c_{\downarrow}^{\dagger}|0\rangle \end{aligned}$$

状態	エネルギー	粒子数	M_z
$ 0\rangle$	0	0	0
$ \uparrow\rangle$	$-\mu$	1	$\frac{1}{2}$
$ \downarrow\rangle$	$-\mu$	1	$-\frac{1}{2}$
$ \uparrow, \downarrow\rangle$	$U - 2\mu$	2	0

表 1: ハバード模型のエネルギー (1 サイト)

続いて 2 サイト系を全粒子数ごとに考えよう。なお全状態数は $4^2 = 16$ である。

- 粒子数 0 の場合はエネルギー 0

状態	エネルギー	粒子数	M_z
$ 0\rangle$	0	0	0

表 2: 2 サイト, 0 粒子のハバード模型のエネルギー

- 粒子数 1 の場合, 状態数は ${}_4C_1 = 4$ であり U は効かない。

$$\begin{aligned} |\uparrow+, \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1\rangle + |\uparrow_2\rangle) \\ |\uparrow-, \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1\rangle - |\uparrow_2\rangle) \end{aligned}$$

に対して

$$\begin{aligned} H|\uparrow+, \rangle &= (-t - \mu)|\uparrow+, \rangle \\ H|\uparrow-, \rangle &= (+t - \mu)|\uparrow-, \rangle \end{aligned}$$

$\uparrow \rightarrow \downarrow$ も同様だから

状態	エネルギー	粒子数	M_z
$ \uparrow+, \rangle$	$(-t - \mu)$	1	$\frac{1}{2}$
$ \uparrow-, \rangle$	$(+t - \mu)$	1	$\frac{1}{2}$
$ \downarrow+, \rangle$	$(-t - \mu)$	1	$-\frac{1}{2}$
$ \downarrow-, \rangle$	$(+t - \mu)$	1	$-\frac{1}{2}$

表 3: 2 サイト, 1 粒子のハバード模型のエネルギー

- 粒子数 2 の場合, 状態数は ${}_4C_2 = 6$ であり

$$|\uparrow_1\uparrow_2, \rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|\downarrow_1\downarrow_2, \rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

は固有状態でエネルギーは -2μ 残りの 4 状態は

$$|\uparrow_1, \downarrow_1, \rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|\uparrow_1, \downarrow_2, \rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|\uparrow_2, \downarrow_1, \rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|\uparrow_2, \downarrow_2, \rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$H|\uparrow_1, \downarrow_1, \rangle = -t|\uparrow_2, \downarrow_1, \rangle - t|\uparrow_1, \downarrow_2, \rangle + (U - 2\mu)|\uparrow_1, \downarrow_1, \rangle$$

$$H|\uparrow_1, \downarrow_2, \rangle = -t|\uparrow_2, \downarrow_2, \rangle - t|\uparrow_1, \downarrow_1, \rangle + (-2\mu)|\uparrow_1, \downarrow_2, \rangle$$

$$H|\uparrow_2, \downarrow_1, \rangle = -t|\uparrow_1, \downarrow_1, \rangle - t|\uparrow_2, \downarrow_2, \rangle + (-2\mu)|\uparrow_2, \downarrow_1, \rangle$$

$$H|\uparrow_2, \downarrow_2, \rangle = -t|\uparrow_1, \downarrow_2, \rangle - t|\uparrow_2, \downarrow_1, \rangle + (U - 2\mu)|\uparrow_2, \downarrow_2, \rangle$$

よってこの基底ではハミルトニアンは

$$\begin{pmatrix} U - 2\mu & -t & -t & 0 \\ -t & -2\mu & 0 & -t \\ -t & 0 & -2\mu & -t \\ 0 & -t & -t & U - 2\mu \end{pmatrix}$$

$U \neq 0$ の場合 t と U の競合が起きて状況は複雑になる。これが電子相関の効果である。

- 粒子数 3 の場合, 状態数は ${}_4C_3 = 4$ であり

$$|\uparrow+, \downarrow_1\downarrow_2, \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1, \downarrow_1\downarrow_2, \rangle + |\uparrow_2, \downarrow_1\downarrow_2, \rangle)$$

$$|\uparrow-, \downarrow_1\downarrow_2, \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1, \downarrow_1\downarrow_2, \rangle - |\uparrow_2, \downarrow_1\downarrow_2, \rangle)$$

に対して

$$H|\uparrow+, \downarrow_1\downarrow_2\rangle = (-t + U - 3\mu)|\uparrow+, \downarrow_1\downarrow_2\rangle$$

$$H|\uparrow-, \downarrow_1\downarrow_2\rangle = (+t + U - 3\mu)|\uparrow-, \downarrow_1\downarrow_2\rangle$$

$\uparrow \rightarrow \downarrow$ も同様だから

状態	エネルギー	粒子数	M_z
$ \uparrow+, \downarrow_1\downarrow_2\rangle$	$(-t + U - 3\mu)$	3	$-\frac{1}{2}$
$ \uparrow-, \downarrow_1\downarrow_2\rangle$	$(+t + U - 3\mu)$	3	$-\frac{1}{2}$
$ \uparrow_1\uparrow_2, \downarrow+\rangle$	$(-t + U - 3\mu)$	3	$\frac{1}{2}$
$ \uparrow_1\uparrow_2, \downarrow-\rangle$	$(+t + U - 3\mu)$	3	$\frac{1}{2}$

表 4: 2 サイト, 3 粒子のハバード模型のエネルギー

- 粒子数 4 の場合は $|\uparrow_1\uparrow_2, \downarrow_2\downarrow_2\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ の 1 状態のみで, そのエネルギーは $2U - 4\mu$

状態	エネルギー	粒子数	M_z
$ \uparrow_1\uparrow_2, \downarrow_2\downarrow_2\rangle$	$2U - 4\mu$	4	0

表 5: 2 サイト, 4 粒子のハバード模型のエネルギー

3.4 ハバード模型の対称性

3.4.1 U(1) 対称性

まず, ハバード模型においては, 全粒子数 $\hat{N} = \sum_i n_i$ は保存する。これについて具体的に考えよう。

$[n_i, n_j] = 0$ だから, 特定の対 $\langle i, j \rangle$ についてのホッピング (粒子の移動) を考えよう。 $i \neq j$ の時, $[n_i, c_j] = 0$ だから

$$\begin{aligned} [n_i + n_j, c_i^\dagger c_j] &= [n_i, c_i^\dagger] c_j + c_i^\dagger [n_j, c_j] \\ &= (c_i^\dagger c_i \cdot c_i^\dagger - c_i^\dagger \cdot c_i^\dagger c_i) c_j \\ &\quad + c_i^\dagger (c_j^\dagger c_j \cdot c_j - c_j c_j^\dagger c_j) \\ &= c_i^\dagger (1 - c_i^\dagger c_i) c_j \\ &\quad - c_i^\dagger (1 - c_j^\dagger c_j) c_j \\ &= c_i^\dagger c_j - c_i^\dagger c_j = 0 \end{aligned}$$

これから

$$[H, \hat{N}] = 0$$

この結果はより基本的な観点である系の $U(1)$ 対称性に帰着することができる。これを以下説明しよう。

まず, 脚注より¹ 単一サイトのフェルミ演算子 c に対して

$$\begin{aligned} e^{i\theta c^\dagger c} c e^{-i\theta c^\dagger c} &= e^{-i\theta} c \\ e^{i\theta c^\dagger c} c^\dagger e^{-i\theta c^\dagger c} &= c^\dagger e^{+i\theta} \end{aligned}$$

よって

$$U = e^{i\theta G}, \quad G = \hat{N} = \sum_{is} \hat{n}_{is}$$

に対して

$$\begin{aligned} U c_{is} U^\dagger &= e^{-i\theta} c_{is} \\ U c_{is}^\dagger U^\dagger &= c_{is}^\dagger e^{+i\theta} \end{aligned}$$

より, ハバード模型のハミルトニアンは $c_{i,s} \rightarrow e^{-i\theta} c_{i,s}$ の大局的な位相変換に対して不変だから

$$U H U^\dagger = H$$

θ で微分して $\theta = 0$ とすれば

$$[H, G] = [H, \hat{N}] = 0$$

と粒子数 \hat{N} は保存し, 系の固有状態は粒子数演算子 \hat{N} の同時固有状態にとれる。

3.4.2 SU(2) 対称性

粒子数の議論にならって, 全スピン $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ の保存則がハバード模型の $SU(2)$ 対称性に起因することを示そう。

¹単一サイトで $n = c^\dagger c$ として $n^2 = c^\dagger c c^\dagger c = c^\dagger (1 - c^\dagger c) c = c^\dagger c = n$ に注意すれば

$$e^{an} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a^i}{i!} n = 1 + (e^a - 1)n$$

だから $U = e^{i\theta n}$ に対して, $nc = 0, cn = c(1 - cc^\dagger) = c$ にも注意して

$$U c U^\dagger = e^{i\theta n} c e^{-i\theta n} = c e^{-i\theta n} = c(1 + (e^{-i\theta} - 1)n) = c + (e^{-i\theta} - 1)c = e^{-i\theta} c$$

ここで

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \mathbf{c}_i^\dagger \boldsymbol{\sigma} \mathbf{c}_i, \quad \mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix}$$

である。 \mathbf{n} を任意の単位ベクトルとして

$$\mathcal{G} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{n} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i$$

に関して粒子数の保存と同様に考えよう。

まず, 先ほどの議論を一般化しよう。 $\mathbf{c}^\dagger = (c_1^\dagger, c_2^\dagger, \dots)$ として² エルミート行列 \mathbf{G} に対して $\mathcal{G} = \mathbf{c}^\dagger \mathbf{G} \mathbf{c}$ として

$$\begin{aligned} e^{i\theta\mathcal{G}} \mathbf{c} e^{-i\theta\mathcal{G}} &= e^{-i\theta\mathbf{G}} \mathbf{c} \\ e^{i\theta\mathcal{G}} \mathbf{c}^\dagger e^{-i\theta\mathcal{G}} &= \mathbf{c}^\dagger e^{i\theta\mathbf{G}} \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{n} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \\ \mathcal{U} &= e^{i\theta\mathcal{G}} \end{aligned}$$

に対して

$$\mathcal{U} \mathbf{c}_i \mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U} \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix} \mathcal{U}^\dagger = u \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} d_{i\uparrow} \\ d_{i\downarrow} \end{pmatrix}$$

ここで

$$\begin{aligned} u &= e^{-i\frac{\theta}{2} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}}, \\ u^\dagger &= u^{-1} \\ \det u &= e^{i\frac{\theta}{2} \mathbf{n} \cdot \text{Tr} \boldsymbol{\sigma}} = 1 \end{aligned}$$

これを $u \in SU(2)$ と書く。より具体的には

$$u = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta^* \\ \beta & \alpha^* \end{pmatrix}, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

²エルミート行列 \mathbf{G} に対して $\mathcal{G} = \mathbf{c}^\dagger \mathbf{G} \mathbf{c}$ とすると \mathbf{G} をユニタリ行列 \mathbf{U} で対角化して $\mathbf{G} = \mathbf{U} \mathbf{g} \mathbf{U}^\dagger$, $\mathbf{g} = \text{diag}(g_1, g_2, \dots)$, $g_i \in \mathbb{R}$ とすれば, $\mathcal{G} = \sum_i g_i d_i^\dagger d_i$ 。ここで $\mathbf{d} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{c}$, $\mathbf{c} = \mathbf{U} \mathbf{d}$ よって

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= e^{i\theta\mathcal{G}}, \quad \mathcal{U} d_i \mathcal{U}^\dagger = e^{-i\theta g_i} d_i \\ \mathcal{U} \mathbf{c} \mathcal{U}^\dagger &= \mathbf{U} \mathbf{U} \mathbf{d} \mathcal{U}^\dagger = \mathbf{U} e^{-i\theta \mathbf{g}} \mathbf{d} = \mathbf{U} e^{-i\theta \mathbf{g}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \mathbf{d} = e^{-i\theta \mathbf{G}} \mathbf{c} \\ \mathcal{U} \mathbf{c}^\dagger \mathcal{U}^\dagger &= \mathbf{c}^\dagger e^{+i\theta \mathbf{G}} \end{aligned}$$

である。

U に関して, まずホッピング項並びに化学ポテンシャルの項は

$$\sum_s c_{i,s}^\dagger c_{j,s} = c_i^\dagger c_j$$

$$U(c_i^\dagger c_j)U^\dagger = U c_i^\dagger U^\dagger U c_j U^\dagger = c_i^\dagger U^\dagger U c_j = c_i^\dagger c_j$$

と不変である。

また, 相互作用項であるが, サイトのラベル i を省略して

$$UcU^\dagger = uc = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta^* \\ \beta & \alpha^* \end{pmatrix} c = \begin{pmatrix} \alpha c_\uparrow - \beta^* c_\downarrow \\ \beta c_\uparrow + \alpha^* c_\downarrow \end{pmatrix}$$

$$Un_\uparrow U^\dagger = (\alpha^* c_\uparrow^\dagger - \beta c_\downarrow^\dagger)(\alpha c_\uparrow - \beta^* c_\downarrow) = |\alpha|^2 n_\uparrow + |\beta|^2 n_\downarrow - \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow - \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow$$

$$Un_\downarrow U^\dagger = (\beta^* c_\uparrow^\dagger + \alpha c_\downarrow^\dagger)(\beta c_\uparrow + \alpha^* c_\downarrow) = |\beta|^2 n_\uparrow + |\alpha|^2 n_\downarrow + \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow + \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow$$

$$\begin{aligned} Un_\uparrow n_\downarrow U^\dagger &= (|\alpha|^2 n_\uparrow + |\beta|^2 n_\downarrow - \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow - \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow) |\beta|^2 n_\uparrow \\ &\quad + (|\alpha|^2 n_\uparrow + |\beta|^2 n_\downarrow - \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow - \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow) |\alpha|^2 n_\downarrow \\ &\quad + (|\alpha|^2 n_\uparrow + |\beta|^2 n_\downarrow - \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow - \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow) \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow \\ &\quad + (|\alpha|^2 n_\uparrow + |\beta|^2 n_\downarrow - \alpha\beta c_\downarrow^\dagger c_\uparrow - \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow) \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow \\ &= |\alpha|^2 |\beta|^2 n_\uparrow + |\beta|^4 n_\uparrow n_\downarrow - \alpha\beta |\beta|^2 c_\downarrow^\dagger c_\uparrow + 0 \\ &\quad + |\alpha|^4 n_\uparrow n_\downarrow + |\alpha|^2 |\beta|^2 n_\downarrow + 0 - \alpha^* \beta^* |\alpha|^2 c_\uparrow^\dagger c_\downarrow \\ &\quad + 0 + \alpha\beta |\beta|^2 c_\downarrow^\dagger c_\uparrow + 0 - |\alpha|^2 |\beta|^2 n_\uparrow (1 - n_\downarrow) \\ &\quad + |\alpha|^2 \alpha^* \beta^* c_\uparrow^\dagger c_\downarrow + 0 - |\alpha|^2 |\beta|^2 n_\downarrow (1 - n_\uparrow) + 0 \\ &= (|\alpha|^2 + |\beta|^2)^2 n_\uparrow n_\downarrow = n_\uparrow n_\downarrow \end{aligned}$$

