一般化された Hartree-Fock 理論

—— 電子相関をいれる一つの試み ——

金沢大学理学部　植田直隆，青野茂行

A generalized Hartree-Fock theory in terms of the temperature Green's function is presented to take the electronic correlation effect into account. The correlation effect due to the exotonic pairs causes instabilities in the usual Hartree-Fock state and results in producing new states, e.g., SDW (spin density wave), CDW (charge density wave) and so on. Exitation processes are also examined by analyzing a vertex function, and it is pointed out that degeneracy in triplet states might be resolved due to electronic correlation.

§1 緒　論

電子相関によるエネルギー E^{corr} は非相対論的な近似で，RHF (Rectricted Hartree-Fock) 近似によるエネルギー E^{RHF} と実験値 E^{exp} の差として定義される，

$$E^{exp} = E^{RHF} + E^{corr}$$

E^{exp} は電子状態をあらわすハミルトニアンの固有値になるはづであるが，E^{RHF} と E^{corr} についてはそれぞれに対応する正確なハミルトニアンがあるわけではない。云いかえれば E^{corr} は近似に依存する量であり，これを物理的実在の如く主張するのはいささか躊躇を覚える。全エネルギーのうち E^{RHF} が一体近似による部分であり，E^{corr} が多体効果から来る部分である，とは一般に云われることであるが，E^{RHF} も（後述するように）多体効果を部分的に含むといい出すと，もはや物理の問題ではなく修辞学の問題になってしまう。

電子間相互作用なるものは確に存在する。その一種の平均場近似であるRHFが電子エネルギーの99％以上を与えたとき，グローバルな量である全エネルギーに対しては，それがよい近似であることは否定できない。然し分子の局所的の性質や transient な状態に対して上記の波動関数が正しい姿を与えるという保証はない。むしろ定性的に悪い結果を示すことがしばしば問題とされる。我々は電子間相互作用をどのような形でどこま

で考慮したとき，時にはRHFにとどまり或はそれを越えるかという具合に議論すべきである。

電子ハミルトニアンの固有値問題を正しく解くという方向への努力はなされねばならない。ところでこの努力も，我々が具体的な多電子系を考えたとき，アカデミックな問題にとどまるかもしれぬ，ということを同時に承知すべきである。現実の系では電子状態と他の自由度（例えば振動）との結合が常に存在する，そのため電子間相互作用は e^2/r ではなくて，有効的に他の形になり時には符号さえ反対になるのである。

電子相関が系の性質を劇的に変えてしまう例に超伝導がある。Fermi面の近傍の電子（又は空孔）がいわゆるCooper対をつくり，対の間に有効的に引力の相互作用（格子振動との結合のため）が働くためである（図１ａ参照）。しかもこの相互作用を摂動論的な意味で無限次元まで考慮してはじめて定性的に正しい答に到達する。超伝導の理論はＨＦ理論の一つの一般化である。

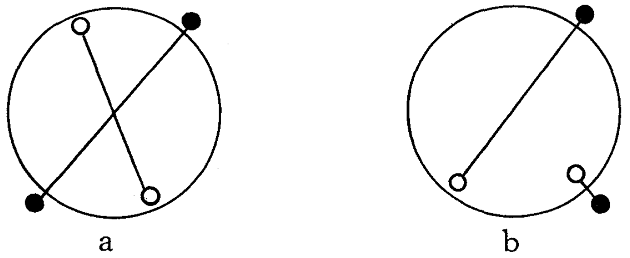

図１　●：粒子，○：空孔，それらを結んで対をあらわす。円は Fermi面
ａ：Cooper対　　ｂ：粒子－空孔対

上の形の電子間相互作用は通常の系に対しては例外的である。HF近似を越えて次に重要と思われる相互作用の形は図１ｂに示したような，電子－空孔対間の相互作用であろう。これらの対の間に有効的に引力が働けば，対がある状態，すなわち励起状態の方が対のない，HF的な意味の基底状態より全エネルギーが安定になる可能性があり，その結果系の状態を定性的に変化させることも考えられる。この形の相互作用を無限次元まで考慮するのもHF理論の一つの一般化であり，現実的にはより望ましいであろう。本論の目的はここにある。形式は超伝導における南部理論[1,2]を踏襲することになる。

§2　Green 関数

有限温度の取扱いをするときはグランドカノニカルなハミルトニアン

$$K = H - \mu N \tag{2.1}$$

をつかうのが便利である。いうまでもなく，Hは通常のハミルトニアン，μは化学ポテンシャル，Nは粒子数の演算子である。統計力学的演算子ρ_Gは下のようにして定義される。

$$Z_G = e^{-\beta\Omega} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta K}, \tag{2.2}$$

$$\rho_G = Z_G^{-1}\, e^{-\beta K} = e^{\beta(\Omega - K)}, \tag{2.3}$$

ここで$\beta = (k_B T)^{-1}$，k_BはBoltzmann 定数。

さて，Kを次のように分類する。

$$K = (H_0 - \mu N) + H' \equiv K_0 + K'$$

$$K_0 = \sum_k \sum_\eta (\epsilon_k - \mu)\, a^+_{k\eta},\ a_{k\eta} \tag{2.4}$$ 註)

$$K' = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \sum_{\eta\eta'} V^{\eta\eta'}_{pr;sq}\ a^+_{p\eta} a_{q\eta}\ a^+_{r\eta'}\ a_{s\eta'}$$

なお

$$V^{\eta\eta'}_{pr:sq} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ \phi^*_{p\eta}(\mathbf{r}_1)\phi^*_{r\eta'}(\mathbf{r}_2) V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\ \phi_{s\eta'}(\mathbf{r}_2)\ \phi_{q\eta}(\mathbf{r}_1) \tag{2.5}$$

である。$\phi_{p\eta}$は1体の軌道関数であり，k，ηはそれぞれ準位，スピン状態をあらわす。$a^+_{k\eta}$，$a_{l\eta}$ 等はそれぞれ生成，消滅のFermi演算子である。

つぎに1体のポテンシャル$\chi^{\eta\eta'}_{kl}$を考え，これをK_0に加え，K′からは差引いておく。$\chi^{\eta\eta'}_{kl}$として種々の可能性を考えれば，電子ー空孔対；$\chi^{\eta\eta}_{kk} a^+_{k\eta} a_{k\eta} + \phi^{\eta\eta'}_{kl} a^+_{k\eta} a_{l\eta'}$，或はCooper対；$\chi^{\eta\eta'}_{kl} a^+_{k\eta} a^+_{l\eta'} + $ C. C. 等があげられるが，ここでは前者にとどめておく。

$$\widetilde{K}_0 = K_0 + \sum_k \sum_\eta \chi_{kk}\, a^+_{k\eta} a_{k\eta} + \sum_{kl} \sum_{\eta\eta'} \phi^{\eta\eta'}_{kl}\ a^+_{k\eta} a_{l\eta'} \tag{2.6}$$

ここでは既に$\chi^{\eta\eta}_{kk}$をスピンに無関係と仮定した。$\phi^{\eta\eta'}_{kl}$に対し固体論では

$$\phi^{\eta\eta'}_{kl} = \phi^{\eta\eta'}_{kl}\, \delta_{lk\pm Q}$$

と特別の場合を考えることが多い。結晶の場合はQとして逆格子ベクトルの場合が面白

註）2体の相互作用は$V^{\eta\eta'}_{km;nl}\, a^+_{k\eta} a^+_{m\eta'}\ a_{n\eta'}\ a_{l\eta}$の如く表現するのが正しい。これを組換えて上のようにしたときあらわれる1体の項は既に対角化されてH_0のなかに含まれている，と解しておく。

