

学位論文

CDW 状態における格子の断熱近似を 超えた大きな量子ゆらぎ

2015 年 12 月

山形大学大学院理工学研究科

志田佳祐

目次

第 1 章	序論	9
1.1	縮退した導電性ポリマー	9
1.2	縮退した導電性ポリマーの特徴	11
1.3	一次元系	13
1.4	Hartree-Fock 法	18
1.5	強束縛モデル	22
1.6	一次元 SSH モデル	23
1.7	実験と理論の差異	27
1.8	電子状態の格子のゆらぎによる影響	27
1.9	本研究の目的	28
第 2 章	モデルと計算手法	31
2.1	格子の第二量子化	31
2.2	Coherent 状態表示	32
2.3	共鳴 Hartree-Fock 法	34
第 3 章	結果と考察	41
3.1	$N_s = 5$, Half-Filling	41
3.2	$N = 198, N_e = 194$	43
3.3	$N = 198, N_e = 178$	45
3.4	標準偏差とドーピング量	45
第 4 章	まとめ	47
付録 A	群と対称性	49
付録 B	ボンド間分極率 $\pi_{n,m}$	51

付録 C	断熱近似	55
付録 D	sine-Goldon 方程式	57
付録 E	非直交な状態の内積	59
付録 F	TLM モデル	61
F.1	ソリトン S, \bar{S} の電荷	64
謝辞		67
参考文献		69

概要

A. J. Heeger と白川秀樹らが導電性高分子の発見と発展に関して、2000年にノーベル賞を受賞してから十数年が経った。彼らの研究対象と受賞理由にもなった物質がポリアセチレンと呼ばれる物質(以下、 $(\text{CH})_x$ とする)であるが、この物質自体は、50年代後半から Ziegler-Natta 触媒を用いた合成や実験が行われていた。だが当時使われていた試料は、現在のような綺麗に結晶化したものではなく、黒色の粉末状であり、実験に用いるには粗悪で扱いにも困難な代物であった。しかし、1976年に白川秀樹の研究室で触媒を通常の1000倍の濃度を用いて、 $(\text{CH})_x$ の薄膜の作成に成功したことで、実験的に安定した測定を行うことが出来るようになり、光励起させたり、不純物を加えた物質の性質などが調べられるようになった [2-4, 6, 7, 11-13, 16, 20, 21, 24, 25, 28, 30, 35, 36, 40, 41, 48, 51, 52, 54]。

ドーピング量に対する $(\text{CH})_x$ の局在性の高い p 軌道電子の伝導性を説明するために、1979年に Su, Schrieffer, Heeger が局在性の高い電子と格子間の相互作用を扱うためのモデル(三人の頭文字を取り、SSHモデルと呼ばれる)を提案した*1 [8]。そのモデルの計算から Half-filling 下で完全に2量体化した系のバンドは、Fermi面(点)上に格子点の変移に比例したギャップを形成し、絶縁体となる。そして、Half-filling からズレたドーピング量はギャップ上にエネルギー準位(帯)が形成される。そのエネルギー準位(帯)をソリトンバンドという。しかし、導電性ポリマーは異方性と電子の局在性が高い擬一次元系であることから遮蔽効果が不完全であり、電子間相互作用は運動エネルギーに比べて大きいため無視できない。そのため、電子間相互作用を無視した SSHモデルで1次元電子-格子系を扱うのは不十分であり、電子間相互作用を考慮する必要がある*2。

そのため、電子-格子間相互作用と電子間相互作用の両方を取り扱ったモデルに関する研究は、Hartree-Fock法やGutzwiller法、厳密対角化、DMRG法、量子モンテカルロ法などを用いた計算が行われている [18, 22, 26, 27, 29, 31-34, 38, 42, 44-47, 53, 55]。

*1 SSHモデルは導電性ポリマーを扱う標準模型であるが、縮退している系に対してのみ扱える(ex. 非縮退系の場合は飛び移り項に対称性を壊すために Brazovskii-Kirova 因子を追加したり、TTFCならば、HOMO-LUMOの結合であるため、サイトごとのエネルギーに関する項を追加する)。

*2 実際の系は単独で一次元鎖が存在するわけではなく、束になっているため、一次元鎖内の電子間相互作用だけではなく、一次元鎖間の相互作用も系自体の秩序を考える上で必要だとも考えられている。

しかし、Half-filling での格子のひずみは電子間相互作用によって増強されるものの、ホールや電子をドーブした場合の計算では、高いドーブ量では等間隔の格子構造を持つことがわかっており、実験で得られた高いドーブ量でも 2 量体化した格子の構造が残っていることを説明できていない [32, 47]。

以上の計算では、格子は古典的パラメータとして扱った断熱近似による計算であったが Su によって、格子の量子ゆらぎの必要性が指摘されており、現在では格子の量子ゆらぎを考慮した研究がなされている [37, 46, 53]。しかし、格子は Bose 統計にしたがう量子であるため、量子数などに制限を加えた計算では小さい量子ゆらぎしか扱えていない。

共鳴 Hartree-Fock 法 (Res-HF) では、多体系の波動関数を複数の状態を重ね合わせることで構築し、重ね合わされた状態の最適化と重ね合わせの係数の計算を行っている。そのため、最適化後の波動関数はゆらぎを取り込んだ計算結果を与えることが出来、かつ、重ね合わされている状態を確かめることでゆらぎに関わっている物理的な状況を見ることが可能である。しかし、従来の共鳴 HF 法は複数の電子状態 (Slater 行列式) を重ね合わせて構築した波動関数の最適化計算である。本研究では電子-格子を含む系を記述できるように拡張する。まず、古典的に扱われていた格子を量子化する。格子状態としてコヒーレント状態を用いる。そして、Slater 行列式とコヒーレント状態の直積を重ね合わせることで、電子-格子系の波動関数を構築する。

その結果、構築された波動関数の最適化を行うことで電子と格子の量子ゆらぎを取り込んだ計算を行うことができ、最終的に得られる電子-格子状態から、ゆらぎに関わっている電子の状態や格子構造をもった状態がどのようなものであるかを確かめることができる。

本論文は以下のように構成している。

- 第 1 章では、1 次元電子-格子系の背景と現在までに行われてきた実験結果や理論的背景を述べ、その差異とそれに基づいた目的を述べる。
- 第 2 章では拡張 SSH モデルでの格子の第 2 量子化に関する説明と格子状態として扱うコヒーレント状態の説明、コヒーレント状態と電子状態の直積を重ね合わせた Res-HF 法の定式化を行い、最適化の手順を述べる。
- 第 3 章では、第 3 章で述べられた計算方法によって得られた以下の計算結果と考察
 1. $U = V = 0$, 重ね合わせた状態数 $N_f = 5$, サイト数 $N = 198$ の Half-filling での結果。
 2. Half-filling 下で、格子ひずみを古典的パラメータとして扱った DMRG 法に

よる $U = 3.0, V = 0, 1.0, 2.2$ の結果と格子を量子的に扱った場合の $U = 3.0, V = 2.2$ での共鳴 HF による結果。

3. $U = 3.0, V = 2.2$, 電子数 $N_e = 194$, の共鳴 HF の結果。

4. $U = 3.0, V = 2.2$, 電子数 $N_e = 178$, の共鳴 HF の結果。
について報告する。

- 第 4 章で結果に関する考察と今後の方針を述べる。
- 付録では、本論文中の計算の補足などを行っている。

第 1 章

序論

1.1 縮退した導電性ポリマー

純粋な $(\text{CH})_x$ は、共役結合と言われる単結合 ($\text{C}-\text{C}$; σ 結合) と不飽和結合 ($\text{C}=\text{C}$; π 結合) を交互に繰り返す物質であり、*cis* 型と *trans* 型の 2 種類が存在する。

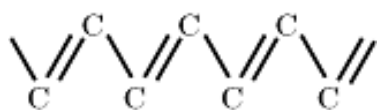


Fig. 1.1 *trans*- $(\text{CH})_x$

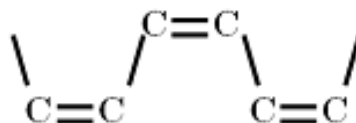


Fig. 1.2 *cis*- $(\text{CH})_x$

trans 型は、*cis* 型にくらべて熱的に安定した状態であり、常温下で *cis* 型は *trans* 型へと不可逆的な転移をすることがわかっている。また、形状から *trans* 型には $\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}-\text{C}$ の結合を入れ換えた状態 (*transoid*) が存在し、エネルギー的に縮退している系であることがわかっている*¹。

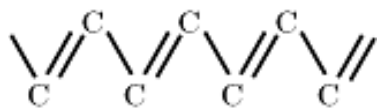


Fig. 1.3 *trans*

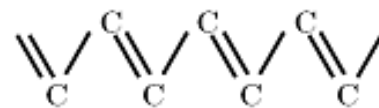


Fig. 1.4 *transoid*

また、 $(\text{CH})_x$ の炭素間の距離は単結合で長く、不飽和結合で短くなっている。この長短をくり返す構造を結合交替した構造、または 2 量体化した構造という。

*¹ *cis* 型でも同様に入れ替えたもの (*cisoid*) が考えられるが、*cisoid* の存在は実験では確認がされていないため、*cis* 型はポリチオフェンや P3AT といった非縮退共役系ポリマーの仲間であると考えられている。また、そのような非縮退系はソリトンではなくポーラロンやバイポーロンといった励起子が現れる。

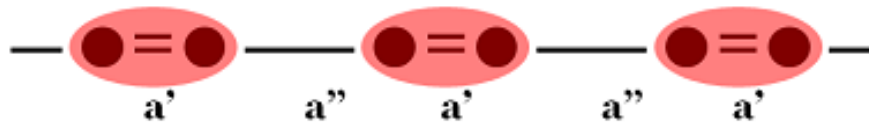


Fig. 1.5 2量体化した構造 ($a' < a''$) と p 軌道電子の電荷分布 (赤)

この $(\text{CH})_x$ のように、格子構造をひずませる系の電子に対する格子の影響を考えることは、物性物理学において普遍的で重要な課題の一つである。その影響の一つに Peierls 転移、または、Peierls 不安定性と呼ばれる構造相転移を伴う金属-絶縁体転移がある。これは、系が格子構造を歪ませることで電子の運動エネルギーの減少と格子間の弾性エネルギーの上昇を起こし、減少値が上昇値に打ち勝つことで一様な構造を持った系よりもエネルギー的に安定した状態を得る現象である。これは、ビスマス Bi の特異な電気伝導を説明するために Peierls が提唱したものであるが、 $(\text{CH})_x$ だけでなく、Polythiophene(PT) や PolyParaPhenylene(PPP) などの導電性ポリマーも Peierls 転移を起こす系である。

この導電性ポリマーは電子供給体 (K,Na) や電子受容体 (ClO_4, I_3) といった不純物をドーブした場合した場合、格子の長短をくり返すパターンが長短長短短長短長や短長短長長短長短のように途中で入れ替わる欠陥が起きる。

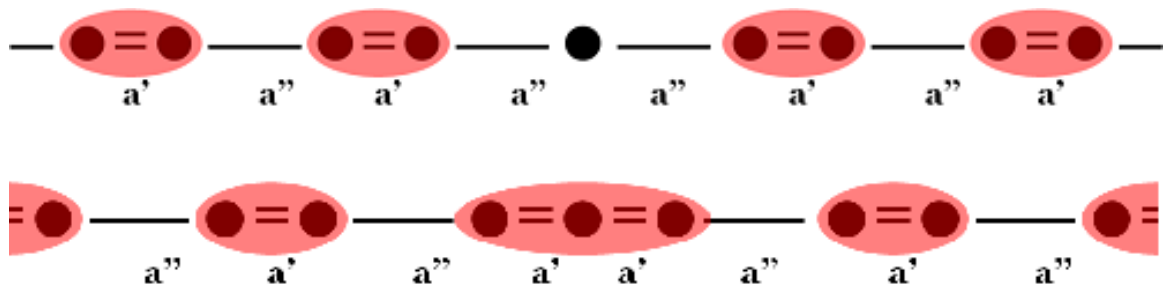


Fig. 1.6 荷電ソリトン S^+ (上) と S^- (下) の格子構造の図 ($a' < a''$)

この位相欠陥をソリトンと呼ぶ。ソリトンには、電荷 $\pm e$ を持つがスピン持たない荷電ソリトン (S^\pm) と逆にスピン $\pm 1/2$ を持つが電荷を持たない中性ソリトン (S^0) が存在する。

1.2 縮退した導電性ポリマーの特徴

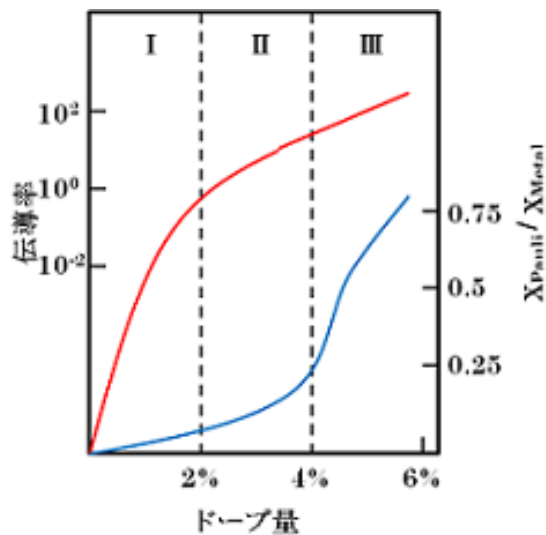


Fig. 1.7 $(\text{CH})_x$ の導電率 (赤、左軸) と帯磁率 (青、右軸) のドーピング依存性のグラフ

第 III 相においても、長短の構造が残っており、金属ではないと考えられている [54]。

1.2.1 IR 実験

D. B. Tanner らは K を 8%, 18% ドープしたポリアセチレンを用いて、第 III 相におけるポリアセチレンの赤外吸収スペクトルについて調べた [54]。

不純物をドーピングした $[\text{CH}(\text{D})_y]_x$ はドーピング量に対する電氣的、磁氣的性質によって

- I 相 : ($y < 0.02$)
- II 相 : ($0.02 < y < 0.04$)
- III 相 : ($0.04 < y$)

に分類される [36]。

ドーピング量が非常に小さい第 I 相では半導体である。高い伝導率と低い帯磁率を示す第 II 相では、実験と理論の両面から、電荷伝導を担っているのは電子ではなく、荷電ソリトンであると理解されている。一方、帯磁率の急激な上昇が起きている第 III 相は、高い伝導率と帯磁率から“金属相”であると考えられていたが、金属と思われる

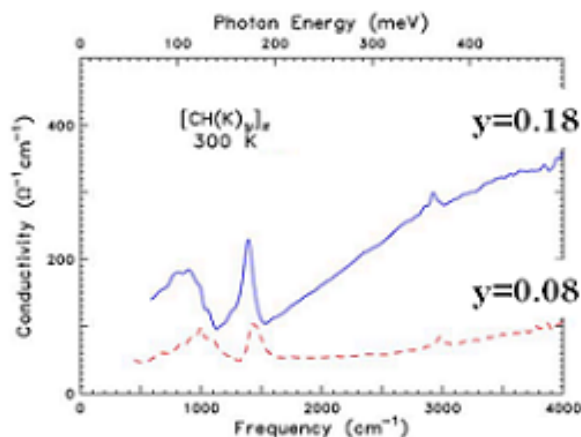


Fig. 1.8 $(\text{CH}(\text{K})_y)_x$, $y = 8, 18\%$ のグラフ。
縦軸は伝導率、横軸は振動数 [54]

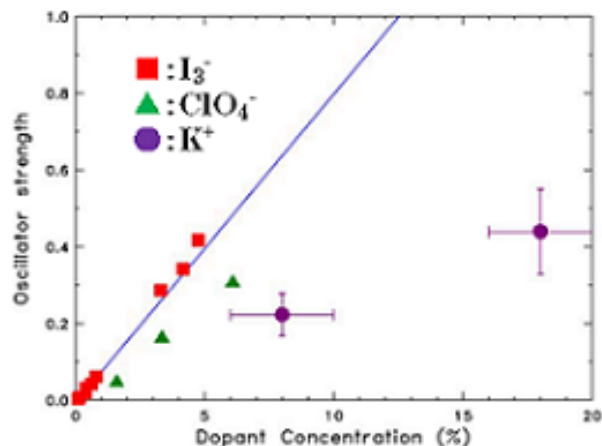


Fig. 1.9 $\text{D} = \text{I}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{K}^+$ の $(\text{CH}(\text{D})_y)_x$ のグラフ。
縦軸は振動強度、横軸はドーパ量 y [54]