よって

$$UHU^\dagger = H$$

よって θ で微分して

$$[H, \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}] = 0$$

\mathbf{n} を x, y, z 軸方向にとれば

$$[H, \mathbf{S}] = \mathbf{0}$$

とスピンの保存する。これをハバード模型の $SU(2)$ 対称性と呼ぶ。

よって例えば固有状態は全スピン \mathbf{S}^2 と S_z の固有状態にとれる。特に磁場を

$$H_B = -\mu \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$$

と印加した場合 B 方向のスピンのみが保存量となり, その固有値ごとに準位が分裂する。

スピンの保存の議論をもう少し見通しよく議論するには, ハバード相互作用を次のように書き直すのが良い。サイトごとに議論して, まず,

$$\begin{aligned} S_z &= \frac{1}{2}(n_\uparrow - n_\downarrow) \\ S_+ &= c_\uparrow^\dagger c_\downarrow \\ S_- &= c_\downarrow^\dagger c_\uparrow \end{aligned}$$

だから

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 &= \frac{1}{2}(S_+S_- + S_-S_+) + S_z^2 \\ &= \frac{1}{2}(c_\uparrow^\dagger c_\downarrow c_\downarrow^\dagger c_\uparrow + c_\downarrow^\dagger c_\uparrow c_\uparrow^\dagger c_\downarrow) + \frac{1}{4}(n_\uparrow + n_\downarrow) - \frac{1}{2}n_\uparrow n_\downarrow \\ &= \frac{1}{2}n_\uparrow(1 - n_\downarrow) + \frac{1}{2}n_\downarrow(1 - n_\uparrow) + \frac{1}{4}(n_\uparrow + n_\downarrow) - \frac{1}{2}n_\uparrow n_\downarrow \\ &= +\frac{3}{4}(n_\uparrow + n_\downarrow) - \frac{3}{2}n_\uparrow n_\downarrow \\ n_\uparrow n_\downarrow &= -\frac{2}{3}\mathbf{S}^2 + \frac{1}{2}n \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} uSu^\dagger &= \frac{1}{2}uc^\dagger\sigma c \\ &= \frac{1}{2}uc^\dagger u^\dagger\sigma u \\ &= \frac{1}{2}c^\dagger(u^\dagger\sigma u) \end{aligned}$$

ここで $\text{Tr}u^\dagger\sigma u = \text{Tr}u u^\dagger\sigma = \text{Tr}\sigma = 0$ であるから

$$u^\dagger\sigma_i u = \sum_j Q_{ij}\sigma_j$$

となる $Q_{ij} \in \mathbb{R}$ がある。これを用いて

$$u \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} u^\dagger = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$$

この Q_{ij} に対して

$$\{u^\dagger\sigma_i u, u^\dagger\sigma_j u\} = u^\dagger\{\sigma_i, \sigma_j\}u = u^\dagger 2\delta_{ij}u = 2\delta_{ij}$$

より

$$2\delta_{ij} = Q_{ik}Q_{jl}\{\sigma_k, \sigma_\ell\} = 2Q_{ik}Q_{jk} = 2(Q\tilde{Q})_{ij}$$

から

$$Q\tilde{Q} = I_3 : 3 \times 3 \text{ 単位行列}, \quad \tilde{Q} = Q^{-1}$$

(\tilde{Q} は Q の転置行列。) これより $Q \in O(3)$ 。実は $\det Q = 1$ なので $Q \in SO(3)$ 。³ よって

$$US^2U^\dagger = U\tilde{S}U^\dagger USU^\dagger = \tilde{S}\tilde{Q}QS = \tilde{S}S = S^2$$

ホッピング項の不変性と合わせて、次のハバード模型の $SU(2)$ 不変性が従う。

$$UHU^\dagger = H$$

具体例を挙げておけば,

$$u = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_z} = \cos\frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin\frac{\theta}{2}$$

$$UcU^\dagger = uc = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} c = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta}{2}}c_{i\uparrow} \\ e^{i\frac{\theta}{2}}c_{i\downarrow} \end{pmatrix}$$

3

$$\begin{aligned} \text{Tr}u^\dagger\sigma_1\sigma_2\sigma_3u &= \text{Tr}u^\dagger(i)u = 2i \\ &= \sum_{ijk} \text{Tr}Q_{1i}\sigma_i Q_{2j}\sigma_j Q_{3k}\sigma_k \\ &= \sum_{i \neq j,k} \text{Tr}Q_{1i}Q_{2j}Q_{3k}\sigma_i\sigma_j\sigma_k + \sum_{i,k} \text{Tr}Q_{1i}Q_{2i}Q_{3k}\sigma_k \\ &= \sum_{ijkl} \text{Tr}Q_{1i}Q_{2j}Q_{3k}(i\epsilon_{ijl}\sigma_l\sigma_k) \\ &= \sum_{ijk} \text{Tr}Q_{1i}Q_{2j}Q_{3k}i\epsilon_{ijk} = 2i \det Q \end{aligned}$$

より $\det Q = 1$ 。

に対して

$$\begin{aligned}
 u^\dagger \sigma_x u &= (\cos \frac{\theta}{2} + i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2}) \sigma_x (\cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2}) \\
 &= \sigma_x (\cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2}) - \sigma_y (2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}) \\
 &= \sigma_x \cos \theta - \sigma_y \sin \theta \\
 u^\dagger \sigma_y u &= (\cos \frac{\theta}{2} + i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2}) \sigma_y (\cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2}) \\
 &= \sigma_y (\cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2}) + \sigma_x (2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}) \\
 &= \sigma_x \sin \theta + \sigma_y \cos \theta \\
 u^\dagger \sigma_z u &= \sigma_z
 \end{aligned}$$

よって

$$\mathcal{U} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \mathcal{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$$

なお $\theta = 2\pi$ の時 $u = -1$ であり, $\mathcal{U}S\mathcal{U}^\dagger = S$ であるが, $\mathcal{U}c\mathcal{U}^\dagger = -c$ と 2π 回転で電子は不変とはならない (スピノルの 2 価性)。

3.4.3 粒子正孔対称性

(格子がカイラル対称でハーフフィールドの場合) (Y. Hatsugai, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 75, 123601 (2006))

格子が A と B の 2 種類の格子点にわけられ, ホッピングが $i \in A, j \in B$ の間でのみ有限の場合, K を複素共役として次の反ユニタリ演算子を考える。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U} &= \mathcal{U}_\uparrow \mathcal{U}_\downarrow \\
 \mathcal{U}_s &= \left(\prod_{i \in A} \xi_{i,s}^+ \right) \left(\prod_{j \in A} \xi_{j,s}^- \right) K \\
 \xi_{i,s}^+ &= c_{i,s} + c_{i,s}^\dagger \\
 \xi_{i,s}^- &= -i(c_{i,s} - c_{i,s}^\dagger) \\
 (\xi_{i,s}^\pm)^2 &= 1
 \end{aligned}$$

ここで, 次の関係式に注意しよう。

$$\begin{aligned}
 \xi_{i,s}^\pm c_{i,s} \xi_{i,s}^\pm &= \pm c_{i,s}^\dagger \\
 \xi_{i,s}^\pm c_{i,s}^\dagger \xi_{i,s}^\pm &= \pm c_{i,s}
 \end{aligned}$$

これにて $i \in A, j \in B$ とすれば, ホッピングが複素数の場合 (磁場あり) を含めて

$$\mathcal{U}(tc_{i,s}^\dagger c_{j,s} + t^* c_{j,s}^\dagger c_i)\mathcal{U} = -t^* c_{i,s} c_{j,s}^\dagger + t c_{j,s} c_{i,s}^\dagger = t c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + t^* c_{j,s}^\dagger c_i$$

また

$$\mathcal{U}n_{i,s}\mathcal{U} = \mathcal{U}c_{i,s}^\dagger c_{i,s}\mathcal{U} = c_{i,s} c_{i,s}^\dagger = 1 - n_{i,s}$$

よって, 相互作用を化学ポテンシャルを含めて

$$U(n_\uparrow - \frac{1}{2})(n_\downarrow - \frac{1}{2})$$

と書ける場合

$$\mathcal{U}(n_\uparrow - \frac{1}{2})(n_\downarrow - \frac{1}{2})\mathcal{U} = (\frac{1}{2} - n_\uparrow)(\frac{1}{2} - n_\downarrow) = (n_\uparrow - \frac{1}{2})(n_\downarrow - \frac{1}{2})$$

となる。なお, 状態 $|\Psi\rangle$ は

$$\begin{aligned} H|\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ \mathcal{U}H\mathcal{U}^\dagger\mathcal{U}|\Psi\rangle &= E\mathcal{U}|\Psi\rangle \end{aligned}$$

より $|\Psi^\mathcal{U}\rangle = \mathcal{U}|\Psi\rangle$ に移るが, $|\Psi\rangle$ が M 粒子系なら $|\Psi^\mathcal{U}\rangle$ は $2N - M$ 粒子系となる。よって $M = N/2$ (ハーフフィールド) の時, 基底状態が唯一なら $|\Psi\rangle$ は \mathcal{U} で不変となる。

3.4.4 時間反転対称性

ユニタリ変換 \mathcal{U}_Θ を次のように定義して

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_\Theta c \mathcal{U}_\Theta^\dagger &= u_\Theta c \\ u_\Theta &= i\sigma_y = e^{i\frac{\pi}{2}\sigma_y} \end{aligned}$$

つまり $\mathcal{U}_\Theta = e^{i\frac{\pi}{2}c^\dagger\sigma_y c}$ として反ユニタリ演算して Θ を次のように定義する。

$$\Theta = \mathcal{U}_\Theta K$$

ここで

$$\begin{aligned} u_\Theta^\dagger \sigma_x u_\Theta &= \sigma_y \sigma_x \sigma_y = -\sigma_x \\ u_\Theta^\dagger \sigma_y u_\Theta &= \sigma_y \sigma_y \sigma_y = \sigma_y \\ u_\Theta^\dagger \sigma_z u_\Theta &= \sigma_y \sigma_z \sigma_y = -\sigma_z \\ \sigma_x^* &= \sigma_x, \\ \sigma_y^* &= -\sigma_y, \\ \sigma_z^* &= \sigma_z \end{aligned}$$

より

$$\Theta \mathbf{S}_i \Theta^\dagger = -\mathbf{S}_i$$

$$\Theta \mathbf{S}_i^2 \Theta^\dagger = \mathbf{S}_i^2$$

$$\Theta t_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_j \Theta^\dagger = t_{ij}^* \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_j$$

よって特にホッピングが実の場合

$$\Theta H \Theta^\dagger = H$$

これを時間反転対称性と呼ぶ。なお

$$\Theta^2 = -1$$

なお、ホッピング項をスピン依存の次の形に拡張しても、時間反転対称性は保存する (スピン軌道相互作用がある場合: トポロジカル絶縁体。)

$$H'_t = i \sum_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger (\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}) \mathbf{c}_j + h.c.$$

3.4.5 ゲージ対称性

上記に議論した U(1) 対称性や SU(2) 対称性は次のようにサイトごとの対称性に局所化することができる。相互作用項はサイトごと (局所的) だから大域的な変換の議論がそのまま適用されて不変だが、ただしホッピング項 H_t は、ゲージ場として以下のような変更を受ける。まず、U(1) の場合

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{U(1)} &= \prod_i e^{i\theta_i n_i} \\ \mathcal{U}_{U(1)} \mathbf{c}_i \mathcal{U}_{U(1)}^\dagger &= e^{-i\theta_i} \mathbf{c}_i \\ \mathcal{U}_{U(1)} H_t \mathcal{U}_{U(1)}^\dagger &= H'_t \\ H'_t &= \sum_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger t'_{ij} \mathbf{c}_j + h.c. \\ t'_{ij} &= t_{ij} e^{i(\theta_i - \theta_j)} \end{aligned}$$

SU(2) の場合

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_{SU(2)} &= \prod_i e^{i\theta_i \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{S}_i} \\
 \mathcal{U}_{U(1)} \mathbf{c}_i \mathcal{U}_{SU(2)}^\dagger &= u_i \mathbf{c}_i \\
 u_i &= e^{-i\frac{\theta_i}{2} \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}} \\
 \mathcal{U}_{SU(2)} H_t \mathcal{U}_{SU(2)}^\dagger &= H'_t \\
 H'_t &= \sum_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger t'_{ij} \mathbf{c}_j + h.c. \\
 t'_{ij} &= u_i^\dagger t_{ij} u_j
 \end{aligned}$$

なお

$$\mathcal{U}_{SU(2)} \begin{pmatrix} S_{i,x} \\ S_{i,y} \\ S_{i,z} \end{pmatrix} \mathcal{U}_{SU(2)}^\dagger = \mathbf{Q}_i \begin{pmatrix} S_{i,x} \\ S_{i,y} \\ S_{i,z} \end{pmatrix}$$

ここで

$$u_i^\dagger \sigma_\alpha u_i = \sum_j [\mathbf{Q}_i]_{\alpha\beta} \sigma_\beta, \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

4 電子の磁氣的性質

4.1 軌道磁化とスピン

一様磁場 \mathbf{B} の下の量子系のハミルトニアンは、ローレンツ力を導く古典系のハミルトニアンを考えて

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi$$

としよう。ここでベクトルポテンシャル \mathbf{A} は

$$\text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{B}$$

である。

この条件を満たすベクトルポテンシャルとしていわゆる対称ゲージ

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$$

をとろう。なお $e\phi$ はスカラーポテンシャルで原子中の電子等の場合、原子核からの中心力などは ϕ により記述される。

ここで

$$\begin{aligned} (\text{rot } \mathbf{A})_i &= \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\partial_j\epsilon_{kab}B_a r_b \\ &= \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\epsilon_{kaj}B_a = \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\epsilon_{ajk}B_a = \delta_{ia}B_a = B_i \end{aligned}$$

