2.1　第二量子化（続き）

電子相関（電子間相互作用）

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,

$\Phi^1_{\{n_j\}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)$　　$|\{n_j\}\rangle$

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

$\Phi^2_{\{n_j\}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)$　　$|\{n_j\}\rangle$

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

に対する第二量子化の演算子は、次の通りである。

Φ^1, Φ^2 で F, G の行列要素

$$\mathcal{F} = \int dr^3\, \psi^\dagger(\boldsymbol{r}) \overset{f}{\cancel{h}}(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r})$$

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

$\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$ と等しくなる

ただし

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

ϕ_j

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

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

規格直交性

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

← 完全性

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。

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

よって $h(\boldsymbol{r})$ を一粒子ハミルトニアンとすれば

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

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。

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

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。

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

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

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

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。

$$\mathcal{F} = \sum_{\sigma} \int dr^3 \, \psi_\sigma^\dagger(\boldsymbol{r}) h_\sigma(\boldsymbol{r}) \psi_\sigma(\boldsymbol{r})$$

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

$\psi_\sigma(\vec{r})$

ここで $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ として

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

であり、

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

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。

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

$\hbar$

通常（例えば）ϕ_j を一粒子ハミルトニアン $h(\boldsymbol{r})$ の固有状態、$\chi_s(\sigma)$ を $S_z = \frac{1}{2}\sigma_z$ 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

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

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

は、次のように書ける。

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

$$\sum \chi_s(\sigma)\chi^*_s(\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'}$$

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 $g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$ 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 $h(\boldsymbol{r})$ は原子の位置を R_n とすれば、以下のように書ける。

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

ここで、h_n は格子点 $\boldsymbol{R}_n$ 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 $\phi_{n,j_n,s_n}(\boldsymbol{r})$ を $\boldsymbol{R}_n$ 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

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

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。

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

ここで

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

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

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

$n = c^\dagger c$

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

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

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

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

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

相互作用

$$g:\ \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\int d^3r\int d^3r'\ \psi^{\dagger}_{\sigma}(r)\,\psi^{\dagger}_{\sigma'}(r')\,g(r-r')\,\psi_{\sigma'}(r')\,\psi_{\sigma}(r)$$