Fig.1.8 は 8, 18% の電子供給体である K をドーパしたポリアセチレンの 300K 下での伝導率の振動数依存性を表わしたグラフである。どちらのドーパ量にも 600cm^{-1} から 1100cm^{-1} にかけて幅広いピークと 1390cm^{-1} の鋭いピークを持っていることがわかる。

600cm^{-1} から 1100cm^{-1} にかけて幅広い吸収スペクトルはポリアセチレンの C-H の曲げモードに関する吸収スペクトルであり、純粋なポリアセチレンにも見られる特徴である。一方、 1390cm^{-1} に見られる鋭いピークは、6% 以下で電子受容体をドーパした場合にも見られる特徴であり、この振動数で見られる吸収スペクトルは電荷的な欠陥の並進運動に関わるものである。また、電子受容体での結果同様に 1390cm^{-1} に見られるピークの大きさはドーパ量の増加に伴って大きくなっている。

Fig.1.9 は電子受容体である I_3^- , ClO_4^- と K を 8, 18% ドーパした場合の振動強度に関するドーパ量依存性を表わしているグラフである。 I_3^- , ClO_4^- では振動強度がドーパ量に対して比例関係がある。それらの結果から K の振動強度の値は 30% から 50% と低いものの、同様に K も比例関係がある。

これらの結果から、

- 一様な電荷密度と格子構造を持つ場合は 1390cm^{-1} では赤外不活性であるため、ドーパされたポリアセチレンには格子ひずみを伴った電荷的な欠陥が存在している。
- 格子ひずみを伴った電荷的な欠陥としてポーラロンが考えられるが、ポーラロンの場合は電荷的な欠陥の周辺で格子はひずんでいるもののポーラロン間では格子と電荷密度は一樣となるため、Fig.1.8 のような鋭いピークは示されない。
- 一方、ソリトン S^- であれば、ソリトン間は正弦波的な格子構造と電荷密度を持つために、 1390cm^{-1} に赤外活性な状態が残る。

以上の事から、高いドーブ領域は金属ではなく、ソリトンの格子構造が残っていることを示唆している。

1.3 一次元系

1.3.1 一次元系における二相間のゆらぎ

“一次元系は絶対零度でないかぎり、単一の相状態を持たない”ことを確かめるために、簡単な例として次の一次元 Ising モデル

$$H = -J \sum_{i=1}^N S_{z,i} S_{z,i+1} \quad (1.1)$$

を考える。ここで N はサイト数であり、 $S_{z,i}$ は i 番目サイト上のスピンの z 方向の演算子であり、 J はスピン間相互作用に関するパラメータである。強磁性 ($J > 0$) であれば、 \uparrow もしくは \downarrow だけの状態が基底状態であり、反強磁性 ($J < 0$) であれば、 \uparrow と \downarrow が交互に現れる状態が基底状態である。また、これらの状態はすべての \uparrow と \downarrow の向きを入れ替えに関してエネルギー的に等しいため、縮退した状態である。



Fig. 1.10 例：反強磁性の図。 \uparrow と \downarrow を入れ替えた状態も基底状態である。

励起状態として考えられるものとして、異なる基底状態が連結した状態が考えられる。その場合のエネルギーは、境界上のスピン相互作用分だけ上昇している。簡単のため、開いた境界を持つ一次元系に二相が共存する状況を考える。

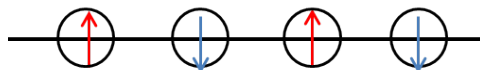


Fig. 1.11 単一の状態



Fig. 1.12 二相が連結した状態

Fig.1.11 の状態から Fig.1.12 への等温変化による系のエネルギー変化は Helmholtz の自由エネルギーの差 $F' - F_g = \Delta F$ で与えられ、 ΔF は

$$\Delta F = 2JS^2 - k_B T \log N, \quad (1.2)$$

となる。第 2 項目は、 $T\Delta S$ に対応する量であり、エントロピーの変化量 ΔS は境界の取り方が N 通りあることに由来する。

絶対零度 $T = 0$ では、単一相がエネルギー的に安定である。一方、 $T \neq 0$ の非常に長い次元鎖 ($N \rightarrow \text{大}$) を考えた場合では $\Delta F < 0$ が成り立つサイズ N が存在する。これは、系は単一の相よりも二相を持つ状態がエネルギー的に安定であることを意味する。

単一相だけが現れる状態と二相が共存する状態は (1.2) から、系のサイズ (サイト数) に依存している。そのため、相転移を起こす ($\Delta F = 0$) となるサイズは

$$\xi = Na = a \exp \left\{ \frac{2JS^2}{k_B T} \right\}, \quad (1.3)$$

である。ここで a は格子定数である [?]

1.3.2 パイエルス転移

R. E. Peierls はビスマス Bi の特異な電気伝導を説明するために、格子構造がひずむことによる電子の“運動エネルギーの降下”が、格子の“弾性エネルギーの上昇”に打ち勝ち、系の総エネルギーが等間隔格子の状態 (金属) よりも下がり、絶縁体になることを指摘した。このような、格子構造のひずみを伴った金属-絶縁体転移をパイエルス (**Peierls**) 転移という*1。

上述のような格子構造に対する電子の応答を見るため、長さ L の格子ひずみ $u(x) = u_Q \cos(Qx)$ が作る周期ポテンシャルをもつ次元系の 1 電子状態を考える。ここで u_Q はひずみの振幅、 Q は波数を表わしている。ハミルトニアンは

$$H = H_0 + H_I,$$

で与える。ここで H_0 は自由電子のハミルトニアンであり、 H_I は電子-格子間相互作用項として

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \varepsilon_F, \quad (1.4)$$

$$H_I = egu_Q \cos(Qx), \quad (1.5)$$

を考える。ここで ε_F は Fermi エネルギーであり、 e, g は電気素量、結合定数である。ここでは格子ひずみとして $\varepsilon_F \gg egu_Q$ を満たす場合を考える。このハミルトニアンのエネルギーは H_0 の固有状態 e^{ikx}/\sqrt{L} を用いて導出することができる。ここで k は自由電子の波数であり、波数の領域として第 1 Brillouin 領域 $-\pi/a < k \leq \pi/a$ 内のみで考える。ここで a は等間隔格子間の距離である。ハミルトニアン行列は

$$\langle k | H_0 + H_I | k' \rangle = \varepsilon(k) \delta_{kk'} + \frac{egu_Q}{2} [\delta_{k, k'-Q} + \delta_{k, k'+Q}], \quad (1.6)$$

*1 局在性の高い電子が起こす金属-絶縁体転移にモット (Mott) 転移があるが、モット転移の場合はバンド的には連続である (ギャップが開いてない) のに強い電子間相互作用の影響で絶縁体になる現象であり、格子との相互作用によってギャップが開いて絶縁体になるパイエルス転移とは異なる。

となる。ここで $\varepsilon(k) = (\hbar k)^2/2m - \varepsilon_F$ であり、 m は電子の質量である。

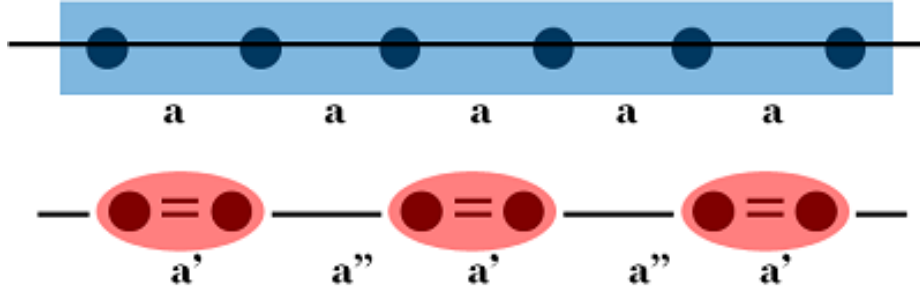


Fig. 1.13 等間隔格子 (上: $u_Q = 0$) と完全な 2 量体化をした格子構造 (下: $u_Q \neq 0, Q = 2k_F$) の図 ($a' < a < a''$)。

格子のひずみとして完全な 2 量体化をした格子構造を考え、その構造上の Half-filling の電子の応答を考える (Fig.1.13)。この場合の格子構造でのハミルトニアン行列は

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \\ & H_{k,k} & \cdots & H_{k,k+Q} & & \\ & \vdots & \ddots & \vdots & & \\ & H_{k+Q,k} & \cdots & H_{k+Q,k+Q} & & \\ & & & & \ddots & \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

で与えられる。この行列は $-\pi/2a < k \leq 0 \leftrightarrow \pi/2a < k \leq \pi/a$ の散乱と $0 < k \leq \pi/2a \leftrightarrow -\pi/a < k \leq -\pi/2a$ の散乱に関する 2 次行列で考えることができる。

$$H(k) = \begin{pmatrix} \varepsilon(k) & egu_Q/2 \\ egu_Q/2 & \varepsilon(k+Q) \end{pmatrix}, \quad -\pi/2a < k \leq 0, \quad (1.8)$$

$$H(k) = \begin{pmatrix} \varepsilon(k) & egu_Q/2 \\ egu_Q/2 & \varepsilon(k-Q) \end{pmatrix}, \quad 0 < k \leq \pi/2a, \quad (1.9)$$

また、 ε が偶関数であることから、(1.8) と (1.9) は

$$H(k) = \begin{pmatrix} \varepsilon(k) & egu_Q/2 \\ egu_Q/2 & \varepsilon(Q-k) \end{pmatrix}, \quad 0 < k \leq \pi/2a, \quad (1.10)$$

にまとめることができ、ハミルトニアン (1.7) の固有値は二重縮退している。この行列のエネルギー固有値 $E(k), 0 < k \leq \pi/2a$ は

$$\begin{aligned} E^\pm(k) &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon(k) + \varepsilon(Q-k) \pm \sqrt{(\varepsilon(k) - \varepsilon(Q-k))^2 + (egu_Q)^2} \right\} \\ &= \varepsilon(k) + \delta\varepsilon^\pm(k), \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$\delta\varepsilon^\pm(k) = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon(Q-k) - \varepsilon(k) \pm \sqrt{(\varepsilon(k) - \varepsilon(Q-k))^2 + (egu_Q)^2} \right\}, \quad (1.12)$$

で与えられる。ここでは低いエネルギー状態を考えるため、 $\delta\varepsilon^-(k) (< 0)$ を採用する。等間隔格子と完全な2量体化をした系の各モードの電子のエネルギー差 $\delta\varepsilon^-(k)$ と電子の総エネルギー差 δE は

$$\delta\varepsilon^-(k) = \left\{ \frac{\hbar^2(k_F^2 - kk_F)}{m} - \sqrt{\left(\frac{\hbar^2(k_F^2 - kk_F)}{m}\right)^2 + \Delta^2} \right\}, \quad (1.13)$$

$$\delta E = \frac{2L}{\pi} \int_0^{k_F} \delta\varepsilon^-(k) dk = \int_0^{\varepsilon_F} \delta\varepsilon^-(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad D(\varepsilon) = \frac{2L}{\pi} \frac{dk}{d\varepsilon}, \quad (1.14)$$

で与えられる。ここで $v_F = \hbar k_F/m$ は Fermi 速度であり、係数の2は二重縮退によるものであり、 ε_F, k_F は自由電子の Fermi エネルギーと Fermi 波数 $k_F = \pi/2a$ 、 $2\Delta = egu_{2k_F}$ である。(1.13) は $0 < k \leq \pi/2a$ において単調減少関数であるため、もっともエネルギーの降下が大きいののは $k = k_F$ 付近であり、総エネルギーの変化量 δE の Fermi エネルギー近傍での近似は

$$\begin{aligned} \delta E &= D(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F}^0 \delta\varepsilon^-(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= D(\varepsilon_F) \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2} d\varepsilon \\ &= D(\varepsilon_F) \left[\frac{\varepsilon_F^2}{2} - \frac{\varepsilon_F}{2} \sqrt{\varepsilon_F^2 + \Delta^2} - \frac{\Delta^2}{2} \ln \left(\frac{\varepsilon_F}{\Delta} + \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_F^2}{\Delta^2}} \right) \right] \\ &= -D(\varepsilon_F) \left[\frac{\Delta^2}{\varepsilon_F^2} + \frac{\Delta^2}{2} \ln \left(\frac{2\varepsilon_F}{\Delta} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.15)$$

ここで

$$\varepsilon(k) = \varepsilon(k_F) + (k - k_F) \left[\frac{d\varepsilon(k)}{dk} \right]_{k=k_F} = \frac{\hbar k_F(k - k_F)}{m} \quad (1.16)$$

の近似と $\varepsilon_F \gg \Delta$ を用いた。格子がひずんだことによって (1.15) の電子エネルギーの降下が起きるものの、格子の弾性エネルギー $U(u_Q)$ はひずんだことによって $\delta U = U(u_{2k_F}) - U(0) = U(u_{2k_F}) \propto u_{2k_F}^2 (\propto \Delta^2)$ の増加をする。そのため、系全体のエネルギー変化量は

$$\delta U + \delta E = D(\varepsilon_F) \left\{ \frac{\kappa \Delta^2}{2D(\varepsilon_F)} - \frac{\Delta^2}{4} - \frac{\Delta^2}{2} \log \left(\frac{2\varepsilon_F}{\Delta} \right) \right\} \quad (1.17)$$

ここで格子の弾性エネルギーの変化量は $\delta U = \kappa \Delta^2$ とした。このエネルギー変化量は負の極小値を持つことがわかる。これは、系が等間隔格子 ($\Delta = 0$) の状態であるよりも歪んだ格子構造 ($\Delta \neq 0$) を持った状態が安定であることを意味する [?]

1.3.3 ソリトン格子

前節では、電子の格子による応答を考えたが、逆に格子の電子による応答を考えることもできる。その応答を考えるために連結した一次元調和振動子のエネルギーを考える。一次元調和振動子のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H_{\text{osi}} &= \frac{M}{2} \sum_l \left(\frac{dq_l(t)}{dt} \right)^2 + \frac{K}{2} \sum_l (q_{l+1} - q_l)^2, \\
 &= \int_0^L \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} \right)^2 dx + \int_0^L \frac{Ka}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial x} \right)^2 dx \\
 &= \int_0^L \left[\frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} \right)^2 + \frac{\rho v^2}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial x} \right)^2 \right] dx, \tag{1.18}
 \end{aligned}$$

ここで M は格子点の質量、 K はバネ定数、 ρ は質量密度、 a は格子定数である。 Ka の次元は $[MLT^{-2}]$ を持つ定数であるため、質量密度 ρ と速度 v を用いて表わす。この結果からラグランジアン L *2は

$$L = \int_0^L \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} \right)^2 - \frac{\rho v^2}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial x} \right)^2 dx \tag{1.19}$$

として与えられる。簡単のため、電子の密度が $N(x) = 1 - \sin(Qx)$ のように波数 Q の周期的に分布している場合を考える。離散的な場合は格子点の座標は $x_n = na + q_n$ で与えられるため、電子-格子間相互作用は

$$U_{e-l}(n) \approx -ge^2 N(x_n), \tag{1.20}$$

で与えられる。ここで na は n 番目の格子点のつりあいの位置であり、電子-格子間相互作用は格子点の位置 x_n で非常に大きい値を持つことから、近似的に (1.20) を得る。 $x = na, n = 1, 2, \dots$ に局在化した電子であれば、電子の分布は周期 a でピークを持つため、 $Q = 2\pi/a$ の波数を持つ。そのため、電子-格子間相互作用は $ge^2 N(x_n) = ge^2 N(q_n)$ で成り立つ。以上により、電子-格子間相互作用を含めたラグランジアンは

$$L = \int_L \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} \right)^2 - \frac{\rho v^2}{2} \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial x} \right)^2 + ge^2 N(q(x,t)) dx, \tag{1.21}$$

で与えられる。これにより、Euler-Lagrange 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta L}{\delta q_t(x,t)} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta L}{\delta q_x(x,t)} - \frac{\delta L}{\delta q(x,t)} = 0,$$

*2 Legendre 変換 $L[q, \dot{q}, t] = \min_p \int p(x,t) \dot{q}(x,t) dx - H[q, p, t]$ より得られる。

から、以下の式を得る。

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 q(x,t)}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 q(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{ge^2 Q}{\rho v^2} \cos(Qq(x,t)) \quad (1.22)$$