より

$$\text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{B}$$

である。よって

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_P + H_D \\ H_0 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e\phi \\ H_P &= -\frac{e}{2m}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \\ H_D &= \frac{e^2}{m}\mathbf{A}^2 \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} H_D &= \frac{e^2}{4m}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \\ &= \frac{e^2}{4m}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \\ &= \frac{e^2}{4m}[(\mathbf{B}^2 \mathbf{r}^2) - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2] = \frac{e^2}{4m}\mathbf{B}^2 \mathbf{r}_\perp^2 \\ \mathbf{r}_\perp &= \mathbf{r} \sin \theta \end{aligned}$$

ここで θ は \mathbf{B} と \mathbf{r} のなす角である。

H_D と H_P を定性的に比較してみよう。考えている現象の典型的な長さを a として $p = \hbar/a$, $B \sim A/a$ と見積もれば

$$\begin{aligned} H_D/H_P &\sim \frac{e^2 A^2}{m} / \frac{epA}{m} = \frac{eA}{p} = \frac{aeBa}{\hbar} \sim \frac{\Phi}{\Phi_0} \\ \Phi_0 &= \frac{\hbar}{e} \\ \Phi &= Ba^2 \end{aligned}$$

ここで $\Phi_0 = \frac{\hbar}{e}$ は磁束単位で、 Φ は典型的な面積を貫く磁束である。 a として金属(銅)の格子定数 $3.6\text{\AA} = 3.6 \times 10^{-10}[\text{m}]$ (ボーア半径 a_B の7倍程度), 磁場として, 強磁場とされる $B \sim 10[\text{T}]$ を代入して $\Phi = 0.0003\Phi_0$ であり, $H_D/H_P \sim 0.0003$ 原子スケールの現象では十分に小さいと見積もられるので, しばらく H_D は無視しよう。

ここで

$$\text{div } \mathbf{A} = \frac{1}{2} \partial_i \epsilon_{ijk} B_j r_k = \frac{1}{2} \epsilon_{iji} B_j = 0$$

だから

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = -i \text{div } \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

より

$$H_P = -\frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = -\frac{e}{2m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = -\frac{e}{2m} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$$

磁場のない場合, 原子内の電子が受ける原子核からのポテンシャルは中心力であり, 回転不変であるから一般に角運動量は保存し, エネルギー準位ごとに定まる $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$ に対応して, エネルギー準位は $2\ell + 1$ 重に縮退する。磁場下の原子では磁場の効果を H_P により取り入れて考える必要がある。ここであり, $\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$ はスカラーであるから任意の方向に座標をとってもよく, \mathbf{B} 方向に z 軸をとれば, その固有状態は L_z の固有値ごとに $2\ell + 1$ 個に分裂するはずである (ゼーマン効果)。

$$H_P = -\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{B}, \quad \boldsymbol{\mu}_L = \frac{e\mathbf{L}}{2m} = -\mu_B \mathbf{L}/\hbar$$

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} : (\text{Bohr 磁子})$$

$$H_P |m_L\rangle = -E_{m_L} |m_L\rangle, \quad E_m = \frac{e\hbar}{2m} m_L B_z = -\mu_B m_L B_z, \quad m_L = -\ell, \dots, \ell$$

この $\boldsymbol{\mu}_L$ を軌道磁気モーメントと呼ぶ。

しかしながら, この H_P の項のみでは実際の原子の磁場下のスペクトルの実験を説明できず

$$\begin{aligned} H'_P &= -\frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + g\mathbf{S}), \quad g \approx 2 \\ &= H_P + H_S \\ H_S &= -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} \\ \boldsymbol{\mu}_S &= g \frac{e}{2m} \mathbf{S} = -g\mu_B \mathbf{S} / \hbar \end{aligned}$$

の余分な角運動量 \mathbf{S} , $\mathbf{S}^2 = \hbar^2(1/2 + 1)/2$, $S = 1/2$ を導入することが必要であった。この仮想的な角運動量をスピと呼んだ (スピン仮説)。この仮説は後にディラックにより特殊相対論と整合的な量子論の導入によって理論的に導かれた。この $\boldsymbol{\mu}_S$ はスピン磁気モーメントである。

4.2 パウリ常磁性

前節の議論に従って, 磁場下ではスピンによるエネルギー分裂を考慮すると電子系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \sum_k \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \epsilon_{ks} n_{ks}, \quad n_{ks} = c_{ks}^\dagger c_{ks}, \\ \epsilon_{ks} &= \epsilon_k - \mu_s B \\ \mu_s &= -g\mu_B s B, \quad \mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} \end{aligned}$$

となる。ここで μ_s はスピンによる磁気モーメント, $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ は自由電子のエネルギー分散である。

よって温度 T ($\beta = 1/k_B T$), 化学ポテンシャル μ の系の大分配集団の自由エネルギー $J(T, \mu)$ として

$$\begin{aligned} e^{-\beta J} &= \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} = \text{Tr} e^{-\beta \sum_{ks} (\epsilon_{ks} - \mu) n_{ks}} = \prod_{ks} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{ks} - \mu)}) \\ J &= -\frac{1}{\beta} \sum_{ks} \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_{ks} - \mu)}) \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_k \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \frac{1}{2}g\mu_B B - \mu)})(1 + e^{-\beta(\epsilon_k + \frac{1}{2}g\mu_B B - \mu)}) \end{aligned}$$

μ 一定での磁化 M は

$$\begin{aligned} M &= \sum_k \langle \mu_s \rangle \equiv \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \sum_k \mu_s e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \log \Xi = -\frac{\partial J}{\partial B} \\ &= \frac{1}{2} g \mu_B \sum_k \left[-f(\epsilon_k - \mu - \frac{1}{2} g \mu_B B) + f(\epsilon_k - \mu + \frac{1}{2} g \mu_B B) \right] \\ &= \frac{1}{2} g \mu_B V \int d\epsilon D(\epsilon) \left[-f(\epsilon - \mu - \frac{1}{2} g \mu_B B) + f(\epsilon - \mu + \frac{1}{2} g \mu_B B) \right] \end{aligned}$$

ここで $f(x) = \frac{1}{e^{\beta x} + 1}$ はフェルミ分布関数であり, $D(\epsilon)$ は状態密度である。⁴

更に絶対零度 $T \rightarrow +0$, $\beta \rightarrow +\infty$ で $f(x) = 1 - \theta(x)$ (ステップ関数) であるから, $f'(x) = -\delta(x)$ となる。 $B \rightarrow 0$ の絶対零度では $\mu \rightarrow \epsilon_F$ (フェルミエネルギー) となることに注意すれば

$$\begin{aligned} \chi &= \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{T \rightarrow 0, B \rightarrow 0} \\ &= \left(\frac{1}{2} g \mu_B \right)^2 (2) \int d\epsilon D(\epsilon) \delta(\epsilon - \mu_F) \\ &= \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 D(\epsilon_F) > 0 \end{aligned}$$

とフェルミエネルギーの状態密度のみで帯磁率が定まる。この磁性をパウリ常磁性という。

$$\sum_k F(\epsilon_k) = \int d\epsilon D(\epsilon) F(\epsilon)$$

5 局在スピンの磁性

5.1 相互作用するマクロな自由度 (More is different)

一つの自由度 s_1 を記述するハミルトニアンを $H(s_1)$ とするとき相互作用しないこの自由度が N こ s_1, s_2, \dots, s_N と存在するときの全系のハミルトニアンは次のようになる

$$H(\{s_1, \dots, s_N\}) = \sum_{k=1}^N H(s_k)$$

よって分配関数は

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Tr}_{\{s_1, \dots, s_N\}} e^{-\beta H(\{s_1, \dots, s_N\})} \\ &= \text{Tr}_{s_1} \text{Tr}_{s_2} \dots \text{Tr}_{s_N} e^{-\beta \sum_k H(s_k)} \\ &= \prod_{k=1}^N \text{Tr}_{s_k} e^{-\beta H(s_k)} \end{aligned}$$

となり 1 自由度系の自由エネルギー f を

$$e^{-\beta f} = \text{Tr}_s e^{-\beta H(s)}$$

とすれば N 自由度系の自由エネルギー f_N は

$$e^{-\beta f_N} = Z_N$$

より

$$\frac{f_N}{N} = \bar{f} = f$$

となり自由度が N となっても自由度あたりの自由エネルギーは 1 自由度のままであり、 $N \rightarrow \infty$ となっても多自由度系固有の現象はなにも起こらない。

これに対して自由度の間に相互作用が存在する場合、自由度間の協同現象が起こり得て、自由度 $N \rightarrow \infty$ とマクロになるとき N :(有限) の系とは質的に異なる現象が起こり得る。これを指して P.W.Anderson は次のように称した。

相互作用するマクロな系における協同現象

”More is different” (P.W.Anderson)

自由度間の相互作用

マクロな自由度

ここで上記 2 条件が本質的に重要であることを注意しよう。

5.1.1 孤立スピンの磁化

z 方向の磁場 B 中にある相互作用しない独立な N 個のスピンの対して自由エネルギーを求めておこう。まず 1 自由度の場合の系のハミルトニアンは

$$H^0 = \mu B S^z, \quad S^z = \pm \frac{1}{2}$$

$$e^{-\beta f} = \sum_{S^z = \pm \frac{1}{2}} e^{-\beta \mu B S^z} = 2 \cosh \frac{\beta \mu B}{2}$$

$$f = -\frac{1}{\beta} \log \left(2 \cosh \frac{\beta \mu B}{2} \right)$$

N スピンの時は一般論の通り

$$H_N = \mu B \sum_{k=1}^N S_k^z, \quad S_k^z = \pm \frac{1}{2}$$

$$e^{-\beta f_N} = \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \cdots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \prod_k e^{-\beta \mu B S_k^z} = \left(2 \cosh \frac{\beta \mu B}{2} \right)^N$$

$$\frac{f_N}{N} \equiv \bar{f} = f$$

平均の磁化 m は

$$\begin{aligned} m &= \frac{\mu \sum_k \langle S_k^z \rangle}{N} = \frac{1}{N} \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(e^{-\beta H} \sum_k \mu S_j^z \right) \\ &= \frac{1}{N} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (-\beta B)} = \frac{1}{N} \frac{\partial \log Z}{\partial (-\beta B)} \\ &= \frac{\partial f}{\partial B} \\ &= -\frac{\mu}{2} \frac{\sinh \frac{\beta \mu B}{2}}{\cosh \frac{\beta \mu B}{2}} \\ &= -\frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta \mu B}{2} \end{aligned}$$

よって帯磁率 χ は

$$\begin{aligned} \chi &= \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B=0} \\ &= -\frac{\mu}{2} \frac{\beta \mu}{2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\beta \mu B}{2}} \Big|_{B=0} \\ &= -\frac{\mu^2}{4} \beta \propto \frac{1}{T} \end{aligned}$$

この $1/T$ の温度依存性は孤立スピン系の特徴と考えられキュリー則としてよく知られている。

5.2 平均場近似による相転移

相互作用する自由度 (磁性体) の最も簡単な模型として, 次の Ising 模型を考えよう。

$$H = \mu B \sum_i S_i^z - J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z$$

ただし各サイトのまわりには z このサイトがあるとしよう (配位数 z). ここで i サイト周りのスピン S_j^z , $j \in \langle ij \rangle$ をその期待値

$$\bar{S} = \langle S_j^z \rangle$$

で置き換えよう。さらにここで $\langle S_j^z \rangle$ は j に依存しないとする。つまり

$$\begin{aligned} -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z &\approx -J \sum_i S_i^z \sum_{j \in \langle ij \rangle} \langle S_j^z \rangle \\ &= -Jz\bar{S} \sum_i S_i^z \end{aligned}$$

と近似するわけである。よって

$$\begin{aligned} H &\approx H_{\text{MF}} \\ H_{\text{MF}} &= \mu B \sum_i S_i^z - J\bar{S}z \sum_i S_i^z \\ &= \mu B_{\text{eff}} \sum_i S_i^z \\ B_{\text{eff}} &= B - \frac{Jz}{\mu} \bar{S} = B - \frac{Jz}{\mu^2} m \\ m &= \mu \bar{S} \end{aligned}$$

これは孤立スピンが実効的外場 (分子場) B_{eff} の中に存在することに対応する。

孤立スピンの問題は既に解析したのでそれをもちいてまずスピンあたりの自由エネルギーは

$$\bar{f}_{\text{MF}} = -\frac{1}{\beta} \log \left(2 \cosh \frac{\beta \mu B_{\text{eff}}}{2} \right)$$

となり、磁化は

$$\begin{aligned} m &= \frac{\partial f}{\partial B_{\text{eff}}} = -\frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta \mu B_{\text{eff}}}{2} \\ &= -\frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta \mu}{2} \left(B - \frac{Jz}{\mu^2} m \right) \end{aligned}$$

とも書けるがこれはセルフコンシステントな条件をあたえる。

ここで、この関係式の異なる見方も以下紹介しよう。

$$\delta S_i^z = S_i - \bar{S}$$

とすれば、 $S_i^z = \bar{S} + \delta S_i^z$ であって、 δS_i^z の2次の項を無視して

$$\begin{aligned} H &= \mu B \sum_i S_i^z - J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z = \mu B \sum_i S_i^z - J \sum_{\langle ij \rangle} (\bar{S} + \delta S_i^z)(\bar{S} + \delta S_j^z) \\ &\sim \mu B \sum_i S_i^z - J \sum_{\langle ij \rangle} (\bar{S}^2 + \bar{S} \delta S_i^z + \bar{S} \delta S_j^z) \\ &= \mu B \sum_i S_i^z - J \sum_i \frac{z}{2} (\bar{S}^2 + 2\bar{S} \delta S_i^z) \\ &= \mu B \sum_i S_i^z - J \sum_i z (\bar{S} S_i - \frac{1}{2} \bar{S}^2) \\ &= \mu B_{\text{eff}} \sum_i S_i^z - \frac{zJN}{2} \bar{S}^2 = \mu B_{\text{eff}} \sum_i S_i^z + \frac{zJN}{2\mu^2} m^2 \equiv H_{\text{eff}} \end{aligned}$$

と近似しよう。よってこの近似の下でのスピンあたりの自由エネルギー f_{eff} を以下のように定める。

$$e^{-\beta N f_{\text{eff}}} = \text{Tre}^{-\beta H_{\text{eff}}}$$

よって

$$f_{\text{eff}} = -\frac{1}{\beta} \log(2 \cosh \frac{\beta \mu B_{\text{eff}}}{2}) + \frac{zJ}{2\mu^2} m^2$$

