

目次

第 1 章	バンド理論	3
1.1	Bloch 軌道	3
1.2	1 電子近似	5
1.3	平面波展開とその拡張	8
1.3.1	平面波による展開	8
1.3.2	直交化平面波 (OPW) による展開	8
1.3.3	自由電子に近いバンド構造	9
1.4	タイト・バインディング近似	10
1.4.1	Slater-Koster パラメータ	11
1.4.2	s 原子軌道からなるバンド構造	12
1.5	Hartree-Fock 近似	18
1.5.1	Hartree-Fock 方程式の導出	18
1.5.2	Koopmans の定理	23
1.5.3	自由電子系の Hartree-Fock 近似	24
1.5.4	原子の Hartree-Fock 近似	24
1.6	局所密度近似 (LDA)	25
1.6.1	自由電子系の交換-相関エネルギー	26
1.6.2	Kohn-Sham 方程式の導出	26
1.6.3	エネルギー固有値の物理的意味	27
1.6.4	原子の LDA	28
1.6.5	局所スピン密度近似 (LSDA)	29
1.7	LDA+ U 近似	30
第 2 章	電子相関の効果	33
2.1	自己エネルギー補正	33
2.2	1 粒子 Green 関数	35
2.2.1	電子相関を無視できる場合の Green 関数	37
2.2.2	多電子系の Green 関数の一般論	39
2.3	Dyson 方程式	42
2.3.1	Dyson 方程式の導出	42
2.3.2	因果律	44
2.4	有限温度における 1 粒子 Green 関数	45

第 3 章 Fermi 液体の物性	47
3.1 1 粒子励起スペクトル	47
3.1.1 準粒子と質量繰り込み	47

第1章 バンド理論

1.1 Bloch 軌道

結晶全体に広がった 1 電子の軌道で、結晶の周期ポテンシャル（1次元の場合を図 1.2 に示す）を変えない任意の併進ベクトル $\mathbf{R} \equiv n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: 結晶の単位格子ベクトル; n_1, n_2, n_3 : 整数) の併進に対して位相因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ が生じる波動関数, すなわち,

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

なる境界条件 (Bloch 境界条件) 満たす波動関数 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を Bloch 軌道 (Bloch orbital) と呼ぶ。ここで, \mathbf{k} は電子の波数ベクトル, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ は電子の運動量ベクトルである。自由電子の波動関数 (平面波)

$$\phi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

(V : 結晶の体積) も (1.1) を満たすので, Bloch 軌道である。Bloch 軌道 (1.1) は, 結晶と同じ周期性をもつ関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ($u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$) を満たす $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を用いて,

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

と書ける。ここで, 自由電子では \mathbf{k} があらゆる値をとれるのに対して, 結晶では \mathbf{k} は逆格子空間¹内の (第 1) Brillouin 域 ((1st) Brillouin zone) 内に限られる。図 1.1 に, 簡単な結晶格子の例として, 1次元鎖, 2次元正方格子, 3次元立方格子の第 1 Brillouin 域を示す。

図 1.2 に 1次元鎖を例にとり, 波数 $k = \pi/a$ を持つ Bloch 軌道を示す (この場合, 波動関数は実数に選べるので, 実数に選んである。) 図 1.2 からわかるように, 同じ \mathbf{k} をもつ Bloch 軌道は複数個存在する場合がある。これらの Bloch 軌道を区別するために, $\phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$ のように添え字 n を用いる。 n は後にエネルギー・バンドを区別するバンド指標として用いられる。

スピン-軌道相互作用が無視できれば, Bloch 軌道 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ にスピン波動関数 $\chi(s)$ をかけた

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi(s) \quad (1.3)$$

も波動関数 (1.1) と同じく Bloch 境界条件

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, s) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, s), \quad (1.4)$$

を満たし, Bloch 軌道であることがわかる。ここで, 電子の位置座標 \mathbf{r} とスピン座標 s を併せて $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, s)$ と表記している。スピン座標 s は $s = 1, 2$ の値をとり, $\chi(s)$ は 2次元複素ベクトル (ス

¹ 結晶の格子単位ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ に対して, $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ を満たす逆格子単位ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ の張る空間を逆格子空間と呼ぶ。詳しくは固体物理学の教科書を参照。例えば, イバツハ, リュート: 固体物理学 (シュプリンガー・フェアラーク東京, 1998 年) p.40。

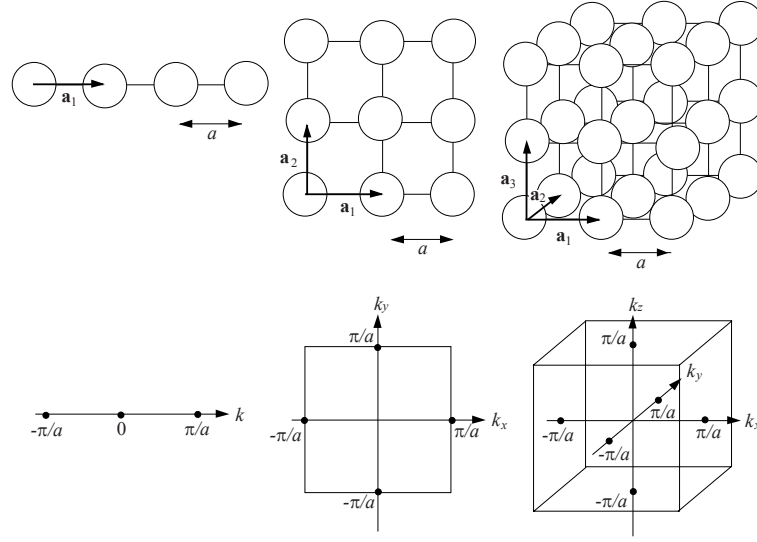


図 1.1: 1次元鎖, 2次元正方格子, 3次元立方格子(上)と第1 Brillouin 域(下). 1次元鎖: $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$, 2次元正方格子: $-\frac{\pi}{a} < k_x, k_y \leq \frac{\pi}{a}$, 3次元立方格子: $-\frac{\pi}{a} < k_x, k_y, k_z \leq \frac{\pi}{a}$. a は原子間隔(格子定数). $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は格子単位ベクトル.

ピノール)

$$\chi \equiv \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(2) \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

の成分である. 同じ \mathbf{k} をもつ複数の Bloch 軌道を区別するためには, スピン状態を表す量子数 σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) も含めたバンド指標 $\lambda \equiv (n, \sigma)$ を導入する. $\sigma = \uparrow, \downarrow$ のスピン固有関数は,

$$\chi_{\uparrow}(s) \equiv \delta_{s,1}, \quad \chi_{\downarrow}(s) \equiv \delta_{s,2} \quad (1.6)$$

あるいは,

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

である. バンド指標を区別した Bloch 軌道は,

$$\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) = \phi_{\mathbf{k}n\sigma}(\mathbf{r})\chi_{\sigma}(s)$$

となる. ここで, 磁性体では軌道部分 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ も一般にはスピン σ に依存することに注意.

スピン-軌道相互作用が無視できない場合は, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\chi(s)$ (式(1.3)) のように波動関数を軌道部分とスピン部分の積には書けず, 指標 λ も $\lambda \equiv (n, \sigma)$ のように軌道を区別する n とスピン量子数 σ の組では指定できない.

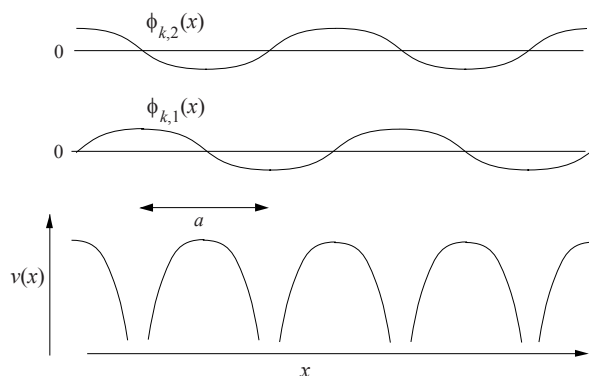


図 1.2: 結晶の周期的ポテンシャル $v(x)$ と Bloch 軌道 $\phi_{k,n}(x)$ ($n = 1, 2$) の模式図．結晶を 1 次元とし，波数を $k = \pi/a$ としている．

1.2 1 電子近似

結晶中には巨視的な数 ($N \sim 10^{23}$ 個) の電子が，価電子帯，伝導帯に存在する．多電子系 (N 電子系) のハミルトニアンは，

$$\begin{aligned}
 H_N &= H_0 + H' \\
 &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + v^{\text{core}}(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\
 &\equiv \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i>j=1}^N v_{ij} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N v_{ij}, \tag{1.8}
 \end{aligned}$$

で与えられる．ここで， \mathbf{r}_i は電子 i ($i = 1, \dots, N$) の位置座標， $h_i \equiv \mathbf{p}_i^2/2m + v^{\text{core}}(\mathbf{r}_i)$ は電子 i の 1 電子のエネルギー， $v^{\text{core}}(\mathbf{r})$ は結晶を形成する原子の核と内殻電子による周期的ポテンシャル， $v_{ij} = e^2/r_{ij} \equiv e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ は電子 i と電子 j の間のクーロン相互作用エネルギーである． N 電子系の波動関数 $\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ とエネルギー固有値 E_N は，Schrödinger 方程式

$$H_N \Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E_N \Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \tag{1.9}$$

を満たす．

電子間の相互作用がない場合， N 電子系の波動関数 Ψ_N を N 個の 1 電子軌道 (ここでは，式 (1.3) の Bloch 軌道 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x})$) の積

$$\Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}(\mathbf{x}_2) \dots \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}(\mathbf{x}_N), \tag{1.10}$$

とすれば Schrödinger 方程式を満たすが，Pauli の原理を満たさない．Pauli の原理を満足させるために，2 個の電子の交換により符号が反転する Slater 行列式:

$$\Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_1) & \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_N) \\ \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}(\mathbf{x}_1) & \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}(\mathbf{x}_1) & \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\
&\equiv |\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}\psi_{\mathbf{k}''\lambda''}\dots\psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}|. \tag{1.11}
\end{aligned}$$

を採用する．この型の N 電子系波動関数を仮定するのが 1 電子近似 (one-electron approximation) である．波動関数 (1.11) を第 2 量子化形式で表すと，

$$|\Psi_N(\mathbf{k}'\lambda', \mathbf{k}''\lambda'', \dots, \mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)})\rangle \equiv \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}''\lambda''}^\dagger \dots \hat{a}_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^\dagger |0\rangle \tag{1.12}$$

となる．ここで， $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ ， $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ は Bloch 軌道 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ を占める電子の生成・消滅演算子， $|0\rangle$ は，内殻準位がすべて電子で占有され，価電子帯が全く占有されていない状態を表す．

1 電子近似 (1.11) では，各電子はそれぞれの Bloch 軌道 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ を占め，運動している．すなわち各電子は，原子核と内殻電子の作るポテンシャル $v^{\text{core}}(\mathbf{r})$ (式 (1.8)) に，自分以外の $N - 1$ 個の電子がつくる，結晶と同じ周期性をもつポテンシャル $v^{e-e}(\mathbf{r})$ を加えた結晶の平均場ポテンシャル (mean-field potential) $v^{\text{MF}}(\mathbf{r}) \equiv v^{\text{core}}(\mathbf{r}) + v^{e-e}(\mathbf{r})$ 中を運動しているものと考えられる²．平均場ポテンシャル $v^{\text{MF}}(\mathbf{r})$ 中を運動する電子のハミルトニアン (平均場ハミルトニアン)

$$h^{\text{MF}} \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v^{\text{core}}(\mathbf{r}) + v^{e-e}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v^{\text{MF}}(\mathbf{r}) = h + v^{e-e}(\mathbf{r}) \tag{1.13}$$

に対する Schrödinger 方程式

$$h^{\text{MF}}\psi(\mathbf{x}) = \varepsilon\psi(\mathbf{x}) \tag{1.14}$$

を Bloch 境界条件 (式 (1.4)) のもとで解き，固有関数 $\psi(\mathbf{x}) = \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x})$ と固有値 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ を得る³．これがバンド理論 (band theory) で， \mathbf{k} の連続関数である $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ がバンド分散 (band dispersion) を与える⁴．図 1.3 にバンド分散の例を示す．一般に，バンドは複数本あり，バンド指標 λ (スピン-軌道相互作用のない場合は $\lambda = (n, \sigma)$) で区別される．バンド分散の集合をバンド構造 (band structure) と呼び，1 電子近似における固体の電子構造を規定する．基底状態では， N 個の電子は Bloch 軌道を，エネルギー固有値の低い方から電子の化学ポテンシャル (chemical potential) μ (Fermi 準位 (Fermi level) E_F とも呼ぶ) まで占有する．バンドが化学ポテンシャルを横切る場合，系は金属である．金属において， \mathbf{k} 空間におけるバンドの占有 ($\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} < \mu$)・非占有 ($\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} > \mu$) を分ける境界，すなわち $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} = \mu$ で与えられる \mathbf{k} 空間の曲面 (2 次元では曲線，1 次元では点) を Fermi 面 (Fermi surface) と呼ぶ．図 1.3 に，3 次元単純立方格子におけるバンド分散と，それに対応した Fermi 面の例を示す．図 1.3 右では， \mathbf{k} 空間の原点を中心とした球状の Fermi 面内の

² 後に述べるように，平均場ポテンシャルは必ずしも電子の座標 \mathbf{r} だけの関数では表せない．しかし，簡単のために本節と次の 1.3 節では， $v^{e-e}(\mathbf{r})$ の表記を用いることにする．

³ ここで， $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ を電子 1 個のエネルギーと考えているが，厳密には， $v^{e-e}(\mathbf{r})$ がどのような近似を行なって求めたものかにより，固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ の物理的意味が異なってくる．詳しくは，1.5 節以降参照．

⁴ 自由電子のバンド分散は $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ である．

Bloch 軌道が電子によって占有されている． k 空間における Fermi 面の体積を V_{FS} とすると，全電子数 N は，スピン縮退度 2 も考慮して，

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} V_{\text{FS}} \quad (1.15)$$

(V : 結晶の体積) で与えられる．バンド分散 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ が与えられれば，エネルギー範囲 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ にある単位体積当りの状態数 $n(\varepsilon)d\varepsilon$ を与える状態密度 (density of states) $n(\varepsilon)$ も，

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) = \sum_{\lambda} \int_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}|}. \quad (1.16)$$

より得られる．

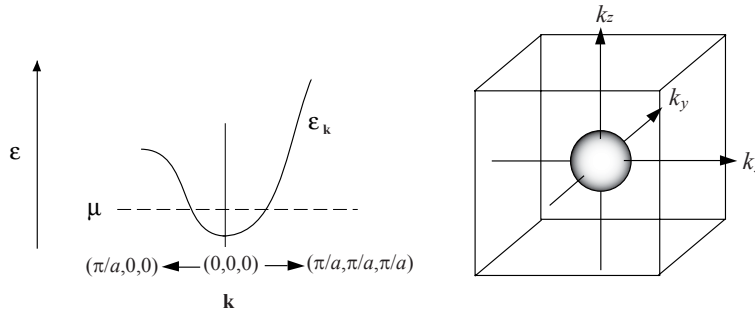


図 1.3: バンド分散 (左) と Fermi 面 (右) . 3次元単立方格子の例を示す . μ は電子の化学ポテンシャル .

周期的な平均場ポテンシャル $v^{e-e}(\mathbf{r})$ がどのように与えられるかは 1.5 節以降に述べることにし，まずは，平均場ポテンシャル $v^{e-e}(\mathbf{r})$ が与えられたときの 1 電子問題 (1.14) をどう解くかを続いて述べる．

平均場ポテンシャル $v^{\text{core}}(\mathbf{r}) + v^{e-e}(\mathbf{r})$ が与えられたとき，Schrödinger 方程式 (1.14) を解いて固有状態の波動関数とエネルギー固有値を求めるには，適当な基底関数で固有状態の波動関数を展開し，効率よく問題を解く必要がある．簡単のため，当面，電子状態がスピンの依存しない非磁性状態で，スピン-軌道相互作用も無視できる場合を考え，軌道部分の波動関数の満たす Schrödinger 方程式

$$h^{\text{MF}} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

を取り扱う．これを解いて Bloch 条件を満たす波動関数を求めるために，Bloch 軌道の基底関数を用いて $\phi(\mathbf{r})$ を展開する．基底関数の Bloch 軌道には大きく分けて，平面波を拡張したものと原子軌道の線型結合からなるものの 2 種類がある．

1.3 平面波展開とその拡張

1.3.1 平面波による展開

Bloch 関数を展開する基底関数に、平面波

$$\phi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.18)$$

(V : 結晶の体積) を選ぶ。平面波 (1.18) は当然のことながら Bloch 境界条件 (1.1) を満たす。平面波を用いた Bloch 軌道の展開は、

$$\phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}n}^{\mathbf{K}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^0(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

となる。ここで、 $\mathbf{K} \equiv k\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3$ ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$: 単位逆格子ベクトル; k, l, m : 整数) は逆格子点を表すベクトルで、これについて和をる。平均場ハミルトニアン (1.13) 中の $v^{\text{MF}}(\mathbf{r})$ をフーリエ展開できるので、

$$h^{\text{MF}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v^{\text{MF}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{K}} v^{\text{MF}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.20)$$

となる。したがって、 $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})^0$ を基底関数とした式 (1.20) の行列要素は、

$$\langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^0 | h^{\text{MF}} | \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}'}^0 \rangle = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{K})^2}{2m} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} + v^{\text{MF}}(\mathbf{K}-\mathbf{K}') \quad (1.21)$$

となる。その結果、Schrödinger 方程式 $h^{\text{MF}}\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon\phi(\mathbf{r})$ (式 (1.17)) は行列表示で、

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{K}_1)^2}{2m} & v^{\text{MF}}(\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_2) & \dots \\ v^{\text{MF}}(\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1) & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{K}_2)^2}{2m} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^{\mathbf{K}_1} \\ c^{\mathbf{K}_2} \\ \dots \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c^{\mathbf{K}_1} \\ c^{\mathbf{K}_2} \\ \dots \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

となり、その解の固有ベクトル $c^{\mathbf{K}} = c_{\mathbf{k}n}^{\mathbf{K}}$ と固有値 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}n}$ ($n = 1, 2, \dots$) が波動関数とエネルギー固有値を与える。ここで、 $v^{\text{MF}}(\mathbf{0}) = 0$ となるようにポテンシャルの原点を選んだ。

1.3.2 直交化平面波 (OPW) による展開

単純金属中の伝導は自由電子に近いので平面波展開に比較的適しているが、それでも原子核の近くの強いポテンシャルにより波動関数が短波長で振動をするために、多くの \mathbf{K} が必要である。そこで、平面波を内殻軌道に直交させた直交化平面波 (orthogonalized plane wave: OPW)

$$\phi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{a_{\mathbf{k}}} \left[\phi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{\text{core}} \langle \phi_{i,\text{core}} | \phi_{\mathbf{k}}^0 \rangle \phi^{\text{core}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \right] \quad (1.23)$$

(core: 内殻の原子軌道, i : 原子位置, \mathcal{N} : 原子数, $1/a_{\mathbf{k}}$: 規格化定数) を基底関数に用いることによって、少ない数の基底関数で展開が可能となる。OPW を基底関数として用い Bloch 軌道を、

$$\phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}n}^{\mathbf{K}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^{\text{OPW}}(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