い。ここでは出来るだけ一般的に取扱う。$\phi_{kl}^{\eta\eta'}$ の Hermit 性から

$$\phi_{kl}^{\eta\eta'} = \phi_{lk}^{\eta'\eta *} \tag{2.7}$$

ここで次の Green 関数を定義する。

$$\mathbf{G}(i\omega_n) = [\{{}^0\mathbf{G}(i\omega_n)\}^{-1} - (\boldsymbol{\chi} + \boldsymbol{\phi})/\hbar]^{-1} \ , \tag{2.8}$$

$$\omega_n = (2n+1)\pi/\beta\hbar, \quad n \text{ は整数} \tag{2.8 a}$$

${}^0\mathbf{G}(i\omega_n)$ は K_0 の Green 関数であり

$$[{}^0\mathbf{G}(i\omega_n)]^{-1} = i\omega_n \mathbf{1} - (\epsilon - \mu)\mathbf{1}/\hbar \tag{2.9}$$

これをつかって (2.8) を詳しく書けば ($k-\ell$ 対について)

$$\hbar^{-1}\mathbf{G}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} i\hbar\omega_n - \tilde{\epsilon}_k & 0 & -\phi_{kl}^{\uparrow\uparrow} & -\phi_{kl}^{\uparrow\downarrow} \\ 0 & i\hbar\omega_n - \tilde{\epsilon}_k & -\phi_{kl}^{\downarrow\uparrow} & -\phi_{kl}^{\downarrow\downarrow} \\ -\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow} & -\phi_{lk}^{\uparrow\downarrow} & i\hbar\omega_n - \tilde{\epsilon}_l & 0 \\ -\phi_{lk}^{\downarrow\uparrow} & -\phi_{lk}^{\downarrow\downarrow} & 0 & i\hbar\omega_n - \tilde{\epsilon}_l \end{pmatrix}^{-1} \tag{2.10}$$

ただし

$$\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k - \mu + \chi_{kk} \tag{2.11}$$

$\boldsymbol{\chi}$ と $\boldsymbol{\phi}$ をself-consistent に定める条件は

$$\sum_{\omega_n} \frac{e^{-i\omega_n 0^-}}{\beta\hbar} \sum_{mn} \{V_{km;nl}\, \mathrm{tr}[\mathbf{G}_{nm}(i\omega_n)]\mathbf{1} - V_{km;ln}\mathbf{G}_{nm}(i\omega_n)\} - \boldsymbol{\chi}_{kl} - \boldsymbol{\phi}_{kl} = 0 \tag{2.12}$$

ここで，相互作用 $V_{km;nl}$ はスピンに依らないとしてあり，また太文字の $\mathbf{G}_{nm}$，$\boldsymbol{\chi}_{kl}$，$\boldsymbol{\phi}_{kl}$ はスピンについては依然として行列である。

$$\mathbf{G}_{nm} = \begin{pmatrix} G_{nm}^{\uparrow\uparrow} & G_{nm}^{\uparrow\downarrow} \\ G_{nm}^{\downarrow\uparrow} & G_{nm}^{\uparrow\downarrow} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\chi}_{kl} = \begin{pmatrix} \chi_{kk}^{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \chi_{kk}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}\delta_{kl}, \quad \boldsymbol{\phi}_{kl} = \begin{pmatrix} \phi_{kl}^{\uparrow\uparrow} & \phi_{kl}^{\uparrow\downarrow} \\ \phi_{kl}^{\downarrow\uparrow} & \phi_{kl}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

更に tr はスピンについてのみの対角和をあらわす。$\mathbf{G}(i\omega_n)$ や $\boldsymbol{\chi}$, $\boldsymbol{\phi}$ は 4 − 4行列であるが，具体的計算は (2.13) の如く 2 − 2行列で殆ど行うことができる。(2.12)をダイヤグラムでかけば図 2 の如くである。いうまでもなく，図に示された 1 次の相互作用の無限回のくり返し (電子相関の一部) による補正を $\mathbf{G}$ は含むことになる。[2)]

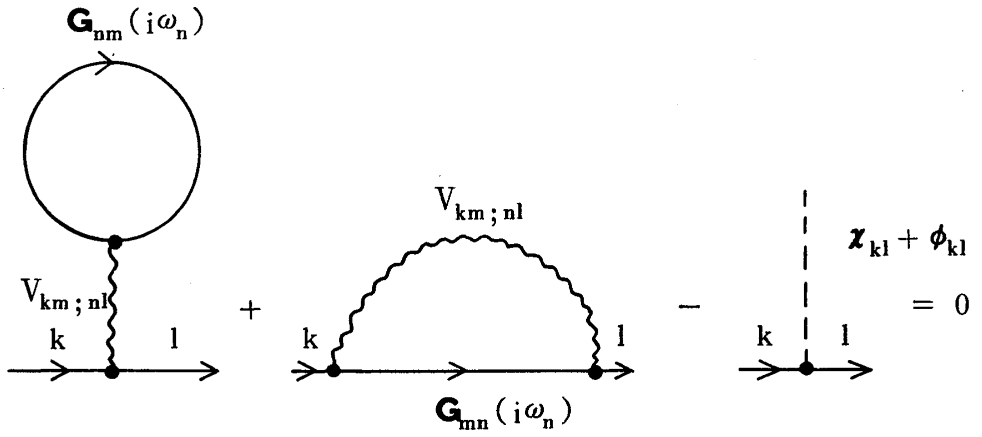

図 2　HF ポテンシャル χ, ϕ と $\mathbf{G}$ を定めるダイヤグラム

(2.12) から直ちに以下がわかる。

$$G_{kk}^{\uparrow\downarrow}(i\omega_n) = G_{kk}^{\downarrow\uparrow}(i\omega_n) = 0, \tag{2.14}$$

$$\chi_{kk} = \sum_{i\omega_n} \frac{e^{-i\omega_n 0^-}}{\beta\hbar} \sum_{mn} \{ V_{km;nk}\, \mathrm{tr}[\,\mathbf{G}_{nm}(i\omega_n)]\, \mathbf{1} - V_{km;kn}\, \mathbf{G}_{nm}(i\omega_n) \}\, \delta_{nm}, \tag{2.15}$$

$$\phi_{kl} = \sum_{i\omega_n} \frac{e^{-i\omega_n 0^-}}{\beta\hbar} \sum_{mn} \{ V_{km;nl}\, \mathrm{tr}[\,\mathbf{G}_{nm}(i\omega_n)]\, \mathbf{1} - V_{km;ln}\, \mathbf{G}_{nm}(i\omega_n) \} \tag{2.16}$$

(2.10) で与えた逆行列を計算して (2.14) と対比させれば, $i\hbar\omega_n - \tilde{\epsilon}_l \neq 0$ を仮定して,

$$\phi_{kl}^{\downarrow\downarrow}\phi_{lk}^{\downarrow\uparrow} + \phi_{kl}^{\downarrow\uparrow}\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow} = 0 \tag{2.17}$$

を得る。ここで $\phi_{mn}^{\mu\mu'}$ が, その大きさはスピンに依存せず, 位相のみがスピンに依存すると仮定して

$$\begin{aligned} \phi_{lk}^{\uparrow\uparrow} &= \phi_{kl}^{\uparrow\uparrow *} = e^{i\theta kl}\, \phi_{kl}^{\downarrow\downarrow} \\ \phi_{lk}^{\downarrow\uparrow} &= \phi_{kl}^{\uparrow\downarrow *} = e^{i\theta' kl}\, \phi_{kl}^{\downarrow\uparrow} \end{aligned} \tag{2.18}$$