これは **sine-Goldon** 方程式と呼ばれる非線形方程式である。付録にて解法をまとめ、その解がもつ電荷的な特徴について説明を加えた。

1.4 Hartree-Fock 法

N 電子多体系のハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{x}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|), \quad (1.23)$$

の N 電子系波動関数を求めるための近似法として Hartree-Fock 法 (HF 法) がある。HF 法では N 電子系波動関数として単一の Slater 行列式を用いて、ハミルトニアンの基底状態の近似解を探し出す方法である。簡単のため、スピン σ は省略するが、 N 電子系の Slater 行列式は

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.24)$$

で表される。ここで $\psi_\varepsilon(\mathbf{x}), \varepsilon = 1, \dots, N$ は 1 電子状態を表わす規格直交関数系である。この N 電子系の波動関数から得られるエネルギー期待値はハミルトニアンを用いて、

$$\begin{aligned} E_{HF}[\{\psi\}] &= \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{\varepsilon=1}^N \int \psi_\varepsilon^*(\mathbf{x}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \psi_\varepsilon(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon \neq \varepsilon'} \int \psi_\varepsilon^*(\mathbf{x}) \psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{x}') U(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) [\psi_\varepsilon(\mathbf{x}) \psi_{\varepsilon'}(\mathbf{x}') - \psi_{\varepsilon'}(\mathbf{x}) \psi_\varepsilon(\mathbf{x}')] d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= T + U_H + U_F, \end{aligned} \quad (1.25)$$

で与えられる。ここで T は運動エネルギーと外場 V に関する項、 U_H, U_F は Hartree 項と Fock 項 (または、交換相関項) という。エネルギーが極小値になるような一粒子波動関数 ψ_ε を求めるため、エネルギー期待値 (1.25) の変分を取る。ただし、関数 ψ_ε は規格化されているものを選ぶため、Lagrange の未定定数法 $L = E_{HF} - \sum_\varepsilon \lambda_\varepsilon (\psi_\varepsilon, \psi_\varepsilon)$ の変分

問題に帰着する。

$$\begin{aligned} \frac{\delta L[\{\psi\}]}{\delta \psi_\varepsilon^*(\mathbf{x})} &= \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \psi_\varepsilon(\mathbf{x}) + \psi_\varepsilon(\mathbf{x}) \sum_{\varepsilon' \neq \varepsilon} \int \rho_{\varepsilon'}(\mathbf{x}') U(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) d\mathbf{x}' \\ &\quad - \sum_{\varepsilon' \neq \varepsilon} \psi_{\varepsilon'}(\mathbf{x}) \int \psi_\varepsilon^*(\mathbf{x}') U(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \psi_{\varepsilon'}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' - \lambda_\varepsilon \psi_\varepsilon(\mathbf{x}) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.26)$$

この変分方程式を Hartree-Fock 方程式といい、この方程式を満たす $\psi_\varepsilon(\mathbf{x})$ がエネルギーの極小値を与える。しかし、この方程式の厳密な解を解析的に求めることは不可能である。そのため、波動関数 $\psi_\varepsilon(\mathbf{x})$ を適当な規格化直交関数系 $\phi_i(\mathbf{x})$ を基底関数として用いて、以下のような有限個の線形結合で近似する。

$$\psi_\varepsilon(\mathbf{x}) \approx \sum_{i=1}^M \phi_i(\mathbf{x}) c_{i,\varepsilon}, \quad (1.27)$$

この試行関数を用いた場合、エネルギー期待値 (1.25) は

$$E_{HF} = \sum_{\varepsilon} \sum_{i,j} t_{j,i} c_{j,\varepsilon}^* c_{i,\varepsilon} + \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} \sum_{i,j,k,l} u_{ij,kl} c_{i,\varepsilon}^* c_{j,\varepsilon'}^* c_{k,\varepsilon} c_{l,\varepsilon'}, \quad (1.28)$$

ここで t, u は

$$t_{j,i} = \int \phi_j^*(\mathbf{x}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.29)$$

$$u_{ij,kl} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') U(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) [\phi_k(\mathbf{x}) \phi_l(\mathbf{x}') - \phi_l(\mathbf{x}) \phi_k(\mathbf{x}')] d\mathbf{x} d\mathbf{x}', \quad (1.30)$$

である。式 (1.30) の形から添え字に関して反対称性 $u_{ij,kl} = -u_{ji,kl} = -u_{ij,lk}$ を持つことがわかる。これにより、Hartree-Fock 方程式として、以下の式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial L[\{c\}]}{\partial c_{i,\varepsilon}^*} &= \sum_j t_{i,j} c_{j,\varepsilon} + \sum_{\varepsilon'} \sum_{j,k,l} c_{j,\varepsilon'}^* u_{ij,kl} c_{k,\varepsilon} c_{l,\varepsilon'} - \lambda_\varepsilon c_{i,\varepsilon} \\ &= \sum_j \left[t_{i,j} + \sum_{\varepsilon'} \sum_{k,l} c_{k,\varepsilon'}^* u_{ik,jl} c_{l,\varepsilon'} \right] c_{j,\varepsilon} - \lambda_\varepsilon c_{i,\varepsilon} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (1.31)$$

これは係数 $c_{i,\varepsilon}$ に関する固有値方程式となる。この方程式も非線形方程式であるため、自己無撞着な最適化計算を行い、係数 $c_{i,\varepsilon}$ を求める。

つぎに上で述べたことを第 2 量子化された電子場による表現でどのように表わされるかを考える。単一電子の波動関数を場の演算子を

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^M \phi_i(\mathbf{x}) c_i \quad (1.32)$$

として表現したものをを用いる。ここで c_i^\dagger, c_i は反交換関係 $\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0$ を満たす生成消滅演算子である。この場の演算子により、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i,j} t_{j,i} c_j^\dagger c_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} u_{ij,kl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \quad (1.33)$$

と表される。このハミルトニアンに対して、エネルギーの極小値を与える N 電子系の波動関数を

$$|\Psi_N\rangle = \prod_{\varepsilon \in \text{occ}} a_\varepsilon^\dagger |0\rangle, \quad (1.34)$$

$$a_\varepsilon^\dagger = \sum_{i=1}^M c_i^\dagger U_{i\varepsilon}, \quad (1.35)$$

とする。ここで $|0\rangle$ は真空状態、 U はユニタリー行列、 occ は N 個の電子の占有状態 (occupied state) を表している。状態 (1.34) を用いたハミルトニアン (1.33) の期待値は

$$E[U] = \sum_{\varepsilon \in \text{occ}} \sum_{i,j=1}^M t_{j,i} U_{j,\varepsilon}^* U_{i,\varepsilon} + \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon, \varepsilon' \in \text{occ}} \sum_{i,j,k,l=1}^M u_{ij,kl} U_{i\varepsilon}^* U_{j\varepsilon'}^* U_{k\varepsilon} U_{l\varepsilon'}, \quad (1.36)$$

で表され、 $c \rightarrow U$ と読みかえれば、エネルギー (1.28) と同じである。

1.4.1 Slater 行列式に関して

以上で得た電子状態 (Slater 行列式) は、任意の占有状態間の N 次ユニタリー変換 W において以下の性質を持つ。

$$\tilde{a}_{\text{occ}}^\dagger = a_{\text{occ}}^\dagger W, \quad (1.37)$$

$$\prod_{\varepsilon=1}^N \tilde{a}_\varepsilon^\dagger |0\rangle = \det(W) \prod_{\varepsilon'=1}^N a_{\varepsilon'}^\dagger |0\rangle, \quad (1.38)$$

$$E[\tilde{U}] = E[U] \quad (1.39)$$

ここで W は N 次のユニタリー行列であり、 $\tilde{a}^\dagger, a^\dagger$ は

$$\tilde{a}_{\text{occ}}^\dagger = \begin{pmatrix} \tilde{a}_1^\dagger & \tilde{a}_2^\dagger & \cdots & \tilde{a}_N^\dagger \end{pmatrix}, \quad (1.40)$$

$$a_{\text{occ}}^\dagger = \begin{pmatrix} a_1^\dagger & a_2^\dagger & \cdots & a_N^\dagger \end{pmatrix}, \quad (1.41)$$

であり、 $\tilde{a}_\varepsilon^\dagger, a_\varepsilon^\dagger, \varepsilon = 1, N$ は占有状態の電子の生成消滅であり、

$$a_j^\dagger = \sum_{i=1}^M c_i^\dagger U_{ij}, \quad \tilde{a}_j^\dagger = \sum_{i=1}^M c_i^\dagger \tilde{U}_{ij}, \quad j = 1, \dots, M \quad (1.42)$$

の M 次のユニタリ行列 U, \tilde{U} で与えられる。また、 $j = N + 1, \dots, M$ は非占有状態である。(*1) の行列式 $\det(W)$ は、ただの位相変換であり、もとの状態を変化させない。そのため、占有状態間のユニタリ変換 W において、電子状態と総エネルギーは不変である。^{*1}

エネルギーを極小にするような状態を求めるために SCF 法 (Self Consistent Field) や最急勾配法 (Steepest descent method) などの逐次計算で状態を得ているが、いずれの方法も“ある状態から別の状態への変換”を行っている。状態の変換を考えるため、(1.36) を密度行列 ρ_{ij}

$$\rho_{ij} = \langle \Psi | c_j^\dagger c_i | \Psi \rangle = \sum_{\varepsilon=1}^N U_{i\varepsilon} U_{j\varepsilon}^*, \quad (1.43)$$

を考える。エネルギー期待値はこの密度行列を用いて与えることができ、

$$E[U] = \sum_{i,j=1}^M t_{j,i} \rho_{i,j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^M u_{ij,kl} \rho_{k,i} \rho_{l,j}, \quad (1.44)$$

となる。密度行列 ρ は $U = (\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 \cdots \mathbf{u}_M)$ の列ベクトル \mathbf{u}_k に対して

$$\begin{aligned} (\rho \mathbf{u}_k)_i &= \sum_{j=1}^M \sum_{\varepsilon'=1}^N U_{i\varepsilon'} U_{j\varepsilon'}^* U_{jk} \\ &= \sum_{\varepsilon'=1}^N U_{i\varepsilon'} \delta_{\varepsilon',k} = \begin{cases} U_{ik} & , \quad k = 1, \dots, N \\ 0 & , \quad k = N + 1, \dots, M \end{cases} \end{aligned} \quad (1.45)$$

を満たすため、占有状態への射影子である。そのため、 $\rho^2 = \rho$ を満たす。エネルギー期待値は ρ で表されることからエネルギーの変分は $\delta\rho$ に比例する。

密度行列の性質から $\delta(\rho^2) = \delta\rho$ を計算し、 $\rho\delta\rho\rho = 0$ を得る。これにより、

$$\begin{aligned} \rho\delta\rho\rho_{\varepsilon} &= \rho\delta\rho_{\varepsilon} \quad \forall \varepsilon \in \text{occ} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (1.46)$$

より $\delta\rho_{\varepsilon}$ が非占有状態のベクトルの線形結合で与えられることがわかる。これは密度行列の変分 $\delta\rho$ は占有状態同士の変換を含まないことを意味する。 $\delta\rho$ の変分が以下の式

$$\delta\rho = \sum_{\varepsilon=1}^N \delta\mathbf{u}_{\varepsilon} \mathbf{u}_{\varepsilon}^\dagger + \mathbf{u}_{\varepsilon} \delta\mathbf{u}_{\varepsilon}^\dagger \quad (1.47)$$

で与えられることと式 (1.46) の結果から、 $\delta\mathbf{u}$ は非占有状態 (un-occupied state) の係数ベクトルの線形結合であることがわかる。

^{*1} の導出は、付録“非直交な状態の内積”の簡単な例であるため、ここでの導出は割愛する。

以上のことから、演算子の変分による変換 \tilde{a}_ε は

$$\begin{aligned} a_\varepsilon^\dagger &= \sum_i c_i^\dagger U_{i,\varepsilon} \rightarrow \tilde{a}_\varepsilon^\dagger = \sum_i c_i^\dagger \{U + \delta U\}_{i,\varepsilon}, \\ \tilde{\mathbf{a}} &= \{I + \Lambda\} \mathbf{a}, \end{aligned} \quad (1.48)$$

ここで $\Lambda = U(\delta U)^\dagger$ は、 $(U + \delta U)(U + \delta U)^\dagger = I$ より反 Hermite 行列であり、ベクトル \mathbf{u} の変分から占有-非占有状態間の変換行列であることがわかる。

1.5 強束縛モデル

ハミルトニアン (1.33) のパラメーター t, u は基底関数 $\phi_i(\mathbf{x})$ を用いて表される。金属的な電子の振る舞いを扱う場合には、 $\phi_i(\mathbf{x})$ としては波数 \mathbf{k} を持つ平面波 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}/\sqrt{V}$ を用いる。しかし、局在性の強い電子を扱う場合には、 $\phi_n(\mathbf{x})$ としては Wannier-like な (格子点に局在化した) 関数を用いられる。この場合のモードは格子点の番号 n である。

強束縛では基底関数の局在性が強いことから、 $t_{ij}, U_{ij,kl}$ は同一サイトと隣接サイト間の項だけで与えられる。等間隔格子における (1.33) の第一項は、

$$\sum_{i,j} t_{i,j} c_i^\dagger c_j = \sum_i \epsilon_i n_i + t_{i,i+1} \{c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i\} \quad (1.49)$$

$$\epsilon_i = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.50)$$

$$t_{i,i+1} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_{i+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.51)$$

$$n_i = c_i^\dagger c_i \quad (1.52)$$

となる。 t_{nn} は非相互作用下における単一原子軌道のエネルギー期待値であり、サイトに依存しない定数である。また、 $t_{i,i+1}$ は $t_{i,i+1} = t_{i+1,i}^*$ を満たすが、これらの間の位相差は生成消滅演算子にくり込むことができるため、実数パラメータ $t_{i,i+1} = -t$ として扱うことができる。このパラメータを飛び移り積分という。ここまではスピンを省略して考えていたが、スピンを考慮した場合は (1.50), (1.51) は同一スピンのみ値を持ち、スピン依存性はないことを注意しておく。

次に、同一サイト上での相互作用 $u_{nn,nn}$ は Pauli の排他律から、スピン \uparrow と \downarrow の電子

間相互作用だけが残る。そのため、相互作用項は

$$\begin{aligned}
 \hat{U} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma, \sigma', s, s'} u^{\sigma\sigma', ss'} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} c_{i,s} c_{i,s'} \\
 &= \sum_i \sum_{\sigma} u^{\sigma\bar{\sigma}, \sigma\bar{\sigma}} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\bar{\sigma}}^\dagger c_{i,\sigma} c_{i,\bar{\sigma}} \\
 &= -2u \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} = U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}
 \end{aligned} \tag{1.53}$$

と表される。ここで $n_{i,\sigma}$ は i 番目サイトのスピン σ の電子数演算子であり、 u の上付き添え字はスピンを表しており、 $u^{\sigma\sigma', ss'} = -u^{\sigma'\sigma, ss'} = u^{\sigma\sigma', s's}$ の反対称性を持つ。また、 $\bar{\sigma}$ は σ の逆向きスピンを表している。

ここまでの近似で得られたハミルトニアン

$$H = \epsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} - t \sum_{i,\sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \tag{1.54}$$

を Hubbard モデルという。このモデルに対して、電子の最隣接クーロン相互作用 $V \sum_i N_i N_{i+1}$, $N_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ を加えたものを拡張 Hubbard モデルという*3。

1.6 一次元 SSH モデル

格子点は電子と相互作用するものとして、もっともポピュラーなものである。ここでは強束縛モデルにおける格子との相互作用を考える。等間隔格子の場合、格子が作るポテンシャルは並進対称性 $V(x+la) = V(x)$ をもつため、サイト番号 l に依存しない。ここで、 l, a は整数と格子定数である。しかし、格子点が等間隔の格子構造からズレた場合は、 $V(\mathbf{x})$ の並進対称性が破れるために (1.51) は格子点の変位に依存したパラメータとなる。飛び移り積分内の $V(\mathbf{x})$ は、各格子点を作るポテンシャルの和として

$$V(\mathbf{x}) = \sum_l v(x - la - q_l), \tag{1.55}$$

で与えられる。ここで q_l は l 番目の格子点のズレである。この $V(\mathbf{x})$ を用いた ϵ_n の値は

$$\begin{aligned}
 \epsilon_n &= \int \phi_n^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(x - na - q_n) \right\} \phi_n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\
 &\approx \int \phi_n^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(x - na) \right\} \phi_n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - q_n \int \frac{dv(0)}{dx} |\phi_n(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \\
 &= \epsilon,
 \end{aligned} \tag{1.56}$$