と展開すると、 $\phi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}(\mathbf{r})$ を基底とした h^{MF} (式 (1.20)) の行列要素を

$$\langle \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^{\text{OPW}} | h^{\text{MF}} | \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}'}^{\text{OPW}} \rangle = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{K})^2}{2ma_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^2} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} + \tilde{v}^{\text{MF}}(\mathbf{K}-\mathbf{K}'), \quad (1.25)$$

とおくと、Schrödinger 方程式 $h^{\text{MF}}\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon\phi(\mathbf{r})$ の行列表示は、

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{K}_1)^2}{2ma_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_1}^2} & \tilde{v}^{\text{MF}}(\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_2) & \dots \\ \tilde{v}^{\text{MF}}(\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1) & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{K}_2)^2}{2ma_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_2}^2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^{\mathbf{K}_1} \\ c^{\mathbf{K}_2} \\ \dots \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c^{\mathbf{K}_1} \\ c^{\mathbf{K}_2} \\ \dots \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

となる。非対角行列要素 $\tilde{v}^{\text{MF}}(\mathbf{K}-\mathbf{K}')$ は、平面波展開 (式 (1.21)) の $v^{\text{MF}}(\mathbf{K}-\mathbf{K}')$ に比べて $|\mathbf{K}-\mathbf{K}'|$ に対する収束がはるかに早い。従って、OPW による展開 (1.24) は平面波による展開 (1.19) に比べて、必要な逆格子ベクトル \mathbf{K} の数がはるかに少なく済み、行列 (1.26) の次元も大きく縮小される。

複雑な OPW $\phi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}(\mathbf{r})$ ではなく平面波 $\phi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$ を基底に用いても、ポテンシャル $v^{\text{MF}}(\mathbf{r})$ から原子核の近くの強いポテンシャルを取り除いたポテンシャル $v^{\text{PP}}(\mathbf{r})$ を作れば、近似的に式 (1.25) の行列要素を得ることができる。例えば、原子核位置を原点にとり、原子内で

$$v(\mathbf{r}) = C \quad (r < r_a), \quad Z^*e^2/r \quad (r > r_a)$$

というポテンシャル (擬ポテンシャル) を仮定し、パラメータ C, r_a, Z^* は最適値を探す。これが擬ポテンシャル法 (pseudo-potential method) と呼ばれる方法で、自由電子に比較的近い単純金属や半導体のバンド構造の計算に用いられてきたが、最近では d 電子を含む遷移金属やその化合物にも用いられている。

1.3.3 自由電子に近いバンド構造

単純金属などの自由電子系に近い物質のエネルギー・バンド構造を、簡単な結晶格子を例にとり、平面波または OPW を基底として考える。まず、鎖状 1 次元結晶を考える。図 1.4(a) に示すように、自由空間の平面波 $\phi_k^0 \equiv (1/\sqrt{L})e^{ikR}$ (エネルギー $\varepsilon = \hbar^2k^2/2m$; L : 鎖の長さ) は k に制限がないが、結晶中では k が第 1 Brillouin 域 ($-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$: 図 1.1) に限られるため、図 1.4(b) に示すように様々な逆格子ベクトル K に対して ϕ_{k+K}^0 (エネルギー $\varepsilon = \hbar^2(k+K)^2/2m$) が第 1 Brillouin 域に折り畳まれる。これらに結晶のポテンシャルの効果 (式 (1.22) あるいは式 (1.26) の h^{MF} 行列の非対角要素 $v^{\text{MF}}(K-K')$) が影響し、図 1.4(c) に示すように Brillouin 域の中心や境界付近でバンドの縮退が解ける。右側の Brillouin 域境界 ($k = \frac{\pi}{a}$) 付近では、少なくとも ϕ_k^0 と $\phi_{k-\frac{2\pi}{a}}^0$ (つまり、 $K_1 = 0$ と $K_2 = \frac{2\pi}{a}$) を基底関数にとって考える必要がある。

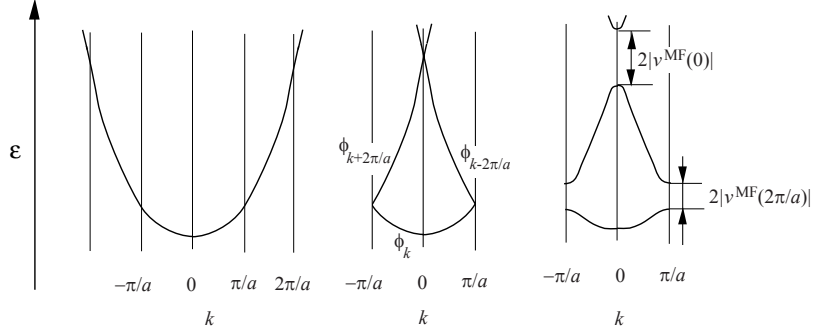


図 1.4: 自由電子に近い1次元エネルギー・バンド構造の平面波による展開．左：平面波 ϕ_k^0 の分散．中：第1 Brillouin 域への $\phi_{k \pm \frac{2\pi}{a}}$ の折り畳み．右：結晶の平均場ポテンシャル $v^{MF}(K - K')$ の効果

1.4 タイト・バインディング近似

原子軌道 $\phi_{i\gamma}(\mathbf{r}) \equiv \phi_\gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ (\mathbf{R}_i : 原子 i の位置, γ : 原子軌道の量子数, 例えば n, l, m) を, 位相因子 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}$ をかけて重ね合わせた

$$\phi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi_{i\gamma}(\mathbf{r})$$

(\mathcal{N} : 原子数) も, Bloch 境界条件 (1.1) を満たす. これを基底関数として用い Bloch 軌道を,

$$\phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma} c_{\mathbf{k}n}^{\gamma} \phi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

と展開するのが, 原子軌道線型結合近似 (LCAO 近似) (linear-combination-of-atomic orbital approximation), あるいはタイトバインディング近似 (tight-binding approximation) である. $\phi_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{r})$ を基底関数とした, 平均場ハミルトニアン h^{MF} (式 (1.13)) の行列要素は,

$$\langle \phi_{\mathbf{k}\gamma'} | h^{MF} | \phi_{\mathbf{k}\gamma} \rangle = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle \phi_{0\gamma'} | h^{MF} | \phi_{i\gamma} \rangle \quad (1.28)$$

で与えられる. ここで, 原子 0 の位置 \mathbf{R}_0 を座標の原点に選び, $\phi_{0\gamma}(\mathbf{r}) \equiv \phi_\gamma(\mathbf{r})$ はその原子の原子軌道を表す. 式 (1.28) 中の $\langle \phi_{0\gamma'} | h^{MF} | \phi_{i\gamma} \rangle$ は, 原点の原子の γ 原子軌道と, 原子位置 \mathbf{R}_i にある γ' 原子軌道との間の h^{MF} の行列要素で, 移動積分 (transfer integral) と呼ばれる量である. したがって, Schrödinger 方程式 $h^{MF} \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r})$ の行列表示は,

$$\begin{pmatrix} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle \phi_{0\gamma_1} | h^{MF} | \phi_{i\gamma_1} \rangle & \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle \phi_{0\gamma_2} | h^{MF} | \phi_{i\gamma_1} \rangle & \dots \\ \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle \phi_{i\gamma_2} | h^{MF} | \phi_{0\gamma_1} \rangle & \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle \phi_{0\gamma_2} | h^{MF} | \phi_{i\gamma_2} \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^{\gamma_1} \\ c^{\gamma_2} \\ \dots \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c^{\gamma_1} \\ c^{\gamma_2} \\ \dots \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

となる.

1.4.1 Slater-Koster パラメータ

移動積分をパラメータ化するのによく用いられるのが Slater-Koster パラメータ (Slater-Koster parameter) である。原子 i 上の原子軌道を球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を用いて、

$$\phi_{i\gamma}(\mathbf{r}) \equiv R_{nl}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)Y_l^m(\theta, \phi)$$

と表す。ここで、 θ, ϕ は $\mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ の方向を表す角度、 $l = 0, 1, 2$ は、それぞれ s 原子軌道、 p 原子軌道、 d 原子軌道である。原子 i と原子 j を結ぶ軸を z 軸にとる ($\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i \parallel (0, 0, 1)$) と、移動積分

$$\langle \phi_{i\gamma} | h^{\text{MF}} | \phi_{j\gamma'} \rangle \equiv -t_{\gamma\gamma'}(0, 0, 1)$$

が有限に残るのは、両原子軌道の m が等しい場合のみである。この移動積分 $-t_{\gamma\gamma'}(0, 0, 1)$ を $(ll'm)$ と表し、Slater-Koster パラメータと呼ぶ。ここで、 $l, l' = 0, 1, 2, \dots$ を s, p, d, \dots 、 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ を $\sigma, \pi, \delta, \dots$ と記す。具体的には、Slater-Koster パラメータは、

$$\begin{aligned} (ss\sigma) &\equiv -t_{s,s}(0, 0, 1) < 0, & (sp\sigma) &\equiv -t_{s,z}(0, 0, 1) > 0, \\ (pp\sigma) &\equiv -t_{z,z}(0, 0, 1) > 0, & (pp\pi) &\equiv -t_{x,x}(0, 0, 1) < 0, \\ (sd\sigma) &\equiv -t_{s,3z^2-r^2}(0, 0, 1) < 0, \\ (pd\sigma) &\equiv -t_{z,3z^2-r^2}(0, 0, 1) < 0, \\ (pd\pi) &\equiv -t_{x,xz}(0, 0, 1) > 0, \\ (dd\sigma) &\equiv -t_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(0, 0, 1) < 0, \\ (dd\pi) &\equiv -t_{xz,xz}(0, 0, 1) > 0, \\ (dd\delta) &\equiv -t_{xy,xy}(0, 0, 1) < 0, \end{aligned} \quad (1.30)$$

と定義される。これらの定義を図 1.5 に示す。符号は、対応する重なり積分と逆符号になる。

Slater-Koster パラメータの間には、いくつかの近似的な関係がある⁵：

$$\begin{aligned} (pp\sigma)/(pp\pi) &\simeq -4.0, \\ (pd\sigma)/(pd\pi) &\simeq -2.2 \\ (sd\sigma)/(pd\sigma) &\simeq 1.1. \end{aligned} \quad (1.31)$$

これらの関係式は、電子状態をタイト・バインディング近似で記述するとき、自由に選べるパラメータの数を制限するので、非常に役に立つ。さらに、 (ddm) を小さいとして無視すれば、自由パラメータは $(pd\sigma)$ と $(pp\pi)$ のみになる。また、原子間距離 d の関数として、

$$\begin{aligned} (ssm), (spm), (ppm) &\propto d^{-2}, \\ (pdm) &\propto d^{-3.5}, \end{aligned} \quad (1.32)$$

と変化する。これを用いて、電子状態に対する圧力効果、格子歪みの効果などを予想することができる。

⁵ W. A. Harrison, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).

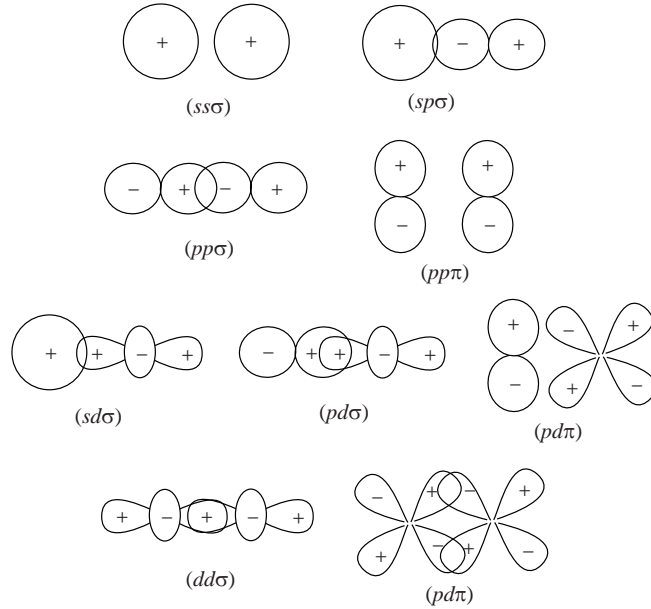


図 1.5: Slater-Koster パラメータを定義する波動関数同士の重なり [藤森淳：強相関物質の基礎（内田老鶴圃，2005 年）]

両原子の相対位置 $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ が一般の方向を向いている場合の移動積分 $-t_{ij}(e_x, e_y, e_z) \equiv \langle i | h^{\text{MF}} | j \rangle$ を表 1.1 に示す⁶。ここで，

$$(e_x, e_y, e_z) \equiv \frac{\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

は $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ の方向余弦である。

1.4.2 s 原子軌道からなるバンド構造

単純な結晶格子上の s 原子軌道がつくるバンド構造について考える。

非磁性状態

まず，非磁性状態のバンド構造を考える。軌道部分の波動関数やエネルギー固有値はスピンの依存しない。 s 原子軌道 $\phi_{i,s}(\mathbf{r}) \equiv \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ からなる Bloch 軌道は，

$$\phi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi_{i,s}(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

となり，そのエネルギーは，

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_s - t \sum_{i:\text{最近接}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (1.34)$$

⁶A. Nussbaum, *Solid State Physics*, Vol.18 (Academic Press, New York, 1966)

表 1.1: 一般の相対位置にある 2 原子の s, p, d 軌道間の移動積分 $-t_{ij}(e_x e_y e_z)$. ϕ_i は原子 i の, ϕ_j は原子 j の原子軌道, (e_x, e_y, e_z) は, 原子 i から見た原子 j の方向余弦.

$-t_{ij}(e_x, e_y, e_z)$	Slater-Koster パラメータを用いた表示
$-t_{s,s}$	$(ss\sigma)$
$-t_{s,x}$	$e_x(sp\sigma)$
$-t_{x,x}$	$e_x^2(pp\sigma) + (1 - e_x^2)(pp\pi)$
$-t_{x,y}$	$e_x e_y(pp\sigma) - e_x e_y(pp\pi)$
$-t_{x,z}$	$e_x e_z(pp\sigma) - e_x e_z(pp\pi)$
$-t_{s,xy}$	$\sqrt{3}e_x e_y(sd\sigma)$
$-t_{s,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(e_x^2 - e_y^2)(sd\sigma)$
$-t_{s,3z^2-r^2}$	$[e_z^2 - \frac{1}{2}(e_x^2 + e_y^2)](sd\sigma)$
$-t_{x,xy}$	$\sqrt{3}e_x^2 e_y(pd\sigma) + e_y(1 - 2e_x^2)(pd\pi)$
$-t_{x,yz}$	$\sqrt{3}e_x e_y e_z(pd\sigma) - 2e_x e_y e_z(pd\pi)$
$-t_{x,zx}$	$\sqrt{3}e_x^2 e_z(pd\sigma) + e_z(1 - 2e_x^2)(pd\pi)$
$-t_{x,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}e_x(e_x^2 - e_y^2)(pd\sigma) + e_x(1 - e_x^2 + e_y^2)(pd\pi)$
$-t_{y,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}e_y(e_x^2 - e_y^2)(pd\sigma) - e_y(1 + e_x^2 - e_y^2)(pd\pi)$
$-t_{z,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}e_z(e_x^2 - e_y^2)(pd\sigma) - e_z(e_x^2 - e_y^2)(pd\pi)$
$-t_{x,3z^2-r^2}$	$e_x[e_z^2 - \frac{1}{2}(e_x^2 + e_y^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}e_x e_z^2(pd\pi)$
$-t_{y,3z^2-r^2}$	$e_y[e_z^2 - \frac{1}{2}(e_x^2 + e_y^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}e_y e_z^2(pd\pi)$
$-t_{z,3z^2-r^2}$	$e_z[e_z^2 - \frac{1}{2}(e_x^2 + e_y^2)](pd\sigma) + \sqrt{3}e_z(e_x^2 + e_y^2)(pd\pi)$

で与えられる. ここで, $t \equiv t_{s,s}$, \mathbf{R}_i は原点の原子からみた最近接原子の座標である. ε_s は s 原子軌道のエネルギーであるが, 以降, 混乱のない限り省略する. 原子間距離を a とすると, 式 (1.34) は

$$\begin{aligned}
& 1 \text{次元鎖: } \varepsilon = \varepsilon_k = -2t \cos ka, \\
& 2 \text{次元正方格子: } \varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a), \\
& 3 \text{次元単純立方格子: } \varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),
\end{aligned} \tag{1.35}$$

となる. これらのエネルギー・バンド構造を図 1.6 に示す. 図 1.6 から, あるいは式 (1.35) から, エネルギー・バンドの全幅 W が, 1次元鎖では $W = 4t$, 2次元正方格子では $W = 8t$, 3次元単純立方格子では $W = 12t$ であることがわかる. 一般に, 最近接原子間のみで有限な移動積分 $-t$ をもつ場合, バンド全幅は, 最近接原子数を z を用いて $W = 2zt$ で与えられる.

これらのバンドの状態密度 (density of states) $n(\varepsilon)$ (式 (1.16) 参照) を図 1.7 に示す. 式 (1.35) から, バンドの底 (\mathbf{k} の原点) 付近のバンド構造はいずれの次元でも $\varepsilon \simeq ta^2 k^2 + \text{定数}$ と書き表せ, その微分は $d\varepsilon \simeq 2ta^2 k dk$ となるが, \mathbf{k} 空間の微小体積が 1次元では dk , 2次元では $2\pi k dk$, 3次元では $4\pi k^2 dk$ であるため, 状態密度は,

$$1 \text{次元: } n(\varepsilon) \propto \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{1}{2ta^2 k} \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon + 2t}},$$

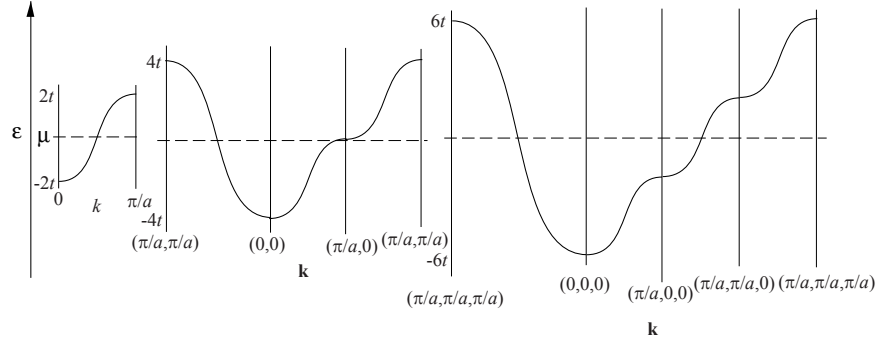


図 1.6: 1次元鎖, 2次元正方格子, 3次元正方格子上の s 原子軌道から作られるバンド構造. 最近接原子間の移動積分 $-t$ のみを考慮した場合. Brillouin 域は図 1.1 を参照. μ : 原子当りの電子数 $n = 1$ のときの電子の化学ポテンシャル.

$$2 \text{次元}: n(\varepsilon) \propto \frac{k dk}{d\varepsilon} = \frac{\pi}{2ta^2} \propto \theta(\varepsilon + 4t),$$

$$3 \text{次元}: n(\varepsilon) \propto \frac{k^2 dk}{d\varepsilon} = \frac{\pi k}{ta^2} \propto \sqrt{\varepsilon + 6t},$$

のような特異的振る舞いを示す. バンドの頂上でも同様な振る舞いを示す. さらに2次元では, バンドの中央で対数的な弱い発散

$$n(\varepsilon) \propto -\ln |\varepsilon|$$

を, 3次元ではバンドの途中で

$$n(\varepsilon) \propto \text{定数} - \sqrt{\varepsilon \pm 2t}$$

という特異的振る舞いを示す.