とおいて (θkl, θ'kl は実数) (2.17) にいれると

$$e^{i\theta kl} = -\, e^{i\theta' kl} \tag{2.19}$$

を得る。また $\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow}$ のエルミト性から

$$\theta_{kl} = -\,\theta_{lk} \tag{2.20}$$

を容易に得る。

以下の計算のために次の如く略記する，

$$\hbar^{-1}\mathbf{G}(i\omega_n)=\begin{pmatrix} i\hbar\omega_n-\tilde{\epsilon}_k & 0 & -\phi_{kl}^{\uparrow\uparrow} & -\phi_{kl}^{\uparrow\downarrow} \\ 0 & i\hbar\omega_n-\tilde{\epsilon}_k & -\phi_{kl}^{\downarrow\uparrow} & -\phi_{kl}^{\downarrow\downarrow} \\ -\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow} & -\phi_{lk}^{\uparrow\downarrow} & i\hbar\omega_n-\tilde{\epsilon}_l & 0 \\ -\phi_{lk}^{\downarrow\uparrow} & -\phi_{lk}^{\downarrow\downarrow} & 0 & i\hbar\omega_n-\tilde{\epsilon}_l \end{pmatrix}^{-1}$$

$$\equiv\begin{pmatrix} a & 0 & -p & -q \\ 0 & a & q^*e^{-i\theta} & -p^*e^{-i\theta} \\ -p^* & qe^{i\theta} & b & 0 \\ -q^* & -pe^{i\theta} & 0 & b \end{pmatrix}^{-1}, \tag{2.21}$$

$$\theta\equiv\theta_{kl}. \tag{2.21a}$$

その結果逆行列の計算は簡単に行うことができて，

$$\hbar^{-1}\mathbf{G}(i\omega_n)=\frac{1}{ab-|p|^2-|q|^2}\begin{pmatrix} b & 0 & p^* & q^* \\ 0 & b & -qe^{-i\theta} & pe^{i\theta} \\ p & -q^*e^{-i\theta} & a & 0 \\ q & p^*e^{-i\theta} & 0 & a \end{pmatrix} \tag{2.22}$$

これを２－２単位行列及び Pauli のスピン行列

$$\sigma_0=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\ \sigma_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\ \sigma_2=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\ \sigma_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{2.23}$$

をつかってあらわすことができる（$x=i\omega_n$）。

$$\hbar^{-1}\mathbf{G}_{kk}(X)=\hbar^{-1}\sum_{i=0}^{3}G_{kk}^{(i)}\sigma_i=\frac{b}{ab-|p|^2-|p|^2}\sum_{i=0}^{3}\sigma_i\delta_{oi}$$

$$=\left[\frac{A_{kl}^{+}}{x-E_{kl}^{+}}+\frac{A_{kl}^{-}}{x-E_{kl}^{+}}\right]\sum_{i=0}^{3}\sigma_i\delta_{0i} \tag{2.24}$$

$$E_{kl}^{\pm}=\frac{1}{2}[(\tilde{\epsilon}_k+\tilde{\epsilon}_l)\pm\zeta_{kl}],\ A_{kl}^{\pm}=\frac{1}{2}[1\pm(\tilde{\epsilon}_k-\tilde{\epsilon}_l)/\zeta_{kl}] \tag{2.24a}$$

$$\zeta_{kl}=[(\tilde{\epsilon}_k-\tilde{\epsilon}_l)^2+4|\triangle_{kl}|^2]^{1/2} \tag{2.24b}$$

$$|\triangle_{kl}|^2 = |\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow}|^2 + |\phi_{lk}^{\downarrow\uparrow}|^2 \tag{2.24c}$$

ここで $E_{kl}^{\pm}$, ζ_{kl}, $|\triangle_{kl}|^2$ はすべて k, l について対称である。また

$$\hbar^{-1}\mathbf{G}_{kl}(x) = \hbar^{-1}\sum_{i=0}^{3} G_{kl}^{(i)}\sigma_i = \frac{e^{-i\theta/2}}{ab - |p|^2 - |p|^2}\begin{pmatrix} p^* e^{i\theta/2} & q^* e^{i\theta/2} \\ -qe^{-i\theta/2} & pe^{-i\theta/2} \end{pmatrix}$$

$$= \left[\frac{1}{x - E_{kl}^{+}} - \frac{1}{x - E_{kl}^{+}}\right]\frac{e^{i\theta/2}}{\zeta_{kl}}\sum_{i=0}^{3} B_{kl}^{(i)}\sigma_i \tag{2.25}$$

$$(B_{kl}^{(0)},\ B_{kl}^{(1)},\ B_{kl}^{(2)},\ B_{kl}^{(3)}) \equiv (\triangle_{kl}^{0},\ i\triangle_{kl}^{1},\ i\triangle_{kl}^{2},\ i\triangle_{kl}^{3})$$

$$= (\mathrm{Re}(\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow} e^{i\theta/2}),\ i\mathrm{Im}(\phi_{lk}^{\downarrow\uparrow} e^{i\theta/2}),\ i\mathrm{Re}(\phi_{lk}^{\downarrow\uparrow} e^{i\theta/2}),\ i\mathrm{Im}(\phi_{lk}^{\uparrow\uparrow} e^{i\theta/2})) \tag{2.25a}$$

ここで（以下混乱を生じない程度に添子を省く）

$$|\triangle|^2 = \sum_{i=0}^{3} |\triangle^i|^2 \tag{2.26}$$

に注意して

$$\triangle^0 = |\triangle|\cos\eta \qquad (\eta = \eta_{kl}) \tag{2.27}$$

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{3}|\triangle^i|^2} = |\triangle|\sin\eta \tag{2.27a}$$

を満たす η を導入する。また規格化されたベクトル

$$\vec{n} = (\triangle^1,\ \triangle^2,\ \triangle^3)/\sqrt{\sum_{i=1}^{3}|\triangle^i|^2} \tag{2.28}$$

をつかうと

$$\hbar^{-1}\mathbf{G}_{kl}(x) = \left(\frac{1}{x - E^{+}} - \frac{1}{x - E^{-}}\right)\frac{|\triangle|e^{-i\theta/2}}{\zeta}(\sigma_0\cos\eta + i\vec{n}\cdot\vec{\sigma}\sin\eta)$$

$$= \left(\frac{1}{x - E^{+}} - \frac{1}{x - E^{+}}\right)\frac{|\triangle|e^{-i\theta/2}}{\zeta}\cdot e^{i\eta\vec{n}\cdot\vec{\sigma}} \tag{2.29}$$

ただし

$$\vec{\sigma} = (\sigma_1,\ \sigma_2,\ \sigma_3) \tag{2.29a}$$

(2.29) からわかる通り，新しく導入された相関 $\phi_{kl}^{\eta\eta'}$ の効果は，スピン空間における $\vec{n}$ 軸のまわりの回転（大きさ η ）を生じている。なお (2.29) はHalperinと Rice[3]の結果の一般化である。

§3 基底状態

基底状態のエネルギーは正確には求むべくもないからHF近似を行うことにする。ハミルトニアン (2.4) から

$$E=\sum_{k}\sum_{\eta}(\epsilon_k-\mu)\langle a_{k\eta}^{+}a_{k\eta}\rangle$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\eta\eta'}\sum_{pqrs}V_{pr:sq}[\langle a_{p\eta}^{+}a_{q\eta}\rangle\langle a_{r\eta'}^{+}a_{s\eta'}\rangle-\langle a_{p\eta}^{+}a_{s\eta'}\rangle\langle a_{r\eta'}^{+}a_{q\eta}\rangle] \quad (3.1)$$