*3 現実には局在性の高い電子であっても長距離の電子間相互作用は残る。そのような相互作用を扱うために最隣接以上のサイト間キョリに対して、Coulomb ポテンシャルや Ohno ポテンシャルなどのサイト間キョリに依存した相互作用項を加えたものも拡張 Hubbard モデルという。

となる。2行目の第2項目は被積分関数が $|\phi_n(x)|^2$ が $x = na$ にピークを持つことから、導関数はつり合いの位置 $x = na$ における力で近似される。そのため、第2項目は0となる。次に飛び移り積分 (1.51) は

$$\begin{aligned} -t_n &= \int \phi_n^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{n+1}(\mathbf{x}) \right\} d\mathbf{x} \\ &\quad + \int \phi_n^*(\mathbf{x}) \{v(x - (n+1)a - q_{n+1}) + v(x - na - q_n)\} \phi_{n+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &\approx -t - \int \phi_n^*(\mathbf{x}) \left\{ q_{n+1} \frac{dv(-a/2)}{dx} + q_n \frac{dv(a/2)}{dx} \right\} \phi_{n+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (1.57)$$

ここで、干渉項 $\phi_n^*(\mathbf{x})\phi_{n+1}(\mathbf{x})$ は区間 $[na, na + a]$ に値を持つため、近似として $x = (n + 1/2)a$ の値から2行目を得る。また、 $v'(-a/2) = -v'(a/2)$ が成り立つため

$$-t_n = -t + \mu(q_{n+1} - q_n), \quad (1.58)$$

$$\mu = \int \phi_n^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{dv(a/2)}{dx} \right\} \phi_{n+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.59)$$

となり、格子のズレに依存した飛び移り積分 (1.58) を得る。ここで μ は電子-格子間相互作用の強さを表すパラメータとなる。

以上のことから、電子-格子系に対するモデルは

$$\begin{aligned} H_{SSH} &= \sum_{i,\sigma} \{-t + \mu(q_{i+1} - q_i)\} \{c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}\} \\ &\quad + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_i N_i N_{i+1} \\ &\quad + \frac{1}{2M} \sum_i p_i^2 + \frac{K}{2} \sum_i (q_{i+1} - q_i)^2, \end{aligned} \quad (1.60)$$

と与えられる。ここで追加された最後の二項は、格子に関するハミルトニアンである。(1.60)において、電子間相互作用を $U = V = 0$ としたものを SSH モデルといい、1980年に Su, Schrieffer と Heeger がポリアセチレンのような Peierls 転移に伴って、ひずんだ格子構造を持つ系を取り扱うために用いたモデルである。また、電子間相互作用 U を加えたモデルは SSH 型 Hubbard モデル、Peierls-Hubbard モデルと呼ばれ、拡張 SSH モデル、SSH 型拡張 Hubbard モデル、拡張 Peierls-Hubbard モデルと呼ばれる。

1.6.1 電子間相互作用による格子への影響

Half-filling における影響

Su, Schrieffer, Heeger が新しいモデルを提唱したことによって、導電性ポリマーの Peierls 転移や不純物をドーブしたときに現れるソリトンといった現象を説明することが

できた [8]。しかし、実際の電子には電子間相互作用が働くものの初期の SSH モデルでは無視されていた。

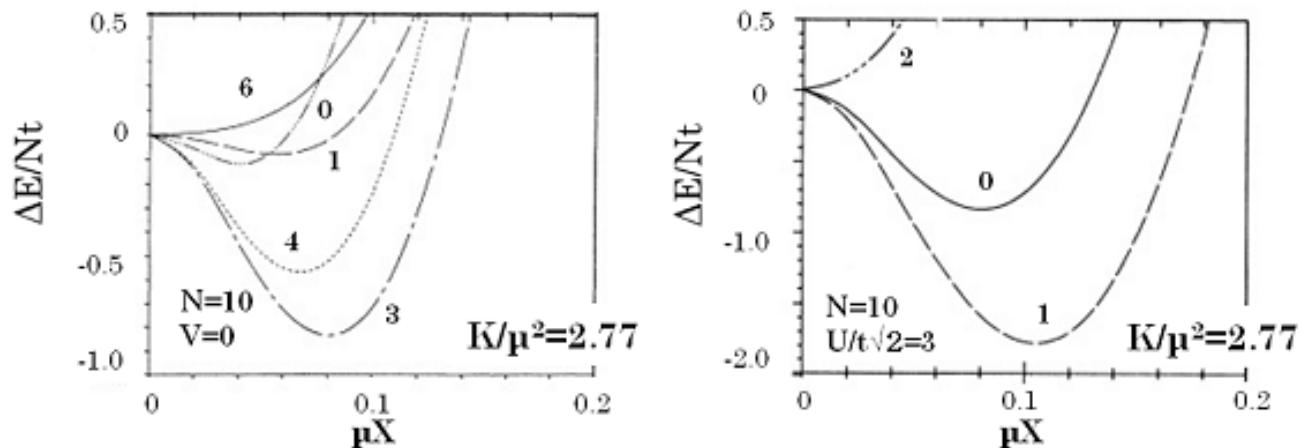


Fig. 1.14 エネルギーの変化量 (縦軸) と格子ひずみ (横軸) のグラフ [32]

そのため、Dixit と Mazumbar [26, 32] は拡張 SSH 型 Hubbard モデル

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{i,\sigma} (1 - \mu X_i) (c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}) + \frac{K}{2} \sum_i X_i^2 \\
 & + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_i n_{i+1} n_i,
 \end{aligned} \tag{1.61}$$

を用いて、Half-filling での 2 量体化した格子構造に対する電子間相互作用 U, V の影響について調べた (Fig. 1.14)。ここで $X_i = (-1)^i X$ であり、振幅 X は古典的パラメータである。また、系は固体であることから運動エネルギーは無視している。Fig.1.14 の N はサイト数であり、縦軸の ΔE は

$$\frac{\Delta E}{Nt} = \frac{1}{Nt} [E(U, V, \mu X) - E(U, V, 0)] \tag{1.62}$$

で与えられる。ここで $E(U, V, \mu X)$ は電子間相互作用 U, V と格子ひずみ X でのエネルギー期待値である。また、 K/μ^2 は格子に関して、

$$\frac{K}{2} \sum_i X_i^2 = \frac{K}{2\mu^2} \sum_i (\mu X_i)^2 \tag{1.63}$$

の変換から得られる量である。

Fig. 1.14 の左は $U/t\sqrt{2} = 0, 1, 3, 4, 6, V = 0$ のグラフである。この結果から $U/t\sqrt{2} = 3$ までの範囲では、 ΔE の極小値が U の増加にともなって減少しており、その極小値を与える振幅 X が大きくなっていることがわかる。一方、 $3 < U/t\sqrt{2}$ の範囲では U の増加

にともなって ΔE の極小値は増加し、その極小値を与える振幅 X は小さくなっていることがわかる。

つぎに Fig. 1.14 の右は $U/t\sqrt{2} = 3, V/t\sqrt{2} = 0, 1, 2$ のグラフである。この結果から、もっともエネルギーの減少値が大きいものは $V/t\sqrt{2} = 1$ である。

以上の結果から、Half-filling での格子のひずみは電子間相互作用 U, V によって増強されることがわかった。しかし、この結果はサイズが非常に小さい Half-filling での計算である。

ホールドープした場合での影響

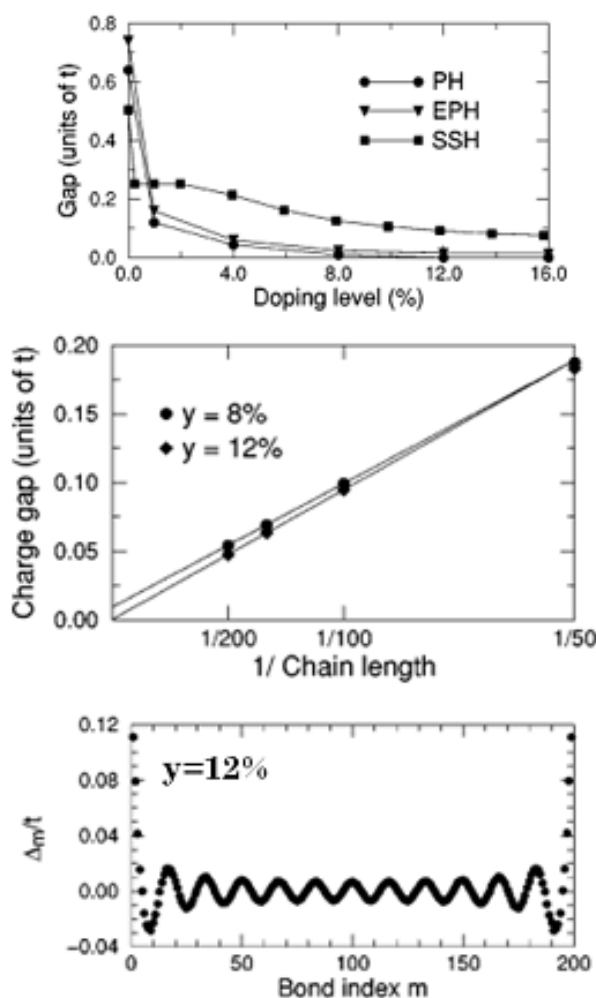


Fig. 1.15 DMRG 法を用いたギャップと格子ひずみに関する結果 [47]

ホールをドープした場合での電子間相互作用と格子構造の関係は Jeckelmann の DMRG(密度行列くり込み群) によって、研究が成されている [47]。Fig. 1.15(上) は

- $U=V=0$, (SSH)
- $U=2.5t, V=0$, (PH)
- $U=4V=2.5t$, (EPH)

のギャップとドープ量に関するグラフである。SSH ではドープ量が 16% の領域までギャップが存在している。一方、PH と EPH では 8% の領域まではギャップが存在しているものの、12% 以上の領域ではギャップが消失していることがわかる。Fig. 1.15(中) は 8% と 12% のホールドープした場合での EPH のギャップと系のサイズに関するグラフである。この結果から 8% ではサイズを大きくしていてもギャップが残るものの、12% ではギャップがサイズの増加にともなって 0 に近付くことがわかる。Fig. 1.15(下) は 12% ドープのサイト数が 200 の EPH での格子構造 $X_n = (-1)^n \Delta_m$ の振幅に関するグラフである。

この結果では中心に近い箇所の振幅が減少しており、この中間での振幅はサイト数を増加していくと徐々に減少していくことがわかっている。そのため、12%のドーピング量では格子は等間隔の格子であると考えられる。

1.7 実験と理論の差異

1.2.1 と 1.6.1 で得られている結果をまとめると

実験	理論
IR 実験から 高いドーピング量のポリアセチレンには、 まだ 2 量体化した構造が残っており、 その格子構造に関わる 電荷的な欠陥 (ソリトン) がある。	電子間相互作用によって、 Half-filling では 格子の結合交替の振幅が増強された。 しかし、高いドーピング領域では格子は 等間隔の構造をもち、ギャップが 消失する。

となる。そのため、SSH モデルに電子間相互作用を加えた拡張 SSH 型 Hubbard モデルでは実験で得られた高いドーピング領域で存在する格子構造を説明をすることができない。

1.8 電子状態の格子のゆらぎによる影響

従来の電子-格子系の研究では、格子は古典的パラメータとして扱われることが多かった。しかし、格子も量子論的に扱われるべきであり、また、一次元系のゆらぎが非常に大きくなることから、格子の量子的ゆらぎを考えるべきである。電子-格子間相互作用を持つ系において、電子状態のゆらぎによる影響は格子 (フォノン) 状態に影響を与えるだろうし、同様に格子状態のゆらぎは電子状態に影響をあたえるはずである。このような格子の量子的なゆらぎが与える影響が Su によって指摘され、A.Takahasi らによって研究されてきた [37, 46, 53]。

量子的なゆらぎ

現実の系に対する実験では、観測量は統計的に得られた平均値からずれた値*4が得られ、系自体も熱力学的に完全な平衡状態からずれている。このようになにかしらの物理的な量、もしくは平衡状態からのズレをゆらぎという。つぎにみるように系の量子力学的な状態でもゆらぎは存在する。

*4 統計力学で学ぶ標準偏差 $\sigma = \sqrt{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2}$ がもっともポピュラーなものである。

初等量子力学で学ぶ調和振動子の基底状態を例にする。調和振動子の状態を $|\phi\rangle$ とし、格子点の座標に関する固有状態で展開すれば、

$$|\phi\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \int e^{-\alpha x^2/2} |x\rangle dx, \quad (1.64)$$

で与えられる。この状態における格子点の位置の平均は $\langle x \rangle = 0$ であり、標準偏差は $\sigma^2 = 1/2\alpha$ である。これは言い換えれば、“状態 $|\phi\rangle$ は状態 $|x\rangle$ で張られた空間において $x = \pm\sigma$ 程度の範囲でゆらいでいる” という*5。では、“HF 法で取り込めないゆらぎ”とはどういうことか？

SSH モデルを対象にした HF 法を例に取るが、Half-filling での HF 法で得られるエネルギー極小値を与える状態 (Slater 行列式) は格子の結合交替 $u_n = (-1)^n u$ に関して、 $u = \pm u_0$ で縮退している ($|\psi(\pm u_0)\rangle$ とする)。

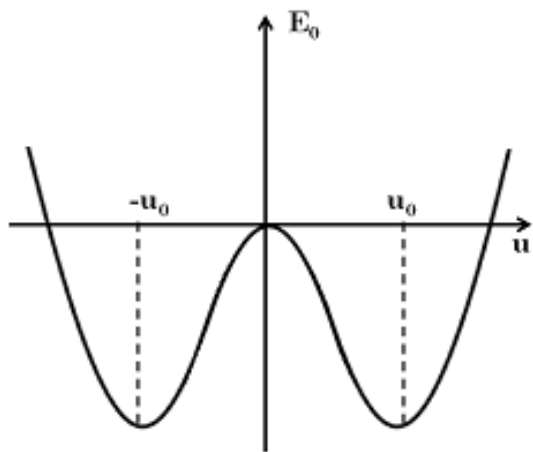


Fig. 1.16 総エネルギーと振幅 u_0 のグラフ

格子を古典的パラメータとして扱った HF 法を用いた最適化では $u = u_0, -u_0$ のどちらかの状態が得られる (Fig. 1.16)。しかし、現実の系では格子も量子的なゆらぎを持っており、また、トンネル効果で障壁を超えることができるため、エネルギー的に縮退している状態にも移ることができる。すなわち、 $\pm u_0$ 近傍のゆらぎによって起きる電子状態のゆらぎだけでなく、格子構造の変化 $u_0 \leftrightarrow -u_0$ にもよって電子状態も $|\psi(u_0)\rangle \leftrightarrow |\psi(-u_0)\rangle$ で大きくゆらいでいる。

そのため、どちらか片方の解しか与えることができない HF 法では、大きいゆらぎを取り込むことはできない。同様に、電子状態だけのゆらぎを取り込んだ計算においても格子を古典的に扱っていた場合は $|\pm u_0\rangle$ の近傍での電子状態のゆらぎを取り込むことはできても、 $|\psi(u_0)\rangle \leftrightarrow |\psi(-u_0)\rangle$ の電子-格子のゆらぎを取り込むことはできない [39]。

1.9 本研究の目的

本研究では、以下の事を目的とする。

*5 量子力学で学んだと思うが、 $\alpha \rightarrow \infty$ の極限を取れば、振幅は δ 関数となるのでゆらぎはなくなる。しかし、波数空間上でのゆらぎは発散する。

- いままでの電子-格子系の計算では、格子を古典的パラメータとして扱われているため、量子論的に扱った計算を行う。
- 従来の共鳴 Hartree-Fock 法では非直交な電子の状態 (Slater 行列式) を重ね合わせて波動関数を構築していたが、電子-格子系でも扱えるようにするために、格子の状態としてコヒーレント状態を採用し、電子の状態とコヒーレント状態の直積を重ね合わせて多体系の波動関数を構築する。そして、構築された波動関数の最適化を行う方法を定式化する。
- 現在までに SDW 的な状態を表す電子間相互作用 U, V の領域で研究がなされているものの、CDW 的な状態を表す領域では行われていなかったことから、この領域での研究を行う。