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。

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

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

次の例は異なる原子間の斥力である。

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

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

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

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。

model
模型

- Externded 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。

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

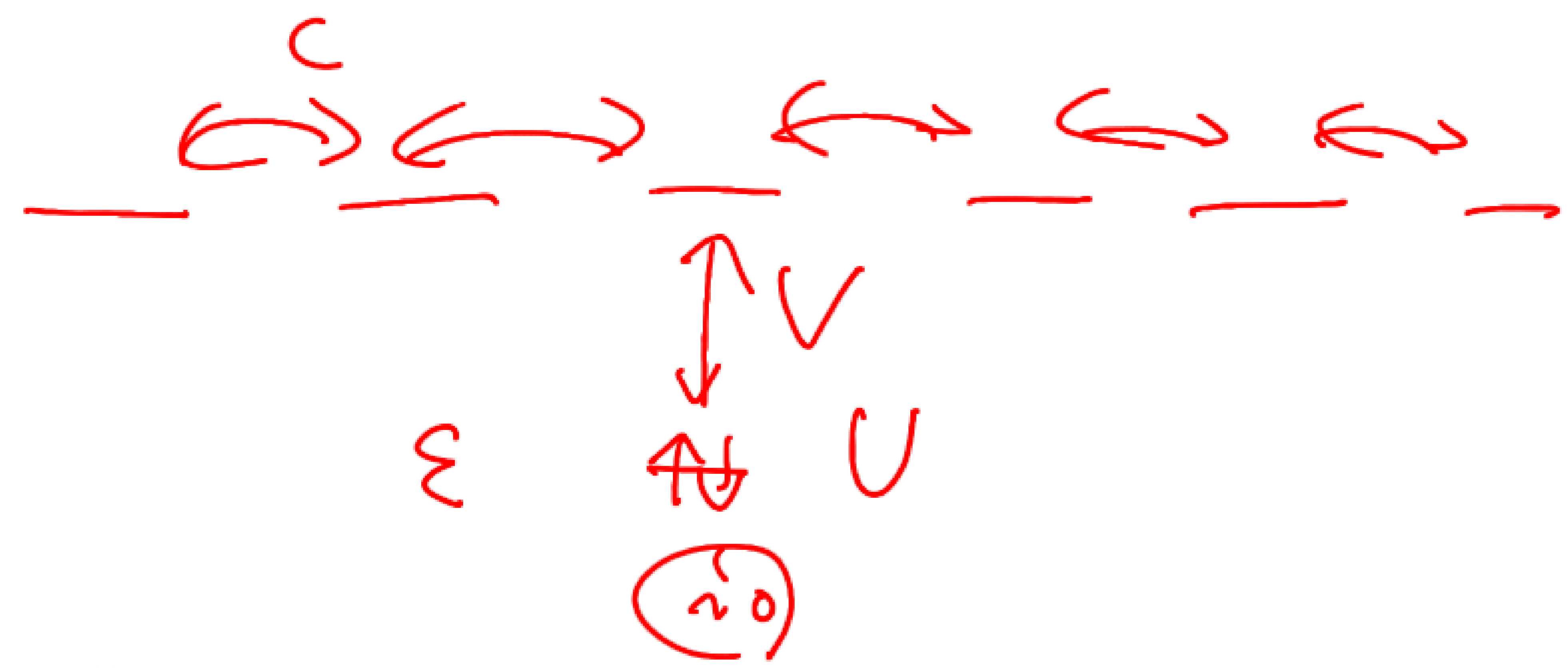
- Hubbard model (ハバード模型)

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。

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

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

全粒子数 ~ 化学ポテンシャル



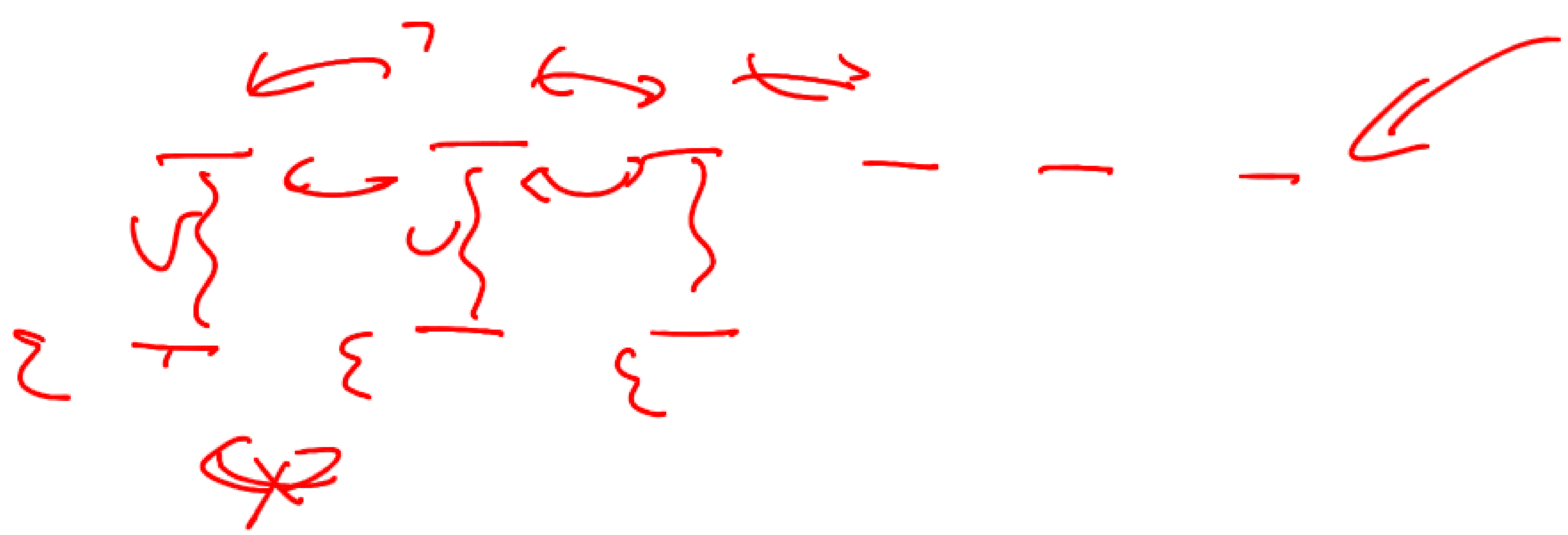
- Anderson model (アンダーソン模型)