$\delta f_{\text{eff}} = 0$ と (自由エネルギー最小に) なるように m を定めると

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial f_{\text{eff}}}{\partial m} = \frac{\partial B_{\text{eff}}}{\partial m} \frac{f_{\text{eff}}}{\partial B_{\text{eff}}} + \frac{zJ}{\mu^2} m \\ &= -\frac{zJ}{\mu^2} \frac{\partial f_{\text{eff}}}{\partial B_{\text{eff}}} + \frac{zJ}{\mu^2} m \end{aligned}$$

この条件は、 H_{eff} に関して $m = \mu \langle S_i \rangle$ を定めるセルフコンシステントな条件 $m = \frac{\partial f_{\text{eff}}}{\partial B_{\text{eff}}}$ に等しい。

磁場なし $B = 0$ の時、このセルフコンシステントな条件について考えよう。

$$m = \frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta J z}{2\mu} m$$

これは以下のグラフから

$$\frac{\mu}{2} \frac{\beta J z}{2\mu} = \frac{\beta J z}{4} \geq 1$$

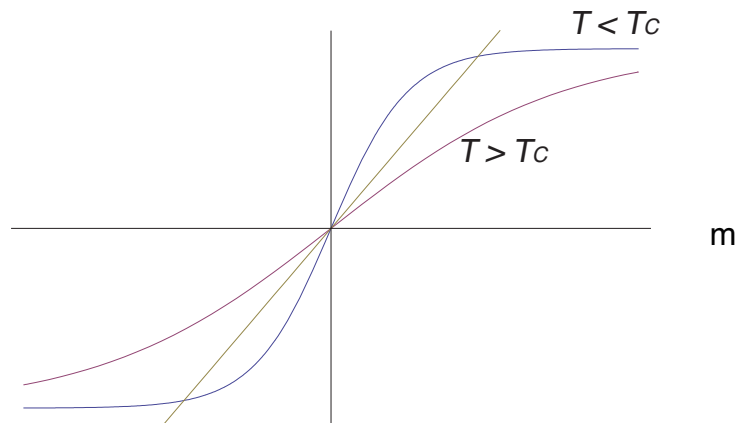


図 1: セルフコンシストな解の存在について

であれば $m \neq 0$ の解を持つ。すなわち

$$T < T_C$$

$$k_B T_C = \frac{J_z}{4}$$

であれば非自明な磁化をもつこととなる。

ここでの磁化 m はこの相転移 (phase transition) を特徴的づけると考えられ、この相転移の秩序変数 (order parameter) とよばれる。

平均場近似内での取り扱いではあるが、これは高温相で系が持っていた

$$m \rightleftharpoons -m$$

という対称性が低温相では存在しないことを示唆し、一般的観点からハミルトニアンを持つ対称性を秩序変数が持たないことを指す自発的対称性の破れ (Spontaneous symmetry breaking) とよばれる重要な概念の現れである。

5.2.1 平均場近似での臨界現象

一般に相転移点においては特徴的長さスケールが無限大になることに対応して物理量に発散的振る舞いがみられる。その振る舞いは典型的長さが無限大となるため系のミクロスコピックな構造によらず、物理系の対称性、自由度、次元等、極めて基本的な性質のみによりそれらは決定されると考えられる。これが臨界点における普遍性 (Universality) とよばれる重要な概念である。この臨界現象に関して平均場近似の範囲内で以下少し詳しく議論しよう。

- T_C 以下の磁化の臨界現象

$B = 0$ として $T < T_C$, ($T \approx T_C$) のとき、⁵

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta J z}{2\mu} m \\
 &\approx \frac{\mu}{2} \left(\frac{\beta J z}{2\mu} m - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta J z}{2\mu} m \right)^3 \right) \\
 &= \frac{\beta}{\beta_C} m - \frac{(\beta J z)^3}{48} m^3 \\
 m &\approx C \left(\frac{\beta}{\beta_C} - 1 \right)^{1/2} \\
 &\approx C' \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^\gamma, \quad \gamma = \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

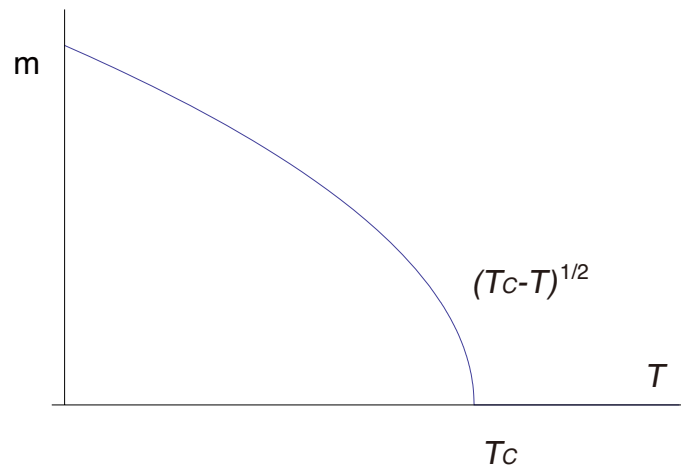


図 2: 磁化の臨界現象

- $T > T_C$ (臨界温度以上) での帯磁率の臨界現象

⁵ $\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3$

B と m が十分小さいとき⁶

$$\chi = - \left. \frac{dm}{dB} \right|_{B=0} \approx \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1$$

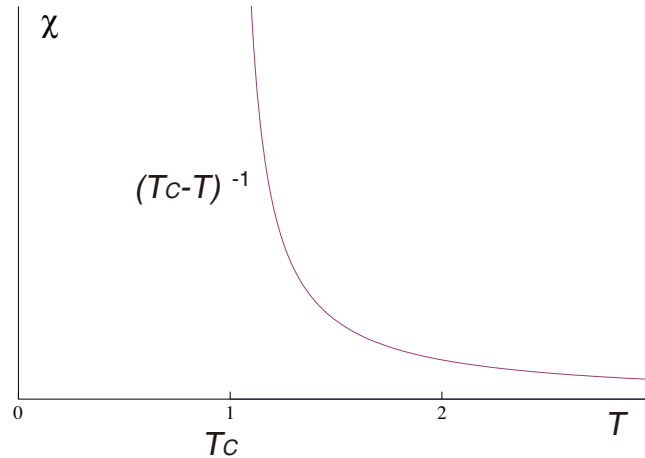


図 3: 帯磁率の臨界現象

- 臨界点直上での磁化の臨界現象

6

$$\begin{aligned} m &= - \frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta\mu}{2} \left(B - \frac{Jz}{\mu^2} m \right) \\ &\approx - \frac{\mu^2}{4} \beta \left(B - \frac{Jz}{\mu^2} m \right) = - \frac{\mu^2}{4} \beta B + \frac{Jz}{4} \beta m \\ &\approx - \frac{\mu^2}{4} \beta_C B + \frac{\beta}{\beta_C} m \\ \left(\frac{\beta}{\beta_C} - 1 \right) m &= CB \\ m &\approx \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-1} B \\ \chi &= - \left. \frac{dm}{dB} \right|_{B=0} \approx \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1 \end{aligned}$$

こんどは臨界点 $\beta = \beta_C = 4/(Jz)$ として m, B が十分小さいとして

$$\begin{aligned}
 m &= -\frac{\mu}{2} \tanh \frac{\beta_C \mu}{2} \left(B - \frac{Jz}{\mu^2} m \right) = -\frac{\mu}{2} \tanh \left(\frac{\beta_C \mu}{2} B - \frac{\beta_C Jz}{2\mu} m \right) \\
 &= -\frac{\mu}{2} \tanh \left(\frac{\beta_C \mu}{2} B - \frac{2m}{\mu} \right) \\
 &\approx -\frac{\mu}{2} \left\{ \frac{\beta_C \mu}{2} B - \frac{2m}{\mu} - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta_C \mu}{2} B - \frac{2m}{\mu} \right)^3 \right\} \\
 &\approx \frac{\beta_C \mu^2}{4} B + m - \frac{1}{6} \frac{m^3}{\mu^2} \\
 B &\approx m^3 = m^\delta, \quad \delta = 3
 \end{aligned}$$

以上の β, γ, δ 等を臨界指数 (critical exponents) と呼ぶ。

6 ハバード模型の強磁性

6.1 ストナー条件

以下, ハバード模型を用いて, 遍歴磁性体の強磁性について議論しよう。に注意してハバード相互作用を以下のように変形する。まず, 平均値 $\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow$ を定義して

$$\begin{aligned} n_{i\uparrow} &= \bar{n}_\uparrow + \delta n_{i\uparrow} \\ n_{i\downarrow} &= \bar{n}_\downarrow + \delta n_{i\downarrow} \end{aligned}$$

とにおいて, 平均場近似の精神で揺らぎの2乗を無視して

$$\begin{aligned} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} &= (\bar{n}_\uparrow + \delta n_{i\uparrow})(\bar{n}_\downarrow + \delta n_{i\downarrow}) \\ &\sim \bar{n}_\downarrow\delta n_{i\uparrow} + \bar{n}_\uparrow\delta n_{i\downarrow} + \bar{n}_\uparrow\bar{n}_\downarrow \\ &= \bar{n}_\downarrow n_{i\uparrow} + \bar{n}_\uparrow n_{i\downarrow} - \bar{n}_\uparrow\bar{n}_\downarrow \end{aligned}$$

としよう。これより, エネルギー分散を $\epsilon(k)$, 全サイト数を L^d として $\sum_i n_i = \sum_k n_k$ だから

$$\begin{aligned} H - \mu\hat{N} &= t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + U \sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} - \mu N \\ &\sim H_{MF} - \mu N \\ H_{MF} - \mu\hat{N} &= \sum_k [(\epsilon_k + U\bar{n}_\downarrow - \mu)n_{k\uparrow} + (\epsilon_k + U\bar{n}_\uparrow - \mu)n_{k\downarrow} - U\bar{n}_\uparrow\bar{n}_\downarrow] \end{aligned}$$

自由エネルギー F を

$$e^{-\beta F} = \Xi = \text{Tr} e^{-\beta(H_{MF} - \mu\hat{N})}$$

として \bar{n}_s を $\delta F = 0$ から定めれば

$$0 = \frac{\partial F}{\partial \bar{n}_\uparrow} = \frac{\partial}{\partial \bar{n}_\uparrow} \left(-\frac{1}{\beta} \log \Xi \right) = \sum_k U (\langle n_{k\downarrow} \rangle - \bar{n}_\downarrow)$$

これと $\frac{\partial F}{\partial \bar{n}_\downarrow} = 0$ から

$$\begin{aligned} \bar{n}_\uparrow &= \frac{N_\uparrow}{L^d}, \quad N_\uparrow = \sum_k \langle n_{k\uparrow} \rangle \\ \bar{n}_\downarrow &= \frac{N_\downarrow}{L^d}, \quad N_\downarrow = \sum_k \langle n_{k\downarrow} \rangle \end{aligned}$$

となる。統計平均は密度行列 $\rho = e^{\beta(F - H_{MF})}$ に対して定める。また,

$$\begin{aligned} N_\uparrow &= \sum_k f(\epsilon_k + U\bar{n}_\downarrow - \mu) = \int d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon + U\bar{n}_\downarrow - \mu) \\ N_\downarrow &= \sum_k f(\epsilon_k + U\bar{n}_\uparrow - \mu) = \int d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon + U\bar{n}_\uparrow - \mu) \end{aligned}$$

だから体積当たりの状態密度を $\tilde{D}(\epsilon) = D(\epsilon)/L^d$ とすれば, 平均場 $\bar{n}_\uparrow, \bar{n}_\downarrow$ を定めるセルフコンシステントな条件は, 次のようになる。

$$\begin{aligned}\bar{n}_\uparrow &= \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) f(\epsilon + U\bar{n}_\downarrow - \mu) \\ \bar{n}_\downarrow &= \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) f(\epsilon + U\bar{n}_\uparrow - \mu)\end{aligned}$$

また全粒子数 N として粒子数は不変だから

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \bar{n}_\uparrow + \bar{n}_\downarrow \\ m &= \frac{1}{2}(\bar{n}_\uparrow - \bar{n}_\downarrow)\end{aligned}$$

として \bar{n} は定数で $U = 0$ の時 $\bar{n}_\uparrow = \bar{n}_\downarrow$, つまり $m = 0$ に注意して

$$\begin{aligned}\bar{n}_\uparrow &= \frac{1}{2}\bar{n} + m \\ \bar{n}_\downarrow &= \frac{1}{2}\bar{n} - m\end{aligned}$$

これを使ってセルフコンシステントな条件を書けば

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\bar{n} + m &= \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) f(\epsilon + \frac{1}{2}U\bar{n} - Um - \mu) \\ \frac{1}{2}\bar{n} - m &= \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) f(\epsilon + \frac{1}{2}U\bar{n} + Um - \mu)\end{aligned}$$

よって \bar{n} 一定の関係式と共に平均場は次の2式から定まる

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) [f(\epsilon + \frac{1}{2}U\bar{n} - Um - \mu) + f(\epsilon + \frac{1}{2}U\bar{n} + Um - \mu)] \\ m &= \frac{1}{2} \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) [f(\epsilon + \frac{1}{2}U\bar{n} - Um - \mu) - f(\epsilon + \frac{1}{2}U\bar{n} + Um - \mu)]\end{aligned}$$

以下, m は十分に小さく, 絶対零度で $\mu \rightarrow \mu_F^0 + \mu' m + \frac{1}{2}\mu'' m^2$ として $f(x) \rightarrow$

$1 - \theta(x)$ に注意して m^2 まで展開しよう⁷。ただし, μ は m の関数とする。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\bar{n} + m &= \int^{\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n} + (\mu' + U)m + \frac{1}{2}\mu''m^2} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) \\ &= \int^{\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n}} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) + \tilde{D}_F [(\mu' + U)m + \frac{1}{2}\mu''m^2] + \frac{\tilde{D}'_F}{2}(\mu' + U)^2 m^2 \quad (*1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\bar{n} - m &= \int^{\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n} + (\mu' - U)m + \frac{1}{2}\mu''m^2} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) \\ &= \int^{\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n}} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) + \tilde{D}_F [(\mu' - U)m + \frac{1}{2}\mu''m^2] + \frac{\tilde{D}'_F}{2}(\mu' - U)^2 m^2 \quad (*2) \end{aligned}$$