第 2 章

モデルと計算手法

2.1 格子の第二量子化

1 次元 SSH 型拡張 Hubbard モデルは

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i,\sigma} (t - \mu X_i) \left(c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) \\
 & + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_i N_{i+1} N_i \\
 & + \frac{1}{2M} \sum_i p_i^2 + \frac{K}{2} \sum_i X_i^2,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$X_i = q_{i+1} - q_i \tag{2.2}$$

で与えられる。ここで t は飛び移り積分、 μ は電子-格子間相互作用パラメータ、 c_n^\dagger (c_n) は n 番目格子点の電子の生成 (消滅) 演算子、 p_n は n 番目の格子点の運動量、 q_n は格子点の平衡点からの変位、 X_n は n 番目と $n+1$ 番目の等間隔格子の距離からの変位、 m は格子点の質量、 K はバネ定数、 U, V は電子の on-site と最隣接間クーロンポテンシャルである。

格子を量子論的に扱うために量子化を行う。各格子点の変位と運動量の Fourier 変換は

$$q_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{N/2 \geq k > -N/2} Q_k \exp \left\{ \frac{2i\pi k n}{N} \right\}, \tag{2.3}$$

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{N/2 \geq k > -N/2} P_k \exp \left\{ \frac{-2i\pi k n}{N} \right\}, \tag{2.4}$$

である。ここで q_n, p_n の Hermite 性と交換関係から、各モードの振幅 Q_k, P_k は

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{k, k'}, \tag{2.5}$$

$$Q_k^\dagger = Q_{-k} \quad \text{and} \quad P_k^\dagger = P_{k'}, \tag{2.6}$$

を満たす。式(2.3),(2.4)を用いて格子のハミルトニアンは

$$H_l = \frac{1}{2M} \sum_{N/2 \geq k > -N/2} P_k P_{-k} + \frac{M}{2} \sum_{N/2 \geq k > -N/2} \omega(k)^2 Q_{-k} Q_k, \quad (2.7)$$

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{k\pi}{N}\right) \right| = \Omega_0 \left| \sin\left(\frac{k\pi}{N}\right) \right|, \quad (2.8)$$

となる。ここで、 P, Q を用いて第2量子化を行うとフォノンの生成消滅演算子は

$$b_k = \frac{M\omega(k)Q_k + iP_{-k}}{\sqrt{2M\hbar\omega(k)}}, \quad b_k^\dagger = \frac{M\omega(k)Q_{-k} - iP_k}{\sqrt{2M\hbar\omega(k)}}. \quad (2.9)$$

これにより、格子ハミルトニアンは

$$H_l = \sum_{k \neq 0} \hbar\omega(k) \left\{ b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2} \right\} + \frac{P_0^2}{2M}, \quad (2.10)$$

となる。モード $k=0$ は重心の並進移動と運動量に関する量であるため、個々の格子点の変位に影響を与えるものではない。そのため、ゼロ点エネルギーと共にモード $k=0$ のエネルギーをくり込んでおく。

式(2.9)により、格子点の変位 q_n と運動量 p_n は

$$q_n = \sum_{k \neq 0} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega(k)}} (b_k + b_{-k}^\dagger) e^{ikn}, \quad (2.11)$$

$$p_n = i \sum_{k \neq 0} \sqrt{\frac{M\hbar\omega(k)}{2N}} (b_k^\dagger - b_{-k}) e^{-ikn}, \quad (2.12)$$

で与えられる。考えている系が固体であることから、各格子点の運動量の期待値は $\langle p_n \rangle = 0$ で与えられる。そのため、生成消滅演算子の期待値は $\langle b(k) \rangle = \langle b(-k)^\dagger \rangle$ を満たし、格子点の変位(2.11)の期待値 $\Delta_n \equiv \langle q_n \rangle$ は、

$$\Delta_n = \sum_{k \neq 0} \sqrt{\frac{2\hbar}{MN\omega(k)}} \langle b_k \rangle e^{ikn}, \quad (2.13)$$

で与えられる。

2.2 Coherent 状態表示

量子化された格子に対する状態として Coherent 状態表示を用いる。規格化された Coherent 状態表示は

$$|\phi(\mathbf{z})\rangle = N_z \exp \left\{ \sum_{k \neq 0} z_k b_k^\dagger \right\} \quad \text{where} \quad N_z = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} |z_k|^2 \right\}, \quad (2.14)$$

であり、この状態による格子のエネルギー期待値は

$$\langle H_l \rangle = \sum_{k \neq 0} \hbar \omega_k |z_k|^2, \quad (2.15)$$

である。ここで $z(k)$ はモード k の振幅である。

コヒーレント状態 (2.14) と式 (2.13) から係数 z_k と格子ひずみ Δ_n には

$$z_k = \sqrt{\frac{2K |\sin(k\pi/N)|}{N \hbar \Omega_0}} \sum_{n=1}^N \Delta_n e^{-2i\pi kn/N}, \quad (2.16)$$

$$\Delta_n = \sqrt{\frac{\hbar \Omega_0}{2NK}} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{|\sin(k\pi/N)|^{1/2}} z_k e^{2i\pi kn/N}, \quad (2.17)$$

の関係があることがわかる。ここで $z_{-k} = z_k^*$ である。これにより、Coherent 状態の係数 z_k と格子ひずみ Δ_n の関係が得られ、SSH モデルのエネルギー期待値は

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & - \sum_{i,\sigma} \{t - \mu \langle X_i \rangle\} \langle c_{i+1\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} \rangle \\ & + \sum_{k \neq 0} \hbar \omega(k) |z_k|^2 + U \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle + V \sum_i \langle N_{i+1} N_i \rangle, \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる。この値は z_k に関して 2 次形式をしており、かつ、下に凸な関数である。そのため、極小値をあたえる z_k はエネルギー期待値の偏微分 $\partial \langle H \rangle / \partial z_k^* = 0$ から

$$\begin{aligned} z_k = & - \frac{\partial}{\partial z(k)^*} \frac{\mu}{\hbar \omega(k)} \sum_{n,\sigma} (\Delta_{n+1} - \Delta_n) \langle c_{n+1\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + c_{n\sigma}^\dagger c_{n+1\sigma} \rangle \\ = & \frac{-\mu}{\sqrt{2NK \hbar \Omega_0}} \sum_{n,\sigma} \frac{e^{-2i\pi k(n+1)/N} - e^{-2i\pi kn/N}}{|\sin(k\pi/N)|} e_{n\sigma}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

である。その結果、格子ひずみ Δ_m は

$$\begin{aligned} \Delta_m = & - \frac{\mu}{2NK} \sum_{k \neq 0} \sum_{n,\sigma} \frac{e^{-2i\pi k(n-m+1)/N} - e^{-2i\pi k(n-m)/N}}{|\sin(k\pi/N)|} e_{n\sigma} \\ = & - \frac{\mu}{2NK} \sum_{k \neq 0} \sum_{n,\sigma} \frac{\cos(2\pi k(n-m+1)/N) - \cos(2\pi k(n-m)/N)}{|\sin(k\pi/N)|} e_{n\sigma} \\ = & \frac{\mu}{NK} \sum_{k \neq 0} \sum_{n,\sigma} \frac{\sin(2\pi k(n-m)/N + \pi k/N)}{\sin(k\pi/N)} e_{n\sigma}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

として与えられる。これが電子状態に対して与えられるエネルギー期待値を極小にする格子ひずみである。これにより決定された新しい格子構造のハミルトニアンを最適化することで、新しい電子状態が得られる。

この結果を用いると格子のエネルギー期待値は

$$\langle H_I \rangle = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N \langle (\Delta_{n+1} - \Delta_n)^2 \rangle = \frac{K}{2} \sum_n \langle X_n \rangle^2, \quad (2.21)$$

となる。そのため、単一の Slater-Coherent 状態を用いた最適化は格子間距離の変調 X_i を古典的なパラメータとして扱った SCF 的な計算と等価である。

2.2.1 異なる格子状態

次節の共鳴 Hartree-Fock 法 (Res-HF 法) に入る前に、Res-HF 法で必要になる異なるコヒーレント状態間での値 $\langle \phi(z) | \phi(z') \rangle$, $\langle \phi(z) | q_n | \phi(z') \rangle$, $\langle \phi(z) | H_I | \phi(z') \rangle$ をここで紹介する。

$$\langle \phi(z) | \phi(z') \rangle = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} |z_k - z'_k|^2 \right\}, \quad (2.22)$$

$$\langle \phi(z) | q_n | \phi(z') \rangle = \frac{\langle \phi(z) | \phi(z') \rangle}{2} (\langle q_n \rangle_z + \langle q_n \rangle_{z'}), \quad (2.23)$$

$$\langle \phi(z) | H_I | \phi(z') \rangle = \langle \phi(z) | \phi(z') \rangle \sum_{k \neq 0} \hbar \omega(k) z_k^* z'_k, \quad (2.24)$$

(2.22) より、コヒーレント状態は常に非直交な状態であることがわかる。

2.3 共鳴 Hartree-Fock 法

多電子系に関して、HF 法では多電子系の波動関数を単一の Slater 行列式を用いて近似しているものの、電子間相互作用が大きくなるにつれて電子相関が強くなるため、電子状態のゆらぎが大きくなる。そのため、エネルギーの高い状態との相関も取り入れなくてはならない。しかし、HF 法で得られる単一の Slater 行列式では、その状態のエネルギーより高いエネルギーを持つ波動関数やエネルギー的縮退した異なる状態を含ませることはできない。このような事情から、強相関電子系の多電子波動関数を精度良く表現するために Møller-Plesset 法 (MP 法)、Configuration Interaction 法 (CI 法)、Coupled Cluster 法 (CC 法) などの計算手法がある。これらの方法は“複数の Slater 行列式を重ね合わせる”ことで単一の Slater 行列式では扱えないゆらぎをもつ系の最適化計算を行っている。このような、Slater 行列式を基底として用いて、HF 法を超えた電子状態を求める計算手法を総称して、**Post-Hartree-Fock 法**と呼ぶ。

従来の共鳴 HF 法で用いる多体系の波動関数は、複数の非直交 Slater 行列式を重ね合わせによって構成される。本研究では電子-格子系を扱うため、重ね合わせる状態は電子

状態と格子状態の直積を重ね合わせる。そのため、電子-格子状態の重ね合わせで構築される波動関数は

$$|\Psi\rangle = \sum_f C_f \left\{ \sum_g \hat{P}_g |\phi_f, \psi_f\rangle \right\}, \quad |\phi_f, \psi_f\rangle = |\phi_f\rangle \otimes |\psi_f\rangle, \quad (2.25)$$

となる。ここで $|\phi_f\rangle, |\psi_f\rangle$ はコヒーレント状態と Slater 行列式、 C_f は重ね合わせの係数、多体系の波動関数の対称性を回復させるために並進操作や鏡映変換 \hat{P}_g を作用させて最適化計算を行う。簡単のため、 \hat{P}_g は省略し、 $|f\rangle \equiv |\phi_f, \psi_f\rangle$ とする。

波動関数 (2.25) を用いたエネルギー期待値は

$$E = \frac{\sum_{f,g} C_f^* C_g \langle f|H|g\rangle}{\sum_{f,g} C_f^* C_g \langle f|g\rangle}, \quad (2.26)$$

と与えられる。波動関数がエネルギーに関して、極小値を与える波動関数であれば

$$\delta E = \frac{\delta \langle \Psi|H|\Psi\rangle - E \delta \langle \Psi|\Psi\rangle}{\langle \Psi|\Psi\rangle} = 0, \quad (2.27)$$

を満たす。変分 (2.27) から得られる変分方程式は

$$\begin{aligned} \delta \langle \Psi|H|\Psi\rangle - E \delta \langle \Psi|\Psi\rangle &= \sum_f \delta C_f^* \left\{ \sum_g (\langle f|H|g\rangle - E \langle f|g\rangle) C_g \right\} \\ &\quad + \sum_{f,g} C_f^* C_g \{ \langle \delta f|H|g\rangle - E \langle \delta f|g\rangle \} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。式 (2.28) から、第 1 項目の係数 C_f に関する CI 方程式

$$HC = ESC \quad (2.29)$$

と第 2 項目のコヒーレント状態と電子状態に関する変分方程式

$$\sum_g C_g \{ \langle \delta \phi_f, \psi_f|H|g\rangle - E \langle \delta \phi_f, \psi_f|g\rangle \} = 0, \quad (2.30)$$

$$\sum_g C_g \{ \langle \phi_f, \delta \psi_f|H|g\rangle - E \langle \phi_f, \delta \psi_f|g\rangle \} = 0, \quad (2.31)$$

を得る。ここで行列 H, S の成分は $H_{fg} = \langle f|H|g\rangle, S_{fg} = \langle f|g\rangle$ である。格子状態、電子状態の最適化は勾配法を用いた最適化を行う。最急勾配法を用いる場合は、(2.30), (2.31) の一次までで済むが、local-minimum な値に trap されてしまう。格子状態でのみ最急勾配法を用い、電子状態に関して二次最急勾配法 (quadratic steepest descent) を用いるが、これは後節にて説明を行う。

2.3.1 CI 方程式

一般固有値問題である CI 方程式 (2.29) に現れる行列 $H_{fg} = \langle f|H|g \rangle$, $S_{fg} = \langle f|g \rangle$ はエルミート行列であり、 S は正定値行列であるため、逆行列 S^{-1} および $S = A^\dagger A$ なる行列が存在する。そのため、(2.29) は

$$(A^{-1})^\dagger H A^{-1} \mathbf{x} = E \mathbf{x}, \quad (2.32)$$

として得られ、最小の固有値に対する固有ベクトル \mathbf{x} を解くことで重ね合わせの係数 \mathbf{C} を求める。ここで $\mathbf{x} = A\mathbf{C}$ である。計算の始めは、適当な試行状態から (2.32) を作り、重ね合わせの係数 \mathbf{C} を得る。 $\langle f|H|g \rangle, \langle f|g \rangle$ が (電子軌道の重ね合わせの係数が) 実数であれば、(2.32) は対称行列に関する固有値問題であるため、重ね合わせの係数は実数として得られる。

2.3.2 電子状態-Thouless 変換、二次最急勾配法-

HF 法での変分により得られた (1.48) からユニタリ行列の変分では占有-非占有状態間の変換行列を含んでいた。電子状態の最適化を行うために Thouless 変換を用いた変分を行う。簡単のため、スピン σ は省略する。電子状態は

$$|\psi_f(\Lambda^f)\rangle = \exp \left\{ \sum_{\alpha,\mu} (\Lambda_{\mu\alpha}^f f_\mu^\dagger f_\alpha - (\text{h.c.})) \right\} |\psi_f\rangle, \quad (2.33)$$

$$|\psi_f\rangle = \prod_{\alpha=1}^{N_e} f_\alpha^\dagger |0\rangle, \quad (2.34)$$

で与えられる。ここで α, μ は占有状態 ($\alpha = 1, \dots, N_e$)、非占有状態 ($\mu = 1, \dots, M - N_e$) を表し、 M, N_e は軌道数と電子数を表す。変分 (2.31) は

$$\begin{aligned} \sum_g C_g \langle \phi_f, \delta\psi_f | H | g \rangle - E \langle \phi_f, \delta\psi_f | g \rangle &= \sum_g C_g \sum_{\alpha,\mu} \Lambda_{\mu\alpha}^{f*} \langle f | f_\alpha^\dagger f_\mu (H - E) | g \rangle \\ &= \sum_{\alpha,\mu} \Lambda_{\mu\alpha}^{f*} B_{\mu\alpha}^f \end{aligned} \quad (2.35)$$

エネルギー期待値の勾配は $\Lambda_{\mu\alpha}^f = -B_{\mu\alpha}^f$ の値である。 $B_{\mu\alpha}^f$ は

$$B_{\mu\alpha}^f = - \sum_g C_g \sum_{i,j} U_{i\mu} U_{j\alpha}^* \langle f | c_i^\dagger c_j (H - E) | g \rangle, \quad (2.36)$$

で与えられる。つぎに Λ^f の特異値分解を行い、 $V\Lambda^f U^\dagger = \lambda^f$ より、新しい状態

$$\begin{aligned} |\bar{\psi}_f(\lambda^f)\rangle &= \exp \left\{ \sum_{a=1}^k \lambda_a^f \left(\tilde{f}_a^\dagger \bar{f}_a - \bar{f}_a^\dagger \tilde{f}_a \right) \right\} |\bar{\psi}_f\rangle \\ &= \prod_{a=1}^k U(\lambda_a^f) \bar{f}_a^\dagger U(\lambda_a^f)^\dagger \prod_{a>k} \bar{f}_a^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad (2.37)$$