ただし $\langle a_{p\eta}^{+}a_{s\eta'}\rangle$ 等の計算にこれまでに求めたGreen関数を用いることにより，従来のHF近似より近次が高く一般である。(3.1) を書き換えて

$$E=\sum_{k}(\epsilon_k-\mu)\langle a_{k\uparrow}^{+}a_{k\uparrow}+a_{k\downarrow}^{+}a_{k\downarrow}\rangle$$

$$+\sum_{pqrs}(2V_{pr:sq}-V_{pr:qs})[\frac{\langle a_{p\uparrow}^{+}a_{q\uparrow}+a_{p\downarrow}^{+}a_{q\downarrow}\rangle}{2}\cdot\frac{\langle a_{r\uparrow}^{+}a_{s\uparrow}+a_{r\downarrow}^{+}a_{s\downarrow}\rangle}{2}]$$

$$-V_{pr:qs}[\frac{\langle a_{p\uparrow}^{+}a_{q\uparrow}-a_{p\downarrow}^{+}a_{q\downarrow}\rangle}{2}\cdot\frac{\langle a_{r\uparrow}^{+}a_{s\uparrow}-a_{r\downarrow}^{+}a_{s\downarrow}\rangle}{2}$$

$$+\frac{\langle a_{p\uparrow}^{+}a_{q\downarrow}+a_{p\downarrow}^{+}a_{q\uparrow}\rangle}{2}\cdot\frac{\langle a_{r\uparrow}^{+}a_{s\uparrow}+a_{r\downarrow}^{+}a_{s\uparrow}\rangle}{2}$$

$$-\frac{\langle a_{p\uparrow}^{+}a_{q\downarrow}-a_{p\downarrow}^{+}a_{q\uparrow}\rangle}{2}\cdot\frac{\langle a_{r\uparrow}^{+}a_{s\downarrow}-a_{r\downarrow}^{+}a_{s\uparrow}\rangle}{2}] \quad (3.2)$$

ここにあらわれた平均値は (2.24)，(2.25) のGreen関数であらわすことができる。

$$E=2\sum_{k}(\epsilon_k-\mu)G_{kk}^{(0)}(\bar{0})+\sum_{pqrs}[(2V_{pr:sq}-V_{pr:qs})G_{qp}^{(0)}(\bar{0})G_{sr}^{(0)}(\bar{0})$$

$$-V_{pr:qs}\sum_{i=1}^{3}G_{qp}^{(i)}(\bar{0})G_{sr}^{(i)}(\bar{0})] \quad (3.3)$$

さて

$$\sum_{pqrs}=\sum_{pqrs}[\delta_{pq}+(1-\delta_{pq})][\delta_{rs}+(1-\delta_{rs})]$$

$$= \sum_{pqrs} \delta_{pq} \delta_{rs} + 2 \sum_{pqrs} \delta_{pq} (1-\delta_{rs}) + \sum_{pqrs} (1-\delta_{pq})(1-\delta_{rs}) \tag{3.4}$$

であり，第2項からの寄与は1体関数の直交性から消えることに注意すると，

$$E = 2\sum_{k}(\epsilon_k - \mu) G^{(0)}_{kk}(\bar{0}) + \sum_{pr} W^{(0)}_{pr:rp} G^{(0)}_{pp}(\bar{0}) G^{(0)}_{rr}(\bar{0})$$

$$\sum_{pq}{}' \sum_{rs}{}' \sum_{i=0}^{3} W^{(i)}_{pr:sq} G^{(i)}_{qp}(\bar{0}) G^{(i)}_{sr}(\bar{0}) \tag{3.5}$$

ただし $i \neq 0$ のとき $G^{(i)}_{kk} = 0$ (Eq，(2.14)) をつかい，また

$$W^{(i)}_{pr:sq} = 2V_{pr:sq} \delta_{oi} - V_{pr:qs} \tag{3.6}$$

$G^{(0)}_{kk}(\bar{0})$，$G^{(i)}_{kl}(\bar{0})$ 等は (2.24)，(2.25) をみて容易に計算できる。

$$G^{(0)}_{kk}(0^-) = \sum_{i\omega_n} \frac{e^{-i\omega_n 0^-}}{\beta\hbar} G^{(0)}_{kk}(i\omega_n) = N(E^+_{kl}) A^+_{kl} + N(E^-_{kl}) A^-_{kl} \tag{3.7}$$

$$G^{(i)}_{kl}(0^-) = [N(E^+_{kl}) - N(E^-_{kl})] \frac{e^{-i\theta kl/2}}{\zeta_{kl}} B^{(i)}_{kl} \tag{3.8}$$

$$N(E^\pm) = \frac{1}{e^{\beta E\pm} + 1} \tag{3.9}$$

これからは温度零の極限を考えることにする。

$$T \to 0 \text{ で } \quad N(E^+) \to 0, \; N(E^-) = 1 \tag{3.10}$$

だから

$$\sum_{k} G^{(0)}_{kk}(0^-) \to \sum_{k}^{occ} \tag{3.11}$$

となる。

通常HF近似を再現するためには，さらに $|\triangle| \to 0$ とおき，非対角項 $G^{(i)}_{kl}$ が消えることに注目し，また (2.24 a) から $A^+_{kl} = 0$，$A^-_{kl} = 1$ となるから

$$E^{HF} = 2\sum_{k}^{occ} (\epsilon_k - \mu) + \sum_{p,r}^{occ} [2V_{pr:rq} - V_{pr:pr}] \tag{3.12}$$

従って相関エネルギーは $|\triangle| \neq 0$ の寄与として生ずる。Green関数の対角的な部分からは $|\triangle|^2 / |\tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_l|^2$ に比例して生ずるから，$|\epsilon_k - \epsilon_l| \gg |\triangle|$ の時には無視できて，非対角部分のみを考えればよい。

$$E^{corr}=\sum_{pq}{}'\sum_{rs}{}'\sum_{i=0}^{3}W^{(i)}_{pr:sq}G^{(i)}_{qp}(0^-)\,G^{(i)}_{sr}(0^-)$$

$$=\sum_{pq}{}'\sum_{rs}{}'\sum_{i=0}^{3}W^{(i)}_{pr:sq}\,e^{-i\theta_{qp}/2}\,e^{-i\theta_{sr}/2}\,B^{(i)}_{qp}B^{(i)}_{sr}/\zeta_{qp}\zeta_{sr}$$

$$=\sum_{pr}^{occ}\sum_{qs}^{un}\sum_{i=0}^{3}\frac{1}{\zeta_{qp}\zeta_{sr}}\Big[W^{(i)}_{pr:sq}e^{-i\theta_{qp}/2}e^{-i\theta_{sr}/2}B^{(i)}_{qp}B^{(i)}_{sr}+W^{(i)}_{qs:rp}\,e^{-i\theta_{pq}/2}e^{-i\theta_{rs}/2}$$

$$\times B^{(i)}_{pq}B^{(i)}_{rs}+W^{(i)}_{ps:rq}e^{-i\theta_{qp}/2}e^{-i\theta_{rs}/2}B^{(i)}_{qp}B^{(i)}_{rs}+W^{(i)}_{qr:sp}e^{-i\theta_{pq}/2}e^{-i\theta_{sr}/2}B^{(i)}_{pq}B^{(i)}_{sr}\Big]\tag{3.13}$$

(3.6) をみて i について和をとれば

$$E^{corr}=\sum_{pr}^{occ}\sum_{qs}^{un}\frac{|\triangle_{qp}|}{\zeta_{qp}}\frac{|\triangle_{sr}|}{\zeta_{sr}}$$

$$\times\Big\{\cos\eta_{qp}\cos\eta_{sr}\Big[W^{(0)}_{pr:sq}e^{-i(\theta_{qp}+\theta_{sr})/2}+W^{(0)}_{qs:rp}e^{-i(\theta_{pq}+\theta_{rs})/2}$$

$$+W^{(0)}_{ps:rq}e^{-i(\theta_{qp}+\theta_{rs})/2}+W^{(0)}_{qr:sp}e^{-i(\theta_{pq}+\theta_{sr})/2}\Big]$$

$$+\vec{n}_{qp}\cdot\vec{n}_{sr}\sin\eta_{qp}\sin\eta_{sr}\Big[V_{pr:sp}e^{-i(\theta_{qp}+\theta_{sr})/2}+V_{qs:rp}e^{-i(\theta_{pq}+\theta_{rs})/2}$$

$$-V_{ps:rq}e^{-i(\theta_{qp}+\theta_{rs})/2}-V_{qr:sp}e^{-i(\theta_{pq}+\theta_{sr})/2}\Big]\Big\}\tag{3.14}$$

この計算において，$B^{(i)}_{pq}$ と $B^{(i)}_{qp}$ は i = 1, 2, 3 の時，i →− i と位相を変えることに注意する (Eq. (2.25a)).