ここで, $\tilde{D}_F = \tilde{D}(\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n})$, $\tilde{D}'_F = \tilde{D}'(\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n})$ である。まず *1, *2 を n について解いて

$$\bar{n} = 2 \int^{\mu_F^0 - \frac{U}{2}\bar{n}} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) + \tilde{D}_F(2\mu'm + \mu''m^2) + \tilde{D}'_F((\mu')^2 + U^2)m^2$$

m で微分して

$$0 = \tilde{D}_F[2\mu''m + 2\mu' + \mu'''m^2 + 2\mu''m] + \tilde{D}'_F(2\mu'\mu''m^2 + 2((\mu')^2 + U^2)m)$$

よって m の最低次で

$$0 = \tilde{D}_F\mu' + \tilde{D}'_F((\mu')^2 + U^2)m$$

$$\mu' = -C \frac{\tilde{D}'_F}{\tilde{D}_F} m$$

$$C = (\mu')^2 + U^2 > 0$$

また, *1, *2 を m について書けば

$$m = U\tilde{D}_F m + 2\tilde{D}'_F\mu'Um^2 = U\tilde{D}_F m - 2C \frac{(\tilde{D}'_F)^2}{\tilde{D}_F} Um^3$$

これが, m をセルフコンシステントに決定する方程式である。この m の 3 次の項の係数は負だから $m \neq 0$ の解を持つ条件は原点での右辺の傾きを考えて

$$U\tilde{D}_F > 1$$

$$G(x) = \int^x dt g(t) \quad \text{に対して}$$

$$G'(x) = g(x), \quad G^{(2)}(x) = g'(x) \quad \text{である。}$$

となる。これをストーナー条件と呼ぶ。これは

$$m = \frac{1}{2}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/L^d = \frac{1}{L^d} \sum_i \langle S_{i,z} \rangle$$

であるから, m は単位体積当たりの磁化であり, ストーナー条件は強磁性が絶対零度で, 自発的対称性の破れにより発現する条件である。

6.2 帯磁率

スピン磁化を考えると磁場 B の下では

$$\epsilon_k \rightarrow \epsilon_k - \mu_S B = \begin{cases} \epsilon_k + \frac{1}{2}g\mu_B B & \text{for } \uparrow \\ \epsilon_k - \frac{1}{2}g\mu_B B & \text{for } \downarrow \end{cases}$$

なので,

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{2}(\bar{n}_{\uparrow} - \bar{n}_{\downarrow}) \\ &= \frac{1}{2} \int d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) \left[f\left(\epsilon + \frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{2}U\bar{n} - Um - \mu\right) \right. \\ &\quad \left. - f\left(\epsilon - \frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{2}U\bar{n} + Um - \mu\right) \right] \end{aligned}$$

絶対零度の時

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{2} \left[\int^{\mu - \frac{1}{2}U\bar{n} - \frac{1}{2}g\mu_B B + Um} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) - \int^{\mu - \frac{1}{2}U\bar{n} + \frac{1}{2}g\mu_B B - Um} d\epsilon \tilde{D}(\epsilon) \right] \\ &= \tilde{D}_F\left(-\frac{1}{2}g\mu_B B + Um\right) \\ m &= \frac{1}{1 - UD_F} \frac{1}{2}(-g\mu_B) \tilde{D}_F B \end{aligned}$$

単位体積当たりの磁化 $\frac{M}{L^d} = -g\mu_B m$ だから帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{D_F}{1 - UD_F} \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 = \frac{\chi_P}{1 - UD_F}$$

ここで $\chi_P = \frac{1}{2}D_F g^2 \mu_B^2$ は自由電子に対するパウリ磁化率である。 U を 0 から変化させたとき強磁性転移に向かって帯磁率が増大し, 発散することとなる。

7 ハバード模型の反強磁性

7.1 モット絶縁体とネール状態

次元によらず、全サイト数 N と等しい電子が存在する系をハーフフィルドと呼ぶが、この占有率 (電子数) でハバード模型を考えよう。この時、各サイトに一電子ずつ電子が占有すれば、オンサイトのクーロン斥力 U の効果はゼロとなるので、 U が大きい、いわゆる強相関系においては低エネルギーの状態となり、 $U \rightarrow \infty$ では、この状態が基底状態となる。ただし、各サイトのスピン状態は \uparrow と \downarrow のいずれの状態でも同じエネルギーであるから全系を考えて 2^N 重にマクロな縮退を持った状態である。つぎに U/t が大きい有限である状況を見ると、摂動的に考えて、これらのスピン状態は混成し何らかのスピン間の相互作用が存在する。この状態においても、電子の移動に伴う励起状態も存在するが、明らかにそのような状態はクーロン斥力 U 程度のエネルギーをとまなう。これを電荷励起と呼ぶ。それに比して有効的にうまれたスピン間の励起は小さなエネルギーの励起であると考えられ (以下の議論に従えば無限系では励起エネルギーゼロとなる) スピン励起と呼ばれる。これらの電荷励起がスピン励起に比して局所的なクーロン斥力程度大きな励起エネルギーを持つことにより生じる絶縁体状態はバンド絶縁体とは質的にことなりモット絶縁体とよばれる。もし電子の占有率がハーフフィルドより小さい場合電荷励起も低エネルギーとなり得て、(超伝導相など) 多様な状態が出現する可能性があり、未だ未解決の問題である。ここでは状況が簡単なハーフフィルドのハバード模型を考え、次節以下でその有効ハミルトニアンを導こう。

7.2 モット絶縁体の有効ハミルトニアン

Minoru Takahashi, J. Phys. C: Solid State Phys., 10,1289 (1977) と Toshio Kato, Prog. Theo. Phys. 4, 514 (1949), にそって縮退摂動論により、ハーフフィルドのハバード模型の有効模型を導出する。

7.2.1 縮退摂動論の一般論 (加藤の方法)

まず、一般の縮退摂動論を上記の論文に沿って説明する。

- 射影演算子と Resolvent

ハミルトニアン H に対して、その規格直交した完全な固有状態を $|n\rangle$, $n = 1, 2, \dots$ とすれば、

$$H|n\rangle = |n\rangle E_n, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad 1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$$

なので

$$\begin{aligned} H &= H \cdot 1 = H \sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_n |n\rangle E_n \langle n| \\ &= \sum_n E_n P_n, \quad P_n = |n\rangle\langle n| \end{aligned}$$

ここで $P_n = |n\rangle\langle n|$ は固有状態 n への射影演算子であり, 固有状態の完全性と規格直交性から次の性質をみます。

$$\begin{aligned} \sum_n P_n &= 1 \\ P_n P_m &= |n\rangle\langle n|m\rangle\langle m| = \delta_{nm} P_n \end{aligned}$$

また, 固有状態のなかで $n = 1, 2, \dots, M$ をとりだして

$$\begin{aligned} P &= P_1 + \dots + P_M \\ Q &= 1 - P \end{aligned}$$

としたものも次の性質を満たし射影演算子となる。

$$\begin{aligned} P^2 &= P \\ Q^2 &= 1 - 2P + P^2 = 1 - P = Q \\ P + Q &= 1 \end{aligned}$$

更に Resolvent 演算子 $R(z)$ を次のように定義すると

$$R(z) = \frac{1}{z - H}$$

これは

$$R(z) = \sum_n \frac{P_n}{z - E_n}$$

となる。これは $z - H = \sum_m (z - E_m) P_m$ に注意すれば, 次のように確認できる

$$(z - H) \cdot R(z) = \sum_m (z - E_m) P_m \sum_n \frac{P_n}{z - E_n} = 1$$

さらに複素平面上の正の向きの閉曲線 C に対して留数定理 (コーシーの積分定理) から

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C dz \frac{1}{z - E_n} = \begin{cases} 1 & E_n \text{ が } C \text{ の内部に含まれる} \\ 0 & E_n \text{ が } C \text{ の内部に含まれない} \end{cases}$$

となるので C を E_1, \dots, E_M のみを含む閉曲線とすれば

$$P = P_1 + \dots + P_M = \frac{1}{2\pi i} \int_C dz R(z)$$

となる。

● 縮退した系の摂動展開

ハミルトニアン H_0 の基底状態が m 重に縮退していて、そのエネルギーを E_0 とする。

$$H_0|i\rangle = |i\rangle E_0, \quad i = 1, \dots, m$$

この時、摂動 λV を取り入れた全系のハミルトニアンを H と書こう。

$$H = H_0 + \lambda V$$

複素平面の閉曲線 C を E_0 を囲み、それ以外の H ならびに H_0 の固有値は含まないものにとろう。この時、前節の議論にしたがって

$$P = \frac{1}{2\pi i} \int_C dz \frac{1}{z - H} = \frac{1}{2\pi i} \int_C dz (z - H_0 - \lambda V)^{-1}$$

は $\lambda = 0$ の非摂動状態で縮退した状態が連続に変化した固有状態全体への射影演算子となる。ここで、以下の関係式に注意して⁸

$$\begin{aligned} (z - H_0 - \lambda V)^{-1} &= [(1 - \lambda V(z - H_0)^{-1})(z - H_0)]^{-1} \\ &= (z - H_0)^{-1} (1 - \lambda V(z - H_0)^{-1})^{-1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n (z - H_0)^{-1} [V(z - H_0)^{-1}]^n \\ &= R_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n R_0(z) V R_0(z) \cdots V R_0(z) \quad (V \text{ が } n \text{ 個}) \end{aligned}$$

ここで $R_0(z) = (z - H_0)^{-1}$ は H_0 の Resolvent である。さらにエネルギー E_0 で

⁸十分小さな x に対して $(1 - x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$ である。

m 重に縮退した $|n\rangle$, $n = 1, \dots, m$ を特別視して以下のように書く。

$$\begin{aligned} H_0|n\rangle &= |n\rangle E_0, \quad n = 1, \dots, m \\ H_0|m\rangle &= |m\rangle E_m, \quad n = m + 1, \dots \\ P_0 &\equiv \sum_{n=1}^m |n\rangle\langle n|, \quad H_0 P_0 = E_0 P_0 \\ P_n &\equiv |n\rangle\langle n|, \quad H_0 P_n = E_n P_n, \quad n = m + 1, \dots \\ R_0(z) &= \frac{1}{z - H_0} = (P_0 + (1 - P_0)) \frac{1}{z - H_0} \\ &= \frac{P_0}{z - H_0} + \frac{1 - P_0}{z - H_0} \\ &= \frac{P_0}{z - E_0} + \sum_{n=m+1}^{\infty} \frac{P_n}{z - E_n} \\ &= \frac{P_0}{z - E_0} + S_0(z) \end{aligned}$$

ここで

$$S_0(z) = \frac{1 - P_0}{z - H_0} = \sum_{n=m+1}^{\infty} \frac{P_n}{z - E_n}$$

は、最後の項は C 内で正則である。よってこれを E_0 周りで展開すれば

$$\begin{aligned} S_0(z) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (z - E_0)^k \left. \frac{d^k}{dz^k} S_0(z) \right|_{z=E_0} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-)^k (z - E_0)^k \frac{1 - P_0}{(E_0 - H_0)^{k+1}} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-)^k (z - E_0)^k [S_0(E_0)]^{k+1} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} (-)^{k-1} (z - E_0)^{k-1} [S_0(E_0)]^k \end{aligned}$$

ここで $k = 0$ として

$$\frac{P_0}{z - E_0} = (-)^{k-1} (-P_0) (z - E_0)^{k-1}$$

だから

$$S^k = \begin{cases} -P_0 & k = 1 \\ S_0(E_0) = \frac{1 - P_0}{E_0 - H_0} & k > 1 \end{cases}$$

として

$$R_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{k-1} S^k (z - E_0)^{k-1}$$

よって留数定理から

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{2\pi i} \int_C dz \frac{1}{z - H} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_C dz \left[R_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n R_0(z) V R_0(z) \cdots V R_0(z) \text{ (} V \text{ が } n \text{ 個)} \right] \\ &= P_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \sum_{k_1 + \cdots + k_{n+1} - (n+1) = -1, k_i \geq 0} S^{k_1} V S^{k_2} \cdots V S^{k_{n+1}} (-)^{k_1 + k_2 + \cdots + k_{n+1} - (n+1)} \\ &= P_0 - \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \sum_{k_1 + \cdots + k_{n+1} = n, k_i \geq 0} S^{k_1} V S^{k_2} \cdots V S^{k_{n+1}} \end{aligned}$$

低次の項を書き下せば

$$\begin{aligned} P &= P_0 - \lambda(S^0 V S^1 + S^1 V S^0) + \cdots \\ &= P_0 + \lambda(P_0 V S^1 + S^1 V P_0) + \cdots \end{aligned}$$

ここで $|\Phi\rangle$ を m 重に縮退した非摂動状態として H_0 から H へハミルトニアンが連続に微小変形されていることを仮定すれば $P|\Phi\rangle$ は H の基底状態と有限の重なりを持つ。よって

$$HP|\Phi\rangle = P|\Phi\rangle E$$

である (ただし一般に $\langle \Phi | P | \Phi \rangle < 1$)。ここで $P_0|\Phi\rangle = |\Phi\rangle$ だから

$$P_0 H P P_0 |\Phi\rangle = P_0 P P_0 |\Phi\rangle E$$

これは $H' = P_0 H P P_0 = P_0 P H P_0$, $O = P_0 P P_0$ として, 以下の一般化固有値問題

$$H'|\Phi\rangle = O|\Phi\rangle E$$

だから, 変形して以下の固有値問題となる。

$$\begin{aligned} h|\Phi'\rangle &= E|\Phi'\rangle, \\ h &= O^{-1/2} H' O^{-1/2} \\ |\Phi'\rangle &= O^{1/2} |\Phi\rangle, \end{aligned}$$

この h が有効ハミルトニアンである。

なお⁹

$$(1-x)^{-1/2} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} x^n$$

より

$$\begin{aligned} P_0 P P_0 &= P_0 [P_0 - (P_0 - P)] P_0 = P_0 [P_0 - P_0(P_0 - P)] P_0 = P_0 [1 - (P_0 - P)] P_0 \\ (P_0 P P_0)^{-1/2} &\equiv P_0 (P_0 P P_0)^{-1/2} P_0 \\ &= P_0 [1 - (P_0 - P)]^{-1/2} P_0 \\ &= P_0 + P_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} (P_0 - P)^n P_0 \\ &= P_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} [P_0 (P_0 - P) P_0]^n \end{aligned}$$