ここで $k = \min(N_e, M - N_e)$ である。Slater 行列式は任意のユニタリ変換に対して不変であるから、新しく得られた状態は元々の Slater 行列式の位相変換である。演算子のユニタリ変換 $U(\lambda_a^f) \bar{f}_a^\dagger U(\lambda_a^f)^\dagger$ は

$$\begin{aligned} U(\lambda_a^f) \bar{f}_a^\dagger U(\lambda_a^f)^\dagger &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_a^{fn}}{n!} \text{ad}^n (\tilde{f}_a^\dagger \bar{f}_a - \bar{f}_a^\dagger \tilde{f}_a) \bar{f}_a^\dagger \\ &= \cos(\lambda_a^f) \bar{f}_a^\dagger + \sin(\lambda_a^f) \tilde{f}_a^\dagger, \end{aligned} \quad (2.38)$$

である。これにより、

$$\begin{aligned} |\bar{\psi}_f(\lambda^f)\rangle &= \prod_{a=1}^{N_e} \left\{ \cos(\lambda_a^f) \bar{f}_a^\dagger + \sin(\lambda_a^f) \tilde{f}_a^\dagger \right\} |0\rangle \\ &= \prod_{a=1}^{N_e} \left\{ \left(1 - \frac{\lambda_a^{f2}}{2} \right) \bar{f}_a^\dagger + \lambda_a^f \tilde{f}_a^\dagger \right\} |0\rangle \\ &= \left(1 - \sum_{a=1}^{N_e} \frac{\lambda_a^{f2}}{2} \right) |\bar{f}\rangle + \sum_{a=1}^{N_e} \lambda_a^f |\bar{f}_a\rangle + \sum_{a<b} \lambda_b^f \lambda_a^f |\bar{f}_{ab}\rangle, \end{aligned} \quad (2.39)$$

を得る。(2.39) を用いて、エネルギーに関する二次までの展開は

$$\begin{aligned} E[\lambda] &= \sum_f \sum_a \lambda_a^f \frac{\partial E[0]}{\partial \lambda_a^f} + \frac{1}{2} \sum_{f,g} \sum_{a,b} \lambda_a^f \lambda_b^g \frac{\partial^2 E[0]}{\partial \lambda_a^f \partial \lambda_b^g} \\ &= E[0] + \boldsymbol{\lambda}^\dagger \mathbf{E}^{(1)} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\lambda}^\dagger \mathbf{E}^{(2)} \boldsymbol{\lambda}, \end{aligned} \quad (2.40)$$

となる。ここで $\boldsymbol{\lambda}^T = (\dots \lambda^{fT} \dots)$, $\lambda^{fT} = (\dots \lambda_a^f \dots)$ である。 $\mathbf{E}^{(1)}$, $\mathbf{E}^{(2)}$ は

$$\mathbf{E}_a^{(1)f} = \frac{H_{fa}^{(1)} - E S_{fa}^{(1)}}{S^{(0)}}, \quad (2.41)$$

$$\mathbf{E}_{ab}^{(2)fg} = \frac{H_{fagb}^{(2)}}{S^{(0)}} - \frac{E S_{fagb}^{(2)}}{S^{(0)}} + \frac{2E S_{fa}^{(1)} S_{gb}^{(1)}}{S^{(0)2}} - \frac{H_{fa}^{(1)} S_{gb}^{(1)}}{S^{(0)2}} - \frac{H_{gb}^{(1)} S_{fa}^{(1)}}{S^{(0)2}}, \quad (2.42)$$

ここで $S^{(0)} = \langle \Psi | \Psi \rangle$, $H_{fa}^{(1)} = \partial_{f_a} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$, $S_{fa}^{(1)} = \partial_{f_a} \langle \Psi | \Psi \rangle$, $H_{fagb}^{(2)} = \partial_{f_a} \partial_{g_b} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$, $S_{fagb}^{(2)} = \partial_{f_a} \partial_{g_b} \langle \Psi | \Psi \rangle$ である。

各微分係数の値は、

$$H_{fa}^{(1)} = C_f^* \langle \bar{f}_a | H | \Psi \rangle + (\text{c.c.}) \quad (2.43)$$

$$S_{fa}^{(1)} = C_f^* \langle \bar{f}_a | \Psi \rangle + (\text{c.c.}) \quad (2.44)$$

$$H_{fagb}^{(2)} = -C_f^* \delta_{fg} (\delta_{ab} \langle \bar{f} | H | \Psi \rangle + \langle \bar{f}_{ab} | H | \Psi \rangle) \\ + C_f^* C_g \langle \bar{f}_a | H | \bar{g}_b \rangle + (\text{c.c.}) \quad (2.45)$$

$$S_{fagb}^{(2)} = -C_f^* \delta_{fg} (\delta_{ab} \langle \bar{f} | \Psi \rangle + \langle \bar{f}_{ab} | \Psi \rangle) \\ + C_f^* C_g \langle \bar{f}_a | \bar{g}_b \rangle + (\text{c.c.}) \quad (2.46)$$

である。

2.3.3 格子状態–最急勾配法–

格子状態の最適化では最急勾配法を用いる。ハミルトニアン (2.1) の期待値は、

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{f,g} C_f^* C_g \langle f | H | g \rangle \\ \langle f | H | g \rangle = \sum_i \left\{ -2t + \mu \left(\langle X_i \rangle^f + \langle X_i \rangle^g \right) \right\} \langle f | \hat{p}_i | g \rangle \\ + \left\{ \sum_i U \langle f | n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | g \rangle + V \sum_i \langle f | N_i N_{i+1} | g \rangle \right\} \\ + \langle f | g \rangle \sum_{k \neq 0} \hbar \omega(k) z_k^{f*} z_k^g, \quad (2.47)$$

$$\hat{p}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + c_{i+1\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right) \quad (2.48)$$

で与えられる。ここで \hat{p}_i は Bond-Order と呼ばれる演算子であり、格子点間の電荷密度に比例する量である。(2.47) を用いて、変分は

$$\begin{aligned}
\langle \delta f | H | g \rangle &= \sum_{k \neq 0} \delta z_k^{f*} \frac{\partial \langle f | H | g \rangle}{\partial z_k^{f*}} \quad (2.49) \\
&= \langle \delta \phi_f | \phi_g \rangle \sum_i \left\{ -2t + \left(\langle X_i \rangle^f + \langle X_i \rangle^g \right) \right\} \langle \psi_f | \hat{p}_i | \psi_g \rangle \\
&\quad + \langle \phi_f | \phi_g \rangle \sum_i \delta \langle X_i \rangle^f \langle \psi_f | \hat{p}_i | \psi_g \rangle \\
&\quad + \langle \delta \phi_f | \phi_g \rangle \left\{ \sum_i U \langle \psi_f | n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | \psi_g \rangle + V \sum_i \langle \psi_f | N_i N_{i+1} | \psi_g \rangle \right\} \\
&\quad + \langle \psi_f | \psi_g \rangle \langle \delta \phi_f | \phi_g \rangle \sum_{k \neq 0} \hbar \omega(k) z_k^{f*} z_k^g \\
&\quad + \langle \psi_f | \psi_g \rangle \langle \phi_f | \phi_g \rangle \sum_{k \neq 0} \hbar \omega(k) z_k^g \delta z_k^{f*}, \quad (2.50)
\end{aligned}$$

とあらわされる。ここで変分 $\langle \delta \phi_f | \phi_g \rangle, \delta \langle X_n \rangle^f$ は

$$\langle \delta \phi_f | \phi_g \rangle = -(\delta z^f, z^f - z^g) \langle \phi_f | \phi_g \rangle \quad (2.51)$$

$$\delta \langle X_n \rangle^f = \sqrt{\frac{\hbar \Omega_0}{2NK}} \sum_{k \neq 0} \frac{e^{2i\pi n k/N} (e^{2i\pi k/N} - 1)}{|\sin(k\pi/N)|^{1/2}} \delta z_k^f \quad (2.52)$$

であり、また計算では係数の条件とその変分 $\delta z_k^* = \delta z_{-k}$ を用いた。

(2.50) より、エネルギー期待値を下げる方向は

$$\begin{aligned}
\delta z_k^f &= -\tau \sum_g C_g \left(\frac{\partial \langle f | (H - E) | g \rangle}{\partial z_k^{f*}} \right) \\
&= -\tau \sum_g C_g \langle \phi_f | \phi_g \rangle \left[(z_k^g - z_k^f) \sum_i \left\{ -2t + \left(\langle X_i \rangle^f + \langle X_i \rangle^g \right) \right\} \langle \psi_f | \hat{p}_i | \psi_g \rangle \right. \\
&\quad + \sum_i \sqrt{\frac{\hbar \Omega_0}{2NK}} \frac{e^{-2i\pi n k/N} (e^{-2i\pi k/N} - 1)}{|\sin(k\pi/N)|^{1/2}} \langle \psi_f | \hat{p}_i | \psi_g \rangle \\
&\quad + (z_k^g - z_k^f) \left\{ \sum_i U \langle \psi_f | n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | \psi_g \rangle + V \sum_i \langle \psi_f | N_i N_{i+1} | \psi_g \rangle \right\} \\
&\quad + (z_k^g - z_k^f) \langle \psi_f | \psi_g \rangle \sum_{k \neq 0} \hbar \omega(k) z_k^{f*} z_k^g \\
&\quad \left. + \hbar \omega(k) z_k^g \langle \psi_f | \psi_g \rangle - E (z_k^g - z_k^f) \langle \psi_f | \psi_g \rangle \right], \quad (2.53)
\end{aligned}$$

である。ここで τ は、勾配の方向でエネルギーが極小値となるものを採用する。

第3章

結果と考察

3.1 $N_s = 5$, Half-Filling

3.1.1 $U = V = 0$

198site, $N_e = 198, U = V = 0, N_s = 5$ の計算結果を以下に示す。

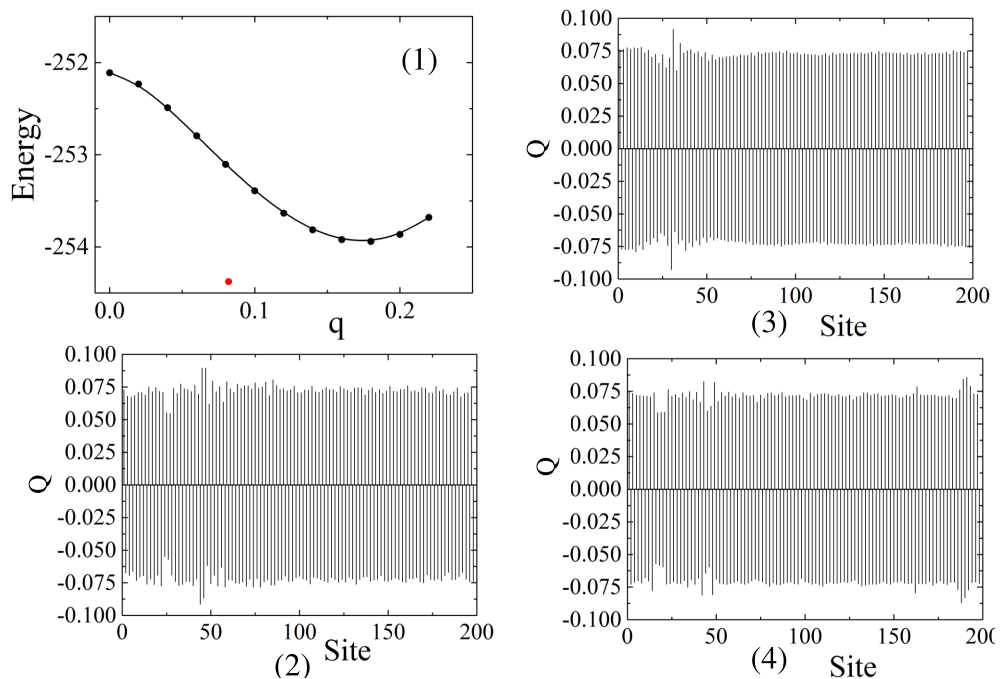


Fig. 3.1 (1):格子を断熱的に扱った計算結果 (実線) と格子に関してコヒーレント状態を用いて重ね合わせた結果 (赤点)。(2)–(4):重ね合わされた格子状態の格子構造。

Fig. 3.1(1) は格子構造を断熱的に扱った場合 (実線) と格子に関してコヒーレント状態

を用いた電子-格子状態を重ね合わせた場合のエネルギーと格子ひずみ (結合交替の振幅) のグラフであり、Fig. 3.1(2)–(4) は重ね合わせた5つの電子-格子状態のうち3つの格子状態を表わしている。

Fig. 3.1(1) の結果では、従来の計算結果同様に断熱的な扱いにおいても2量体化した格子構造を持つ状態が安定となっていることがわかる。しかし、電子状態だけでなく格子の状態も量子的に扱った結果がエネルギー的に低く、小さい振幅で得られていることがわかる。このことから、格子の量子的ゆらぎが電子状態に影響を与えることがわかる。

3.1.2 電子間相互作用 U, V と完全に2量体化した格子の振幅

つぎに Half-filling における格子ひずみの振幅と電子間相互作用 U, V の関係を DMRG 法を用いた計算結果を述べる。

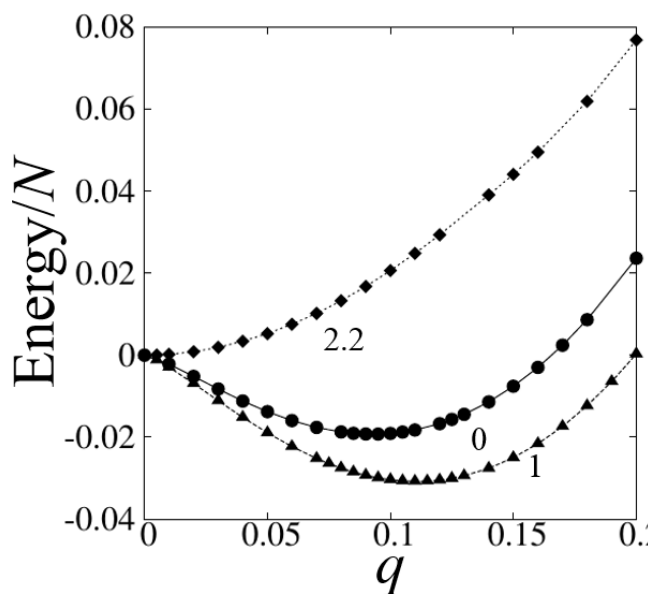


Fig. 3.2 DMRG を用いた 2 量体化した格子の振幅と電子間相互作用 $(U, V) = (3.0, 0.0), (3.0, 1.0), (3.0, 2.2)$ の結果

Fig. 3.2 は on-site クーロン相互作用を $U = 3.0$ で固定し、 $V = 0.0, 1.0, 2.2$ の値で計算を行った結果である。電子間相互作用と振幅の関係に関しては 80 年台に Mazunbar と Dixit [32] によって行われた計算が小規模なサイズであるが報告されている。Fig. 3.2 の結果から、 V の増加によって、格子ひずみが増加したのちに減少に転じ、ほぼ等間隔格子 ($q = 0$) の状態になることがわかる。ここで扱っている格子構造の決定および基底状態の導出は、Jeckelmann [47] が行った方法同様に Hellmann-Feynman の定理を用いた計算