また

$$\theta_{qp}=-\theta_{pq},\quad W^{(i)}_{ps:rq}=W^{(i)*}_{qr:sp}\tag{3.15}$$

などをつかい

$$E^{corr}=\sum_{pr}^{occ}\sum_{qs}^{un}\frac{|\triangle_{qp}|}{\zeta_{qp}}\frac{|\triangle_{sr}|}{\zeta_{sr}}\Big\{\cos\eta_{qp}\cos\eta_{sr}\Big[2\mathrm{Re}\left(W^{(0)}_{pr:sq}e^{-i(\theta_{qp}+\theta_{sr})/2}\right)$$

$$+2\mathrm{Re}\left(W^{(0)}_{ps:rq}e^{-i(\theta_{qp}-\theta_{sr})/2}\right)\Big]+\vec{n}_{qp}\cdot\vec{n}_{sr}\sin\eta_{qp}\sin\eta_{sr}$$

$$\times\Big[2\mathrm{Re}\left(V_{pr:sq}e^{-i(\theta_{qp}+\theta_{sr})/2}\right)-2\mathrm{Re}\left(V_{ps:rq}e^{-i(\theta_{qp}-\theta_{sr})/2}\right)\Big]\Big\}\tag{3.16}$$

さてすべての粒子−空孔対に

$$\eta=\eta_{qp}=\eta_{sr},\quad \theta=\theta_{qp}=\theta_{sr} \tag{3.17}$$

が仮定できるとして，

$$\begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{pmatrix} = 2\sum_{pr}^{occ}\sum_{qs}^{un}\frac{|\triangle_{qp}|}{\zeta_{qp}}\frac{|\triangle_{rs}|}{\zeta_{rs}}\begin{pmatrix} \mathrm{Re}(W^{(0)}_{pr:sq}) \\ \mathrm{Im}(W^{(0)}_{pr:sq}) \\ \mathrm{Re}(W^{(0)}_{ps:rq}) \end{pmatrix} \tag{3.18}$$

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{pmatrix} = 2\sum_{pr}^{occ}\sum_{qs}^{un}\frac{|\triangle_{qp}|}{\zeta_{qp}}\frac{|\triangle_{rs}|}{\zeta_{rs}}\begin{pmatrix} \mathrm{Re}(V_{pr:sq}) \\ \mathrm{Im}(V_{pr:sq}) \\ \mathrm{Re}(V_{ps:rq}) \end{pmatrix}\vec{n}_{qp}\cdot\vec{n}_{sr} \tag{3.18 a}$$

と略記すると

$$E^{corr}=\cos^2\eta(W_1\cos\theta-W_2\sin\theta+W_3)$$

$$+\sin^2\eta(V_1\cos\theta-V_2\sin\theta-V_3) \tag{3.19}$$

相関エネルギーは θ と η をパラメーターとして含むからこれらを最良にきめねばならない。

$$\frac{\partial E^{corr}}{\partial\eta}=-2\sin\eta\cos\eta[\cos\theta(W_1-V_1)-\sin\theta(W_2-V_2)+W_3+V_3] \tag{3.20}$$

$$\frac{\partial E^{corr}}{\partial\theta}=-\cos^2\eta(W_1\cos\theta+W_2\cos\theta)-\sin^2\eta(V_1\sin\theta+V_2\cos\theta) \tag{3.21}$$

(3.20) から

(1) $\eta=0$ 又は π，　(2) $\eta=\pi/2$，　(3) 括弧内が零

を得る。それぞれに対して

(1) $\eta=0,\ \pi$ のとき，(3.21) から

$$\tan\theta=-W_2/W_1$$

多くの場合 $W_2\simeq 0$ が期待できるから

$\theta\simeq 0$ 又は π

(2) $\eta=\pi/2$ のとき，(3.21) から

$$\tan\theta=-V_2/V_1$$

多くの場合 $V_2 \simeq 0$ が期待できるから

$$\theta \simeq 0 \quad 又は\ \pi$$

(3)　(3.20) の括弧内が零のとき，$W_2 \simeq V_2 \simeq 0$ とおいて

$$\cos\theta = (W_3 + V_3)/(V_1 - W_1) \tag{3.22}$$

同時に (3.21) から

$$\cos 2\eta = (V_1 + W_1)/(V_1 - W_1) \tag{3.23}$$

以上の結果をまとめると表1になる。これにはそれぞれの場合の相関エネルギーも記してある。電子相関による新しい状態の出現は分子内相変化とよぶことができよう。然し有限系のため巨視的な観測の対象にならず，これらの実験的検出には工夫を要する。

表1　電子相関により生ずる新しい状態(相)及び相関エネルギー

	$\lvert\triangle\rvert$	θ	η	E^{corr}	phase
1		0	0	$W_1 + W_3$	CDW
2		0	$\pi/2$	$V_1 - V_3$	ASCW
3	$\neq 0$	π	0	$-W_1 + W_3$	CCW
4		π	$\pi/2$	$-V, -V_3$	ASDW
5		Eq (3.22)	Eq. (3.23)	$\dfrac{V_1W_3 + V_3W_1}{V_1 - W_1}$	saddle point
6	0			0	HF

これらの新しい状態については Fukutome[4] が群論的考察によりそれらの数を尽している。電子相関のため時間反転及びスピン空間での回転の対称性が破れることに注目したのが彼の議論の骨子である。我々の取扱いと彼の結果とを対比しておく。

まづ $\lvert\triangle\rvert = 0$ のとき RHF (Restricted HF) 状態が生ずる。

$\lvert\triangle\rvert \neq 0$ のとき8個の新しい状態が可能となる。

1. CDW　(Charge Density Wave)　$\theta = 0,\ \eta = 0$
2. CCW　(Charge Current Wave)　$\theta = \pi,\ \eta = 0$
3. ASCW　(Axial Spin Current Wave)　$\theta = 0,\ \eta = \pi/2$

すべての $\vec{n}$ が平行又は反平行

4. ASDW (Axial Spin Density Wave) $\theta=\pi,\ \eta=\pi/2$
すべての$\vec{n}$が平行又は反平行
5. ASW (Axial Spin Wave) $\theta\neq 0,\pi,\ \eta=\pi/2$
すべての$\vec{n}$が平行又は反平行
6. TSCW (Torsional Spin Current Wave) $\theta=0,\ \eta=\pi/2$
$\vec{n}$の方向に制限はない。
7. TSDW (Torsional Spin Density Wave) $\theta=\pi,\ \eta=\pi/2$
$\vec{n}$の方向に制限はない。
8. TSW (Torsional Spin Wave) $\theta\neq 0,\pi,\ \eta=\pi/2$
$\vec{n}$の方向に制限はない。