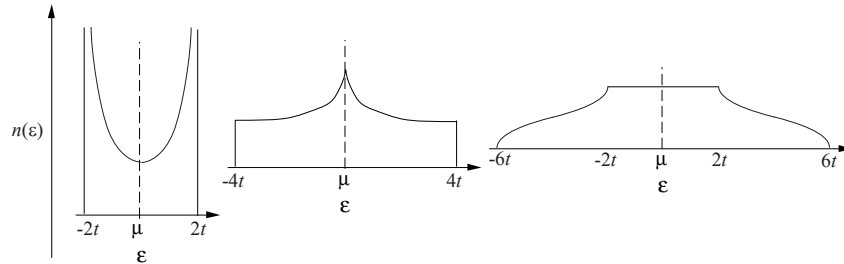


図 1.7: 1次元鎖, 2次元正方格子, 3次元正方格子上に並んだ s 軌道の作るバンドの状態密度 $n(\varepsilon)$. 最近接原子間の移動積分 $-t$ のみを考慮した場合. μ : 原子当りの電子数 $n = 1$ のときの電子の化学ポテンシャル.

s 原子軌道から形成される Bloch 軌道 (1.33) の数は \mathcal{N} 個であるが, 各軌道がスピン $\sigma = \uparrow$ と \downarrow の2個の電子を収容できるので, s バンド全体では $2\mathcal{N}$ 個の電子を収容できる. 図 1.6, 図 1.7 には, 原子当りの電子数が $n \equiv N/\mathcal{N} = 1$ の場合の電子の化学ポテンシャル μ を示している. μ がエネルギー・バンドの中央に位置し, エネルギー・バンドの半分が電子に占有されている様子を示している.

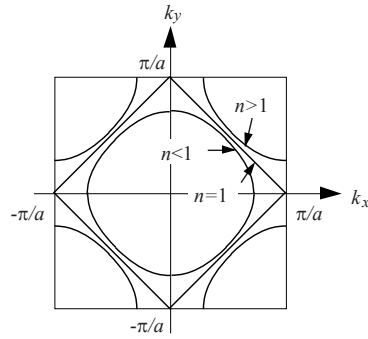


図 1.8: 2次元正方格子における, 最近接原子間の移動積分 $-t$ のみを考慮した場合の Fermi 面. n : 原子当りの電子数.

図 1.8 に, 2次元正方格子における Fermi 面が原子当りの電子数 $n \equiv N/N = 1$ によって変化する様子を示す. $n < 1$ の場合は原点 $\mathbf{k} = (0, 0)$ を中心とした Fermi 面内の \mathbf{k} をもつ Bloch 軌道が電子に占有される. $n > 1$ では Fermi 面がつながり, $\mathbf{k} = (\pm\pi/a, \pm\pi/a)$ を中心としたホールの Fermi 面となる. $n = 1$ のとき Fermi 面は完全な正方形であるが, これは最近接原子間の移動積分 $-t$ のみを取り入れたタイトバインディング・モデルに特有である. 次最近接原子間の移動積分 $-t'$ を取り入れると, エネルギー固有値 (バンド分散) は,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}} &= -t \sum_{i:\text{最近接}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} - t' \sum_{i:\text{次最近接}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \\ &= -2t(\cos k_x a + \cos k_y a) - 2t' \cos k_x a \cos k_y a \end{aligned} \quad (1.36)$$

となり, 図 1.9 に示すように, $n = 1$ でも Fermi 面は正方形からずれる. n は固定しているので, Fermi 面の面積は変わらない.

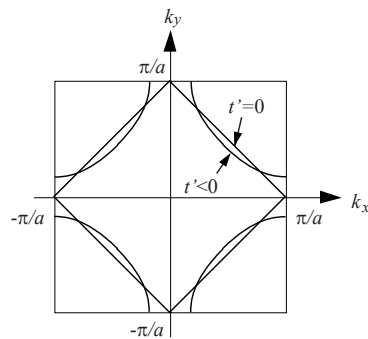


図 1.9: 2次元正方格子の Fermi 面に対する次最近接原子間の移動積分 $-t'$ の効果. 原子当りの電子数は $n = 1$ に固定.

反強磁性状態

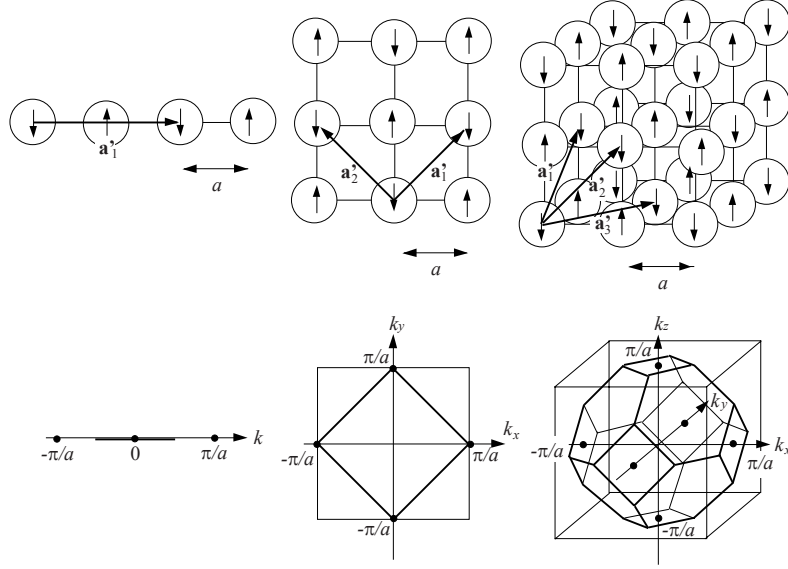


図 1.10: 1次元鎖, 2次元正方格子, 3次元単純立方格子における反強磁性秩序(上)と反強磁性状態での Brillouin 域(太線)(下). a は原子間隔. \mathbf{a}'_1 , \mathbf{a}'_2 , \mathbf{a}'_3 は副格子の単位ベクトル.

s 軌道からなるバンド構造では, 隣り合う原子が逆向きにスピン分極した状態, すなわち反強磁性状態が安定化することがある. 図 1.10 に, 2次元正方格子を例にとり, 反強磁性状態におけるスピン密度の分布を示す. このようなスピン密度の分布により, 平均場ハミルトニアン (1.13) 中の平均場ポテンシャル $v^{e-e}(\mathbf{r})$ は電子スピンの向き σ に依存する. 上向きスピンを持つ ($\sigma = \uparrow$) 電子は, 交換相互作用のため (1.5 節参照), スピン分布が上向きの原子でポテンシャルが低くなる. 逆に下向きスピンを持つ ($\sigma = \downarrow$) 電子は, スピン分布が下向きの原子でポテンシャルが低くなる. スピン分布が上向きの原子と下向きの原子は, それぞれ周期の長い副格子を作る. 結晶ポテンシャルの周期は副格子の周期に等しくなる. 上向きスピンの原子のつくる副格子を α 副格子, 下向きスピンの原子のつくる副格子を β 副格子と呼ぶことにする. 副格子は, 図 1.10 上に示すように, 1次元鎖では格子定数 $2a$ を持ち, 2次元正方格子では単位格子ベクトル $\mathbf{a}'_1 = (\sqrt{2}a, \sqrt{2}a)$, $\mathbf{a}'_2 = (-\sqrt{2}a, \sqrt{2}a)$ を, 3次元単純立方格子では単位格子ベクトル $\mathbf{a}'_1 = (0, \sqrt{2}a, \sqrt{2}a)$, $\mathbf{a}'_2 = (\sqrt{2}a, 0, \sqrt{2}a)$, $\mathbf{a}'_3 = (\sqrt{2}a, \sqrt{2}a, 0)$ をもつ. いずれの場合も, 副格子の単位胞は, もとの単位胞の2倍の体積を持つ. これに伴って, 図 1.10 下に示すように, Brillouin 域は非磁性の時に比べて半分の体積になる.

α 副格子および β 副格子上の s 原子軌道を用いて, Bloch 条件を満たすスピン $\sigma = \uparrow$ の基底関数

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}(\mathbf{x}) &\equiv \sqrt{\frac{2}{\mathcal{N}}} \sum_{i:\alpha\text{副格子}}^{\mathcal{N}/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \psi_{i\uparrow}(\mathbf{x}), \\ \psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow}(\mathbf{x}) &\equiv \sqrt{\frac{2}{\mathcal{N}}} \sum_{i:\beta\text{副格子}}^{\mathcal{N}/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \psi_{i\uparrow}(\mathbf{x}),\end{aligned}\tag{1.37}$$

作り，これらを用いて式 (1.27) に倣って固有関数を展開する：

$$\psi_{\mathbf{k}n\uparrow}(\mathbf{x}) = c_{\mathbf{k}n}^{\alpha}\psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}(\mathbf{x}) + c_{\mathbf{k}n}^{\beta}\psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow}(\mathbf{x}). \quad (1.38)$$

ここで， \mathbf{k} は反強磁性 Brillouin 域内に限る．式 (1.38) を Schrödinger 方程式 $h^{\text{MF}}\psi(\mathbf{x}) = \varepsilon\psi(\mathbf{x})$ に代入し，式 (1.29) と同様に行列表示にすると，

$$\begin{pmatrix} -\Delta & \langle\psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow}|h^{\text{MF}}|\psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}\rangle \\ \langle\psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}|h^{\text{MF}}|\psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow}\rangle & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^{\alpha} \\ c^{\beta} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c^{\alpha} \\ c^{\beta} \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

となる．ここで， $2\Delta (> 0)$ は \uparrow スピン電子が α 副格子と β 副格子で感じるポテンシャルの差をあらわす．方程式 (1.39) の非対角要素は非磁性状態のバンド構造 (式 (1.35)) に等しいこと：

$$\langle\psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}|h^{\text{MF}}|\psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}$$

が容易に示されるので，式 (1.39) を解いて得られるエネルギー固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}n\uparrow} (n = \pm)$ は，

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\pm\uparrow} \equiv \pm\sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2}, \quad (1.40)$$

となる．

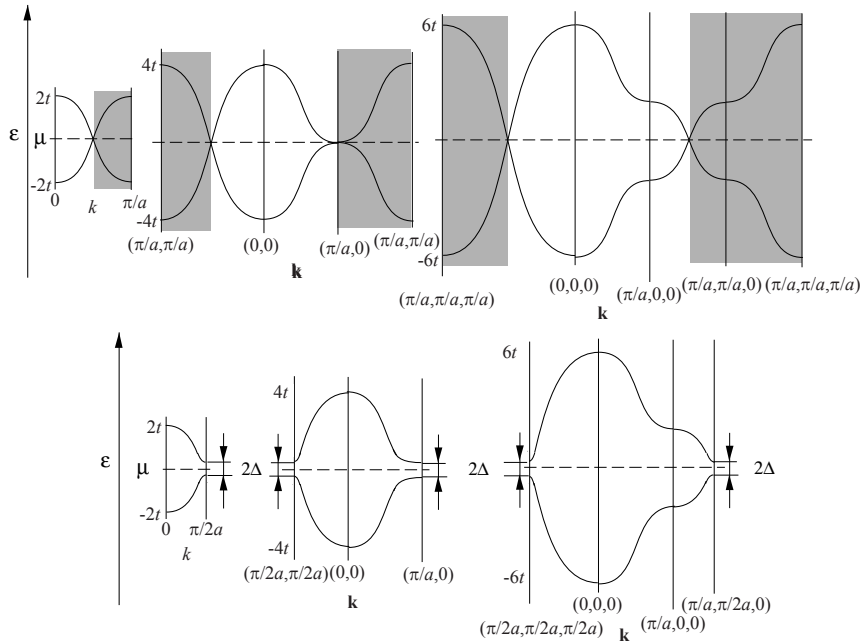


図 1.11: 1次元鎖，2次元正方格子，3次元正方格子上の s 原子軌道から作られる反強磁性状態 (図 1.10) のバンド構造．上：非磁性バンド構造 (図 1.6) と反強磁性による折りたたみ．白い部分が反強磁性 Brillouin 域内を示す．下：反強磁性ポテンシャルの効果．最近接原子間の移動積分 $-t$ のみを考慮している．反強磁性 Brillouin 域は図 1.10 を参照． μ ：原子当りの電子数 $n = 1$ のときの電子の化学ポテンシャル．

図 1.11 上に, 反強磁性 Brillouin 域 (図の白い部分) にバンドが折り返され 2 本になることを, 図 1.11 下に, 両バンドが α 副格子と β 副格子のポテンシャル $\pm\Delta$ の効果により混成する様子を示す. $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| \gg \Delta$ のエネルギー領域では反強磁性の効果は弱く, $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| \sim \Delta$ あるいは $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \Delta$ の領域で顕著な効果があることがわかる. すなわち, 平均占有電子数 $n = 1$ のとき Fermi 面形成される $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$ では, 大きさ 2Δ のギャップが開くあることを式 (1.40) は示している. 実際に図 1.11 下が示すように, 両副格子のポテンシャル差 2Δ がいかに小さくとも, $\varepsilon = 0$ を中心に大きさ 2Δ のギャップが Fermi 面全面にわたって開く⁷. 実際の物質では, 次最近接原子 \mathbf{k} 間の移動積分 $-t'$ も有限で, 2Δ がある程度大きくないと Fermi 面全面にわたるギャップは開かない.

以上, \uparrow スピン電子について述べたが, \downarrow 電子の固有値も同様に $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\pm\downarrow} \equiv \pm\sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2}$ となり, $\varepsilon_{\mathbf{k}\pm\uparrow}$ (式 (1.40)) と等しい. つまり, \uparrow スピンと \downarrow スピンは完全に同一のバンド構造を持つ. 従って, 上に述べた反強磁性体のバンド構造の特徴は, 副格子間のポテンシャル差の起源がスピンの依らないもの, 例えば, α 副格子と β 副格子で電荷分布に差があるもの (反強磁性状態を静的なスピン密度波が立っているものとみなすことと対応して, 電荷密度波が立っているもの) でも同様のスピンの依存しないバンド構造を持つと考えられる.

1.5 Hartree-Fock 近似

これまでは, 平均場ポテンシャル $v^{\text{MF}} \equiv v^{\text{core}}(\mathbf{r}) + v^{e-e}(\mathbf{r})$ が与えられたものとしてバンド構造を議論していた. しかし, 平均場ポテンシャル, とくに, 自分以外の $N - 1$ 個の電子がつくるポテンシャル $v^{e-e}(\mathbf{r})$ は, 平均場ポテンシャルに対する Schrödinger 方程式 (1.14) を解いて $N - 1$ 個の電子の波動関数が得られれば, 原理的には計算できるはずのものである. したがって, 平均場ポテンシャルは波動関数を決め, 波動関数は平均場ポテンシャルを決めているので, 互いに矛盾のない (セルフコンシステントな) 平均場ポテンシャルと波動関数の組み合わせを見つけたい. 以下では, 平均場ポテンシャル v^{MF} を波動関数とセルフコンシステントに求める具体的な方法について述べる.

1.5.1 Hartree-Fock 方程式の導出

多電子系の波動関数を Slater 行列式 $\Psi_N \equiv |\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}\psi_{\mathbf{k}''\lambda''}\dots\psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}|$ (式 (1.11)) で表し, その N 電子系のハミルトニアン $H_N = H_0 + H' = \sum_i^N h_i + \sum_{i>j}^N v_{ij}$ (式 (1.8)) の期待値

$$E_N^{\text{HF}} = \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = \langle \Psi_N | \sum_{i=1}^N h_i | \Psi_N \rangle + \langle \Psi_N | \sum_{i>j=1}^N v_{ij} | \Psi_N \rangle$$

を計算する. 計算に際して, Slater 行列式の次の性質が必要である:

$$|\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}\psi_{\mathbf{k}''\lambda''}\dots\psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}|(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$$

⁷ 移動積分が副格子内にはなく副格子間のみ存在するとき, この格子をバイパータイト (bi-partite) 格子と呼ぶ. バイパータイト格子では, 副格子間のポテンシャル差が無小であっても, あるエネルギーで \mathbf{k} 空間全面にわたってギャップが開く. 最近接移動積分 $-t$ のみ有限の正方格子, 単純立方格子はバイパータイト格子である.

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q=1}^N (-1)^{q+1} \psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}}(\mathbf{x}_1) \\
&\quad \times |\psi_{\mathbf{k}'\lambda'} \psi_{\mathbf{k}''\lambda''} \dots [\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}}] \text{ 欠} \dots \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}|(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n),
\end{aligned} \tag{1.41}$$

$$\begin{aligned}
&|\psi_{\mathbf{k}'\lambda'} \psi_{\mathbf{k}''\lambda''} \dots \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}|(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \\
&= \sqrt{\frac{2}{N(N-1)}} \sum_{q>q'=1}^N (-1)^{q+q'+1} |\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}} \psi_{\mathbf{k}\lambda}|(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\
&\quad \times |\psi_{\mathbf{k}'\lambda'} \psi_{\mathbf{k}''\lambda''} \dots [\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}} \psi_{\mathbf{k}\lambda}] \text{ 欠} \dots \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}|(\mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n).
\end{aligned} \tag{1.42}$$

ここで $[\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}}]$ 欠 は, $N \times N$ 列の行列式より $\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}}$ を除き $(N-1) \times (N-1)$ 列を作ることを, $[\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}} \psi_{\mathbf{k}\lambda}]$ 欠 は $\psi_{\mathbf{k}^{(q)}\lambda^{(q)}}$ と $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ を除き $(N-2) \times (N-2)$ の行列式を作ることを表わす. 1 電子演算子からなる部分 $H_0 = \sum_i^N h_i$ の期待値 E_N^0 は, 式 (1.41) を用いて,

$$\begin{aligned}
E_N^0 &\equiv \langle \Psi_N | \sum_{i=1}^N h_i | \Psi_N \rangle = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int d\mathbf{x}_1 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}_1) h_1 \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_1) \\
&\equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda} | h | \psi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda},
\end{aligned} \tag{1.43}$$

となることが示せる. ここで, $\sum_{\mathbf{k}\lambda}^N$ は占有された 1 電子状態についての和を, $\sum_{\mathbf{k}\lambda}$ は非占有状態も含めた全ての 1 電子状態についての和を表わす. また, $n_{\mathbf{k}\lambda}$ は 1 電子状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ を占める電子数の演算子 $\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ の期待値 ($n_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$) で, 状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ が非占有なら $n_{\mathbf{k}\lambda} = 0$, 占有なら 1 の値をとる.