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

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

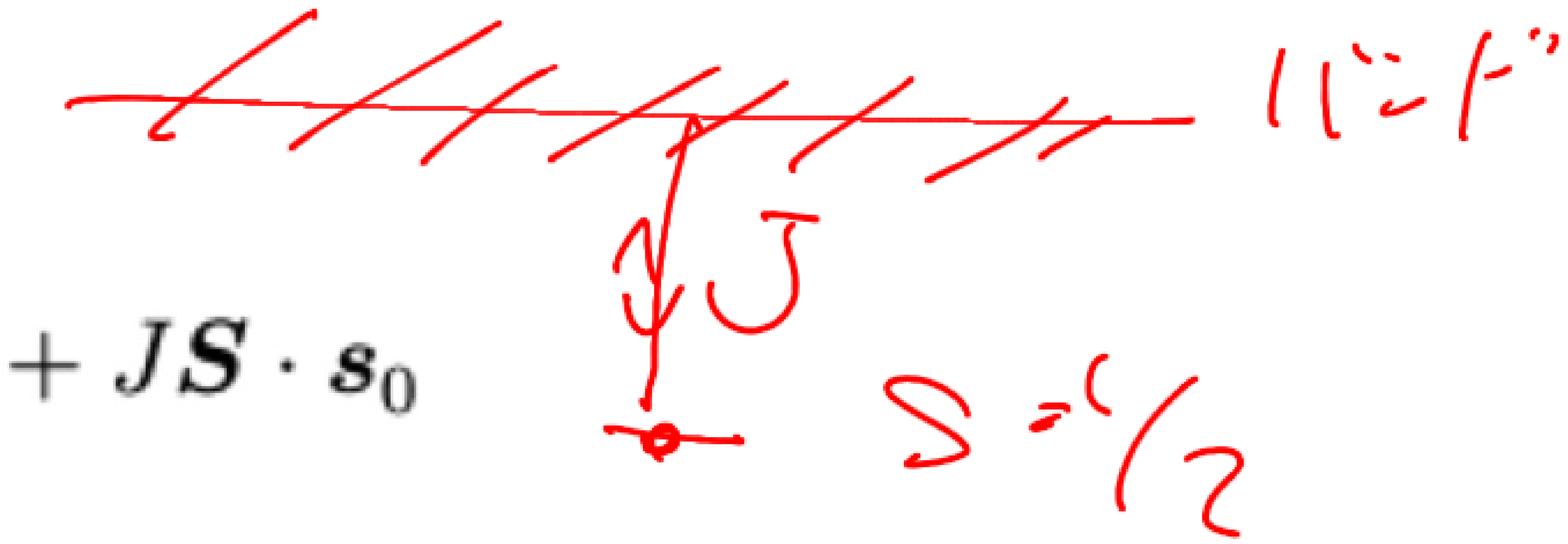
$$H = -t\sum_{\langle i,j\rangle}(c^\dagger_{i,s}c_{j,s} + c^\dagger_{j,s}c_{i,s}) + V\sum_{i,s}(c^\dagger_{i,s}d_{is} + d^\dagger_{is}c_{i,s}) + \sum_{i}\epsilon(n^d_{i\uparrow} + n^d_{i\downarrow})$$
$$+ U\sum_{i}(n^d_{i_0\uparrow} - \frac{1}{2})(n^d_{i_0\downarrow} - \frac{1}{2})$$

s電子



d: 内かくの電子
局在していて
直接はとびうつらない

- sd model (sd 模型，近藤模型)