解析的な計算はこれらの可能性のうち，何れが実現し易いかを示してくれる。(3.18)におけるW_1，W_2，W_3は通常の系において何れも正の量と考えてよいが，(3.18a)で与えられるV_1，V_2，V_3は$\vec{n}_{pq}$と$\vec{n}_{rs}$が平行な時に正の最大値をとる。このような状態のもとでは，表1からわかる通り，ASDWが最も出現し易く，ASCWとCCWがこれにつぎ，CDWはUHF状態よりもむしろ高エネルギーであり，出現し難いように思われる。

§4 励起エネルギー

励起エネルギーを求めるためには適当な応答関数の解析を行うのがよい。そのために，

$$M_i(\tau)=\sum_{\alpha\beta}\sum_{kl} a^{+}_{k\alpha}(\tau)(\sigma_i)_{\alpha\beta}\, a_{l\beta}(\tau) \tag{4.1}$$

の相関関数

$$X_{ij}(\tau)=\langle T_\tau[M_i(\tau)M_j(0)]\rangle$$

$$=\sum_{kl}\sum_{k'l'}\sum_{\alpha\beta}\sum_{\alpha'\beta'}(\sigma_j)_{\alpha\beta}(\sigma_i)_{\alpha'\beta'}\langle T_\tau[a^{+}_{k\alpha}(\tau)\, a_{l\beta}(\tau)\, a^{+}_{k'\alpha'}(0)\, a_{l'\beta'}(0)]\rangle \tag{4.2}$$

をとる。T_τは虚の時間τについてのWickの演算子である。(4.2)のFourier変換は

$$X_{ij}(i\omega_n)=\int_0^{\beta h}d\tau\ e^{i\omega_n\tau}X_{ij}(\tau) \tag{4.3}$$

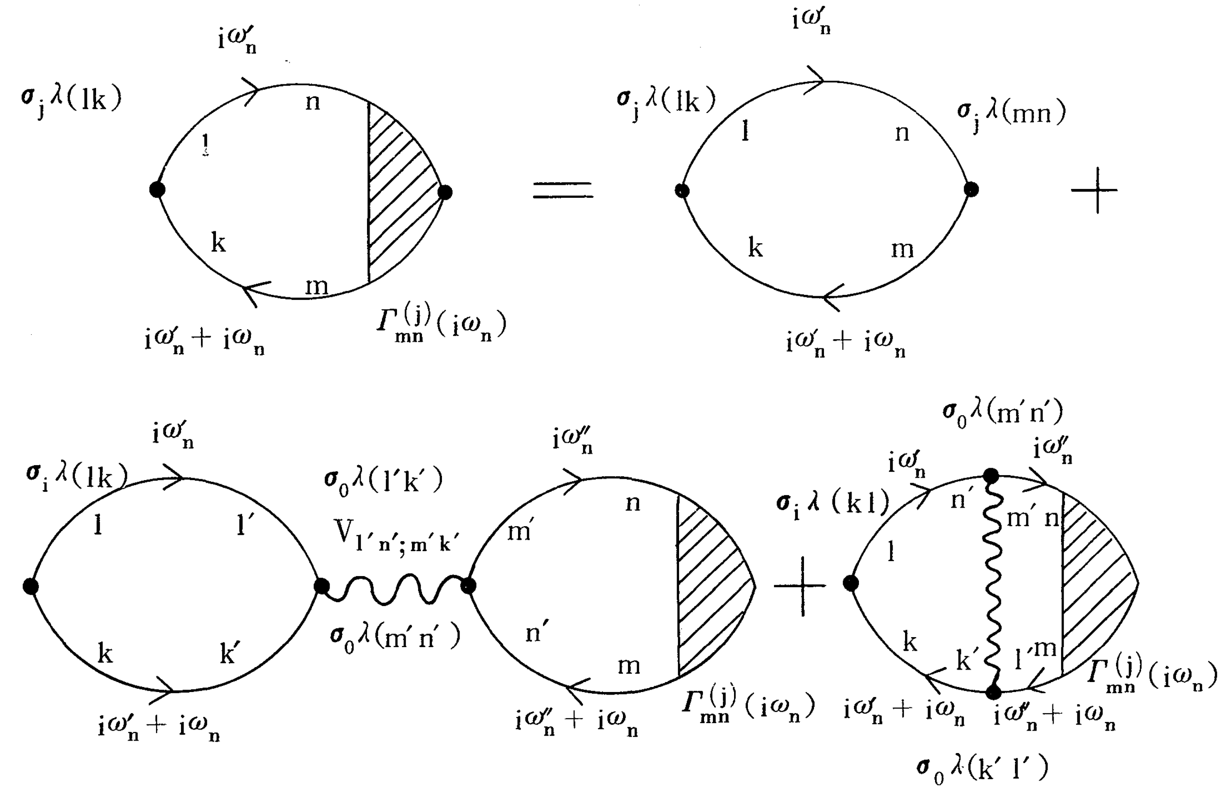

図 3　$X_{ij}(i\omega_n)$ を求めるDyson方程式

$X_{ij}(i\omega_n)$ の計算のために図 3 に与えた Feynman ダイヤグラムをつかう。これに対するDyson方程式をベクトル形式でかけば[5)]

$$\sum_{i\omega'_n} T_r\left\{\sigma_i\lambda(lk)\mathbf{G}(i\omega'_n+i\omega_n)\Gamma^{(j)}_{mn}(i\omega_n)\mathbf{G}(i\omega'_n)\right\}$$

$$=\sum_{i\omega'_n} T_r\left\{\sigma_i\lambda(lk)\mathbf{G}(i\omega'_n+i\omega_n)\sigma_j\lambda(mn)\mathbf{G}(i\omega'_n)\right\}$$

$$+\sum_{k'l'm'n'}\frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_{i\omega'_n,\, i\omega''_n}\Big[V_{k'm';n'l'}T_r\left\{\sigma_i\lambda(lk)\mathbf{G}(i\omega'_n+i\omega_n)\sigma_0\lambda(k'l')\mathbf{G}(i\omega'_n)\right\}$$

$$\times T_r\left\{\sigma_0\lambda(m'n')\mathbf{G}(i\omega''_n+i\omega_n)\Gamma^{(j)}_{mn}(i\omega_n)\mathbf{G}(i\omega''_n)\right\}$$

$$-V_{k'm';n'l'}T_r\left\{\sigma_i\lambda(lk)\mathbf{G}(i\omega'_n+i\omega_n)\sigma_0\lambda(k'l')\mathbf{G}(i\omega''_n+i\omega_n)\right.$$

$$\left.\times\Gamma^{(j)}_{mn}(i\omega_n)\mathbf{G}(i\omega''_n)\sigma_0\lambda(m'n')\mathbf{G}(i\omega'_n)\right\}\Big] \qquad (4.4)$$

ここで $\lambda(k,\ l)$ は $(k,\ l)$ 成分だけが 1 であとは零の行列である。結節部分 (vertex part) の方程式は

$$\boldsymbol{\Gamma}^{(j)}_{kl\,;\,mn}(i\omega_n) = \sigma_j\,\delta_{km}\,\delta_{ln}$$

$$+\frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_{k'l'm'n'}\sum_{i\omega'_n}\sum_{pq}\Big[\,V_{k'm'\,;\,n'l'}\,\delta_{kk'}\,\delta_{ll'}\;\mathrm{tr}\,\Big\{\mathbf{G}_{n'p}(i\omega'_n+i\omega_n)\,\boldsymbol{\Gamma}^{(j)}_{pq\,;\,mn}(i\omega_n)$$

$$\mathbf{G}_{qm'}(i\omega'_n)\Big\}\,\sigma_0 - V_{k'm'\,;\,n'l'}\,\delta_{kk'}\,\delta_{ln'}\,\mathbf{G}_{l'p}(i\omega'_n+i\omega_n)\,\boldsymbol{\Gamma}^{(j)}_{pq\,;\,mn}(i\omega_n)\,\mathbf{G}_{qm'}(i\omega'_n)\Big] \tag{4.5}$$