2 電子演算子からなる部分 $H' = \sum_{i>j}^N v_{ij}$ の期待値は, 式 (1.42) を用いて,

$$\begin{aligned}
&\langle \Psi_N | \sum_{i>j=1}^N v_{ij} | \Psi_N \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{k}\lambda>\mathbf{k}'\lambda'}^N \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}_2) v_{12} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_2) \\
&\quad - \sum_{\mathbf{k}\lambda>\mathbf{k}'\lambda'}^N \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}_2) v_{12} \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_2)
\end{aligned} \tag{1.44}$$

となることが示せる. 式 (1.44) は, クーロン積分 (Coulomb integral)

$$U_{qq'} \equiv \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \psi_q^*(\mathbf{x}_1) \psi_{q'}^*(\mathbf{x}_2) v_{12} \psi_q(\mathbf{x}_1) \psi_{q'}(\mathbf{x}_2) \equiv \langle \psi_q \psi_{q'} | v | \psi_q \psi_{q'} \rangle,$$

交換積分 (exchange integral)

$$J_{qq'} \equiv \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \psi_q^*(\mathbf{x}_1) \psi_{q'}^*(\mathbf{x}_2) v_{12} \psi_{q'}(\mathbf{x}_1) \psi_q(\mathbf{x}_2) \equiv \langle \psi_q \psi_{q'} | v | \psi_{q'} \psi_q \rangle,$$

および $n_q = \langle \hat{n}_q \rangle$ を用いて,

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_N | \sum_{i>j=1}^N v_{ij} | \Psi_N \rangle &= \sum_{\mathbf{k}\lambda > \mathbf{k}'\lambda'}^N [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}\lambda} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] n_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}'\lambda'}
 \end{aligned} \tag{1.45}$$

と書き表わせる．ここで, $U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}\lambda} = J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}\lambda}$ であるので, 最後の行のように, 制限付きの和 $\sum_{\mathbf{k}\lambda > \mathbf{k}'\lambda'}$ は制限なしの $\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}$ に置き換えても良い．また, クーロン積分, 交換積分ともに正の量である．式 (1.44) のうち,

$$E_N^C = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} n_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}'\lambda'}$$

はクーロン・エネルギー (Coulomb energy),

$$E_N^X = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} n_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}'\lambda'}$$

は交換エネルギー (exchange energy) である．クーロン・エネルギーは, 電子密度分布

$$n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{s=1}^2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{s=1}^2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) n_{\mathbf{k}\lambda}$$

を用いて,

$$E_N^C = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}')$$

と書ける．したがって, ハミルトニアン の期待値は,

$$\begin{aligned}
 E_N^{\text{HF}} &= E_N^0 + E_N^C + E_N^X \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] n_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}'\lambda'},
 \end{aligned} \tag{1.46}$$

である．

クーロン積分 $U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}$ は $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ の電荷分布と $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}$ の電荷分布の間のクーロン・エネルギーであるのでスピンに依存しないが, 交換積分 $J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}$ は $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ と $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}$ のスピンの場合が平行の場合にのみ有限に残る．すなわち, $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ と $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}$ のスピンの向きが逆向きの場合, $J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} = 0$ となる．ハミルトニアン H_N (式 (1.8)) が電子スピンに依存しない形であっても, スピンに依存した相互作用とそれによる磁気秩序が生じるのこのためである．

量子力学の変分原理によれば，エネルギー期待値を最小にする波動関数が最良の波動関数である．Slater 行列式 (1.11) であらわされる多電子系の波動関数を用いて，多電子系ハミルトニアン (1.8) のエネルギー期待値 $E_N^{\text{HF}} \equiv \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle$ が最小になるように波動関数と平均場ポテンシャルを求めるのが Hartree-Fock 近似 (Hartree-Fock approximation) である．

以上の結果を用いて，1 電子波動関数 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x})$ が満たす方程式である Hartree-Fock 方程式を変分原理により以下に導く．規格化条件

$$\langle \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}) \rangle = \delta_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}$$

を課すために，Lagrange の未定係数 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}$ を用いて，1 電子波動関数の微小な変化 $\delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x})$ ， $\delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x})$ に対して，

$$E_N^{\text{HF}} - \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}) \rangle$$

は極小値をとるので，微小変化 $\delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x})$ に対して，

$$\begin{aligned} & \delta \left[E_N^{\text{HF}} - \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}) \rangle \right] \\ &= \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) | h | \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_2) | v_{12} | \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_2) \rangle \\ &- \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_2) | v_{12} | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}_1) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_2) \rangle \\ &- \sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (1.47)$$

を満たす．ここで， $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \delta_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}$ となるようにユニタリ変換された $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x})$ を扱うことにすると， $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x})$ は Hartree-Fock 方程式

$$\begin{aligned} h^{\text{HF}} \psi(\mathbf{x}) &= \varepsilon \psi(\mathbf{x}) \\ h^{\text{HF}} &\equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v^{\text{core}}(\mathbf{r}) + v^{\text{C}}(\mathbf{r}) + v^{\text{x}} \\ v^{\text{C}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N \int d\mathbf{x}' \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}') = \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ v^{\text{x}} \psi(\mathbf{x}) &= - \sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N \int d\mathbf{x}' \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}) \\ &= \left[\sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N \int d\mathbf{x}' \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathcal{P}_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{x}') \right] \psi(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (1.48)$$

を解いて得られる固有値 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ の解である．すなわち，求めようとしていた平均場ポテンシャルが $v^{\text{MF}} = v^{\text{core}}(\mathbf{r}) + v^{\text{C}}(\mathbf{r}) + v^{\text{x}}$ と求まった．ここで， $\mathcal{P}_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}$ は，電子の座標 \mathbf{x} と \mathbf{x}' を交換し-1 を掛ける演算子である． h^{HF} を Hartree-Fock 演算子と呼ぶ．

Pauli の原理から生じる交換ポテンシャル v^x は、式 (1.48) からわかるように、同じ向きスピ
ンをもつ電子からのみ寄与があり、電子間に引力として働くので、電子間のスピンの向きを揃えよ
うとする力として働く。また、 v^x は非局所的な（単なる電子位置座標 \mathbf{r} の関数では記述できない）
ポテンシャルである⁸。Hartree-Fock 演算子 h^{HF} の 1 電子状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ による期待値 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ は、第 2 量
子化形式で用いる電子数演算子 $\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \hat{c}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\lambda}$ の期待値 $n_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$ を用いて、

$$\langle \psi_{\mathbf{k}\lambda} | h^{\text{HF}} | \psi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = h_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] n_{\mathbf{k}\lambda} \quad (1.49)$$

と書ける。

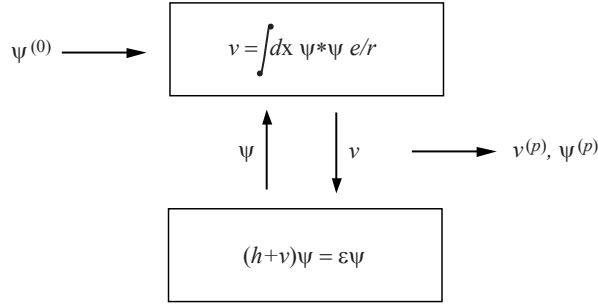


図 1.12: Hartree-Fock 方程式のセルフ・コンシステントな解法。 $\psi^{(0)} \equiv \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^{(0)}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(0)}$ が波動関数の
初期値，中央が逐次近似のサイクル， $v^{(p)} \equiv v^{C(p)} + v^x(p)$ と $\psi^{(p)} \equiv \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^{(p)}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(p)}$ が収束したポテン
シャルと波動関数。

Hartree-Fock 方程式は $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}, \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}$ に対する連立非線型微分方程式であり、それを
解くことは一般に容易ではない。波動関数 $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}$ によってポテンシャル $v^C + v^x$ (式
(1.48)) が決まっているが、波動関数を求めるには、ポテンシャルが必要である。そこで、波動関
数に適切な初期値 $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^{(0)}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(0)}$ を仮定し、この波動関数を作るポテンシャル $v^{C(1)} + v^{x(1)}$ を
作り方程式を解くと新しい波動関数 $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^{(1)}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(1)}$ が得られる。この波動関数でさらに新しい
ポテンシャルを作り、... といった図 1.12 に示うようなサイクルを回し、逐次近似をおこなう。 p
回目のサイクルで得られたポテンシャル $v^{C(p)} + v^{x(p)}$ と波動関数 $\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^{(p)}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(p)}$ が、 $p+1$ 回目
のサイクルで得られた $v^{C(p+1)} + v^{x(p+1)}$ と $\psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(p+1)}, \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^{(p+1)}, \dots, \psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}^{(p+1)}$ に十分近いものになる
まで（すなわち、逐次近似のサイクルがセルフ・コンシステントに収束するまで）、Hartree-Fock
方程式を数値的に解く。

⁸ 非局所的なポテンシャル v とは、一般に、

$$v\phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}')$$

と表わす必要のあるポテンシャルのことを指す。 $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ と書ければ、ポテンシャルは局所的
であると言う。クーロン・ポテンシャル $v^C(\mathbf{r})$ は、電子位置 \mathbf{r} における、他の電子からのクーロン力による
もので、局所的なポテンシャルである。

1.5.2 Koopmans の定理

Hartree-Fock 方程式 (1.48) のエネルギー固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ は, 1 電子状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ における Hartree-Fock 演算子 h^{HF} (式 (1.48)) の期待値,

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} &= \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda} | h^{\text{HF}} | \psi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = h_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] \\ &= h_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] n_{\mathbf{k}'\lambda'},\end{aligned}\quad (1.50)$$

で, 1 電子エネルギー (右辺の第 1 項), クーロン・エネルギー, 交換エネルギー (第 2 項) の和として与えられる. ここで, 式 (1.50) の 1 行目の和は占有状態のみ, 2 行目の和は非占有状態も含めてとる. $n_{\mathbf{k}\lambda}$ は 1 電子状態 $\mathbf{k}\lambda$ を占有する電子数 (0 または 1) である. 電子系の全エネルギーの期待値 E_N^{HF} は式 (1.46) で与えられるから, 占有状態の $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ の合計とは,

$$\begin{aligned}E_N^{\text{HF}} &\equiv \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}^N [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} [U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}] n_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}'\lambda'}\end{aligned}\quad (1.51)$$

の関係にある. 右辺第 2 項は, 2 電子エネルギーを 2 重に数えたことに対する補正である. また, Ψ_N のエネルギー期待値と, Ψ_N から $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ にある電子を取り去った状態 $\Psi_{N-1, \mathbf{k}\lambda}$ のエネルギー期待値の差は, 式 (1.46) を用いて

$$\langle \Psi_{N-1, \mathbf{k}\lambda} | H_{N-1} | \Psi_{N-1, \mathbf{k}\lambda} \rangle - \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = -\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}\quad (1.52)$$

となることが示される. すなわち, $-\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ は状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ にある電子を取り除くのに要するエネルギーである. 但し, 電子を取り除いたことによって, 残された $n-1$ 個の電子の 1 電子波動関数は変化しないと仮定している. 式 (1.52) を Koopmans の定理 (Koopmans' theorem) と呼ぶ. したがって, 最高占有軌道 $\psi_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}$ のエネルギーを $\varepsilon_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}$, ε_V を真空準位とすると, $\varepsilon_V - \varepsilon_{\mathbf{k}^{(N)}\lambda^{(N)}}$ は原子の (第 1) イオン化エネルギー (ionization energy) I_1 に等しい. イオン化準位 (ionization level) は $\varepsilon_V - I_1$ で定義される.

方程式 (1.48) の解には, エネルギー固有値 (1.50) をもつ占有状態の他に, 全ての占有状態に直交しエネルギー固有値,

$$\varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}} = h_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}} + \sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N [U_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}\mathbf{k}'\lambda'}] = h_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}} + \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} [U_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}\mathbf{k}'\lambda'} - J_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}\mathbf{k}'\lambda'}] n_{\mathbf{k}'\lambda'}\quad (1.53)$$

をもつ非占有状態がある. 式 (1.52) と同様に, Ψ_N の非占有状態 $\psi_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}}$ に電子を付け加えた状態 $\Psi_{N+1, \tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}}$ のエネルギー期待値は,

$$\langle \Psi_{N+1, \tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}} | H_{N+1} | \Psi_{N+1, \tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}} \rangle - \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = \varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}}\quad (1.54)$$

を満たし, $\psi_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}}$ のエネルギー固有値 $\varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}}$ は, $\psi_{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\lambda}}$ に電子を付け加えるときに放出するエネルギーであることが示される.

1.5.3 自由電子系の Hartree-Fock 近似

Fermi 縮退した自由電子ガスの Hartree-Fock 近似による全エネルギー E_N^{HF} は、運動エネルギー E_N^{kin} と交換エネルギー E_N^{x} の和として、

$$E_N^{\text{HF}} = E_N^{\text{kin}} + E_N^{\text{x}} = \frac{3}{5}N \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 - \frac{3}{4\pi} N e^2 k_F \quad (1.55)$$

で与えられる（自由電子ガスの場合、全空間にわたって電荷が中性であるため、クーロン・エネルギー E^{C} はゼロである。）Fermi 面の体積 V_{FS} 、電子数 N 、体積 V の間の関係式 (1.15) に Fermi 球の体積 $V_{\text{FS}} = \frac{4\pi}{3} k_F^3$ と電子密度 $\bar{n} \equiv \frac{N}{V}$ を代入すると、

$$\bar{n} = \frac{\pi}{3} \left[\frac{k_F}{\pi} \right]^3$$

を得るので、これを式 (1.55) に用いると、1 電子当りのエネルギーは、

$$\frac{E_N^{\text{HF}}}{N} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 - \frac{3}{4\pi} e^2 k_F = A \bar{n}^{2/3} - B \bar{n}^{1/3}$$

となる。したがって、エネルギー密度は、

$$\mathcal{E}^{\text{HF}} \equiv \frac{E_N^{\text{HF}}}{V} = \bar{n} \frac{E_N^{\text{HF}}}{N} = A \bar{n}^{5/3} - B \bar{n}^{4/3} \quad (1.56)$$

で与えられる。ここで、 $A, B > 0$ である。式 (1.56) は、運動エネルギー密度 $\mathcal{E}^{\text{kin}} \propto \bar{n}^{5/3}$ と交換エネルギー密度 $\mathcal{E}^{\text{x}} \propto -\bar{n}^{4/3}$ の和となっている。

1.5.4 原子の Hartree-Fock 近似

水素原子を例にとり、Hartree-Fock 近似で電子状態を考える。H⁺ イオン、中性 H 原子、H⁻ イオンに対応して、水素の 1s 原子軌道を占める電子数は $n = 0, 1, 2$ のいずれかの値をとる。荷電状態の変化により 1s 波動関数 $\phi_{1s}(r)$ が変化しないと仮定すると⁹、1s 電子間のクーロン積分 $U \equiv \langle \phi_{1s} \phi_{1s} | v | \phi_{1s} \phi_{1s} \rangle$ を用いて、原子のエネルギーは、

$$E^{\text{HF}}(n) = E_0 + n\varepsilon_0 + \frac{1}{2}U n(n-1), \quad (1.57)$$

で与えられる。 n 電子状態から電子がイオン化するのに要するエネルギー I (イオン化エネルギー： $s^n + I \rightarrow s^{n-1} + e_v$) と、電子を付加する時に放出するエネルギー A (電子親和力： $s^n + e_v \rightarrow s^{n+1} + A$) (図 1.13 参照) は、

$$I = E^{\text{HF}}(n-1) - E^{\text{HF}}(n) + \varepsilon_v = \varepsilon_v - \varepsilon_0 - U(n-1),$$

$$A = E^{\text{HF}}(n) - E^{\text{HF}}(n+1) + \varepsilon_v = \varepsilon_v - \varepsilon_0 - U(n-1),$$

⁹ 実際は、 $\phi_{1s}(r)$ の空間的広がりが荷電状態で大きく変化する。また、H⁻ イオンは自由空間では安定ではない。

となる．ここで， ε_v は真空準位である．したがって，イオン化準位 (ionization level) ε_I ，親和準位 (affinity level) ε_A は，

$$\varepsilon_I \equiv \varepsilon_v - I = \varepsilon_0 + U(n-1)$$

$$\varepsilon_A \equiv \varepsilon_v - A = \varepsilon_0 + Un$$

となる．

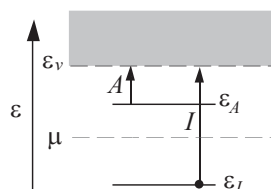


図 1.13: イオン化ポテンシャル I ，電子親和力 A ，イオン化準位 ε_I ，親和準位 ε_A ． ε_v は真空準位．

p ， d など軌道縮退がある原子軌道の場合，クーロン積分，交換積分，

$$U \equiv \langle \phi_\gamma \phi_\gamma | v | \phi_\gamma \phi_\gamma \rangle, \quad U' \equiv \langle \phi_\gamma \phi_{\gamma'} | v | \phi_\gamma \phi_{\gamma'} \rangle, \quad J_H \equiv \langle \phi_\gamma \phi_{\gamma'} | v | \phi_{\gamma'} \phi_\gamma \rangle, \quad (1.58)$$

(γ, γ' : 原子軌道 ($\gamma \neq \gamma'$)) と用いる．スピン軌道 $\gamma\sigma$ を占有する電子数の期待値 $n_{\gamma\sigma}$ ($\equiv \langle \hat{n}_{\gamma\sigma} \rangle$) を用いて，原子のエネルギーは，

$$E^{\text{HF}}(\{n_{\gamma\sigma}\}) = E_0 + n\varepsilon_l + \sum_{\gamma} U n_{\gamma\uparrow} n_{\gamma\downarrow} + \sum_{\gamma > \gamma'} U' n_{\gamma\uparrow} n_{\gamma'\downarrow} + \sum_{\gamma > \gamma', \sigma} (U' - J_H) n_{\gamma\sigma} n_{\gamma'\sigma}, \quad (1.59)$$

と表せる．

1.6 局所密度近似 (LDA)

Hartree-Fock 方程式 (1.48) のポテンシャル $v^C(\mathbf{r}) + v^x$ のうち，交換ポテンシャル v^x は非局所的で \mathbf{r} の関数では表すことができず，計算を非常に面倒にしている．これを，交換-相関ポテンシャル (exchange-correlation potential) と呼ばれる局所的なポテンシャル $v^{\text{xc}}(\mathbf{r})$ で近似するのが，ここで述べる局所密度近似 (local-density approximation: LDA) である．交換-相関ポテンシャルには，交換ポテンシャルの他に電子相関の効果も近似的に取り入れられている．局所的なポテンシャルを使うことで，計算の能率が非常に高くなるので，LDA は固体や大きな分子・クラスターの電子状態の第一原理計算に広く用いられている¹⁰．

LDA に電子相関の効果がどのように取り入れられているかは未だに明らかではない．にもかかわらず，Hartree-Fock 近似よりも LDA の方が多くの実験をよく説明する．LDA はより一般的な

¹⁰ LDA とこれを用いた第一原理計算の詳細は，小口多美夫：バンド理論 (内田老鶴圃，1999) を参照．

密度汎関数法 (density functional theory: DFT) に対する近似方法のひとつとして位置付けることができる。DFT は、「多電子系の基底状態のエネルギー E_N は、電荷密度分布 $n(\mathbf{r})$ が与えられれば、その汎関数として一意的に定まる」という Hohenberg-Kohn の定理に基づいている¹¹。すなわち、

$$E_N = E_N^0[n(\mathbf{r})] + E_N^C[n(\mathbf{r})] + E_N^{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.60)$$

となる。

1.6.1 自由電子系の交換-相関エネルギー

電子密度 \bar{n} が高い極限では、1.5.3 節で述べた Hartree-Fock 近似による取り扱いが正確であるが、電子密度が低いときは、Hartree-Fock 近似を超えて電子相関の効果を取り入れる必要がある¹²。高密度極限に対する補正を加えた 1 電子当りのエネルギーとエネルギー密度は、

$$\begin{aligned} \frac{E_N}{N} &= A\bar{n}^{2/3} - B\bar{n}^{1/3} + C \ln \bar{n} - D \\ \mathcal{E} &= A\bar{n}^{5/3} - B\bar{n}^{4/3} + C\bar{n} \ln \bar{n} - D\bar{n} \end{aligned} \quad (1.61)$$