を行っている*1。しかし、この DMRG 法を用いた計算は格子構造を古典論的に扱って計算しているため、格子の量子ゆらぎを取り込んで計算されていない。

2 量体化した格子構造が消滅している $(U, V)=(3.0, 2.2)$ での共鳴 HF 法の計算結果を Fig. 3.3 に示す。ここで CD(上), Q(下) は電荷密度と等間隔格子からのズレを表わしている。ここで電荷密度 $CD_f(l), Q_f(l)$ は

$$CD_f(l) = \sum_{\sigma} \langle f | c_{l,\sigma}^{\dagger} c_{l,\sigma} - 1 | f \rangle, \quad (3.1)$$

$$Q_f(l) = \langle f | q_l | f \rangle \quad (3.2)$$

である。

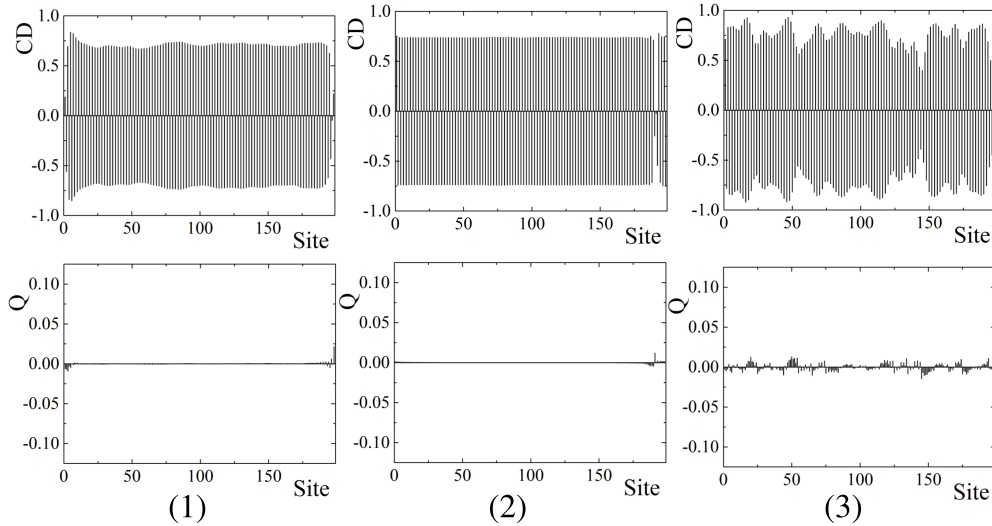


Fig. 3.3 $N = N_e = 198, U = 3, V = 2.2$ での Res.HF 法を用いた電荷密度と格子間ひずみの結果。

DMRG 法を用いた結果同様に共鳴 HF 法 ($N_s = 5$) を用いた結果でも格子構造は 2 量体化せずに等間隔格子の構造を持つことが Fig. 3.3(下) から見てもわかる。また、電荷密度のグラフから電子化相互作用 $(U, V)=(3.0, 2.2)$ では、CDW 相が現れることがわかる。

3.2 $N = 198, N_e = 194$

$(U, V)=(3.0, 2.2)$ の Half-filling 下において、CDW 相が現れることが前節でわかった。つぎに 2%(4Hole) をドーピングした場合の結果を報告する。ここで Fig. 3.4 の

*1 正確には $X_n = (-1)^n q$ とし、 q に関する変分方程式を解いて計算しており、未定乗数法は加えていない (解析でわかることだが、加えると $q = 0$ となる)。

ACD, AQ, NCD, NQ と ABO は電荷密度と格子ひずみとボンドの振動成分と Net 成分と呼ばれる成分であり、

$$\text{BO}_f(l) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle f | c_{l+1, \sigma}^{\dagger} c_{l, \sigma} + \text{h.c.} | f \rangle, \quad (3.3)$$

$$O_l = (-1)^l \text{AO}_l + \text{NO}_l,$$

で定義される量である。ここで AO , NO は得られた物理量 O に対する振動成分と Net 成分である*2。

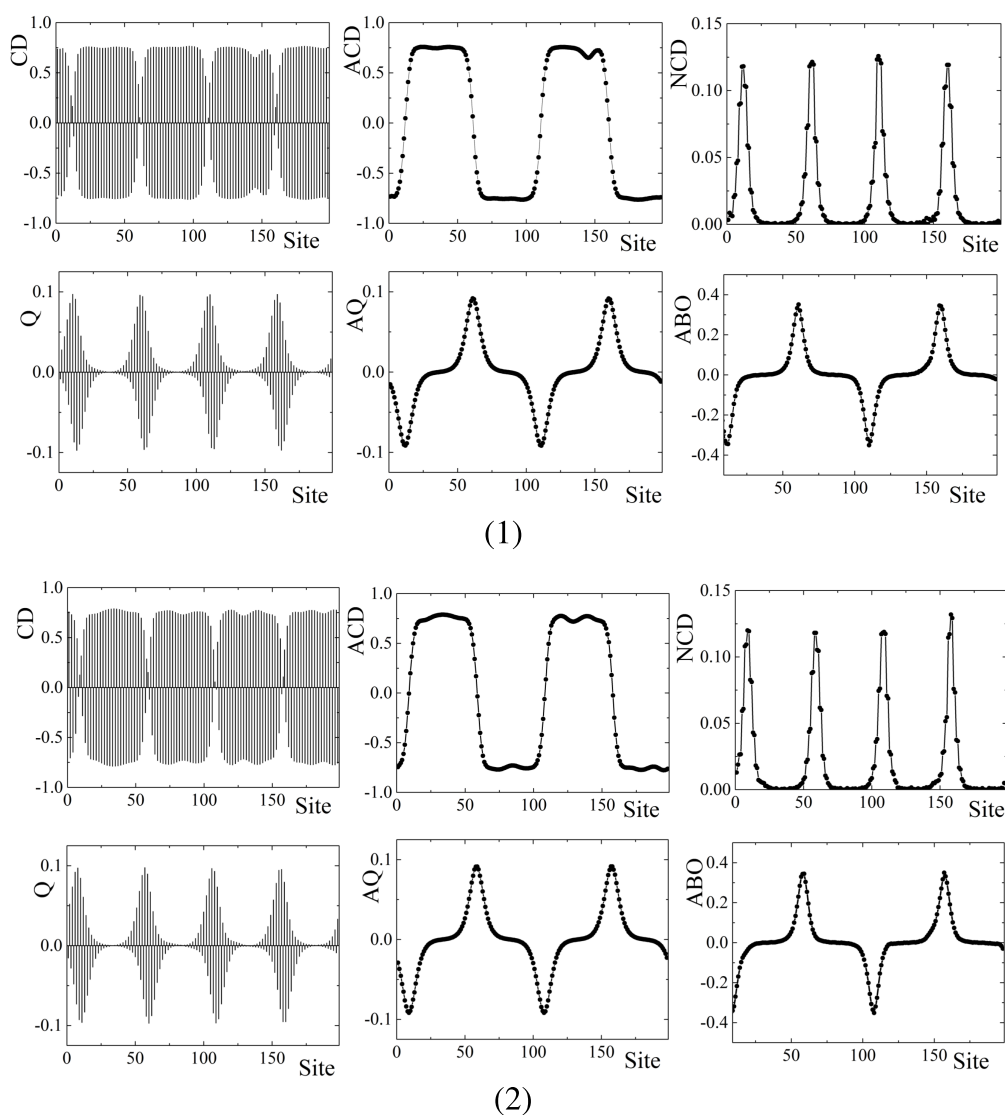


Fig. 3.4 $N = 198$, $N_e = 194$ の電荷密度、格子ひずみと Bond Order の振動成分の結果。

*2 物理量の短波長的な成分と長波長的な成分の分離である (例えば、完全な 2 量体化をした格子ひずみは格子点が正負正負... とズレているため、 $\text{AO}_n = \text{const}$, $\text{NO}_n = 0$ で与えられる)。

Fig. 3.4(1), (2) は重ね合わせた状態の内の 2 つの状態に関するグラフである。CD に関するグラフ (CD, ACD, NCD) を見ると、CDW 相に格子のひずみをともなったソリトンがドープしたホール量と同数あらわれていることから CDW ソリトンが誘起されていることがわかる。

3.3 $N = 198, N_e = 178$

つぎにドープ量 10% での結果 (ACD, NCD, AQ) を報告する。

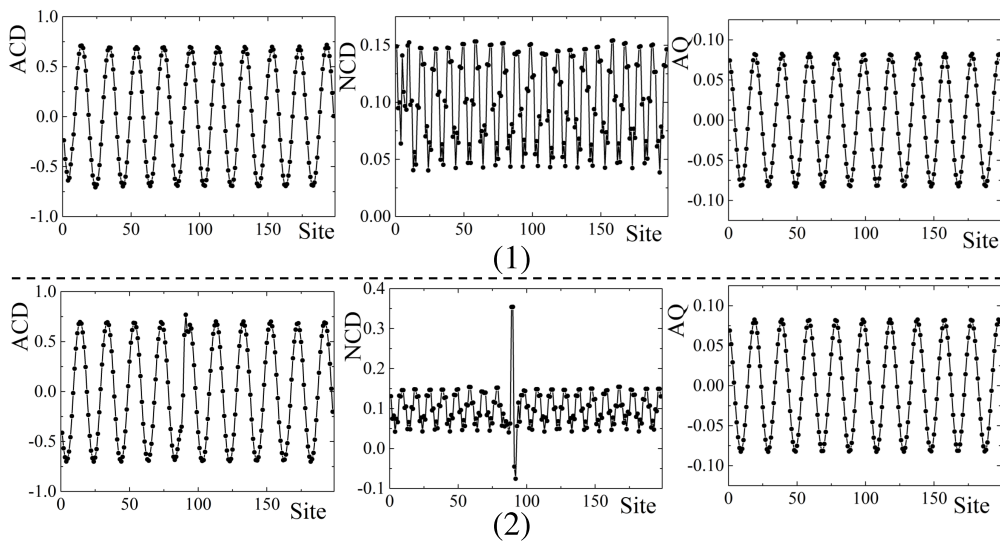


Fig. 3.5 $N = 198, N_e = 178$ の格子ひずみと電荷密度の振動成分、Net 成分の結果。

Fig. 3.5 の ACD から CDW 相が 20 個の CDW ソリトンで区切られており、ソリトン近傍にホールが湧いている。また、パターンに入れ替わるサイト周辺で 2 量体化しているのが AQ のグラフからわかる。

3.4 標準偏差とドープ量

つぎにドープ量と格子ひずみの関係について報告する。共鳴 HF 法では多体系の波動関数の対称性を回復させて計算しているため、格子点のズレの平均では期待値が 0 となるため、格子ひずみの大きさに関しては、重ね合わせた基底の標準偏差

$$\sqrt{q^2} = \frac{1}{N} \sum_l \langle \Psi | q_l^2 | \Psi \rangle, \quad (3.4)$$

を用いる。

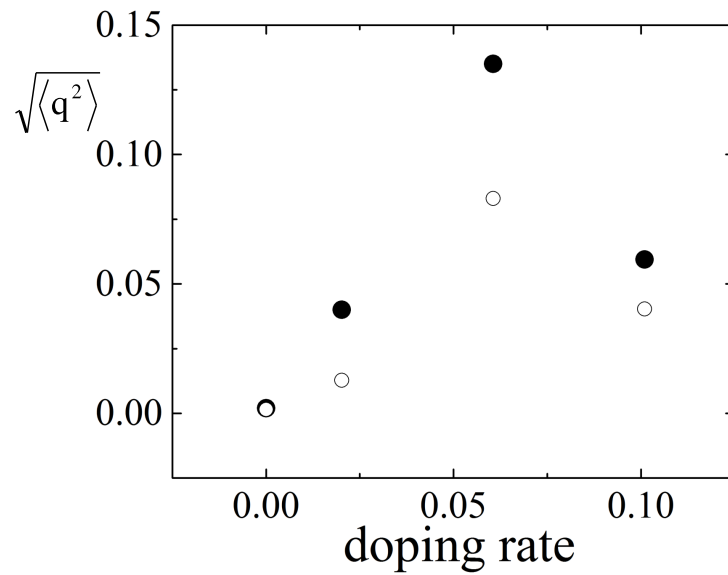


Fig. 3.6 $\omega = 0.066$ での $K = 0.23$ (黒) と 0.5 (白) のドーピング量と格子ひずみの標準偏差に関する結果。

Fig. 3.6 は振動数 $\omega = 2\sqrt{K/M} = 0.066$ を固定した状態での異なるバネ定数 $K = 0.23$ (黒) と 0.5 (白) のグラフである。バネ定数の増加にともなって、格子のひずみは減少しているのがわかる。バネ定数の値に依らず、格子のひずみはドーピング量の増加に対して、 $x \approx 6\%$ の値までは増加をし、それ以降は減少しているのがわかる。また、10% 以上のドーピングによっても格子は等間隔にならないことがわかる。

第 4 章

まとめ

本研究では以下のことを行った。

- 電子状態だけを重ね合わせる従来の共鳴 HF 法で扱われる多体系の波動関数をコヒーレント状態と Slater 行列式の直積を基底とした共鳴 Hartree-Fock 法へと拡張した。これにより、格子の大きな量子ゆらぎを取り扱った計算を行うが可能となった。

そして、この新しい手法を用いて計算し、以下の結果を得た。

- $U = V = 0$ の Half-Filling における古典的パラメータとして格子での電子だけを重ね合わせた波動関数との比較において、複数の電子-格子状態を重ねてできた多体系の波動関数のエネルギー値は電子だけの波動関数の取るエネルギーの極小値よりも低く、その極小値が現れる結合交替の振幅 Q は電子の波動関数より小さい値であった。このことから、電子だけでなく格子の量子ゆらぎによる影響があることがわかる。
- 格子を古典的パラメータとして扱った DMRG による計算で一様な格子構造を持つ相互作用 $(U, V) = (3.0, 2.2)$ の値では、共鳴 HF 法による最適化をしても、重ね合わされた状態すべてが一様な格子構造を持ち、また、電子状態は CDW 状態となる。このことから、 $(U, V) = (3.0, 2.2)$ では電子と格子の量子ゆらぎを取り込んだ計算を行っても、CDW 状態を取る。
- 上述の CDW 状態を取る U, V の値で、ホールを 2% ドープした結果、格子ひずみを伴ったソリトンが CDW 状態に現れた。同様の計算をドープ量を増加させて行った結果、6% の値まで増加を続けたが、6% をピークにそれ以降のドープ量では減少したが 10% 以上の値でも格子ひずみは残っていた。また、10% の高いドープ量でも CDW ソリトンが現れた。

格子の量子ゆらぎの影響によって、格子のひずみをともなったソリトンが高いドープ領域でも存在することから、高いドープ領域でもソリトンが残る可能性を示唆しており、ポリアセチレンの第Ⅲ相でも、ソリトン格子が残っている可能性が考えられる。

現在は、コヒーレント状態を用いた共鳴 HF 法を用いた非縮退系の一次元電子-格子系の研究を行っている。

付録 A

群と対称性

集合 G の任意の元に対して、以下の条件

1. $\forall g, g' \in G$ において、 $g \circ g' \in G$ が成り立つ。
2. (結合則) $\forall g_1, g_2, g_3 \in G$ において、 $g_1 \circ (g_2 \circ g_3) = (g_1 \circ g_2) \circ g_3$ が成り立つ。
3. (単位元の存在) $\exists e \in G$ が $\forall g \in G$ に対して、 $e \circ g = g \circ e = g$ を満たす。
4. (逆元の存在) $\forall g \in G$ に対して、 $g \circ g' = g' \circ g = e$ なる元 $g' \in G$ が存在する。

を満たすとき、集合 G は“群を成す”という。固体物理学ではなにかしらの秩序を持った理想的な結晶構造を仮定して対象を扱うことが多いため、系の対称性を考慮して (抽象的にシステムを分けて) 問題に対応することがある。共鳴 HF 法では、扱う多体系の波動関数とハミルトニアン^{*}の対称性を考慮して^{*1}、並進操作 T と反転操作 R とスピン対称性 I_s ^{*2} を作用させた波動関数

$$|\Psi\rangle = \sum_f \left[\sum_{n=0}^{N-1} (I + I_s)(I + R)T^n \right] |f\rangle = \sum_f \sum_{g \in G} \hat{P}_g |f\rangle \quad (\text{A.1})$$

の最適化を行う。ここで I は恒等変換 (単位元) である。これらの操作は交換関係 $[H, \hat{P}_g] = 0$ を満たし、逆元^{*3}が存在する。また、集合 G は $G = G_s \otimes G_R \otimes G_T$ (ここで $G_s = \{I, I_s\}, G_R = \{I, R\}, G_T = \{I, T, T^2, \dots, T^{N-1}\}$) であるため、結合則 $\hat{P}_g \hat{P}_{g'} = \hat{P}_{gg'}$ が成り立つ。そのため、対称操作の集合 G は群を成すことがわかる^{*1}。

^{*1} 今回は 1 次元を対象としているため 1 次元の場合で話を進める。2 次元系を対象とする場合は、並進操作 $T_{x,y}, x, y, z, x-y, x+y$ 軸の回転操作が行われる。

^{*2} \uparrow と \downarrow の電子数が等しい場合に限る。

^{*3} $R^{-1} = R, T^{-n} = T^{N-n}, I_s^{-1} = I_s$

^{*1} 余談だが、数値計算を行う際には可換であることと上述のことを利用して $\langle f|$ もしくは $|f\rangle$ にだけ作用させて計算を行っている。