任意の $\boldsymbol{\Gamma}_{kl\,;\,mn}$ は

$$\boldsymbol{\Gamma}_{kl\,;\,mn} = \sum_{j=0}^{3}\sigma_j\,\Gamma^{(j)}_{kl\,;\,mn} \tag{4.6}$$

とあらわすことができるから

$$\boldsymbol{\Gamma}^{(j)}_{kl\,;\,mn} = \sigma_j\,\Gamma^{(j)}_{kl\,;\,mn} \qquad (j = 0,\ 1,\ 2,\ 3\,) \tag{4.7}$$

ととる。これを (4.5) にいれ左から σ_j をかけると

$$\sigma_0\,\boldsymbol{\Gamma}^{(j)}_{kl\,;\,mn}(i\omega_n) = \sigma_0\,\delta_{km}\,\delta_{ln}$$

$$+\frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_{ab}\sum_{m'n'}\sum_{pq}\sum_{i\omega'_n}\big[\,V_{km'\,;\,n'l}\,\sigma_j\;\mathrm{tr}\,(\sigma_a\sigma_j\sigma_b) - V_{km'\,;\,ln'}\,\sigma_j\sigma_a\sigma_j\sigma_b\,\big]$$

$$\times\, G^{(a)}_{n'p}\,(i\omega'_n+i\omega_n)\,\Gamma^{(j)}_{pq\,;\,mn}(i\omega_n)\,G^{(b)}_{qm'}(i\omega'_n) \tag{4.8}$$

表２をみてスピン行列の積を行い，右辺から σ_0 の項のみをとり出す。あるいは両辺の tr をとり

$$\Gamma^{(j)}_{kl\,;\,mn} = \delta_{km}\,\delta_{ln} + \frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_{i}\sum_{i\omega'_n}\sum_{m'n'}\sum_{pq}\big[\,2V_{km'\,;\,n'l}\,\delta_{0j} - V_{km'\,;\,ln'}\,\epsilon_{ij}\,\big]$$

$$\times\, G^{(i)}_{n'p}\,(i\omega'_n+i\omega_n)\,\Gamma^{(j)}_{pq\,;\,mn}(i\omega_n)\,G^{(i)}_{qm'}(i\omega'_n) \tag{4.9}$$

ここで，

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.10}$$

(4.9) から $\Gamma^{(j)}$ の逆行列は直ちに求めることができる。それは

表２　σ の積，ただし σ_1, σ_2, σ_3 はPauliのスピン行列，σ_0 は単位行列

$\sigma_a \sigma_b$

σ_a \ σ_b	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
σ_0	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
σ_1	σ_1	σ_0	$i\sigma_3$	$-i\sigma_2$
σ_2	σ_2	$-i\sigma_3$	σ_0	$i\sigma_1$
σ_3	σ_3	$i\sigma_2$	$-i\sigma_1$	σ_0

$\sigma_a \sigma_j \sigma_b$

	σ_a \ σ_b	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
$j=0$	σ_0	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_1	σ_1	σ_0	$i\sigma_3$	$-i\sigma_2$
	σ_2	σ_2	$-i\sigma_3$	σ_0	$i\sigma_1$
	σ_3	σ_3	$i\sigma_2$	$-i\sigma_1$	σ_0
$j=1$	σ_0	σ_1	σ_0	$i\sigma_3$	$-i\sigma_2$
	σ_1	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_2	$-i\sigma_3$	σ_2	$-\sigma_1$	$-i\sigma_0$
	σ_3	$i\sigma_2$	σ_3	$i\sigma_0$	$-\sigma_1$

	σ_a \ σ_b	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
$j=2$	σ_0	σ_2	$-i\sigma_3$	σ_0	$i\sigma_1$
	σ_1	$i\sigma_3$	$-\sigma_2$	σ_1	$i\sigma_0$
	σ_2	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_3	$-i\sigma_1$	$-i\sigma_0$	σ_3	$-\sigma_2$
$j=3$	σ_0	σ_3	$i\sigma_2$	$-i\sigma_1$	σ_0
	σ_1	$-i\sigma_2$	$-\sigma_3$	$-i\sigma_0$	σ_1
	σ_2	$i\sigma_1$	$i\sigma_0$	$-\sigma_3$	σ_2
	σ_3	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3

$\sigma_j \sigma_a \sigma_j \sigma_b$

	σ_a \ σ_b	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
$j=0$	σ_0	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_1	σ_1	σ_0	$i\sigma_3$	$-i\sigma_2$
	σ_2	σ_2	$-i\sigma_3$	σ_0	$i\sigma_1$
	σ_3	σ_3	$i\sigma_2$	$-i\sigma_1$	σ_0
$j=1$	σ_0	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_1	σ_1	σ_0	$i\sigma_3$	$-i\sigma_2$
	σ_2	σ_2	$i\sigma_3$	$-\sigma_0$	$-i\sigma_1$
	σ_3	σ_3	$-i\sigma_2$	$i\sigma_1$	$-\sigma_0$

	σ_a \ σ_b	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
$j=2$	σ_0	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_1	σ_1	$-\sigma_0$	$-i\sigma_3$	$i\sigma_2$
	σ_2	σ_2	$-i\sigma_3$	σ_0	$i\sigma_1$
	σ_3	σ_3	$-i\sigma_2$	$i\sigma_1$	$-\sigma_0$
$j=3$	σ_0	σ_0	σ_1	σ_2	σ_3
	σ_1	σ_1	$-\sigma_0$	$-i\sigma_3$	$i\sigma_2$
	σ_2	σ_2	$i\sigma_3$	$-\sigma_0$	$-i\sigma_1$
	σ_3	σ_3	$i\sigma_2$	$-i\sigma_1$	σ_0

$$T^{(j)}_{kl;pq}(i\omega_n)=\delta_{pk}\delta_{ql}-\frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_i\sum_{mn}\sum_{i\omega'_n}W^{(ij)}_{km;nl}\,G^{(i)}_{np}(i\omega'_n+i\omega_n)G^{(i)}_{qm}(i\omega'_n) \quad (4.11)$$

$$W^{(ij)}_{km;nl}=2V_{km;nl}\,\delta_{oj}-V_{km;ln}\,\epsilon_{ij} \quad (4.12)$$

励起エネルギーは結節部分の極，いいかえれば$\boldsymbol{T}$の零点で与えられる。

$$\det\left|\boldsymbol{T}^{(j)}(i\omega_n)\right|=0 \quad (4.13)$$

(4.13)は計算機により数値的に解くほかはなかろうが，解のおよその形は対角項から判断できる。

$$T^{(j)}_{kl;kl}=1-\frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_i\sum_{mn}\sum_{i\omega'_n}W^{(ij)}_{km;nl}\,G^{(i)}_{nk}(i\omega'_n+i\omega_n)\,G^{(i)}_{lm}(i\omega'_n) \quad (4.14)$$

しかも最も主要な寄与は対角的なGreen関数から生ずるからまずその部分を調べることにする。

主要な寄与。n ＝ k，m ＝ l とおいて

$${}^0T^{(j)}_{kl;kl}=1-\frac{1}{\beta\hbar^2}\sum_i\sum_{i\omega'_n}W^{(ij)}_{kl;kl}\,G^{(i)}_{kk}(i\omega'_n+i\omega_n)\,G^{(i)}_{ll}(i\omega'_n) \quad (4.14a)$$