となる。 $E^{\text{corr}} \equiv E_N - E_N^{\text{HF}}$ を相関エネルギー (correlation energy) と呼び、 $\mathcal{E}^{\text{corr}} \equiv \mathcal{E}_N - \mathcal{E}_N^{\text{HF}}$ は相関エネルギー密度である。式 (1.61) は、自由電子ガスでは $\mathcal{E}^{\text{corr}} = C\bar{n} \ln \bar{n} - D\bar{n}$ となることを示している。

1.6.2 Kohn-Sham 方程式の導出

1.5.3 節で述べたように、一様な自由電子ガスのエネルギー密度は、電子密度 $\bar{n} \equiv N/V$ (V は系の体積) の解析的関数で与えられる:

$$\mathcal{E}(\bar{n}) = \mathcal{E}^{\text{kin}}(\bar{n}) + \mathcal{E}^{\text{x}}(\bar{n}) + \mathcal{E}^{\text{corr}}(\bar{n}) \equiv \mathcal{E}^{\text{kin}}(\bar{n}) + \mathcal{E}^{\text{xc}}(\bar{n}). \quad (1.62)$$

ここで、 $\mathcal{E}^{\text{xc}} \equiv \mathcal{E}^{\text{x}} + \mathcal{E}^{\text{corr}}$ は交換-相関エネルギー (exchange-correlation energy) と呼ばれるエネルギー $E^{\text{xc}} \equiv E_N^{\text{x}} + E_N^{\text{corr}}$ の密度である。これを一般の一様でない固体中の電子系に拡張し、空間の各点 \mathbf{r} において、交換・相関エネルギー密度が電子密度分布 $n(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{s=1}^2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{s=1}^2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) n_{\mathbf{k}\lambda} \quad (1.63)$$

($n_{\mathbf{k}\lambda} = \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$: 状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ の占有電子数) の解析的関数 $\mathcal{E}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$ で与えられるとするのが LDA である。LDA による N 電子系基底状態¹³ の全エネルギー E_N^{LDA} を、

$$E_N^{\text{LDA}} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} + \int d\mathbf{r} \mathcal{E}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$$

¹¹DFT, LDA についての詳しい説明は、里子允敏, 大西樞平: 密度汎関数法とその応用 (講談社, 1994 年) を参照

¹² N.W. Aschcroft and N.D. Mermin: Solid State Physics (W.B. Saunders Co., 1976), Chapter 17

¹³ Hartree-Fock 近似では N は整数であったが, LDA では N は連続変数である。

$$= \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \mathcal{E}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) \quad (1.64)$$

で与えられるとする．Hartree-Fock 近似の場合 (式 (1.47)) に倣って，微小変化 $\delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x})$ に対する変分原理 ($n_{\mathbf{k}\lambda}$ は固定) を式 (1.64) に適用すると，

$$\begin{aligned} & \delta \left[E_N^{\text{LDA}} - \sum_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'}^N \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda,\mathbf{k}'\lambda'} \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda} | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle \right] \\ &= \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda} | h | \psi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle + \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda} | v^{\text{C}}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle + \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda} | f(n(\mathbf{r})) | \psi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \\ &- \sum_{\mathbf{k}'\lambda'}^N \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda,\mathbf{k}'\lambda'} \langle \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda} | \psi_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (1.65)$$

が導かれる．ここで， $f(x) \equiv d\mathcal{E}^{\text{xc}}(x)/dx$ である． $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda,\mathbf{k}'\lambda'} = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}} \delta_{\mathbf{k}\lambda,\mathbf{k}'\lambda'}$ となるようにユニタリ変換をし， $v^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv f(n(\mathbf{r}))$ と置けば¹⁴，Kohn-Sham 方程式

$$\begin{aligned} h^{\text{LDA}} \psi(\mathbf{x}) &= \varepsilon \psi(\mathbf{x}) \\ h^{\text{LDA}} &\equiv h + v^{\text{C}}(\mathbf{r}) + v^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.66)$$

が導かれる¹⁵．これを解いて，波動関数 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ とエネルギー固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}}$ を求める．

1.6.3 エネルギー固有値の物理的意味

Hartree-Fock 方程式の固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ は，Koopmans の定理により，イオン化準位，電子親和準位などの1粒子励起準位という物理的意味をもっていた (第 1.5.2 節) が，Kohn-Sham 方程式 (1.66) の固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}}$ はそのような物理的意味は持たない．式 (1.63) より，

$$\frac{\partial}{\partial n_{\mathbf{k}\lambda}} = \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial n_{\mathbf{k}\lambda}} \frac{\partial}{\partial n(\mathbf{r})} = \sum_{s=1}^2 \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial n(\mathbf{r})}$$

であるので，

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_N^{\text{LDA}}}{\partial n_{\mathbf{k}\lambda}} &= h_{\mathbf{k}\lambda} + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \\ &+ \int d\mathbf{r} f(n(\mathbf{r})) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \\ &= \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) | [h + v^{\text{C}}(\mathbf{r}) + v^{\text{xc}}(\mathbf{r})] | \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}} \end{aligned} \quad (1.67)$$

なる関係 (Janak の定理) が得られる．すなわち， $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}}$ は，無限小の電子数変化に対する全エネルギーの変化を表わす．現実に電子数を1個未満だけ変化させるのは不可能なので， $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}}$ は実験的に測定できる量ではない．しかし，電子相関の弱い物質では， $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{LDA}}$ が1粒子励起準位に近い値をとることもあり，LDA を用いた第1原理計算が物質研究において有用となっている．

¹⁴ 自由電子ガスとの類推の $v^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \propto n(\mathbf{r})^{1/3}$ をはじめとして，いろいろなポテンシャルの関数形が提案されている．

¹⁵ 厳密には，式 (1.66) は一般的な Kohn-Sham 方程式ではなく，LDA の範囲内での Kohn-Sham 方程式で，Hartree-Fock-Slater 方程式と呼ばれることもある．Kohn-Sham 方程式の一般形では，式 (1.66) 中の $v^{\text{xc}}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{x})$ を，式 (1.60) 中の汎関数の関数微分 $\delta E_N^{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$ に置き換えたものである．

1.6.4 原子の LDA

水素原子を例にとり， $1s$ 軌道が n 個の電子に占有されているとする．現実の水素原子は $n = 0, 1, 2$ の3つの値しかとれず， $n = 1$ はスピン $s = \frac{1}{2}$ で磁性をもつが，LDA ではエネルギーが n の解析関数であるため，電子数は $0 < n \leq 2$ の範囲で連続値をとり，磁性は考慮されていない．このように，原子のような小さな系を扱うには，LDA は非現実的な点が多いが，以下に示すように， $\varepsilon_k^{\text{LDA}}$ から測定できる物理量についても有用な情報が得られる．原子の全エネルギー (1.64) が n の解析関数であるので， n についてテーラー展開し，3乗以上の項を省略すると，

$$E^{\text{LDA}}(n) = E_0 + an + bn^2, \quad (1.68)$$

となり，LDA の固有値は，

$$\varepsilon^{\text{LDA}}(n) = \frac{\partial E^{\text{LDA}}(n)}{\partial n} = a + 2bn \quad (1.69)$$

となる．1.5.4 節に倣って，図 1.13 を参照し，イオン化エネルギー，電子親和力は，

$$I = E^{\text{LDA}}(n-1) - E^{\text{LDA}}(n) + \varepsilon_v = \varepsilon_v - a - b(2n-1),$$

$$A = E^{\text{LDA}}(n) - E^{\text{LDA}}(n+1) + \varepsilon_v = \varepsilon_v - a - b(2n+1),$$

イオン化準位 ε_I ，電子親和準位 ε_A は，

$$\varepsilon_I \equiv \varepsilon_v - I = a + 2b(n-1/2) = \varepsilon^{\text{LDA}}(n-1/2),$$

$$\varepsilon_A \equiv \varepsilon_v - A = a + 2b(n+1/2) = \varepsilon^{\text{LDA}}(n+1/2)$$

となる（図 1.13 参照）．すなわち，ある準位のイオン化エネルギー，ある準位への電子付加エネルギーを求めるには，それらの準位に電子を $1/2$ 個増減した状態（遷移状態と呼ぶ）で Kohn-Sham 方程式の固有値を求めればよい．これを拡張して，ある準位からある準位への電子遷移に要するエネルギーは，遷移元の電子を $1/2$ 個減らし，遷移先の電子を $1/2$ 個増やして Kohn-Sham 方程式 (1.66) を解き，得られた準位のエネルギー差を調べれば良い．これらの方法は，Slater の遷移状態（Slater's transition state）の方法と呼ばれる．また，LDA 固有値はイオン化準位と親和準位の平均値を与えることも，上の計算からわかる．

イオン化準位と電子親和準位は， $1s$ 軌道の1電子エネルギー ε_0 とクーロン積分 U を用いて，

$$\varepsilon_I = \varepsilon_0 + U(n-1),$$

$$\varepsilon_A = \varepsilon_0 + Un$$

とも表せる．上の a, b を用いた表記と比べて， $a = \varepsilon_0 - \frac{1}{2}U$ ， $b = \frac{1}{2}U$ であることがわかる．したがって，全エネルギー (1.68) は，

$$E^{\text{LDA}}(n) = \varepsilon_0 n + \frac{1}{2}Un(n-1), \quad (1.70)$$

$$(1.71)$$

となり, Hartree-Fock 近似の全エネルギー (1.57) と同じに書ける. LDA 固有値 (1.69) は,

$$\varepsilon^{\text{LDA}}(n) = \varepsilon_0 + U(n - 1/2) \quad (1.72)$$

となる.

s 原子軌道ではなく p, d など軌道縮退がある原子軌道の場合, LDA の範囲内では, ポテンシャルが電子密度分布 $n(\mathbf{r})$ だけで決まるので,

1. p 軌道の場合は $0 < n \leq 6$, d 軌道の場合は $0 < n \leq 10$,
2. 同じ軌道間のクーロン積分 U を, あらゆる軌道間のクーロン積分 (U, U') - 交換積分 ($-J$) の平均値 \bar{U} に置き換える,

など以外は, 上記の水素 $1s$ 軌道と同じ取り扱いでよい. Hartree-Fock 近似においては, スピン軌道の占有状態が重要であったこと (1.5.4 節) と大きく異なる.

1.6.5 局所スピン密度近似 (LSDA)

磁性体のように系がスピン分極している場合を考える. スピン-軌道相互作用を無視できるとし, Bloch 軌道を $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}n\sigma}(\mathbf{r})\chi_{\sigma}(s)$ と書けるとする. 基底状態の全エネルギーは, 単なる電子密度分布 $n(\mathbf{r})$ ($=n(\mathbf{r})_{\uparrow} + n(\mathbf{r})_{\downarrow}$) (式 (1.63)) の関数ではなく, スピン \uparrow , スピン \downarrow 両方の電子密度分布

$$\begin{aligned} n_{\uparrow}(\mathbf{r}) &\equiv \sum_{\mathbf{k}n} \phi_{\mathbf{k}n\uparrow}^*(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}n\uparrow}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}n} \phi_{\mathbf{k}n\uparrow}^*(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}n\uparrow}(\mathbf{r})n_{\mathbf{k}n\uparrow} \\ n_{\downarrow}(\mathbf{r}) &\equiv \sum_{\mathbf{k}n} \phi_{\mathbf{k}n\downarrow}^*(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}n\downarrow}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}n} \phi_{\mathbf{k}n\downarrow}^*(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}n\downarrow}(\mathbf{r})n_{\mathbf{k}n\downarrow} \end{aligned}$$

の関数になる. ここで, $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ である. したがって, 交換-相関エネルギー密度を, LDA の式 (1.64) を拡張して, 両電子密度分布の関数 $\mathcal{E}^{\text{xc}}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ とした全エネルギー表式:

$$\begin{aligned} E_N^{\text{LSDA}} &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} U_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} + \int d\mathbf{r} \mathcal{E}^{\text{xc}}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} h_{\mathbf{k}\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \mathcal{E}^{\text{xc}}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (1.73)$$

を用い, これに LDA (式 (1.65)) と同様に変分原理を適用する. $f(x, y) \equiv \partial \mathcal{E}^{\text{xc}}(x, y) / \partial x$, $g(x, y) \equiv \partial \mathcal{E}^{\text{xc}}(x, y) / \partial y$ を用い, $v_{\uparrow}^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv f(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$, $v_{\downarrow}^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv g(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ と置き, LDA の Kohn-Sham 方程式 (式 (1.66)) に対応した, 局所スピン密度近似 (local spin-density approximation: LSDA) の方程式

$$\begin{aligned} h^{\text{LSDA}} \psi(\mathbf{x}) &= \varepsilon \psi(\mathbf{x}) \\ h^{\text{LSDA}} &\equiv h + v^{\text{C}}(\mathbf{r}) + v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.74)$$

を得る．ここで，交換-相関ポテンシャル v^{xc} がスピンの方向 σ にも依存している点が非磁性状態の LDA と異なる．

LSDA で原子を扱うと，原子の全エネルギーは，LDA の時のような全電子数 $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ だけでなく， $n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ のそれぞれに依存し， n_{\uparrow} と n_{\downarrow} ($0 < n_{\uparrow}, n_{\downarrow} \leq 1$) の解析関数として，

$$E_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}}^{\text{LSDA}} = E_0 + a_{\uparrow}n_{\uparrow} + a_{\downarrow}n_{\downarrow} + bn_{\uparrow}n_{\downarrow} + c_{\uparrow}n_{\uparrow}^2 + c_{\downarrow}n_{\downarrow}^2, \quad (1.75)$$

とテーラー展開される．したがって，LSDA の固有値は，

$$\varepsilon_{\sigma}^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \frac{\partial E_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}}^{\text{LSDA}}}{\partial n_{\sigma}} = a_{\sigma} + bn_{-\sigma} + 2c_{\sigma}n_{\sigma}, \quad (1.76)$$

となる． \uparrow スピン電子のイオン化準位，親和準位は，1.6.4 節に倣って，

$$\begin{aligned} \varepsilon_{I\uparrow} &= \varepsilon_v - I_{\uparrow} = E^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) - E^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow} - 1, n_{\downarrow}) \\ &= a_{\uparrow} + bn_{\downarrow} + c_{\uparrow}(2n_{\uparrow} - 1) = \varepsilon_{\uparrow}^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow} - 1/2, n_{\downarrow}), \\ \varepsilon_{A\uparrow} &= \varepsilon_v - A_{\uparrow} = E^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow} + 1, n_{\downarrow}) - E^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \\ &= a_{\uparrow} + bn_{\downarrow} + c_{\uparrow}(2n_{\uparrow} + 1) = \varepsilon_{\uparrow}^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow} + 1/2, n_{\downarrow}), \end{aligned}$$

となり，LDA と同様に，遷移状態（イオン化する準位，あるいは電子を付加する準位の電子を 1/2 個増減した状態）で方程式 (1.74) を解いて得られる．イオン化準位と親和準位を，原子軌道の 1 電子エネルギー ε_0 ，クーロン積分 U ，交換積分 J_{H} を用いて，

$$\begin{aligned} \varepsilon_{I\uparrow} &= \varepsilon_0 + Un_{\downarrow} + (U - J_{\text{H}})(n_{\uparrow} - 1), \\ \varepsilon_{A\uparrow} &= \varepsilon_0 + Un_{\downarrow} + (U - J_{\text{H}})n_{\uparrow}, \end{aligned}$$

と表せるので， a_{σ} ， b ， c_{σ} を用いた表記と比べて， $a_{\sigma} = \varepsilon_0 - \frac{1}{2}(U - J_{\text{H}})$ ， $b = U$ ， $c = \frac{1}{2}(U - J_{\text{H}})$ であることがわかる．したがって，全エネルギー (1.76) は，

$$\begin{aligned} E_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}}^{\text{LSDA}} &= E_0 + \varepsilon_0 n + Un_{\uparrow}n_{\downarrow} + \frac{1}{2}(U - J_{\text{H}})n_{\uparrow}(n_{\uparrow} - 1) \\ &\quad + \frac{1}{2}(U - J_{\text{H}})n_{\downarrow}(n_{\downarrow} - 1), \end{aligned} \quad (1.77)$$

LSDA 固有値は，

$$\varepsilon_{\sigma}^{\text{LSDA}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \frac{\partial E_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}}^{\text{LSDA}}}{\partial n_{\sigma}} = \varepsilon_0 + Un_{-\sigma} + (U - J_{\text{H}})(n_{\sigma} - 1/2), \quad (1.78)$$

と書ける．これより， \uparrow スピンと \downarrow スピンの準位は $J_{\text{H}}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ だけ交換分裂する．

1.7 LDA+U 近似

Kohn-Sham 方程式の固有値 $\varepsilon_k^{\text{LDA}}$ は 1 粒子励起エネルギーには対応しないので，最低非占有準位の固有値と最高占有準位の固有値の差は，1 粒子ギャップ（バンドギャップ）に比べて一般的に

小さい．電子間相互作用の強い d 電子系， f 電子系，とくに Mott 絶縁体ではとくにその傾向が強い．このような場合は，Hartree-Fock 近似を用いて，より正確な 1 粒子励起エネルギーを求める必要がある．しかし，第一原理計算には Hartree-Fock 近似は非常に計算量が多く，はるかに計算量の少ない LDA で d 電子系， f 電子系を扱いたい．このために，LDA の基底状態の全エネルギーの表式 (1.64) のうち， d 電子間あるいは f 電子間の相互作用の部分を Hartree-Fock 近似で用いる表式に置き換えるのが LDA+ U 近似である¹⁶：

$$E_N^{\text{LDA}+U} = E_N^{\text{LDA}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \bar{U} n_i (n_i - 1) + \sum_{i=1}^N \left[\sum_{\gamma} U n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} + \sum_{\gamma>\gamma'} U' n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma'\downarrow} + \sum_{\gamma>\gamma',\sigma} (U' - J_H) n_{i\gamma\sigma} n_{i\gamma'\sigma} \right] \quad (1.79)$$

ここで，LDA における電子間相互作用エネルギー $-\frac{1}{2} \bar{U} n_i (n_i - 1)$ を差し引いてから，Hartree-Fock 近似の電子間相互作用エネルギーを加えている． U ， U' ， J_H は式 (1.58) で定義されるクーロン積分，交換積分である．LDA+ U 法は， d 電子系， f 電子系における Mott 絶縁体，軌道整列，電荷整列の問題に多く適用され，成功を収めている．

¹⁶ V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen: *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).