これを使って最低次の有効ハミルトニアンを書き下そう。 $k \geq 1$ に対して $P_0 S^k = 0$, $S^k P_0 = 0$ に注意して

$$\begin{aligned} (P_0 P P_0)^{-1/2} &= P_0 (P_0 P P_0)^{-1/2} P_0 \sim P_0 + \frac{1}{2} P_0 (P_0 - P) P_0 \\ &= P_0 + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned}$$

$$P P_0 = P_0 + \lambda S V P_0$$

だから

$$\begin{aligned} H' &= P_0 H P P_0 = P_0 (E_0 + \lambda V) (P_0 + \lambda S V P_0) \\ &= E_0 P_0 + \lambda P_0 V P_0 + \lambda^2 P_0 V S V P_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (1+x)^{-1/2} &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} x^n \frac{1}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (1+x)^{-1/2} \Big|_{x=0} \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} x^n \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{3}{2}\right) \cdots \left(-\frac{n}{2}\right) \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} x^n (-1)^n \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} h &= (P_0 P P_0)^{-1/2} (H_0 + \lambda V) P (P_0 P P_0)^{-1/2} \\ &= h_0 + \lambda h_1 + \lambda^2 h_2 \\ h_0 &= E_0 P_0 \\ h_1 &= P_0 V P_0 \\ h_2 &= P_0 V S V P_0 \end{aligned}$$

である。

7.2.2 ハーフフィルドのハバード模型の有効ハミルトニアン

この摂動論を $U \gg t$ としてハーフフィルドのハバード模型に適用する。

$$\begin{aligned} H_0 &= U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\ V &= t \sum_{i<j} (X_{ij} + X_{ji}) \\ X_{ij} &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} = \sum_s c_{is}^\dagger c_{js} \end{aligned}$$

とする。この時 λ の一次の項は対称性により消える (確認せよ) ので最低次の有効ハミルトニアンは h_2 であり, 中間状態でエネルギーが U だけ増加することに注意すれば

$$\begin{aligned} h_2 &= P_0 V S V P_0 \\ &= -\frac{t^2}{U} \sum_{i<j} P_0 (X_{ij} X_{ji} + X_{ji} X_{ij}) P_0 \end{aligned}$$

となる。 P_0 は各サイトに 1 電子のみが存在する空間への射影であることに注意して

$$\begin{aligned} P_0 X_{ij} X_{ji} P_0 &= \sum_s (c_{is}^\dagger c_{js} \cdot c_{js}^\dagger c_{is} + c_{i-s}^\dagger c_{j-s} \cdot c_{j-s}^\dagger c_{i-s}) \\ &= \sum_s (n_{is}(1 - n_{js}) + c_{i-s}^\dagger c_{is} c_{j-s}^\dagger c_{j-s}) \\ &= n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} - n_{i\uparrow} n_{j\uparrow} - n_{i\downarrow} n_{j\downarrow} - S_i^- S_j^+ - S_i^+ S_j^- \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
 h_2 &= -\frac{t^2}{U} \sum_{i<j} \left[n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} + n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow} - 2n_{i\uparrow}n_{j\uparrow} - 2n_{i\downarrow}n_{j\downarrow} - 2(S_i^- S_j^+ + S_i^+ S_j^-) \right] \\
 &= -\frac{t^2}{U} \sum_{i<j} \left[n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} + n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow} - 2n_{i\uparrow}n_{j\uparrow} - 2n_{i\downarrow}n_{j\downarrow} - 4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})(n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow}) \right] \\
 &= -\frac{t^2}{U} \sum_{i<j} \left[n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} + n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow} - n_{i\uparrow}n_{j\uparrow} - n_{i\downarrow}n_{j\downarrow} - n_{i\uparrow}n_{j\downarrow} - n_{i\downarrow}n_{j\uparrow} - 4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right] \\
 &= -\frac{t^2}{U} \sum_{i<j} \left[n_i + n_j - (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})(n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow}) - 4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right] \\
 &= \frac{4t^2}{U} \sum_{i<j} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4}n_i n_j + \frac{1}{4}(n_i + n_j) \right) \\
 &= J \sum_{i<j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + const.
 \end{aligned}$$

$$J = \frac{4t^2}{U}$$

これは反強磁性ハイゼンベルグ模型であり, ハーフフィルドのハバード模型が反強磁性的であることを示す。

なお, この反強磁性ハイゼンベルグ模型は, 1,2,3次元において(スピンの)励起ギャップはゼロであり, 対称性の破れに伴い二次元以上で基底状態の磁化が有限であることが知られている。

8 BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論

8.1 クーパー不安定性

金属に重心運動量 0 の電子を付け加えた際の次のような相互作用する 2 粒子の問題を Cooper に従って議論しよう (L.N.Cooper, Phys.Rev.104, 1189 (1956))。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

重心運動量を 0 として, 次の平面波の二粒子波動関数を重ね合わせて, 波動関数をつくろう ($V = L^3$ の系を周期的境界条件で考える)。

$$\begin{aligned}\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}\end{aligned}$$

ここで二粒子の波動関数のスピン部分はスピン一重項のような反対称状態であることを仮定すれば, この空間部分の波動関数はパウリの原理から対称であるので, $a_{-\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}$ である。これをシュレディンガー方程式に代入すれば, $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 相対座標 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ として

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(2\epsilon_k + V(\mathbf{r}))e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} &= E \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}V(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} &= \sum_{\mathbf{k}'} (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}'})a_{\mathbf{k}'}e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}$$

となり, $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ を書けて全空間で積分すれば $(1/V) \int d^3r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ だから

$$\begin{aligned}(E - 2\epsilon_k)a_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}'} \int d^3r V(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}'} \\ a_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{E - 2\epsilon_k} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}'} \quad (*)\end{aligned}$$

ここで

$$V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int d^3r V(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$$

であるが, 更にこの相互作用がフェルミエネルギー E_F 付近 $\hbar\omega_D$ 内でのみ有限でかつ引力と仮定しよう。

$$V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} = \begin{cases} -\frac{g}{V}, & g > 0 \quad |\epsilon_k - \epsilon_E|, |\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_E|, < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

よって (*) で \mathbf{k} でフェルミ面付近幅 $\hbar\omega_D$ での和をとれば

$$\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{-g}{V} a_{\mathbf{k}'}$$

これは、単位体積当たりの状態密度を $D(\epsilon) = D_F(\text{定数})$ として

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} = \frac{g}{V} \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} d\epsilon (V D_F) \frac{1}{2\epsilon - E} \\ &= g D_F \log(2\epsilon - E) \Big|_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \\ &= g D_F \log \frac{2E_F + 2\hbar\omega_D - E}{2E_F - E} \\ e^{\frac{1}{gD_F}} &= \frac{2E_F + 2\hbar\omega_D - E}{2E_F - E} \end{aligned}$$

十分に引力が弱く $E \sim 2E_F$ とすれば,

$$\begin{aligned} e^{\frac{1}{gD_F}} &\sim \frac{2\hbar\omega_D}{2E_F - E} \\ E &\sim 2E_F - 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{gD_F}} \end{aligned}$$

すなわちどんなに小さな引力 ($g > 0$) でも g 二電子のエネルギーはフェルミ面上の二電子のエネルギー $2E_F$ より小さい, つまりフェルミ面は不安定であることとなる。これをクーパー不安定性と呼び, BCS 理論の重要な部分である。

8.2 BCS 基底状態

BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer), Phys. Rev. 109, 1175 (1957) に従い, クーパー不安定性を念頭に重心運動量ゼロの電子間の引力によりクーパーペア $b_{\mathbf{k}} \equiv c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$ が生成することを記述する次のハミルトニアンを考えよう。(化学ポテンシャルも取りこんでおく)

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k}} [(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow})] - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} [\xi_{\mathbf{k}}(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow})] - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} \end{aligned}$$

なお $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = V_{-\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}^*$ とする。

ここで平均場近似 $b_{\mathbf{k}} = x_{\mathbf{k}} + \delta b_{\mathbf{k}}$ として, 2 次の揺らぎを無視して

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} &= (x_{\mathbf{k}}^* + \delta b_{\mathbf{k}}^\dagger)(x_{\mathbf{k}'} + \delta b_{\mathbf{k}'}) \\ &\sim x_{\mathbf{k}}^* x_{\mathbf{k}'} + \delta b_{\mathbf{k}}^\dagger x_{\mathbf{k}'} + x_{\mathbf{k}}^* \delta b_{\mathbf{k}'} \\ &= \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle b_{\mathbf{k}'} + b_{\mathbf{k}}^\dagger \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle - x_{\mathbf{k}}^* x_{\mathbf{k}'} \end{aligned}$$

更に, 秩序変数 Δ_k を次のように定義すれば,

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{k,k'} x_{k'}$$

平均場近似のハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{MF} = \sum_k [\xi_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) + \Delta_k b_k^\dagger + b_k \Delta_k^* - \Delta_k^* x_k]$$

ここで自由エネルギー $F = -\frac{1}{\beta} \log \text{Tr} e^{-\beta H_{MF}}$ 最小の条件から秩序変数 Δ_k を定めれば, (秩序変数が複素数であることに注意して Δ_k, Δ_k^* を独立に変分する。)

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta_k^*} = \langle b_k \rangle - x_k = 0$$

となる。ただし, 通常のように $\langle \cdot \rangle$ は密度行列 $\rho = e^{\beta(F-H_{MF})}$ に関する統計平均である。よって秩序変数は次の関係式を満たす。

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{k,k'} \langle b_{k'} \rangle = - \sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle = \Delta_{-k}$$

以下の議論にはハミルトニアンの定数項は影響を与えないので無視して H_{MF} を次のように書く。ここで $\epsilon_{-k} = \epsilon_k$ とする。

$$\begin{aligned} H_{MF} &= \sum_k [\xi_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}) + \Delta_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + \Delta_k^* c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}] + const. \\ &= \sum_k [\xi_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{-k\downarrow} c_{-k\downarrow}^\dagger) + \Delta_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + \Delta_k^* c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}] + const. \\ &= \sum_k (c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow}) \begin{pmatrix} \xi_k & \Delta_k \\ \Delta_k^* & -\xi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{c}_k^\dagger h_k \mathbf{c}_k \end{aligned}$$

ここで

$$h_k = \begin{pmatrix} \xi_k & \Delta_k \\ \Delta_k^* & -\xi_k \end{pmatrix} = h_k^\dagger = h_{-k}, \quad \mathbf{c}_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}$$

h_k の固有値は $\pm E_k$, $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2}$ であることに注意すれば,

$$\begin{aligned} h_k &= E_k \begin{pmatrix} \cos \theta_k & e^{i\varphi_k} \sin \theta_k \\ e^{-i\varphi_k} \sin \theta_k & -\cos \theta_k \end{pmatrix}, \\ \cos \theta_k &= \frac{\xi_k}{E_k}, \quad \sin \theta_k = \frac{|\Delta_k|}{E_k}, \quad \Delta_k = |\Delta_k| e^{i\varphi_k} \end{aligned}$$

それぞれの固有空間への射影演算子 P_{\pm} を用いて h_k は次のように対角化できる

$$\begin{aligned}
 h_k &= E_k P_{k+} - E_k P_{k-} \\
 P_{k\pm} &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{h}{E_k} \right) = \mathbf{U}_{k\pm} \mathbf{U}_{k\pm}^{\dagger}, \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 \pm \cos \theta_k) & \pm \frac{1}{2} e^{i\varphi_k} \sin \theta_k \\ \pm \frac{1}{2} e^{-i\varphi_k} \sin \theta_k & \frac{1}{2}(1 \mp \cos \theta_k) \end{pmatrix} \\
 P_+ &= \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta_k}{2} & e^{i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \cos \frac{\theta_k}{2} \\ e^{-i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \cos \frac{\theta_k}{2} & \sin^2 \frac{\theta_k}{2} \end{pmatrix} = \mathbf{U}_{k+} \mathbf{U}_{k+}^{\dagger}, \\
 \mathbf{U}_{k+} &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_k}{2} \\ e^{-i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} \\
 P_- &= \begin{pmatrix} \sin^2 \frac{\theta_k}{2} & -e^{i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \cos \frac{\theta_k}{2} \\ -e^{-i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \cos \frac{\theta_k}{2} & \cos^2 \frac{\theta_k}{2} \end{pmatrix} = \mathbf{w}_{k-} \mathbf{w}_{k-}^{\dagger}, \\
 \mathbf{U}_{k-} &= \begin{pmatrix} -e^{i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \\ \cos \frac{\theta_k}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -v_k^* \\ u_k \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$u_k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k} \right)}, \quad v_k = e^{i\varphi_k} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right)}.$$

なお $u_k^2 + |v_k|^2 = 1$ で, $\mathbf{w}_{k\pm}$ は規格直交化された完全な固有ベクトルである。

$$\sum_{s=\pm} \mathbf{U}_{ks} \mathbf{U}_{ks}^{\dagger} = \sigma_0, \quad \mathbf{U}_{ks}^{\dagger} \mathbf{U}_{ks'} = \delta_{ss'}$$

これは, 次のようにも書ける。

$$\begin{aligned}
 h_k &= U_k \begin{pmatrix} E_k & 0 \\ 0 & -E_k \end{pmatrix} U_k^{\dagger} \\
 U_k &\equiv (\mathbf{U}_{k+}, \mathbf{U}_{k-}) = \begin{pmatrix} u_k & v_k^* \\ -v_k & u_k \end{pmatrix} \\
 U_k U_k^{\dagger} &= U_k^{\dagger} U_k = \sigma_0
 \end{aligned}$$

具体的には¹⁰

$$\begin{aligned}
 U_k &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_k}{2} & -e^{i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} \\ e^{-i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} & \cos \frac{\theta_k}{2} \end{pmatrix} \\
 &= \sigma_0 \cos \frac{\theta_k}{2} - i(\sigma_x \sin \varphi_k + \sigma_y \cos \varphi_k) \sin \frac{\theta_k}{2} \\
 &= \sigma_0 \cos \frac{\theta_k}{2} - i\mathbf{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\theta_k}{2} \\
 &= e^{-i\frac{1}{2}\theta_k \mathbf{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}}, \\
 &= \exp \left[-i\frac{\theta_k}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sin \varphi_k - i \cos \varphi_k \\ \sin \varphi_k + i \cos \varphi_k & 0 \end{pmatrix} \right] \\
 &= \exp \left[\frac{\theta_k}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{i\varphi_k} \\ -e^{-i\varphi_k} & 0 \end{pmatrix} \right] \\
 \mathbf{n}_k &= \begin{pmatrix} \sin \varphi_k \\ \cos \varphi_k \\ 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