２つのGreen関数の積に対する振動和の計算は常法通りに行う。(4.14a)に(2.24)をいれ(i＝0 のみが残る)，部分分数にわけ，$i\omega'_n$について振動和を行い，$T\to0$の極限をとれば，励起エネルギーは

$$\frac{W^{(oj)}_{kl;kl}}{x_j-(E^+_{kl}-E^-_{kl})}=1 \quad (4.15)$$

から得られる。$\tilde{\epsilon}_k>\tilde{\epsilon}_l$ とすれば $|\triangle|\simeq0$ として

$$x_j=\tilde{\epsilon}_k-\tilde{\epsilon}_l+2V_{kl;kl}\,\delta_{oj}-V_{kl;lk}\,\epsilon_{ij} \quad (4.16)$$

(4.10)をみれば

$$x_0=\tilde{\epsilon}_k-\tilde{\epsilon}_l+2V_{kl;kl}-V_{kl;lk} \quad (4.17)$$

$$x_1,\ x_2,\ x_3=\tilde{\epsilon}_k-\tilde{\epsilon}_l-V_{kl;lk} \quad (4.18)$$

となり，それぞれHF近似における一重項，三重項励起エネルギーを与えている。

補正項を含めた計算。(4.14)において非対角的なGreen関数まで含めた計算を，(2.

25）及び（2.25a）をつかって前と同様に行えば

$$T^{(j)}_{kl;kl} = 1 - \frac{W^{(oj)}_{kl;kl}}{x_j - (E^+_{kl} - E^-_{kl})} + \sum_i \sum_{mn}{}' W^{(ij)}_{km;nl}\ e^{-i(\theta nk + \theta lm)/2} \frac{B^{(i)}_{nk}}{\zeta_{nk}} \frac{B^{(i)}_{lm}}{\zeta_{lm}}$$

$$\times \left[\frac{1}{x_j - (E^+_{nk} - E^-_{lm})} - \frac{1}{x_j + (E^+_{nk} - E^-_{lm})} \right] \quad (4.14b)$$

$x > 0$，$E^+ - E^- > 0$ だから括弧内の第2項は第1項にくらべて無視できる。ここで再び

$$E^+_{kl} - E^-_{kl} \simeq E^+_{nk} - E^-_{lm} \simeq \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_l \qquad (\tilde{\epsilon}_k > \tilde{\epsilon}_l)$$

と近似すれば，（4.14b）を零とおいて

$$x_j = \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_l + W^{(0j)}_{kl;kl} + \sum_i \sum_{mn}{}' W^{(ij)}_{km;nl}\ e^{-i(\theta nk + \theta lm)/2} B^{(i)}_{nk} B^{(i)}_{lm} / \zeta_{nk} \zeta_{lm} \quad (4.19)$$

ところで，位相因子及び $B^{(i)}_{nk}$ に関する限り，すべての粒子－空孔対についてそれらの値が等しいと仮定する。そのとき

$$\theta_{nk} + \theta_{lm} = 0$$

$$B^{(i)}_{nk} B^{(i)}_{lm} = |\triangle^i|^2 \quad (4.20)$$

これらを（4.19）にいれると

$$x_j = \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_l + W^{(oj)}_{kl;kl} + \sum_i \sum_{mn} \frac{|\triangle^i|^2 W^{(ij)}_{km;nl}}{\zeta_{nk} \zeta_{lm}} \quad (4.21)$$

詳しく書けば

$$x_0 = \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_l + 2V_{kl;kl} - V_{kl;lk} + \sum_{mn} \frac{1}{\zeta_{nk}\zeta_{lm}} [(2V_{km;nl} - V_{km;ln}) |\triangle^0|^2$$

$$- V_{km;ln} (|\triangle^1|^2 + |\triangle^2|^2 + |\triangle^3|^2] \quad (4.22)$$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_l - V_{kl;lk} - \sum_{mn} \frac{V_{km;ln}}{\zeta_{nk}\zeta_{lm}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\triangle^0|^2 \\ |\triangle^1|^2 \\ |\triangle^2|^2 \\ |\triangle^3|^2 \end{pmatrix} \quad (4.22a)$$

これから明らかなように三重項励起エネルギーは電子相関の結果縮退が解けている可能

性がある。然し(4.22a)の最後の項は前の2つにくらべて殆ど零である。

これまでは，$\epsilon_k-\epsilon_l \gg |\triangle|$ の極限で論じてきた。最後に反対の場合，$|\triangle| \gg \epsilon_k-\epsilon_l$ の場合を与えておく。

$$(x_0)^2 = 4|\triangle|^2 + (2V_{kl;kl}-V_{kl;lk})|\triangle| - \sum_{mn}(2V_{km;nl}-V_{km;ln})\frac{|\triangle^0|^2}{|\triangle|}$$

$$+\sum_{mn}V_{km;ln}\frac{1}{|\triangle|}(|\triangle^1|^2+|\triangle^2|^2+|\triangle^3|^2) \tag{4.23}$$

$$\begin{pmatrix}(x_1)^2\\(x_2)^2\\(x_3)^3\end{pmatrix} = 4|\triangle|^2 - V_{kl;lk}|\triangle| + \sum_{mn}\frac{V_{km;ln}}{|\triangle|}\begin{pmatrix}1&1&-1&-1\\1&-1&1&-1\\1&-1&-1&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|\triangle^0|^2\\|\triangle^1|^2\\|\triangle^2|^2\\|\triangle^3|^2\end{pmatrix} \tag{4.24}$$

§5 議　　論

これまで述べてきたことの要点をまとめて議論に代えよう。

1. 一般化されたHF理論の，一般化という意味はHF 1体ポテンシャルに何を含めるかということにある。BCS理論ではCooper対の寄与を含めたわけであるが，ここでは粒子－空孔対の寄与を含めたことになる。

2. その結果，1体のGreen関数に非対角要素を生じた。これはBCS理論でも同様であった。特に(2.29)で見られる通り，相関の効果はGreen関数のスピン空間における回転という形で示された。

3. 基底状態の電子エネルギーは次のような因子から組立てられる。RHF理論の1体関数を基底にとったとして，それらからつくられる相互作用項及び2つのGreen関数の積である。特に後者の構造が重要である。それぞれのGreen関数を記述するパラメーターに，スピン空間における回転軸$\vec{n}$と回転角η，ならびに相関に与える項から生ずる位相因子θがある。これらの組合せによって種々の新しい状態が生ずる。これがHF状態の不安定性とよばれることの内容である。

4. 励起エネルギーの計算は常法に従った。然しGreen関数がスピン行列をつかって

表現されたことから，スピン行列についての演算が利用された。この技巧はこの分野ではじめての例であろう。結果は従来のRPA近似のものとかなり異なり，むしろ通常のRHF法の結果を第一近似では再現している。ただしより高い近似で三重項状態の縮退が電子相関のため解ける可能性を与えた。これは，電子ハミルトニアンの固有値がスピンのz成分によらない，ということから，一種の揺動か或はこの段階の近似のためと考えている。

5. ここで展開した理論は^{3}Heのための一般化されたBCS理論[6)]に似た形をしていることを指摘しておく。

文　　献

1) Y. Nambu, Phys. Rev., **117**, 648 (1960)

2) J. R. Schrieffer, Theory of Superconductor Chapter 7, Benjamin (1964)

3) B. I. Halperin and T. M. Rice, Solid State Phys., **21**, 115, Academic Press (1968)

4) H. Fukutome, Prog. Theoret. Phys., **52**, 115 (1974)

5) K. Toyoda, T. Iwai and O. Tanimoto, Prog. Theoret. Phys. **54**, 333 (1975)

6) A. J. Leggett 物性研究 **22**, 275 (1974)