第2章 電子相関の効果

2.1 自己エネルギー補正

第1章では、 N 電子系の波動関数は単一の Slater 行列式で表す 1 電子近似の範囲内で、Hartree-Fock 近似, LDA, LSDA, LDA+ U 近似などでバンド理論に電子間相互作用を取り入れた。したがって、各電子は他の電子が作る平均場ポテンシャル v^{MF} を受けながら、それぞれの Bloch 状態 $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ に留まっていた。電子間相互作用の効果をさらに精度よく取り入れるには、電子同士の衝突で電子が異なった Bloch 状態に散乱される効果を取り入れる必要がある。つまり、Bloch 状態 $\mathbf{k}\lambda$, $\mathbf{k}'\lambda'$ にある電子が衝突し、異なる $\mathbf{k} + \mathbf{q}\bar{\lambda}$, $\mathbf{k}' - \mathbf{q}\bar{\lambda}'$ に散乱される効果 (図 2.1) を取り入れる。このためには、Slater 行列式 (式 (1.11))

$$\Psi_N = |\psi_{\mathbf{k}\lambda}\psi_{\mathbf{k}'\lambda'}\psi_{\mathbf{k}''\lambda''}\dots\dots|$$

に様々な $\mathbf{q}\lambda\lambda', \bar{\lambda}\bar{\lambda}'$ を持つ Slater 行列式 $|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}\psi_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\bar{\lambda}'}\psi_{\mathbf{k}''\lambda''}\dots\dots|$ が混成してくることを考える。混成は、電子間相互作用 H' (ハミルトニアン (1.8) 参照) の非対角要素によって引き起こされる。また、一般に散乱は 1 回に限らず、何回も (場合によっては無限回) 起こるので、膨大な数の Slater 行列式の混成を考えなければならない。複数の Slater 行列式の線型結合で表さなければならない電子系の状態を、電子相関 (electron correlation) のある状態と呼ぶ。

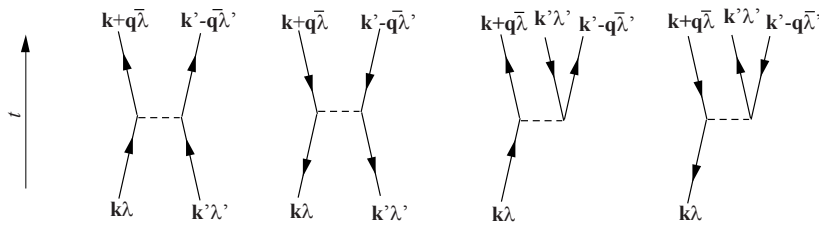


図 2.1: 電子間相互作用による Bloch 電子の散乱。上向き矢印は電子, 下向き矢印はホール, 破線は電子間相互作用を表す。時間 t は下から上へ流れる。左より, 電子-電子散乱 $(\mathbf{k}\lambda) + (\mathbf{k}'\lambda') \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}\bar{\lambda}) + (\mathbf{k}' - \mathbf{q}\bar{\lambda}')$, ホール-ホール散乱 $(\mathbf{k}\lambda) + (\mathbf{k}'\lambda') \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}\bar{\lambda}) + (\mathbf{k}' - \mathbf{q}\bar{\lambda}')$, 電子による電子-ホール対励起 $(\mathbf{k}\lambda) \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}\bar{\lambda}) + (\mathbf{k}'\lambda') + (\mathbf{k}' - \mathbf{q}\bar{\lambda}')$, ホールによる電子-ホール対励起 $(\mathbf{k}\lambda) \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}\bar{\lambda}) + (\mathbf{k}'\lambda') + (\mathbf{k}' - \mathbf{q}\bar{\lambda}')$ 。ここで, $(\mathbf{k}\lambda)$ は Bloch 状態 $\mathbf{k}\lambda$ に空いたホールを表す。

上記のように、電子間の散乱は電子系の全運動量 $\sum_{q=1}^N \hbar\mathbf{k}^{(q)}$ を保存する。電子系の基底状態では通常、全運動量 = 0 であるので、基底状態に運動量 $\hbar\mathbf{k}$ の電子を 1 個付け加えると電子系の全運動量は $\hbar\mathbf{k}$ となるが、これも電子-電子散乱により不変である (図 2.1 左)。基底状態から運動量 $\hbar\mathbf{k}$ の電子を 1 個引き抜いたあと (運動量 $-\hbar\mathbf{k}$ のホールを付け加えたあと) の電子系の全運動量 $-\hbar\mathbf{k}$

も、電子-電子散乱（ホール-ホール散乱）により不変である（図 2.1 中左）¹。したがって $\hbar k$ は、付け加えた 1 個の電子，ホールの保存量で，良い量子数となっている。

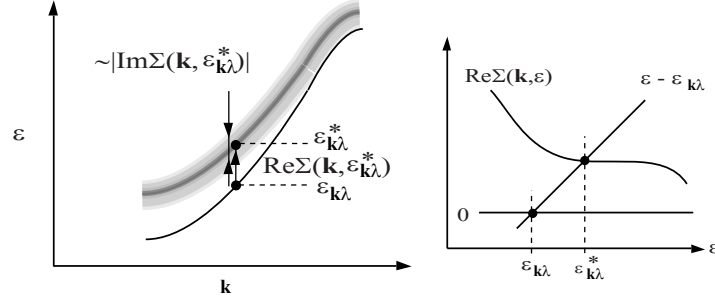


図 2.2: 電子相関によるバンド構造の変化の模式図．右は作図による $\varepsilon = \varepsilon_{k\lambda} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式 (2.1)) の解法．

1 電子近似の範囲では，バンド電子のエネルギー ε を k の関数として $\varepsilon = \varepsilon_{k\lambda}$ と定義できたが (1.2 節)，電子-電子散乱，ホール-ホール散乱のために，バンド電子は有限の寿命幅（半値全幅） $\hbar/\tau_{k\lambda}$ を持つようになる．また，電子-電子散乱，ホール-ホール散乱により，バンド電子のエネルギーも有限値 $\Delta E_{k\lambda}$ だけずれるようになる．図 2.2 に，このようなバンド構造の変化を示す．1 電子近似では細い線で描かれるエネルギー・バンドが，電子相関効果により幅を持ちぼけている．電子相関によるバンドの“ぼけ”はエネルギー方向に起こり，運動量方向には起こらない．そこで，寿命幅に比例した虚部とエネルギーのずれに等しい実部をもつ複素数の量自己エネルギー（self-energy）を定義する．有限の寿命幅により電子はエネルギー ε の不確定性をもつから，自己エネルギーは定数ではなくエネルギー ε の関数でなければいけないであろう．自己エネルギーを（とりあえず，バンド指数 λ 依存性を無視して） $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と書くと， $\varepsilon = \varepsilon_{k\lambda} + \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ から，バンド電子の中心エネルギーは

$$\varepsilon = \varepsilon_{k\lambda} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (2.1)$$

を満たす $\varepsilon \equiv \varepsilon_{k\lambda}^*$ で与えられ，エネルギー分布幅は虚数部 $\sim |\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{k\lambda}^*)|$ に比例すると考えられる．式 (2.1) の作図による解法を図 2.2 に示す．

（1 粒子）スペクトル関数（single-particle spectral function） $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ という関数を

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) \equiv -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{k\lambda} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (2.2)$$

と定義すると， $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = -i0^+$ （ 0^+ は無限小の正の数を表す）のとき，公式を $1/(x - i^+) = P/x + i0^+\pi\delta(x)$ （ P ：主値を表す）用いると， $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は，

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{k\lambda} - 0^+} = \sum_{\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k\lambda}), \quad (2.3)$$

となり，バンドのエネルギー $\varepsilon_{k\lambda}$ にピークを持つデルタ関数の集合となる． $\Sigma_{\lambda}(\mathbf{k}, \varepsilon) \neq 0$ のときは

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \frac{\text{Im}\Sigma_{\lambda}(\mathbf{k}, \varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_{k\lambda} - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)]^2 + \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)^2} \quad (2.4)$$

¹これらの散乱を，運動量 $\hbar k$ をもつ電子による電子-ホール対励起（図 2.1 中右），運動量 $-\hbar k$ をもつホールによる電子-ホール対励起（図 2.1 右）と見ることもできる．

となり, $\text{Im}\Sigma_\lambda(\mathbf{k}, \varepsilon) < 0$ ならば, 近似的に $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*$ にピークをもつローレンツ型関数の集合になる. $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*$ のまわりで自己エネルギーを

$$\begin{aligned}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) &\simeq \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*) + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*} (\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*) + i\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*) \\ &\equiv \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*) - \alpha_{\mathbf{k}\lambda}(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*) + i\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)\end{aligned}$$

と展開して式 (2.2) に代入すると,

$$\begin{aligned}A(\mathbf{k}, \varepsilon) &\simeq -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \frac{\text{Im}\Sigma_\lambda(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)}{[(1 + \alpha_{\mathbf{k}\lambda})(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)]^2 + \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)^2} \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \frac{1}{1 + \alpha_{\mathbf{k}\lambda}} \frac{\frac{1}{1 + \alpha_{\mathbf{k}\lambda}} \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)}{(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)^2 + \left[\frac{1}{1 + \alpha_{\mathbf{k}\lambda}} \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*) \right]^2}\end{aligned}$$

となり, ローレンツ関数のピーク幅 (半値全幅) は $\frac{2}{1 + \alpha_{\mathbf{k}\lambda}} \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*)$, 面積は $\frac{1}{1 + \alpha_{\mathbf{k}\lambda}}$ となる.

以下に述べるように, $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は, (1 粒子) グリーン関数 (single-particle) Green's function)

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) \equiv \sum_{\lambda} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (2.5)$$

と呼ばれる関数の虚部で与えられる.

2.2 1 粒子 Green 関数

物理学における Green 関数 (Green's function) $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; t)$ は, 時刻 $t = 0$ で位置 \mathbf{r}' に外場の刺激 (例えば, 電場, 磁場) $\delta(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を与えたときの物理量 (例えば, 電気分極, 磁化) の時間・空間発展を表す応答関数 (例えば, 誘電率, 帯磁率). 従って, 時間的・空間的に変動する外場 $F(\mathbf{r}, t)$ に応答する物理量 $P(\mathbf{r}, t)$ は, 線型応答の範囲内で,

$$P(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; t - t') F(\mathbf{r}', t') \quad (2.6)$$

で与えられる. これらを,

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}; t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t}, \quad (2.7)$$

などとフーリエ変換した $G(\mathbf{k}, \omega)$, $F(\mathbf{k}, \omega)$, $P(\mathbf{k}, \omega)$ を用いると, 線型応答関係 (2.6) は,

$$P(\mathbf{k}, \omega) = G(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.8)$$

と書き換えられる. 例として, 電場 $E(\mathbf{k}, \omega)$, 電気変位 $D(\mathbf{k}, \omega)$, 誘電率 $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ の間の関係式 $D(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) E(\mathbf{k}, \omega)$, 磁場 $H(\mathbf{k}, \omega)$, 磁化 $M(\mathbf{k}, \omega)$, 磁化率 $\chi(\mathbf{k}, \omega)$ の間の関係式 $M(\mathbf{k}, \omega) = \chi(\mathbf{k}, \omega) H(\mathbf{k}, \omega)$ などがある.

多電子系の量子力学において，上記のグリーン関数に対応する線型応答関数を考える．簡単のため，まず結晶格子の存在を無視し，一様な空間における電子系，すなわち自由電子系を考える．まず，電子を座標 \mathbf{x} ($\equiv (\mathbf{r}, s)$) に生成・消滅させる演算子 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$, $\hat{\psi}(\mathbf{x})$ を定義し，反交換関係

$$\begin{aligned} \{\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\} &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{s,s'}, \\ \{\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\} &= 0, \quad \{\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\} = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

を満たすとする．ここで， $\{A, B\} \equiv AB + BA$ である． N 電子系の基底状態 $\Psi_{N,g}$ に時刻 $t = 0$ で座標 \mathbf{x}' に電子を付加し，時刻 t (> 0) に座標 \mathbf{x} で付加した電子を見出す確率振幅

$$\theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0) | \Psi_{N,g} \rangle \quad (2.10)$$

($\theta(t)$: 階段関数) を考える．ここで，時間に依存する演算子 $A(t)$ は，全電子系のハミルトニアン $H_N(1.8)$ を第2量子化したハミルトニアン²，

$$\begin{aligned} H &= \int d\mathbf{x} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x}) \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') v(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

を用いて，

$$A(t) \equiv e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar} \equiv e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$$

で与えられる．今後扱いやすくするために，式(2.10)に，時刻 $t = 0$ で位置 \mathbf{x}' にホールを付加し，時刻 t (> 0) に位置 \mathbf{x} でホールを見出す確率振幅

$$\theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}(\mathbf{x}', 0) | \Psi_{N,g} \rangle$$

の複素共役 $\theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) | \Psi_{N,g} \rangle$ を足し，遅延 Green 関数 (retarded Green's function) と呼ばれる応答関数，

$$G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \{\hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0)\} | \Psi_{N,g} \rangle, \quad (2.12)$$

を定義する³．有限温度の場合は，式(2.12)の基底状態 $\Psi_{N,g}$ での期待値を熱平均に置き換える．

² ここで，

$$h(\mathbf{x}) \equiv -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + v^{\text{core}}(\mathbf{x}), \quad v(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \equiv e^2 / |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$$

であるが，実際は，電子間相互作用のうち平均場的なものは $h(\mathbf{x})$ に含めて

$$h(\mathbf{x}) = h^{\text{H}} \quad \text{あるいは} \quad h(\mathbf{x}) = h^{\text{LDA}}$$

とすることが多い．

³ この他に，先進 Green 関数 (advanced Green's function)

$$G^A(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(-t) \langle \Psi_{N,g} | \{\hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0)\} | \Psi_{N,g} \rangle,$$

時間整列演算子 T を用いた時間整列 Green 関数 (time-ordered Green's function)

$$G^T(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_{N,g} | T[\hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0)] | \Psi_{N,g} \rangle$$

第2量子化ハミルトニアン (2.11) は, $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$, $\hat{\psi}(\mathbf{x})$ の代わりに Bloch 電子の生成・消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$, $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ を用いて,

$$H = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'\mathbf{k}''\lambda''\mathbf{k}'''\lambda'''} \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}'\lambda'} | v | \psi_{\mathbf{k}''\lambda''} \psi_{\mathbf{k}'''\lambda'''} \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}''\lambda''} \hat{a}_{\mathbf{k}'''\lambda'''} \quad (2.13)$$

と書くこともできる. ここで, $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$, $\hat{\psi}(\mathbf{x})$ と $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$, $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ は,

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \quad \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \quad (2.14)$$

の関係にある. $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$, $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ の満たす反交換関係は,

$$\{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger\} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\lambda, \lambda'}, \\ \{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}\} = 0, \quad \{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}\} = 0 \quad (2.15)$$

これに対応して, Green 関数

$$G_{\lambda, \lambda'}^R(\mathbf{k}; t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger(0)\} | \Psi_{N,g} \rangle, \quad (2.16)$$

が定義され, 用いられる.

2.2.1 電子相関を無視できる場合の Green 関数

電子相関を無視できる場合, すなわち Hartree-Fock 近似が成り立つ場合, Green 関数 (2.12) は, Hartree-Fock 近似における Koopmans の定理 $H \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \Psi_{N,g} \rangle = (E_{N,g} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \Psi_{N,g} \rangle$ (式 (1.52) と等価), $H \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | \Psi_{N,g} \rangle = (E_{N,g} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | \Psi_{N,g} \rangle$ (式 (1.54) と等価) と, 反交換関係 (2.15) を用いて,

$$\begin{aligned} G_0^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \{\hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0)\} | \Psi_{N,g} \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \sum_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} \langle \Psi_{N,g} | \{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger\} | \Psi_{N,g} \rangle \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}') \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \sum_{\mathbf{k}\lambda\mathbf{k}'\lambda'} \langle \Psi_{N,g} | \{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger\} | \Psi_{N,g} \rangle \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}'\lambda'}^*(\mathbf{x}') e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} t / \hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \sum_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}') e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} t / \hbar}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$= \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_{N,g} | \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0) | \Psi_{N,g} \rangle & (t > 0) \\ \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_{N,g} | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) | \Psi_{N,g} \rangle & (t < 0) \end{cases}$$

が用いられることがあるが, どの Green 関数を用いても計算される物理量は等しい. 本書では遅延 Green 関数を用いる.

となる．式 (2.17) の最後の辺は， $t = 0$ で1点 \mathbf{r}' に与えた刺激が，Bloch 状態の重ね合わせに分解され，それぞれの Bloch 状態が結晶内を伝播して行く様子を示している．

実空間・実時間上の Green 関数 $G_0^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t)$ (式 (2.17)) に $\psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x})\psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\mathbf{x}')$ を掛けて \mathbf{x} と \mathbf{x}' について積分し (実空間 $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ に関するフーリエ変換に対応)，

$$\begin{aligned} G_{0\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}, t) &\equiv \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' G_0^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\mathbf{x}') \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \sum_{\mathbf{k}''\lambda''} \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}''\lambda''}^*(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\mathbf{x}') e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}''\lambda''} t/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} t/\hbar} \delta_{\lambda,\lambda'} \end{aligned} \quad (2.18)$$

を得る． $\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$ の代わりに $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ を用いた Green 関数 (2.16) を用いても同様に，

$$G_{0\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}; t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger \} | \Psi_{N,g} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \delta_{\lambda,\lambda'} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^0 t/\hbar} \quad (2.19)$$

を得る．さらに時間に関してもフーリエ変換して，

$$\begin{aligned} G_{0\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}, \varepsilon) &\equiv \int_0^\infty dt G_{0\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}, t) e^{i\varepsilon t/\hbar - 0^+ t} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{i(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})t/\hbar - 0^+ t} \delta_{\lambda,\lambda'} \\ &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\delta_{\lambda,\lambda'}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + i0^+} = \left[\frac{\mathcal{P}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}} - \pi i \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \right] \delta_{\lambda,\lambda'}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

を得る．ここで，無限小の正数 0^+ は，時間積分の $t = +\infty$ における収束を保障するために導入している．

$G_{0\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式 (2.20)) を用いて1粒子スペクトル関数を

$$A_0(\mathbf{k}, \varepsilon) \equiv -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \text{Im} G_{0\lambda,\lambda}^R(\mathbf{k}, \varepsilon)$$

と定義すると，

$$A_0(\mathbf{k}, \varepsilon) \equiv \sum_{\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (2.21)$$

となり，確かに式 (2.3) と同じ量になっている．単位体積当りの状態密度 $n(\varepsilon)$ は自由電子の状態密度

$$n_0(\varepsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (2.22)$$

に等しくなり，運動量分布関数 (momentum distribution function)

$$n(\mathbf{k}) \equiv \int_{-\infty}^{\mu} A(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (2.23)$$

は階段関数

$$n_0(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (2.24)$$

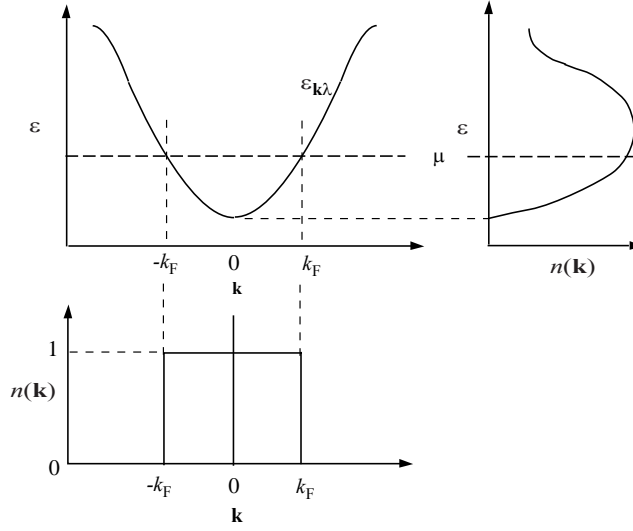


図 2.3: 電子相関のない場合のバンド分散 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ (スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ のデルタ関数状ピークの軌跡), 状態密度 $n(\varepsilon)$, 運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$. μ は電子の化学ポテンシャル.

となる. 以上の物理量を図 2.3 に模式的に示す. Fermi 面は $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} = \mu$ で与えられ, \mathbf{k} -空間のうち, Fermi 面に囲まれた $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} < \mu$ の部分が電子によって占有されている. Fermi 面が囲む体積 (を $(2\pi)^3$ で割ったもの) は, 式 (2.22) を用いて,

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_0(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon n_0(\varepsilon) = \bar{n}$$

となり, 電子密度 $\bar{n} \equiv N/V$ に等しいことがわかる.