これを用いて

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = U_k^\dagger \mathbf{c}_k = \begin{pmatrix} u_k & v_k \\ v_k^* & u_k \end{pmatrix} \mathbf{c}_k$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{k\uparrow} &= u_k c_{k\uparrow} + v_k c_{-k\downarrow}^\dagger \\
 \alpha_{-k\downarrow}^\dagger &= v_k^* c_{k\uparrow}^\dagger - u_k c_{-k\downarrow}
 \end{aligned}$$

として (ボゴリユーボフ変換)

$$\{\mathbf{c}_k, \mathbf{c}_{k'}^\dagger\} \equiv \begin{pmatrix} \{c_{k\uparrow}, c_{k'\uparrow}^\dagger\} & \{c_{k\uparrow}, c_{-k'\downarrow}\} \\ \{c_{-k\downarrow}^\dagger, c_{k'\uparrow}^\dagger\} & \{c_{-k\downarrow}^\dagger, c_{-k'\downarrow}\} \end{pmatrix} = \delta_{kk'} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

より

$$\{\boldsymbol{\alpha}_k, \boldsymbol{\alpha}_{k'}^\dagger\} = U_k^\dagger \{\mathbf{c}_k, \mathbf{c}_{k'}^\dagger\} U_k = \delta_{kk'} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$H_{MF} = \sum_k E_k (\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} - \alpha_{k\downarrow} \alpha_{k\downarrow}^\dagger) = \sum_k E_k (\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} + \alpha_{k\downarrow}^\dagger \alpha_{k\downarrow}) + const.$$

¹⁰実 3 次元ベクトル \mathbf{n} に対して $\cos \theta \sigma_0 + i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \theta = e^{i\theta \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}}$

となる。つまり, BCS ハミルトニアン基底状態は α_{ks} , $s = \uparrow, \downarrow$ の真空

$$\begin{aligned} |\text{BCS}\rangle &= |0\rangle_\alpha \\ \alpha_{ks}|0\rangle_\alpha &= 0 \end{aligned}$$

であり, α_{ks}^\dagger は $|\text{BCS}\rangle$ からの準粒子励起の生成演算子である。 $E_k \geq |\Delta_k|$ だから, $\Delta_k \neq 0$ であれば, 励起にギャップ (超伝導ギャップ) が有限となる。

一般にエルミート行列 \mathbf{G}_k に対して

$$\begin{aligned} e^{i\theta \mathbf{c}_k^\dagger \mathbf{G}_k \mathbf{c}_k} \mathbf{c}_k e^{-i\theta \mathbf{c}_k^\dagger \mathbf{G}_k \mathbf{c}_k} &= e^{-i\theta \mathbf{G}_k} \mathbf{c}_k \\ e^{i\theta \mathbf{c}_k^\dagger \mathbf{G}_k \mathbf{c}_k} \mathbf{c}_k^\dagger e^{-i\theta \mathbf{c}_k^\dagger \mathbf{G}_k \mathbf{c}_k} &= \mathbf{c}_k^\dagger e^{i\theta \mathbf{G}_k} \end{aligned}$$

だから, $\mathbf{G}_k = \frac{1}{2} \mathbf{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}$, $\theta = \theta_k$ として

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = e^{-i\frac{1}{2}\theta_k \mathbf{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}} \mathbf{c}_k = \mathcal{U}_k \mathbf{c}_k \mathcal{U}_k^{-1} = \begin{pmatrix} \mathcal{U}_k c_{k\uparrow} \mathcal{U}_k^{-1} \\ \mathcal{U}_k c_{-k\downarrow}^\dagger \mathcal{U}_k^{-1} \end{pmatrix}, \\ \mathcal{U}_k &= e^{i\frac{1}{2}\theta_k \mathbf{c}_k^\dagger \mathbf{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{c}_k} \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} \alpha_{k\uparrow} &= \mathcal{U}_k c_{k\uparrow} \mathcal{U}_k^{-1} \\ \alpha_{-k\downarrow} &= \mathcal{U}_k c_{-k\downarrow} \mathcal{U}_k^{-1} \end{aligned}$$

だから

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_k \mathcal{U}_k |0\rangle$$

$|0\rangle$ は c_{ks} , ($s = \uparrow, \downarrow$) の真空 ($c_{k\uparrow}|0\rangle = 0, c_{k\downarrow}|0\rangle = 0$) とすれば, $\alpha_{k\uparrow}|\text{BCS}\rangle = 0, \alpha_{k\downarrow}|\text{BCS}\rangle = 0$ となる。

ここで

$$\begin{aligned} -i\frac{\theta_k}{2} \mathbf{c}_k^\dagger (\mathbf{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{c}_k &= \frac{\theta_k}{2} (c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow}) \begin{pmatrix} 0 & e^{i\varphi_k} \\ -e^{-i\varphi_k} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= \frac{\theta_k}{2} (e^{i\varphi_k} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger - e^{-i\varphi_k} c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}) \\ &= \frac{\theta_k}{2} (b_k^\dagger - b_k) \\ b_k &\equiv e^{-i\varphi_k} c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} = e^{-i\varphi_k} b_k \\ [b_k, b_k^\dagger]|0\rangle &= [c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}, c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger]|0\rangle = c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger |0\rangle = c_{-k\downarrow} c_{-k\downarrow}^\dagger \cdot c_{k\uparrow} c_{k\uparrow}^\dagger |0\rangle = |0\rangle \end{aligned}$$

と b'_k は真空に当てる限りボーズ粒子の交換子と同じ関係を満たすが, $(b'_k)^\dagger = c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger = -(c_{k\uparrow}^\dagger)^2 (c_{-k\downarrow}^\dagger)^2 = 0$ だから $(b^\dagger)^2 = 0$ よって

$$\begin{aligned} (b'_k)^\dagger |0\rangle &= b'^\dagger_k |0\rangle \\ (b'_k)^\dagger (b'_k)^\dagger |0\rangle &= (b'^\dagger_k - b'_k) b'^\dagger_k |0\rangle = -([b', b'^\dagger] + b'^\dagger b') |0\rangle = -|0\rangle \\ (b'_k)^\dagger (b'_k)^\dagger (b'_k)^\dagger |0\rangle &= -(b'^\dagger_k - b'_k) |0\rangle = -b'^\dagger_k |0\rangle \\ (b'_k)^\dagger + b'_k)^n |0\rangle &= \begin{cases} (-)^m |0\rangle & n = 2m \\ (-)^m b'^\dagger_k |0\rangle & n = 2m + 1 \end{cases} \\ \exp\left[\frac{\theta_k}{2}(b'^\dagger_k - b'_k)\right] |0\rangle &= \sum_{m=0} \frac{(-)^m}{(2m)!} (\theta_k/2)^{2m} |0\rangle + \sum_{m=0} \frac{(-)^m}{(2m+1)!} (\theta_k/2)^{2m+1} b'^\dagger_k |0\rangle \\ &= \left(\cos \frac{\theta_k}{2} + \sin \frac{\theta_k}{2} b'^\dagger_k\right) |0\rangle \\ &= \left(\cos \frac{\theta_k}{2} + e^{i\varphi_k} \sin \frac{\theta_k}{2} b'^\dagger_k\right) |0\rangle \\ &= (u_k + v_k b'^\dagger_k) |0\rangle \end{aligned}$$

よって

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k b'^\dagger_k) |0\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle$$

この BCS の基底状態はペアが凝縮した状態であり, その形から分かるように粒子数演算子の固有状態とならない。これは粒子数保存が $U(1)$ の位相変換に対する対称性の帰結であることを踏まえれば, 超伝導転移は $U(1)$ 対称性の自発的破れである。

なお BCS の別法として次のようにしても定められる。

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_k (A_k + B_k c_{k\uparrow}^\dagger + C_k c_{-k\downarrow}^\dagger + D_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle$$

とすれば,

$$\alpha_{k\uparrow} |\text{BCS}\rangle = (u_k c_{k\uparrow} + v_k c_{-k\uparrow}^\dagger) |\text{BCS}\rangle = 0$$

から

$$u_k (B_k + D_k c_{-k\downarrow}^\dagger) + v_k (A_k c_{-k\downarrow}^\dagger + B_k c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger) = 0$$

また,

$$\alpha_{-k\downarrow} |\text{BCS}\rangle = (v_k c_{k\uparrow}^\dagger - u_k c_{-k\downarrow}) |\text{BCS}\rangle = 0$$

から

$$v_k (A_k c_{k\uparrow}^\dagger + C_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) - u_k (C_k - D_k c_{k\uparrow}^\dagger) = 0$$

これから

$$u_k D_k + v_k A_k = 0, B_k = C_k = 0$$

規格化して

$$A_k = u_k, D_k = v_k,$$

つまり

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_k (u_k - v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle = \prod_k (u_k + e^{i\varphi_k} v_k b_k^\dagger) |0\rangle$$

となる。

8.3 ギャップ方程式

α_k の定義式を逆に解けば

$$\begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k & v_k \\ e^{-i\varphi_k} v_k & -e^{-i\varphi_k} u_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}$$

$$c_{k\uparrow} = u_k \alpha_{k\uparrow} + v_{k\downarrow} \alpha_{-k\downarrow}^\dagger$$

$$c_{-k\downarrow}^\dagger = e^{i\varphi_k} v_k \alpha_{k\uparrow}^\dagger - e^{i\varphi_k} u_k \alpha_{-k\downarrow}$$

よって

$$\langle \alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{k\downarrow}^\dagger \alpha_{k\downarrow} \rangle = f(E_k) = \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1}$$

に注意して

$$\begin{aligned} \langle b_k \rangle &= \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle \\ &= e^{i\varphi_k} u_k v_k (\langle \alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} \rangle - \langle \alpha_{k\downarrow} \alpha_{k\downarrow}^\dagger \rangle) \\ &= e^{i\varphi_k} u_k v_k (1 - 2f(E_k)) = e^{i\varphi_k} u_k v_k \frac{e^{\beta E_k} - 1}{e^{\beta E_k} + 1} \\ &= e^{i\varphi_k} \frac{1}{2} \frac{|\Delta_k|}{E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2} \\ &= \frac{\Delta_k}{2E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2} \end{aligned}$$

よって Δ_k の満たすべきセルフコンシステントな条件は

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta E_{k'}}{2}$$

これをギャップ方程式と呼ぶ。

ここでクーパー不安定性の議論にならって, 以下のように引力はフェルミ面付近 $\hbar\omega_D$ でのみ働くとしよう。

$$V_{kk'} = \begin{cases} -g & |\epsilon_k - E_F|, |\epsilon_{k'} - E_F| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}, \quad g > 0$$

これを用いてギャップ方程式を $\Delta_k = \Delta$: 定数として絶対零度で次のように評価する。 $(\lim_{\beta \rightarrow \infty} \tanh \beta x = \text{sgn}(x))$ ステップ関数。 $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2} > 0$, $\xi_k = \epsilon_k - E_F$

11

$$\begin{aligned} \Delta &= g \sum_k \int_{E_F - \hbar\omega_D}^{E_F + \hbar\omega_D} d\epsilon_k \frac{\Delta}{2E_k} = gD_F \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{\Delta}{2E_k} \\ 1 &= gD_F \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \sim gD_F \log \frac{2\hbar\omega_D}{\Delta} \end{aligned}$$

これよりクーパー不安定性と同様に無限小の引力で超伝導秩序が生じ ($\Delta > 0$), 更に g 依存性は非解析的である。

$$\Delta(T=0) \sim 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{gD_F}}$$

さらに超伝導の転移温度 T_C はギャップ方程式で $\Delta = 0$ として ($\hbar\omega_D \beta_C \gg 1$)

$$\begin{aligned} 1 &= gD_F \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \xi^{-1} \tanh \frac{\beta_C \xi}{2}, \quad t = \beta_C \xi / 2 \\ &= gD_F \int_0^{\beta_C \hbar\omega_D / 2} dt t^{-1} \tanh t \\ &= gD_F \left[\log t \tanh t \Big|_0^{\beta_C \hbar\omega_D / 2} - \int_0^{\beta_C \hbar\omega_D / 2} dt \frac{\log t}{\cosh^2 t} \right] \\ &\sim gD_F \left(\log \frac{\beta_C \hbar\omega_D}{2} - C \right) = gD_F \log \frac{2e^\gamma \beta_C \hbar\omega_D}{\pi} \end{aligned}$$

なお

$$C = \int_0^\infty dt \frac{\log t}{\cosh^2 t} = -\log \frac{4e^\gamma}{\pi}, \quad \gamma = 0.577\dots : \text{オイラーの定数}$$

これから

$$k_B T_C = \frac{2e^\gamma \hbar\omega_D}{\pi} e^{-\frac{1}{gD_F}} = 1.1387 e^{-\frac{1}{gD_F}}$$

これが有名な BCS の結果である。

¹¹ $\xi = t\Delta$ として

$$\int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} = \int_0^{\hbar\omega_D/\Delta} dt \frac{1}{\sqrt{t^2 + 1}} \sim \log \frac{2\hbar\omega_D}{\Delta}, \quad \frac{\hbar\omega_D}{D} \gg 1$$

なお $\frac{d}{dt} \log(t + \sqrt{t^2 + 1}) = \frac{1 + \frac{2t}{2\sqrt{t^2+1}}}{t + \sqrt{t^2+1}} = \frac{1}{\sqrt{t^2+1}}$

9 異方的超伝導

9.1 d -波ならびに $d + id$ 波の超伝導

BCS の議論で仮定した秩序変数の波数依存性が重要な場合を異方的超伝導と呼ぶ。ここでは、二次元の $d + id$ と呼ばれる例を用いて議論をはじめよう。この模型の平均場近似のハミルトニアンは以下の通りである (Y. Morita and Y. Hatsugai, Phys. Rev. B 62, 99 (2000))。

$$H - \mu N = \sum_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger \begin{pmatrix} t_{ij} & \Delta_{ij} \\ \Delta_{ij}^* & -t_{ij}^* \end{pmatrix} \mathbf{c}_j, \quad \mathbf{c}_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger), \quad \Delta_{ij} = \Delta_{ji}$$

(ただし $t, \Delta_{x^2-y^2}, \Delta_{xy}$ は実)

$$\begin{aligned} t_{j+x,j} &= t_{j+y,j} = t \\ \Delta_{j+x,j} &= -\Delta_{j+y,j} = \Delta_{x^2-y^2} \\ \Delta_{j+x+y,j} &= -\Delta_{j,j-x+y} = i\Delta_{xy} \end{aligned}$$

これはフーリエ変換 $\mathbf{c}_{m,n} = L^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i(k_x m + k_y n)} \mathbf{c}(\mathbf{k})$ によって、波数表示すれば