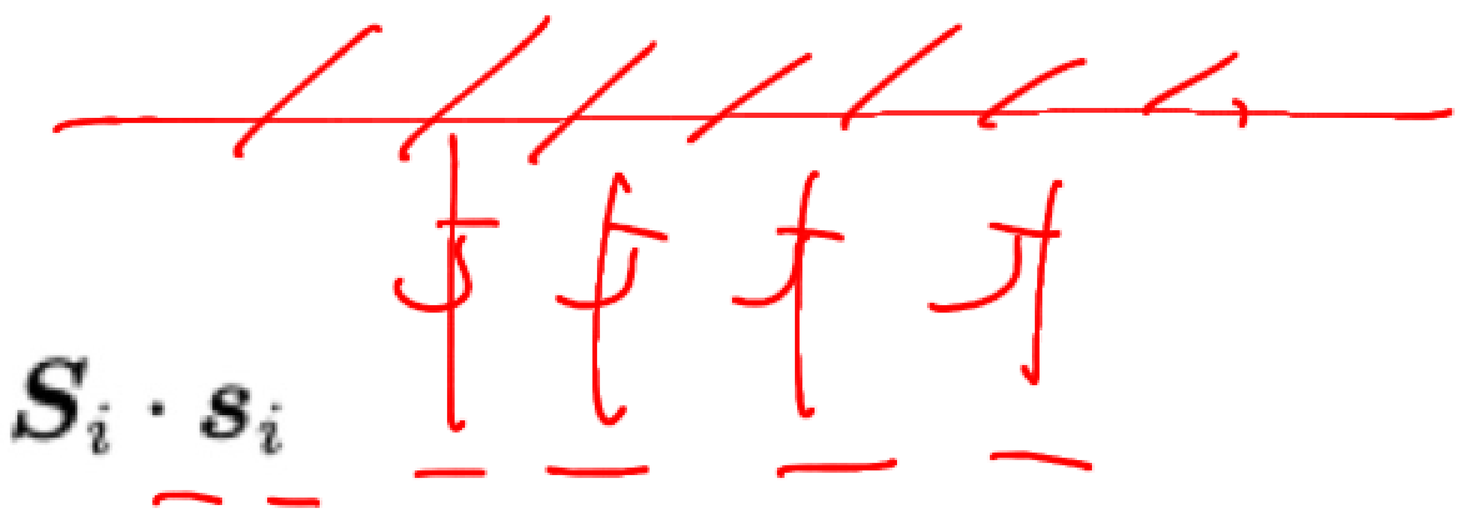


$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c^\dagger_{i,s} c_{j,s} + c^\dagger_{j,s} c_{i,s}) + J \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{s}_0$$

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

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

- periodic Kondo lattice (周期的近藤格子)