2.2.2 多電子系の Green 関数の一般論

電子相関のある場合を含む一般的な Green 関数について述べる. Bloch 関数の生成・消滅演算子を用いた Green 関数 (2.16) を考える. 式 (2.13) のハミルトニアン H で与えられる多電子系の Schrödinger 方程式

$$H|\Psi_{N',i}\rangle = E_{N',i}|\Psi_{N',i}\rangle$$

を満たす固有状態 $|\Psi_{N',i}\rangle$ ($N' = N, N \pm 1, N \pm 2, \dots$, i : 多電子状態を表す指標, $i = g$: 基底状態) から恒等演算子 $\sum_{N',i} |\Psi_{N',i}\rangle \langle \Psi_{N',i}| = 1$ を作り,

$$\begin{aligned} G_{\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}; t) &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger \} | \Psi_{N,g} \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \sum_i \langle \Psi_{N,g} | e^{iHt/\hbar} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-iHt/\hbar} | \Psi_{N+1,i} \rangle \langle \Psi_{N+1,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger | \Psi_{N,g} \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \theta(t) \sum_i \langle \Psi_{N,g} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger | \Psi_{N-1,i} \rangle \langle \Psi_{N-1,i} | e^{iHt/\hbar} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-iHt/\hbar} | \Psi_{N,g} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_i|\langle\Psi_{N+1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger|\Psi_{N,g}\rangle|^2e^{iE_{N,g}t/\hbar}e^{-iE_{N+1,i}t/\hbar} \\
&\quad -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_i|\langle\Psi_{N-1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N,g}\rangle|^2e^{iE_{N-1,i}t/\hbar}e^{-iE_{N,g}t/\hbar}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

が得られる．これを時間に関してフーリエ変換し，

$$\begin{aligned}
&G_{\lambda\lambda'}^R(\mathbf{k},\varepsilon) \\
&= -\frac{i}{\hbar}\sum_i\int_0^\infty dt|\langle\Psi_{N+1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger|\Psi_{N,g}\rangle|^2e^{iE_{N,g}t/\hbar}e^{-iE_{N+1,i}t/\hbar}e^{i\varepsilon t/\hbar-0^+t} \\
&\quad -\frac{i}{\hbar}\sum_i\int_0^\infty dt|\langle\Psi_{N-1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N,g}\rangle|^2e^{iE_{N-1,i}t/\hbar}e^{-iE_{N,g}t/\hbar}e^{i\varepsilon t/\hbar-0^+t} \\
&= \sum_i\frac{|\langle\Psi_{N+1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger|\Psi_{N,g}\rangle|^2}{\varepsilon+i0^+-E_{N+1,i}+E_{N,g}}+\sum_i\frac{|\langle\Psi_{N-1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N,g}\rangle|^2}{\varepsilon+i0^++E_{N-1,i}-E_{N,g}} \\
&= \sum_i|\langle\Psi_{N+1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda'}^\dagger|\Psi_{N,g}\rangle|^2\left[\frac{\mathcal{P}}{\varepsilon-E_{N+1,i}+E_{N,g}}-i\pi\delta(\varepsilon-E_{N+1,i}+E_{N,g})\right] \\
&\quad +\sum_i|\langle\Psi_{N-1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N,g}\rangle|^2\left[\frac{\mathcal{P}}{\varepsilon+E_{N-1,i}-E_{N,g}}-i\pi\delta(\varepsilon+E_{N-1,i}-E_{N,g})\right]
\end{aligned} \tag{2.26}$$

を得る．ここで，公式 $1/(x+i0^+)=\mathcal{P}/x-i\pi\delta(x)$ を用いた． \mathcal{P} は主値積分をあらわす．

線型応答を表す Green 関数 $G(\mathbf{k},\varepsilon)$ の虚部が吸収スペクトルを表すことに対応して，1粒子 Green 関数 $G_{\lambda\lambda'}^R(\mathbf{k},\varepsilon)$ の虚部である1粒子スペクトル関数 (single-particle spectral function) (1.5.2 節，式 (1.52) 参照)

$$\begin{aligned}
A(\mathbf{k},\varepsilon) &\equiv -\frac{1}{\pi}\sum_\lambda\text{Im}G_{\lambda\lambda}^R(\mathbf{k},\varepsilon) \\
&= \sum_{i,\lambda}|\langle\Psi_{N+1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger|\Psi_{N,g}\rangle|^2\delta(\varepsilon-E_{N+1,i}+E_{N,g}) \\
&\quad +\sum_{i,\lambda}|\langle\Psi_{N-1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N,g}\rangle|^2\delta(\varepsilon+E_{N-1,i}-E_{N,g})
\end{aligned} \tag{2.27}$$

は，エネルギー $\varepsilon=E_{N+1,i}-E_{N,g}$ ，運動量 $\hbar\mathbf{k}$ の Bloch 状態に電子を1個付加するスペクトル (右辺第1項) と，エネルギー $\varepsilon=-E_{N-1,i}+E_{N,g}$ ，運動量 $\hbar\mathbf{k}$ の Bloch 状態に電子を引き抜くときのスペクトル (右辺第2項) からなっている．電子相関により，Bloch 状態に付加された電子または電子が引き抜かれ生じたホールは散乱され，系は様々な状態 ($\Psi_{N+1,i}$ または $\Psi_{N-1,i}$) に確率 $|\langle\Psi_{N+1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger|\Psi_{N,g}\rangle|^2$ または $|\langle\Psi_{N-1,i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N,g}\rangle|^2$ (いずれも <1) で遷移する．スペクトル関数 (2.27) の電子付加の部分は逆光電子分光法，電子を引き抜く部分は光電子分光法 (付録??) により測定される⁴．

⁴式 (2.27) では全てのバンド λ について和をとっているが， λ を分離した1粒子スペクトル関数 $A_\lambda(\mathbf{k},\varepsilon)$ も定義できる．例えば強磁性体の場合， $\lambda=\uparrow, \downarrow$ として，スピンを分けたスペクトル $A_\uparrow(\mathbf{k},\varepsilon)$ ， $A_\downarrow(\mathbf{k},\varepsilon)$ を，スピン分解光電子分光，逆光電子分光により測定できる．

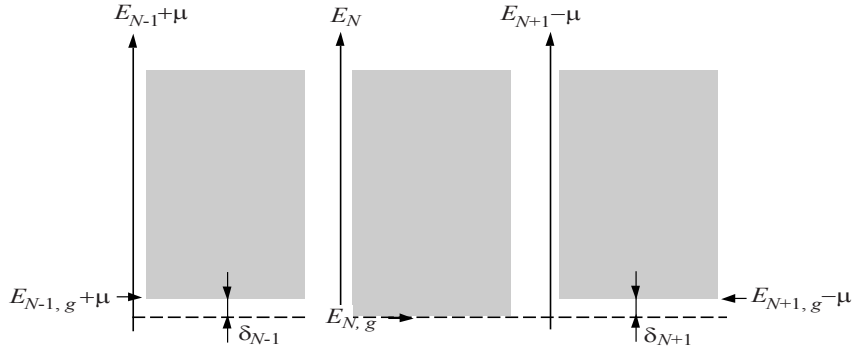


図 2.4: N 電子系, $N \pm 1$ 電子系の全エネルギー準位図. $\delta_{N \pm 1}$: N 電子系基底状態から $N \pm 1$ 電子系への最小励起エネルギーで, 金属ではゼロである. μ : 電子の化学ポテンシャル.

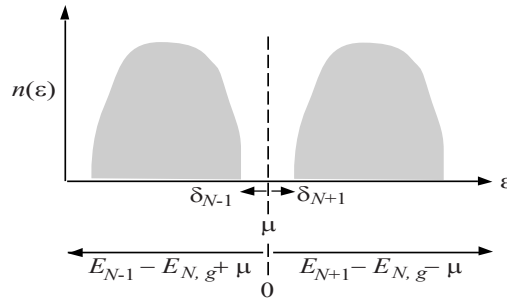


図 2.5: 図 2.4 に対応する状態密度 $n(\epsilon)$. バンドギャップ $\delta_{N+1} + \delta_{N-1}$ は, 金属ではゼロになる.

図 2.4 に, スペクトル関数 (2.27) を与える N 電子系, $N \pm 1$ 電子系の全エネルギー準位図を示す. 異なる電子数をもつ状態のエネルギーを比較するために, $E_{N'}$ ($N' = N, N \pm 1$) ではなく $E_{N'} - N'\mu$ をプロットしている. $\delta_{N \pm 1}$ は, N 電子系基底状態 $|\Psi_{N, g}\rangle$ から $N \pm 1$ 電子系基底状態 $|\Psi_{N \pm 1, g}\rangle$ への励起エネルギーで, $\delta_{N+1} + \delta_{N-1}$ はバンドギャップである. したがって, 金属では $\delta_{N+1} = \delta_{N-1} = 0$ となる. 図 2.5 には, 図 2.4 と同じ系の (1 粒子) 状態密度 (single-particle density of states):

$$n(\epsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\lambda} A(\mathbf{k}, \epsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} A(\mathbf{k}, \epsilon) \quad (2.28)$$

を示す.

$A(\mathbf{k}, \epsilon)$ を占有状態 ($\epsilon < \mu$) でエネルギーに関して積分したもの

$$n(\mathbf{k}) \equiv \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon A(\mathbf{k}, \epsilon) \quad (2.29)$$

は運動量分布関数 (momentum distribution function) である. $A(\mathbf{k}, \epsilon)$ (式 (2.27)) を全エネルギー

ギ一領域で積分すると，恒等演算子 $\sum_{N',i} |\Psi_{N',i}\rangle\langle\Psi_{N',i}| = 1$ を用いて，

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon A(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \sum_{\lambda, i} (|\langle\Psi_{N+1, i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger|\Psi_{N, g}\rangle|^2 + |\langle\Psi_{N-1, i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N, g}\rangle|^2) \\ &= \sum_{\lambda} \langle\Psi_{N, g}|\{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger\}|\Psi_{N, g}\rangle = \sum_{\lambda} 1 \end{aligned} \quad (2.30)$$

となり，バンドの本数に等しくなる．すなわち，各バンドについて，そこから生じるスペクトル強度を積分すると1になるというスペクトル強度の総和則が成り立つ．

電子相関が無視でき，Hartree-Fock 近似が成り立つとき，Koopmans の定理 (1.52), (1.54) が成り立つので，スペクトル関数 (2.27) は，

$$\begin{aligned} \varepsilon &= E_{N+1, i} - E_{N, g} = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \quad (\psi_{\mathbf{k}\lambda} \text{ は非占有状態} : \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} > \mu), \\ \varepsilon &= E_{N-1, i} - E_{N, g} = -\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \quad (\psi_{\mathbf{k}\lambda} \text{ は占有状態} : \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} < \mu) \end{aligned} \quad (2.31)$$

に重み $|\langle\Psi_{N, g}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}|\Psi_{N+1, i}\rangle|^2 = |\langle\Psi_{N+1, i}|\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger|\Psi_{N, g}\rangle|^2 = 1$ のデルタ関数状ピークをもつ

$$A_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \sum_{\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}),$$

となり⁵，確かに式 (2.21) をはじめとして 2.2.1 節の結果を再現している．

2.3 Dyson 方程式

1 粒子 Green 関数と自己エネルギーの関係 (2.5)，

$$G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)},$$

を Dyson 方程式と呼び，頻繁に使われる．以下では，自己エネルギーの定義を兼ねて，Dyson 方程式を導出する．

2.3.1 Dyson 方程式の導出

演算子 $\hat{\psi}(\mathbf{x}, t)$ の満たす Heisenberg の運動方程式

$$i\hbar(\partial/\partial t)\hat{\psi}(\mathbf{x}, t) = [\hat{\psi}(\mathbf{x}, t), H]$$

は，反交換関係 (2.9) から導かれる

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')] &= \hat{\psi}(\mathbf{x}')\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \\ [\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'')\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}'')] & \\ &= \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}'')\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'')\hat{\psi}(\mathbf{x}'')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \end{aligned}$$

⁵LDA でも式 (2.32) がよく用いられるが，Kohn-Sham 方程式のエネルギー固有値は式 (2.31) では与えられないので，厳密には正しくない．

を用いて,

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{x}) - \int d\mathbf{x}' v(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}', t) \right] \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (2.32)$$

となる．従って, Green 関数 $G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t)$ の満たす運動方程式は,

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{x}) \right] G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) \\ & + \frac{i}{\hbar} \theta(t) \int d\mathbf{x}'' v(\mathbf{x}, \mathbf{x}'') \langle \Psi_{N,g} | \{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0) \} | \Psi_{N,g} \rangle \\ & = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{x}) \right] G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) \\ & - \frac{i}{\hbar} \theta(t) \int d\mathbf{x}'' v(\mathbf{x}, \mathbf{x}'') \langle \Psi_{N,g} | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) \{ \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t) \} \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) | \Psi_{N,g} \rangle \\ & = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t), \end{aligned} \quad (2.33)$$

となるが, 電子相関を表す左辺第 2 項を

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{x}) \right] G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) - \int d\mathbf{x}'' \int_0^t dt'' \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}''; t - t'') G^R(\mathbf{x}'', \mathbf{x}'; t'') \\ & = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t), \end{aligned} \quad (2.34)$$

と書き換えることによって, 自己エネルギー (self-energy) $\Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t - t')$ と呼ばれる応答関数を定義する⁶. 式 (2.34) を Dyson 方程式 (Dyson's equation) と呼ぶ. $\Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t - t')$ は, 時刻 t に座標 \mathbf{x} にある電子に, 時刻 t' に座標 \mathbf{x}' にあった他の電子が及ぼすポテンシャルと考えられる. 電子の運動の動的情報を反映して, 時間に依存する点で, 時間に依存しない Hartree-Fock 近似や LDA による平均場ポテンシャルと全く異なる.

Green 関数 (2.25) が満たす Dyson 方程式は, 式 (2.34) をフーリエ変換して,

$$[\hbar\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}] G_{\lambda\lambda'}^R(\mathbf{k}, \varepsilon) \delta_{\lambda,\lambda'} - \sum_{\lambda''} \Sigma_{\lambda\lambda''}(\mathbf{k}, \varepsilon) G_{\lambda''\lambda'}^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = \delta_{\lambda,\lambda'}, \quad (2.35)$$

となる. $G_{\lambda''\lambda'}^R(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を行列 $G^R(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の (λ, λ') 成分とみなして[^]

$$[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}] \delta_{\lambda,\lambda'} - \Sigma_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \varepsilon) = [G^R(\mathbf{k}, \varepsilon)^{-1}]_{\lambda,\lambda'}, \quad (2.36)$$

と書ける. あるいは,

$$G_{\lambda,\lambda'}^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = \left[\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \right]_{\lambda,\lambda'}. \quad (2.37)$$

となる.

簡単のため, バンドが 1 本 ($\lambda = 1$) のみとすると,

$$G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (2.38)$$

⁶ L. Hedin and S. Lundqvist: *Solid State Physics*, Vol.23 (Academic Press, New York, 1969) p.1.

であるので，

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon))^2 + \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)^2} \end{aligned} \quad (2.39)$$

となり，式 (2.4) を再現する．

2.3.2 因果律

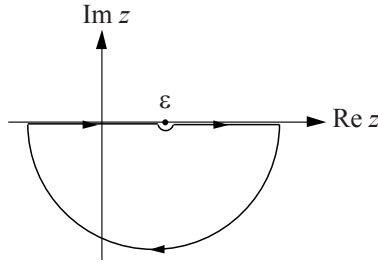


図 2.6: 複素 z 平面上の積分経路

線型応答関数 $G(\mathbf{r}; t)$ は，結果が原因より前に生じないという因果律 (causality) を満たさなければならない，すなわち $t > 0$ のみでゼロと異なる値を持たなければならない．電子の遅延グリーン関数 $G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t)$ ， $G^R(\mathbf{k}; t)$ も同様である．したがって，式 (2.18)，(2.26) のように， t に関する積分が収束する表式，

$$G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = \int_0^{\infty} dt G^R(\mathbf{k}; t) e^{i\omega t - 0^+ t}, \quad (2.40)$$

で $G^R(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を定義する．したがって， $G^R(\mathbf{k}, z)$ は複素 z 平面の下半分で収束し解析的である．そこで，図 2.6 に示す複素 z 平面上の経路に沿った積分

$$\begin{aligned} 0 &= \oint dz \frac{G^R(\mathbf{k}, z)}{\varepsilon - z} = \oint dz \frac{\text{Re} G^R(\mathbf{k}, z) + i \text{Im} G^R(\mathbf{k}, z)}{\varepsilon - z} \\ &= i\pi [\text{Re} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) + i \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon)] + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{P} d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon'} [\text{Re} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon') + i \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon')] \end{aligned} \quad (2.41)$$

(\mathcal{P} : 主値積分) を考えると，実部と虚部はそれぞれ

$$\begin{aligned} \text{Re} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{\text{Im} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'}, \\ \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{\text{Re} G^R(\mathbf{k}, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

を満たす．式 (2.42) は，Kramers-Kronig 関係式と呼ばれる重要な関係式である．

自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, z) \equiv \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - G^R(\mathbf{k}, z)^{-1}$ も複素 z 平面下半分で解析的であるので, $G^R(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と同様にその実部・虚部は Kramers-Kronig 関係式,

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{\operatorname{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'}, \\ \operatorname{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{\operatorname{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

を満たす.

2.4 有限温度における 1 粒子 Green 関数

有限温度における 1 粒子 Green 関数は, $T = 0$ における 1 粒子 Green 関数の基底状態での期待値 $\langle \Psi_{N,g} | \dots | \Psi_{N,g} \rangle$ を熱平均値に置き換えればよい. このとき, 多電子系をカノニカル集合よりもグランドカノニカル集合で考えた方が都合が良い:

$$\begin{aligned} G^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t; T) &= -\frac{i}{\hbar} \frac{\theta(t)}{\Xi} \sum_{N,i} \langle \Psi_{N,i} | \{ \hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', 0) \} | \Psi_{N,i} \rangle e^{-(E_{N,j} - \mu N)/k_B T}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

ここで, $\Xi(T, \mu) \equiv \sum_{N,i} e^{-(E_{N,j} - \mu N)/k_B T}$ は, グランドカノニカル集合の分配関数である.