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{c}^\dagger(\mathbf{k}) h_{\mathbf{k}} \mathbf{c}(\mathbf{k})$$

$$h(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \xi(\mathbf{k}) & \Delta(\mathbf{k}) \\ \Delta^*(\mathbf{k}) & -\xi(\mathbf{k}) \end{pmatrix},$$

ここで

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{k}) &= 2t(\cos k_x + \cos k_y) - \mu \\ \Delta(\mathbf{k}) &= 2\Delta_{x^2-y^2}(\cos k_x - \cos k_y) + 2i\Delta_{xy}[\cos(k_x + k_y) - \cos(k_x - k_y)] \end{aligned}$$

準粒子の励起を $E(\mathbf{k})$ とすれば,

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{|\xi(\mathbf{k})|^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2}$$

である。

特に $\mu = 0, \Delta_{xy} = 0$ の場合、 d -波の超伝導とよばれ (例えば銅酸化物高温超伝導体の場合)

$$(k_x^0, k_y^0) = \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right), \left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right), \left(\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2}\right), \left(-\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2}\right)$$

の4点で $E(\mathbf{k}) = 0$ となり、超伝導ギャップが消失する。このギャップレス点の近くでの励起の様子をもう少し調べよう。例えば $(k_x^0, k_y^0) = (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ の近くで $\delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}^0$ とすれば $\delta K_x = (\delta k_x + \delta k_y)/(t\sqrt{2}), \delta K_y = (\delta k_x - \delta k_y)/(\Delta_{x^2-y^2}\sqrt{2})$ として

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\delta K_x^2 + \delta K_y^2}$$

となり、いわゆる Dirac cone 型の線形分散となる。

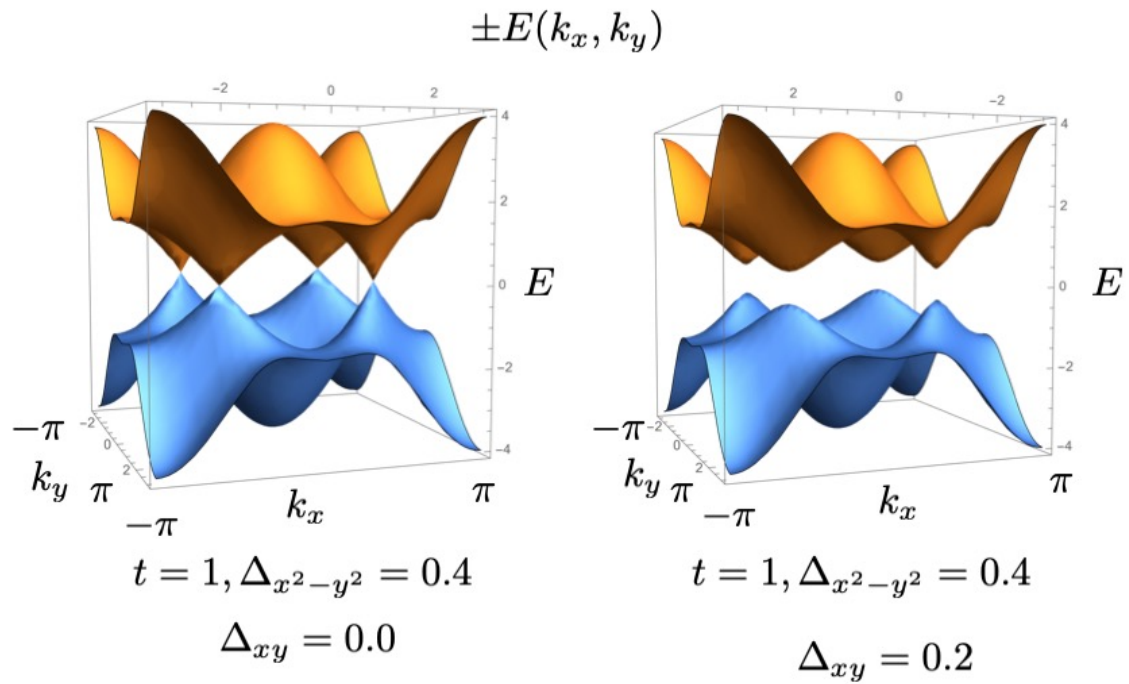


図 4: d -波 (左) と $d+id$ -波 (右) の超伝導準粒子のエネルギー分散

9.2 チャーン数とバルクエッジ対応

前節の議論に従い

$$\frac{\xi(k)}{E(k)} = \cos \theta(k),$$

$$\frac{\Delta(k)}{E_k} = e^{i\varphi(k)} \sin \theta(k),$$

とすれば,

$$h(k)|k\rangle = |k\rangle E(k)$$

ここで

$$|k\rangle = \begin{pmatrix} u(k) \\ v(k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta(k)}{2} \\ e^{-i\varphi(k)} \sin \frac{\theta(k)}{2} \end{pmatrix}$$

である。

この時、ベリー接続 \mathbf{A} とチャーン数と呼ばれる量 C を次のように定義する。

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} \equiv \langle k | \nabla_k | k \rangle \\ C &= \frac{1}{2\pi i} \int_0^{2\pi} dk_x \int_0^{2\pi} dk_y (\partial_x A_y - \partial_y A_x) \\ &\equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{T^2} d^2 k (\nabla \times \mathbf{A})_z \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\hat{R}(T^2)} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \end{aligned}$$

詳細は議論する時間がないが、 \mathbf{B} は (θ, φ) を (緯度, 経度) としたときの三次元 (極座標) 空間での原点にある単磁極の磁束であり、 \hat{R} は $h = \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ と書いたときの \mathbf{R} を規格化した曲面であって、原点を何度か囲み (被覆し), その被覆度がチャーン数 C となる。(図)

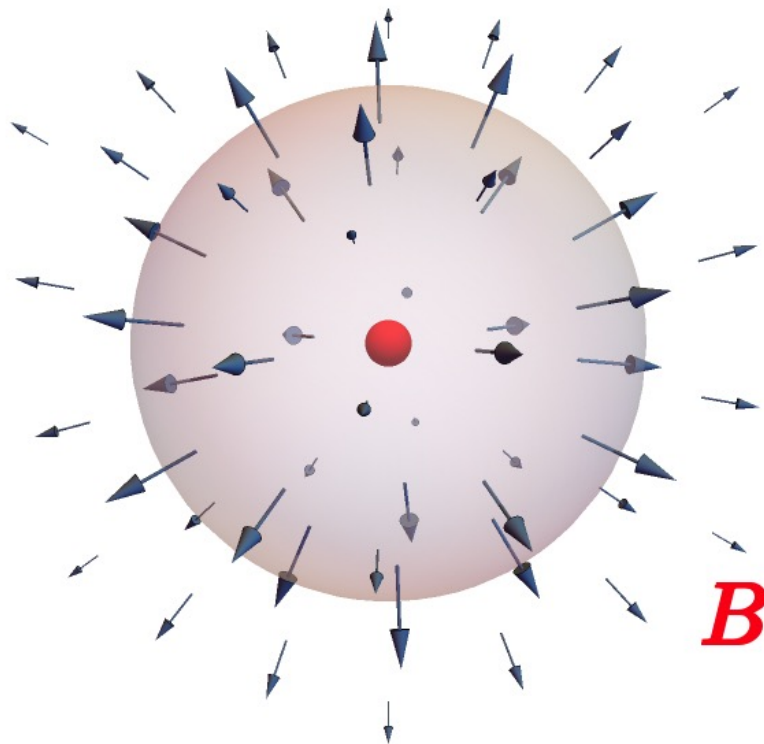


図 5: Dirac 単磁極とその磁場

この C はギャップが有限な限り整数に量子化して、今の場合 Δ_{xy} が符号を変えるとき C も符号を変える。つまり量子化が破綻する点でのみ C は値を変えること

ができて、その時ギャップが閉じ、 d -波超伝導が実現することとなる。よって d -波の超伝導はトポロジカルな相転移点で生じることとなる。

少し異なった見方では、 $k_x - k_y$ 軸に Δ_{xy} 軸を人工次元として追加して、三次元パラメータ空間内のエネルギー分散とみれば、 $\Delta_{xy} = 0$ の平面内に Dirac cone が存在する。これは 3次元のパラメータ空間内の Weyl 点と呼ばれる。

少し補足すれば固有ベクトルは

$$|k\rangle = |k'\rangle e^{i\chi}$$

と書くこともできるので、 $|k'\rangle$ について A' を定義すれば

$$A = A' + i\nabla\chi$$

となるが、これは電磁気でのゲージ変換と同型であり、このベリー接続 A は一種のベクトルポテンシャルである。なお $\nabla \times \nabla\chi = 0$ であるから、このゲージ変換のもとでチャーン数は不変である。

また $\Delta_{xy} \neq 0$ でチャーン数が有限な場合、系に境界があると必ずエッジ状態とよばれる局在状態が系の端に存在することとなる。これは $d + id$ の超伝導相がいわゆるトポロジカル相として非自明であって、その非自明なトポロジカル相の特徴がエッジ状態として現れるのである。このバルクのトポロジカル数であるチャーン数とエッジ状態との関係はトポロジカル相一般に成立する関係であって「バルクエッジ対応」と呼ばれる (Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett.71, 3697 (1993))。

9.3 d -波超伝導のアンドレーフ局在状態とバルクエッジ対応

ここでは $\Delta_{xy} = 0$ の d -波の超伝導を考えよう。(S. Ryu and Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett. 89, 077002 (2002))

$$h = \begin{pmatrix} \xi & \Delta_{x^2-y^2} \\ \Delta_{x^2-y^2} & -\xi \end{pmatrix} = \sigma_x \Delta_{x^2-y^2} + \sigma_z \xi$$

この h は

$$\Gamma = \sigma_y, (\Gamma^2 = \sigma_0)$$

と反可換

$$\{\Gamma, h\} = 0$$

であり、カイラル対称であると呼ばれる。

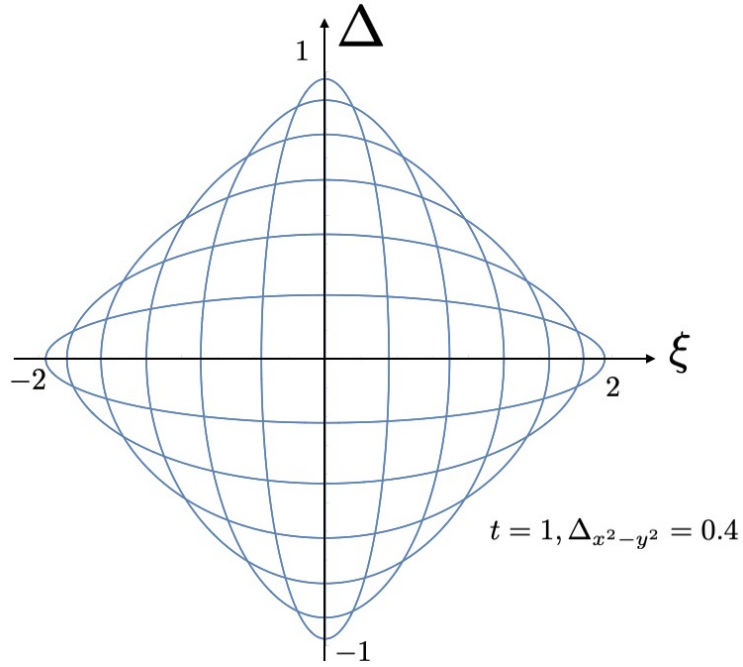


図 6: いくつかの K_y ごとに $K_x : 0 \rightarrow 2\pi$ としたときの (ξ, Δ) の軌跡。回転数は 1 である。 $\Delta_{xy} = 0$ である (カイラル対称性)。

ここで実空間で y 軸の代わりに y' 軸をベクトル $E_y = (1, 1)$ の方向に取って $e_x = (1, 0)$, $E_y = (1, 1)$ で全格子点を次のように表そう ($\mu = 0$)。

$$(m, n) = me_x + ne_y = Me_x + NE_y = (M + N, N)$$

$$N = n$$

$$M = m - n$$

$$c_{mn} = c_{M+N, N} = C_{M, N}$$

$$\begin{aligned} H &= \sum_{mn} \left[c_{m+1, n}^\dagger \begin{pmatrix} t & \Delta_{x^2-y^2} \\ \Delta_{x^2-y^2} & -t \end{pmatrix} c_{m, n} + c_{m, n+1}^\dagger \begin{pmatrix} t & -\Delta_{x^2-y^2} \\ -\Delta_{x^2-y^2} & -t \end{pmatrix} c_{m, n} \right] + h.c. \\ &= \sum_{MN} \left[C_{M+1, N}^\dagger \begin{pmatrix} t & \Delta_{x^2-y^2} \\ \Delta_{x^2-y^2} & -t \end{pmatrix} C_{M, N} + C_{M-1, N+1}^\dagger \begin{pmatrix} t & -\Delta_{x^2-y^2} \\ -\Delta_{x^2-y^2} & -t \end{pmatrix} C_{M, N} \right] + h.c. \end{aligned}$$

新しい座標 (M, N) に関してフーリエ変換して $C_{M, N} = L^{-1} \sum_{MN} e^{i(K_x M + K_y N)} C(K_x, K_y)$ とすると

$$H = \sum_K \left[C^\dagger(K) \begin{pmatrix} 2t[\cos K_x + \cos(K_x - K_y)] & 2\Delta_{x^2-y^2}[\cos K_x - \cos(K_x - K_y)] \\ 2\Delta_{x^2-y^2}[\cos K_x - \cos(K_x - K_y)] & -2t[\cos K_x + \cos(K_x - K_y)] \end{pmatrix} C(K) \right]$$

この時

$$z = \xi + i\Delta$$

$$\xi = 2t[\cos K_x + \cos(K_x - K_y)]$$

$$\Delta = 2\Delta_{x^2-y^2}[\cos K_x - \cos(K_x - K_y)]$$

により K_y ごとに K_x の関数とみると複素平面上で z が原点を $K_x : 0 \rightarrow 2\pi$ で一回囲むことが分かる (図)。この性質は明らかに t や $\Delta_{x^2-y^2}$ を少し変更しても不変であり、原点周りの回転数が 1 であることを意味する。これも詳細な議論は紹介する時間がないが、この事実は、二次元の d -波超伝導体が K_y 軸に平行な境界を持つとき、その境界にゼロエネルギーの束縛状態 (アンドレーフ局在状態) をもつことを意味し、これも典型的な「バルクエッジ対応」と理解できる。