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

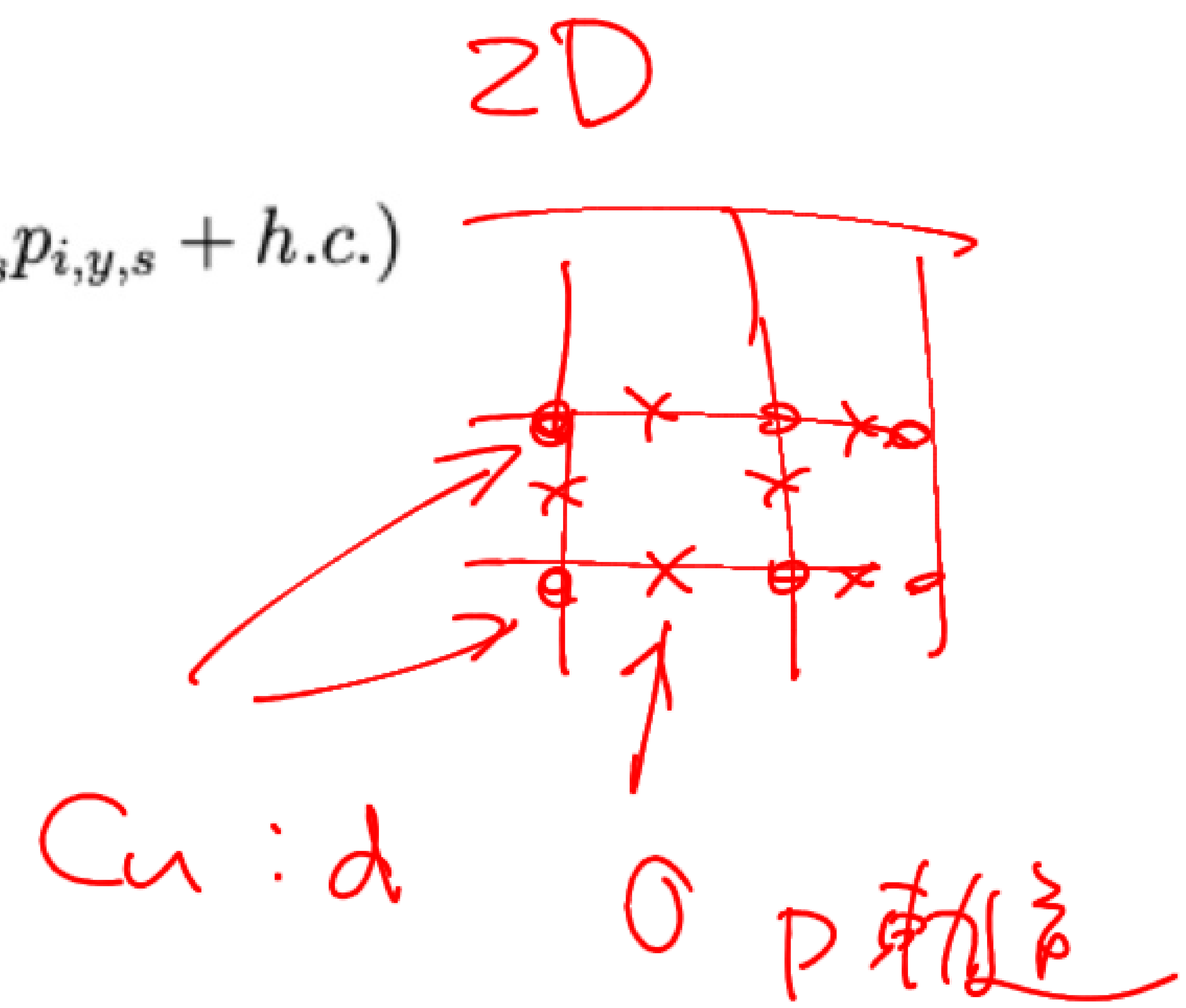
$$\boldsymbol{S}_i = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad \boldsymbol{S}_i^2 = S(S+1), S = \frac{1}{2}$$

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

酸化物超伝導体

- dp 模型 (Lieb 格子)

$$H = \sum_i \Big[\sum_s \big(-t(p^\dagger_{i,x,s} d_{i,s} + d^\dagger_{i+x,s} p_{i,x,s} + p^\dagger_{i,y,s} d_{i,s} + d^\dagger_{i+y,s} p_{i,y,s} + h.c.) + \epsilon_d n^d_{i,s} + \epsilon_p (n^{p,x} + n^{p,y}) \big) + U n^d_{i,\uparrow} n^d_{i,\downarrow} \Big]$$



- t-J model

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} \Big[\sum_s (c^\dagger_{i,s} c_{j,s} + c^\dagger_{j,s} c_{i,s}) + J \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \Big] + \sum_i (\epsilon n_i + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow})$$

$$\boxed{U \to +\infty}$$

t-J