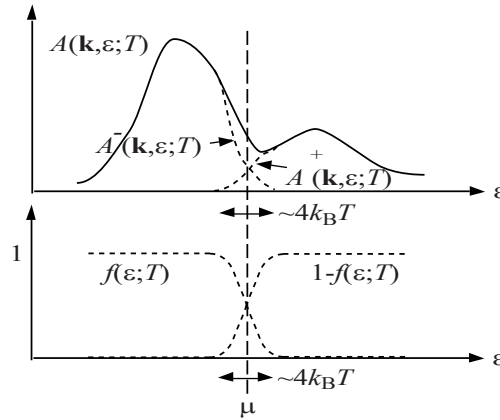


図 2.7: 有限温度における 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ の電子付加部分 $A^+(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ と電子引き抜き部分 $A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ への分解. 下は Fermi 分布関数 $f(\varepsilon; t)$ と $1 - f(\varepsilon; t)$

したがって, 有限温度における 1 粒子スペクトル関数 (2.27) は有限温度で,

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon; T) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N+1,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \Psi_{N,j} \rangle|^2 e^{-(E_{N,j} - \mu N)/k_B T} \delta(\varepsilon - E_{N+1,i} + E_{N,j}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N-1,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | \Psi_{N,j} \rangle|^2 e^{-(E_{N,j}-\mu N)/k_B T} \delta(\varepsilon + E_{N-1,i} - E_{N,j}) \\
& \equiv A^+(\mathbf{k}, \varepsilon; T) + A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T), \tag{2.45}
\end{aligned}$$

となる．ここで， $A^+(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ はスペクトル関数のうち電子付加による部分， $A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ は電子の引き抜きによる部分である．

$$\begin{aligned}
& A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T) \\
& = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N-1,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | \Psi_{N,j} \rangle|^2 e^{-(E_{N,j}-\mu N)/k_B T} \delta(\varepsilon + E_{N-1,i} - E_{N,j}), \\
& A^+(\mathbf{k}, \varepsilon; T) \\
& = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N+1,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \Psi_{N,j} \rangle|^2 e^{-(E_{N,j}-\mu N)/k_B T} \delta(\varepsilon - E_{N+1,i} + E_{N,j}) \\
& = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \Psi_{N-1,j} \rangle|^2 e^{-\{E_{N-1,j}-\mu(N-1)\}/k_B T} \delta(\varepsilon - E_{N,i} + E_{N-1,j}) \\
& = \frac{1}{\Xi} \sum_{N,i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N-1,j} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | \Psi_i^N \rangle|^2 e^{-(E_{N,i}-\varepsilon-\mu N)/k_B T} \delta(\varepsilon + E_{N-1,j} - E_{N,i}) \\
& = \frac{e^{\varepsilon/k_B T}}{\Xi} \sum_{i,j,\lambda} |\langle \Psi_{N-1,i} | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | \Psi_{N,j} \rangle|^2 e^{-(E_{N,j}-\mu N)/k_B T} \delta(\varepsilon + E_{N-1,i} - E_{N,j}) \\
& = e^{\varepsilon/k_B T} A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T). \tag{2.46}
\end{aligned}$$

式 (2.45), (2.46) より，

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon; T) = (1 + e^{\varepsilon/k_B T}) A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T) \tag{2.47}$$

従って， $A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ は， $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と Fermi 分布関数 $f(\varepsilon, T) \equiv 1/(1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}})$ を用いて，

$$A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T) = f(\varepsilon, T) A(\mathbf{k}, \varepsilon; T) \tag{2.48}$$

と表される．同様に $A^+(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は，

$$A^+(\mathbf{k}, \varepsilon; T) = [1 - f(\varepsilon, T)] A(\mathbf{k}, \varepsilon; T) \tag{2.49}$$

で与えられる．図 2.7 に， $A(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ の $A^+(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ と $A^-(\mathbf{k}, \varepsilon; T)$ への分解の様子を示す．

第3章 Fermi 液体の物性

相互作用のない“普通の金属”から出発して電子間の相互作用を強くしていくと電子相関の効果は強くなるが、何らかの相転移が起こるまでは、その金属の物性は定性的に相互作用のない金属と同じであると考えられる．このような、相関の強い金属を Fermi 液体と呼ぶ．相互作用のないときは1個の電子あるいはホール（励起そのものが素励起であったが、Fermi 液体では、電子あるいはホールが相互作用の衣を着た準粒子の励起が素励起となる．相互作用の影響は、準粒子の質量と寿命に繰り込まれ、自己エネルギーによって表される．Fermi 液体では、準粒子ピークが Fermi 準位 μ を横切る k 点の集合として Fermi 面を定義できる．

3.1 1 粒子励起スペクトル

3.1.1 準粒子と質量繰り込み

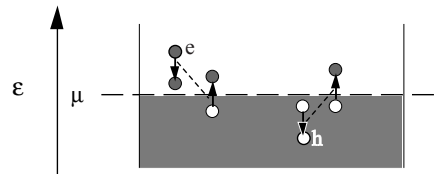


図 3.1: Fermi 準位 μ 近傍の電子 (e) の寿命を決める電子-電子散乱 (左) と、ホール (h) の寿命を決める電子-電子散乱 (右)

Fermi 準位のわずかに上側 (下側) に付け加えられた電子 (ホール) は、図 3.1 に示すように電子-電子散乱により電子-ホール対を励起してエネルギーを失う．エネルギー ε の電子が励起できる電子-ホール対の状態数は $(\varepsilon - \mu)^2$ に比例するので、Fermi 準位 μ 近傍の準粒子が電子励起により散乱される確率は $(\varepsilon - \mu)^2$ に比例する．したがって、 $-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \propto 1/\tau$ は $(\varepsilon - \mu)^2$ に比例する．Kramers-Kronig 関係式 (2.43) を満たすためには、 $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は μ 近傍で奇関数で、テーラー展開の最低次 ($\varepsilon - \mu$ に比例した部分) は負の傾きを持つ必要がある¹．

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq -\alpha_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu) - i\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2 \quad (3.1)$$

ここで、 $\alpha_{\mathbf{k}}$ 、 $\beta_{\mathbf{k}}$ は正の定数である． $\alpha_{\mathbf{k}}$ 、 $\beta_{\mathbf{k}}$ は、一般には \mathbf{k} に依存するが、以下の議論の大部分は、 \mathbf{k} 依存性を無視しても成り立つ．

¹ここでは簡単のために $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \mu) = 0$ とする．

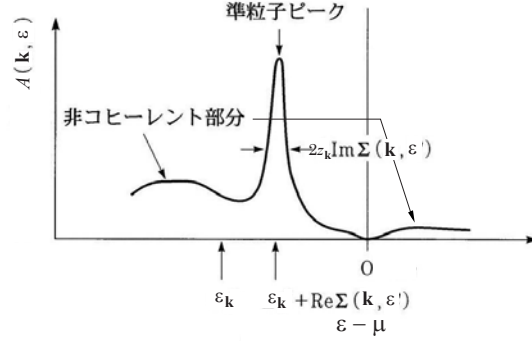


図 3.2: Fermi 液体の 1 粒子スペクトル関数

2.1 節で述べ図 2.2 に示したように, 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (2.39) は $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (2.1) の解:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^* = z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + \mu \quad (3.2)$$

にピークを持つ. ここで, $z_{\mathbf{k}} \equiv 1/(1 + \alpha_{\mathbf{k}})$ (< 1) である. 実際, 自己エネルギー (3.1) を式 (2.39) に代入すると,

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &\simeq \frac{1}{\pi} \frac{\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2}{[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \alpha_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)]^2 + \beta_{\mathbf{k}}^2(\varepsilon - \mu)^4} \\ &= \frac{z}{\pi} \frac{z\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2}{[\varepsilon - \mu - z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^2 + [z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2]^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

が得られる. このスペクトル関数は, 図 3.3 に示すように, $\varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ にピーク (準粒子ピーク (quasi-particle peak)) を持ち, その近傍では Lorentz 型関数で近似される. 準粒子ピークの Lorentz 型関数の半値全幅, すなわち準粒子ピークの寿命幅 (半値全幅) は

$$\hbar/\tau_{\mathbf{k}} \approx -2z_{\mathbf{k}}\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \quad (3.4)$$

で与えられる. 準粒子ピークの幅は, 図 3.3 に示すように, 化学ポテンシャル μ から離れるにつれて増大する.

準粒子ピークが定義できるのは, 準粒子ピークの寿命幅 (3.4) が $|\varepsilon - \mu|$ より小さい範囲なので,

$$-2z_{\mathbf{k}}\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = 2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2 < |\varepsilon - \mu|$$

を満たす範囲である. すなわち, Fermi 準位近傍 $|\varepsilon - \mu| < 1/2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}$ の範囲に準粒子が存在する. したがって, $\varepsilon_{\text{QP}} \equiv 1/2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}$ は準粒子の特徴的なエネルギースケールを与える.

Fermi 面近傍での 1 粒子スペクトル関数のふるまいを詳しく見てみよう. 図 3.3 に示すように, \mathbf{k} が Fermi 面に近づくにつれて準粒子ピークは狭くなっていく. \mathbf{k} が Fermi 面上になれば, μ の近傍では

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq \frac{\beta_{\mathbf{k}}}{\pi} \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2} \propto -\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$$

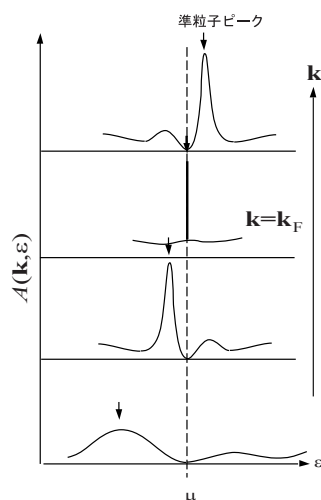


図 3.3: Fermi 液体の 1 粒子スペクトル関数の Fermi 面近傍での振舞い

となり $-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ に比例する．このことから，図??に見るように，Fermi 準位でスペクトル強度はゼロになることがわかる． \mathbf{k} が Fermi 面上に乗ると ($\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$)，準粒子ピークはデルタ関数 $z_{\mathbf{k}}\delta(\varepsilon - \mu)$ となる． $\varepsilon \neq \mu$ かつピークの近傍の領域では，式 (3.3) より，

$$A(\mathbf{k}_F, \varepsilon) = \frac{z_{\mathbf{k}_F}}{\pi} \frac{z_{\mathbf{k}_F} \beta_{\mathbf{k}_F}}{1 + z_{\mathbf{k}_F}^2 \beta_{\mathbf{k}_F}^2 (\varepsilon - \mu)^2} \rightarrow \frac{z_{\mathbf{k}_F}^2 \beta_{\mathbf{k}_F}}{\pi} (\varepsilon \rightarrow \mu),$$

となり，非コヒーレント部分は Fermi 準位で有限値をとる．

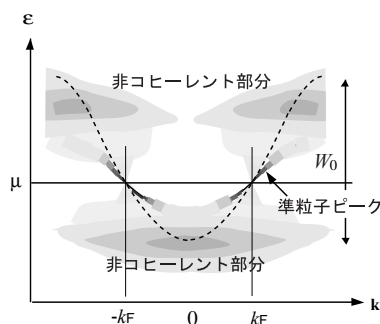


図 3.4: Fermi 液体の 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の強度分布．準粒子バンド $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ が Fermi 波数 k_F で Fermi 準位 μ を，傾き $\hbar v_F$ をもって横切っている．破線は電子相関のない場合のバンド $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ (1 粒子スペクトル関数は，破線上にデルタ関数状のピークをもつ $A_0(\mathbf{k}, \varepsilon)$: 式 (2.32)) で， W_0 はその幅．

準粒子ピークを表す近似的なローレンツ関数 (3.3) には 1 より小さい係数 $z_{\mathbf{k}}$ が掛かっており，準粒子ピークの積分強度は 1 から減少している．スペクトル強度の総和則 (2.30) より，残りのスペクトル強度 $1 - z_{\mathbf{k}}$ も $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は含まなければならない．実際，スペクトル強度 $1 - z_{\mathbf{k}}$ は，非コヒーレント部分 (incoherent part) として，広いエネルギー範囲に分布する．

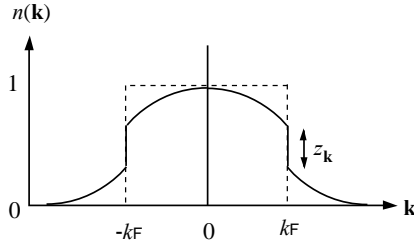


図 3.5: Fermi 液体の運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$. 破線は $n_0(\mathbf{k})$ (式 (2.24)) で与えられる電子相関のない場合の運動量分布関数 .

Fermi 面

Fermi 液体では、フェルミ準位上で鋭い準粒子ピークが存在するので、準粒子のバンド分散が Fermi 準位を横切る ($\varepsilon_{\mathbf{k}} = \mu$ を満たす) \mathbf{k} 点の集合として Fermi 面を定義できる . Fermi 面上では、運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$ (式 (2.29)) が不連続が飛びと示す . したがって、 $n(\mathbf{k})$ が不連続なとびを示す \mathbf{k} の集合としても、Fermi 面を定義できる . そのようにして定義された Fermi 面が囲む体積 (を $(2\pi)^3$ で割ったもの) は電子密度 \bar{n} ($\equiv N/V$) に等しく、相互作用に依存しない . これは Luttinger の総和則 (Luttinger sum rule) とよれば、Fermi 液体の重要な性質である .

質量繰り込みと繰り込み因子

図 3.4 に、 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^* = z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + \mu$ が与える準粒子バンドの分散を示す . この準粒子バンドは、電子相関のない場合のバンド $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ に比べて、 μ を中心にバンドの分散幅が $z_{\mathbf{k}}$ (< 1) 倍に狭くなっている . すなわち、準粒子の質量 m^* が、電子相関のない場合の m_b に比べて、 $z_{\mathbf{k}}^{-1}$ (> 1) 倍に増大している . あるいは、準粒子バンドが Fermi 準位を横切るときの速度 $v_F \equiv (1/\hbar)d\varepsilon_{\mathbf{k}}^*/dk$ (Fermi 速度 (Fermi velocity) と呼ばれる) が、 z 倍に減少している . これは、電子が互いに避けあって運動する電子相関効果のためと考えられる . $z_{\mathbf{k}}$ は繰り込み因子 (renormalization factor) と呼ばれる . 一般の自己エネルギーに対しては、 $z_{\mathbf{k}}$ は、

$$z_{\mathbf{k}} \equiv \left[1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]^{-1} \Bigg|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_F, \varepsilon=\mu}$$

で定義される . Fermi 面上の電子の生成・消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ を用いて、 $z_{\mathbf{k}} \equiv |\langle \Psi_{N-1,g} | \hat{a}_{\mathbf{k}} | \Psi_{N,g} \rangle|^2 = |\langle \Psi_{N+1,g} | \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_{N,g} \rangle|^2$ (スペクトル関数の表式 (2.27) の右辺を参照) と表され、 z が小さいほど、電子またはホールが付加により他の電子が追従して変化する電子相関の効果が強いことを示す . 運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$ は、図 3.5 に示すように、準粒子ピークが Fermi 準位を横切る \mathbf{k} (Fermi 面) での不連続なとびの量は、準粒子ピークのスペクトル重み $z_{\mathbf{k}}$ (< 1) である .

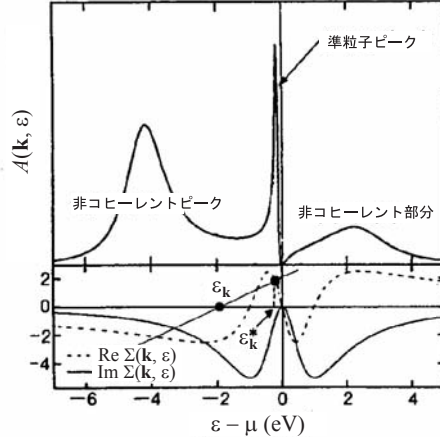


図 3.6: 自己エネルギーと 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$. 自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = -10i(\varepsilon - \mu)/(\varepsilon - \mu + i)^2$, 1 電子近似バンドエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu = -2$ eV に対して, $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (2.1) を解いて得られた準粒子エネルギー $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ と 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を示す.

自己エネルギーの高エネルギー部分からの準粒子への影響

Fermi 液体の自己エネルギー (3.1) は, 実は, 実際の自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の $\varepsilon = \mu$ のまわりのテーラー展開の最低次の項であり, これを広いエネルギー範囲にまで拡張して Kramers-Kronig 関係式 (2.43) の積分を実行することはできない. 式 (3.1) は $|\varepsilon - \mu| \rightarrow \infty$ で発散するので, 積分も発散してしまうからである. そこで, Kramers-Kronig 関係式の積分実行可能な自己エネルギーの一例として,

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = g_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon - \mu}{(\varepsilon - \mu + i\Gamma_{\mathbf{k}})^2} \quad (3.5)$$

の関数形を採用する. 図 3.6 に, その実部と虚部の形状を示す. 式 (3.5) をテーラー展開すると,

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\Gamma_{\mathbf{k}}^2}(\varepsilon - \mu) - 2i\frac{g_{\mathbf{k}}}{\Gamma_{\mathbf{k}}^3}(\varepsilon - \mu)^2 \quad (3.6)$$

となり, 式 (3.1) と比較すると, $\alpha_{\mathbf{k}} = g_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}}^2$, $\beta_{\mathbf{k}} = 2g_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}}^3 = 2\alpha_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}}$ となる. さらに, 電子相関の強い極限 ($z_{\mathbf{k}} \ll 1$) では, $\alpha_{\mathbf{k}}$, $\beta_{\mathbf{k}}$ とともに,

$$\alpha_{\mathbf{k}} = 1 + 1/z_{\mathbf{k}} \simeq 1/z_{\mathbf{k}}, \quad \beta_{\mathbf{k}} = 2\alpha_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}} \simeq 2/z_{\mathbf{k}}\Gamma_{\mathbf{k}}$$

と増大する.

$\Gamma_{\mathbf{k}}$ が電子相関効果の増大とともにどのように変化するかについては, 物理的な推察が必要である. 電子相関の強さは, 電子間相互作用が増大し, 系が Fermi 液体から他の相に転移する直前まできたところで最大になる ($z_{\mathbf{k}}$ がゼロに最も近づく) と考える. このときでも, 電子間相互作用の強さは有限であるから, 自己エネルギーの最大値も有限に留まると考えられる. $|\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)|$ の最大値 $\Sigma_{\max} \sim g_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}} = \alpha_{\mathbf{k}}\Gamma_{\mathbf{k}} \sim \Gamma_{\mathbf{k}}/z_{\mathbf{k}}$ が有限に留まるためには, $\Gamma_{\mathbf{k}}$ は $z_{\mathbf{k}}$ に比例して減少しなければならない. したがって,

$$\alpha_{\mathbf{k}} \simeq 1/z_{\mathbf{k}}, \quad \beta_{\mathbf{k}} \sim 2/z_{\mathbf{k}}^2\Sigma_{\max}$$

と, $\beta_{\mathbf{k}}$ が $\alpha_{\mathbf{k}}$ よりも強い増大を示さなければならない. $\Gamma_{\mathbf{k}}$ は, 自己エネルギー (3.5) が顕著な変化をするエネルギー・スケールを与えるパラメータとなっているので, 電子相関効果の増大は, μ 付近の準粒子のエネルギー・スケール $\varepsilon_{\text{QP}} \equiv 1/2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}} = (1/2z_{\mathbf{k}})(z_{\mathbf{k}}^2\Sigma_{\text{max}}/2) = z_{\mathbf{k}}\Sigma_{\text{max}}/4$ が減少することに現れている.

図 3.6 の例では, $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (2.1) のひとつの解 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ が $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の Fermi 準位 μ 近くの鋭いピーク (準粒子ピーク: quasi-particle peak) を与えている (図 2.2 と同様に, バンド構造 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ と $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ が与えられたとき, 作図により $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^*$ を求められる.) ピーク位置はバンド構造 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ を反映して \mathbf{k} 依存性 (運動量分散) を示し, 準粒子バンド構造 (quasi-particle band structure) を与える. 得られた $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は, 準粒子ピーク以外の非コヒーレント部分にも, Fermi 準位から離れたところに幅広いピークを示している. このような “非コヒーレントピーク” は, Fermi 準位から離れたところで $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ が比較的小さく $\varepsilon \simeq \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ が満たされる場合に生じる.