付録 B

ボンド間分極率 $\pi_{n,m}$

1.5 節で局在性の高い波動関数の干渉によって、隣り合う格子間の電子の移動 (飛び移り積分) を述べ、BOW 的な電荷分布と格子の 2 量体化には相関があることを述べた。また、仮に格子ひずみが部分的に生じたとしても、1 次元系が絶対零度下では単一の相しか存在できないことから、そのひずみの影響は遠方の Bond にも影響を与えるはずである。そのため、ここでは格子ひずみに基づく電子-格子間相互作用に対する Bond の応答を考える。

歪みの無いハミルトニアン (無摂動ハミルトニアン H_0)^{*2}とそのハミルトニアンの固有値と固有状態は

$$H_0 = -t_0 \sum_{n,s} c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}, \quad (\text{B.1})$$

$$|\varepsilon(k), s\rangle = c_{k,s}^\dagger |0\rangle, \quad \varepsilon(k) = -2t_0 \cos(k), \quad (\text{B.2})$$

$$c_{k,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n c_{n,s} e^{ikn} \quad (\text{B.3})$$

である。このハミルトニアンから微小な歪みを持たせた項を摂動項として加えて考える。

$$\begin{aligned} H(\delta) &= H_0 + H_I \\ &= \sum_{n,s} -(t_0 - \delta_n) \{c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}\} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

無摂動ハミルトニアンでの固有エネルギーに対する状態は、

$$|E\rangle_I = |E\rangle_0 + \sum_{E' \neq E} c_{EE'} |E'\rangle_0 \quad (\text{B.5})$$

$|E\rangle$ は無摂動ハミルトニアンで取り得る 1 電子のエネルギー状態である。

^{*2} Hückel 項という。

この微小な係数 c_{E_0E} は $\langle E'_I|E_I\rangle = 0, E'_I \neq E_I$ の 1 次までの項を考え、 $c_{E_I E'_I} = -c_{E'_I E_I}^*$ が得られる。

$$\langle E'_I|H|E_I\rangle \approx \langle E'|H_0 + H_I|E\rangle + \langle \delta E'|H_0|E\rangle + \langle E'|H_0|\delta E\rangle \quad (\text{B.6})$$

$$= \langle E'|H_0 + H_I|E\rangle_{0,0} + E c_{E'E}^* + E' c_{EE'} \quad (\text{B.7})$$

$E = E'$ ならば、 $c_{EE} = 0$ なのでエネルギー期待値を与える。 $E \neq E'$ ならば、摂動ハミルトニアン固有状態とみなす ($\langle E'|H|E\rangle_{I,I} = 0$)、これにより

$$\begin{aligned} 0 &= \langle E'|H_I|E\rangle_{0,0} + E c_{E'E}^* + E' c_{EE'} \\ &= \langle E'|H_I|E\rangle_{0,0} - E c_{EE'} + E' c_{EE'} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$c_{EE'} = \frac{\langle E'|H_I|E\rangle_{0,0}}{E - E'} \quad (\text{B.9})$$

よって、

$$|E\rangle_I = |E\rangle_0 - \sum_{E' \neq E} \frac{|E'\rangle_0 \langle E'|H_I|E\rangle_0}{E' - E} \quad (\text{B.10})$$

で与えられる。

この状態を用いた p_n の期待値は

$$\begin{aligned} \langle E|_I p_n |E\rangle_I &= \langle E|_0 p_n |E\rangle_0 - \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_n |E'\rangle_0 \langle E'|_0 H_I |E\rangle_0}{E' - E} \\ &\quad - \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 H_I |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_n |E\rangle_0}{E' - E} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

エネルギー E の状態で得られる期待値からの変化量は

$$\begin{aligned} \delta \langle p_n \rangle_E &= - \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_n |E'\rangle_0 \langle E'|_0 H_I |E\rangle_0}{E' - E} \\ &\quad - \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 H_I |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_n |E\rangle_0}{E' - E} \\ &= -2 \sum_m \delta_m \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_n |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_m |E\rangle_0}{E' - E} \\ &\quad - 2 \sum_m \delta_m \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_m |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_n |E\rangle_0}{E' - E} \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$\delta t(r_m - r_0)|_{r_m=r_0} = \delta_m$ より、近似的に

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle p_n \rangle_E}{\partial t(r_m)} \right|_{r=r_0} &= -2 \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_n |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_m |E\rangle_0}{E' - E} \\ &\quad - 2 \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_m |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_n |E\rangle_0}{E' - E} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

さらに統計平均を取ると

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial t(r_m)} \text{Tr}(p_n) \Big|_{r=r_0} &= -\frac{2}{Z(\beta)} \sum_E e^{-\beta E} \left\{ \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_n |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_m |E\rangle_0}{E' - E} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{E' \neq E} \frac{\langle E|_0 p_m |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_n |E\rangle_0}{E' - E} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

もともと摂動自体が近似だったことを考えると、もう少し (微小な範囲で) 形を変えても良さそうである。そこで一般的な記述として

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial t(r_m)} \text{Tr}(p_n) \Big|_{r=r_0} &= -\frac{2}{Z(\beta)} \sum_E e^{-\beta E} \left\{ \sum_{E'} \frac{\langle E|_0 p_n |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_m |E\rangle_0}{E' - E + i\delta} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{E'} \frac{\langle E|_0 p_m |E'\rangle_0 \langle E'|_0 p_n |E\rangle_0}{E' - E - i\delta} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

微小量 δ を用い、さらに E' の制限も無くす (対応として積分では $E' = E$ の区間を抜いてるだけのようなものを虚軸方向にずらしている)。 p_n は

$$p_n = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{k, k', s} c_{k, s}^\dagger c_{k', s} e^{-i(k-k')n} (e^{-ik} + e^{ik'}) \quad (\text{B.16})$$

状態は一電子状態 $|\varepsilon(k), \sigma\rangle$ を用いて

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon(k), \sigma | p_n | \varepsilon(k'), \sigma' \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{N}} e^{-i(k-k')n} (e^{-ik} + e^{ik'}) \delta_{\sigma\sigma'} \\ \langle \varepsilon(k'), \sigma' | p_m | \varepsilon(k), \sigma \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{N}} e^{-i(k'-k)m} (e^{-ik'} + e^{ik}) \delta_{\sigma\sigma'} \\ \langle \varepsilon(k), \sigma | p_n | \varepsilon(k'), \sigma' \rangle \langle \varepsilon(k'), \sigma' | p_m | \varepsilon(k), \sigma \rangle &= \frac{1}{4N} e^{-i(k-k')(n-m)} |e^{-ik} + e^{ik'}|^2 \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned}$$

これにより、

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial t(r_m)} \text{Tr}(p_n) \Big|_{r=r_0} &= -\frac{2}{Z(\beta)} \sum_{k, \sigma, k', \sigma'} e^{-\beta \varepsilon(k)} \\ &\quad \left\{ \frac{\langle \varepsilon(k), \sigma |_0 p_n | \varepsilon(k'), \sigma' \rangle_0 \langle \varepsilon(k'), \sigma' |_0 p_m | \varepsilon(k), \sigma \rangle_0}{\varepsilon(k') - \varepsilon(k) + i\delta} + (c.c.) \right\} \\ &= -\frac{1}{2NZ(\beta)} \sum_{k, k', \sigma} e^{-\beta \varepsilon(k)} \left\{ \frac{e^{-i(k-k')(n-m)} |e^{-ik} + e^{ik'}|^2}{\varepsilon(k') - \varepsilon(k) + i\delta} + (c.c.) \right\} \\ &= -\frac{2}{N^2} \sum_{k, k'} n(k) \left\{ \frac{e^{-i(k-k')(n-m)} \{1 + \cos(k-k')\}}{\varepsilon(k') - \varepsilon(k) + i\delta} + (c.c.) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

ここで $e^{-\beta\varepsilon(k)}/Z = n(k)/N$ を用いた。(c.c.) は

$$\begin{aligned} \sum_{k,k'} n(k)(c.c.) &= \sum_{k,k'} n(k) \frac{e^{-i(k'-k)(n-m)} \{1 + \cos(k - k')\}}{\varepsilon(k') - \varepsilon(k) - i\delta} \\ &= \sum_{k,k'} n(k') \frac{e^{-i(k-k')(n-m)} \{1 + \cos(k - k')\}}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k') - i\delta} \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

よって、

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial t(r_m)} \text{Tr}(p_n) \Big|_{r=r_0} &= \frac{2}{N^2} \sum_{k,k'} e^{-i(k-k')(n-m)} \{1 + \cos(k - k')\} \frac{n(k) - n(k')}{\varepsilon(k') - \varepsilon(k) + i\delta} \\ &= -\frac{2}{N^2} \sum_{k,k'} e^{i(k-k')(n-m)} \{1 + \cos(k - k')\} \frac{n(k) - n(k')}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k') + i\delta} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

が得られる。この量をボンド間分極率 π_{nm} という。

付録 C

断熱近似

本研究では、格子を量子的に扱うためにコヒーレント状態を用い、それを重ね合わせることで断熱近似を超えた計算を行った。そこで、断熱近似とはどのような近似なのかをここに説明を加えておく*1。

固体物理学において、原子(以下、格子と呼ぶ)は電子に比べて非常に質量が大きいと考え、位置は固定されていると見なされることが多い。そのため、多体系の波動関数を計算する際には、その運動エネルギーは無視され、電子-格子間相互作用だけが考慮される—もしくは、固体内で等間隔に配置されていることからエネルギーに線り込まれる—。では、有限温度での振動や構造転移などで変形する場合での計算を行うにはどうするか。

電子-格子状態を求めるために、まず、ハミルトニアン

$$H = H_{ele}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + H_{e-l}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{lat}(\mathbf{P}, \mathbf{R}), \quad (\text{C.1})$$

を考える。もし、格子の運動を考慮しないのであれば、 H_{lat} はただの定数となり、以下のように

$$(H_{ele} + H_{e-l}) |\psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_l(\mathbf{R}) |\psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (\text{C.2})$$

と解くことができる。ここで $|\psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ (規格化されているものとする) は電子の固有状態である。しかし、格子が振動している場合では H_{lat} を定数として扱うことができない。そのため、 H の固有状態 $|\Psi\rangle$ を求めるために

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_l C_l(\mathbf{R}) |\psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (\text{C.3})$$

のように電子状態の重ね合わせを考える。ここで $C_l(\mathbf{R})$ は重ね合わせの係数であり、 \mathbf{R}

*1 題目にも載っていて、電子-格子状態を重ね合わせた計算と断熱近似の違いを念のために説明を入れたいだけである—本題との関係は薄いかもしれないが—。

に依存する*2。この波動関数はハミルトニアン H の固有状態であり、

$$H |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (\text{C.4})$$

を満たす。問題は固有値方程式 (C.4) を満たすような関数 $C_l(\mathbf{R})$ をどのように決定するために、 $\langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |$ を作用させ、 \mathbf{r} について積分する。

$$\sum_m \int \langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H C_m(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle d\mathbf{r} = E C_l(\mathbf{R}), \quad (\text{C.5})$$

H には格子の運動エネルギーが入っているため、係数にも作用する。そのため、左辺の被積分関数は

$$\langle \psi_l | H C_m(\mathbf{R}) | \psi_m \rangle = E_m(\mathbf{R}) C_m(\mathbf{R}) \langle \psi_l | \psi_m \rangle + \langle \psi_l | H_{lat} C_l(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \quad (\text{C.6})$$

第 1 項目は積分して δ_{lm} となるだけの項である。第 2 項目は、

$$\begin{aligned} \langle \psi_l | H_{lat} C_l(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle &= \{ \langle \psi_l | P^2 \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle + \langle \psi_l | P \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle P \\ &\quad + \langle \psi_l | \psi_m \rangle [P^2 + V_{lat}] \} C_l(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

となる。ここで V_{lat} は格子間の相互作用である。(C.5) は

$$\begin{aligned} &\left[P^2 + V_{lat} + E_l(\mathbf{R}) - E + \int \langle \psi_l | P^2 | \psi_l \rangle + \langle \psi_l | P | \psi_l \rangle P d\mathbf{r} \right] C_l(\mathbf{R}) \\ &= \sum_{m \neq l} [\langle \psi_l | P^2 \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle + \langle \psi_l | P \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle P] C_m(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

となる。右辺の非対角項を 0 とし、対角成分だけで C_l を求める (ほかの電子状態と影響し合わない) 近似を断熱近似という。この式で電子の波動関数は \mathbf{R} の変化に対して無視できるくらい緩やかに変化すると考えた近似

$$[P^2 + V_{lat}(\mathbf{R}) + E_l(\mathbf{R}) - E] C_l(\mathbf{R}) = 0, \quad (\text{C.9})$$

が Born-Oppenheimer 近似 (以下、BO 近似) と言われるものであり、電子状態に依存しない格子に関する Schrödinger 方程式である。

Res-HF 法の場合、重ね合わせている基底は BO 近似的な状態であり*3、格子に関する変分方程式 ($\delta C_l^* \rightarrow \langle \delta \phi_l |$) も (C.9) 的な形をしている。しかし、 $\langle H_{lat} \rangle, E_l$ の値はほかの電子-格子状態も含んでいることから (C.8) 的な非対角項ではないが、ほかの電子-格子状態の影響を取り込んでいる*4。

*2 格子の位置が変われば、準備した基底の確率振幅も変動するはずである。

*3 実際、対称性の回復を除いた単一状態の最適化は完全に (C.9) での解である。

*4 念のために述べるが、重ね合わされた基底の一つだけで BO 近似を満足するとは限らない。

付録 D

sine-Goldon 方程式

二量体化していない格子構造を持つ電子-格子系 (金属状態) の調和振動子に対して、電子-格子間相互作用を考慮して得られる sine-Goldon 方程式

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 q(x, t)}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 q(x, t)}{\partial x^2} + m^2 \sin(q(x, t)) = 0, \quad (\text{D.1})$$

は、よく知られた非線形方程式の一つ^{*1}である。この方程式を満たす自明な解は $q(x, t) = 2n\pi, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, であるが、非自明な解に興味がある。

この方程式の解を求めるため $q(x, t) = f(\xi), \xi = x - vt$ と置く。

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} = \mu^2 \sin(f(\xi)), \quad (\text{D.2})$$

ここで $\mu = m/\gamma, \gamma^2 = (1 - v^2/c^2)$ である。この二階微分方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{df(\xi)}{d\xi} \right)^2 &= -2\mu^2 \frac{d \cos(f(\xi))}{d\xi} \\ \left(\frac{df(\xi)}{d\xi} \right)^2 &= C - 2\mu^2 \cos(f(\xi)) \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

ここで C は定数である。この定数を決定するために $\xi \rightarrow \pm\infty$ で $f(\xi), df(\xi)/d\xi \rightarrow 0$ を課す。その結果、 $C = 2\mu^2$ を得る。これにより、

$$\begin{aligned} \left(\frac{df(\xi)}{d\xi} \right)^2 &= 4\mu^2 \sin^2 \left(\frac{f(\xi)}{2} \right), \\ \frac{df(\xi)}{d\xi} &= \pm 2\mu \sin \left(\frac{f(\xi)}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

^{*1} §1.3.3 で導出した 1.22 は \cos であったが、 $q \rightarrow q + \frac{\pi}{2}$ とすればよい。

この微分方程式は簡単に解くことができ、その結果は

$$\begin{aligned}\pm\mu\xi &= 2\log\left|\tan\left(\frac{f(\xi)}{4}\right)\right| + A, \\ f(\xi) &= \pm 4\arctan\left(e^{\pm\mu(\xi-\xi_0)/2}\right)\end{aligned}\tag{D.5}$$

を得る。ここで ξ_0 は初期条件によって定まる定数である。この長波長領域の振幅は、 $\xi = \xi_0$ を境界に格子ひずみが生じる。このような境界をソリトン (**soliton**)、キンク (**Kink**) といい、格子の体積変化率 ($dq(x,t)/dx$) が正電荷の疎密波に関係していることから、傾きが正であれば + の電荷を持つキンク (K)、負であれば - の電荷を持つ反キンク (\bar{K}) である。

付録 E

非直交な状態の内積

共鳴 HF 法では、非直交な基底（今回は、電子-格子状態）を重ね合わせて多体系の波動関数を求めている。そのため、規格化直交系を基底として用いている CI 法と異なり、状態間の内積が 0 になるとは限らない。そこで、ここでは非直交の内積の導出を簡単に説明する。まず、二つの非直交な N 粒子系 Slater 行列式を $|u\rangle, |v\rangle$ とし、その状態を与える M 次ユニタリ行列は

$$U = \begin{pmatrix} u_{11} & \cdots & u_{1N} & u_{1N+1} & \cdots & u_{1M} \\ u_{21} & \ddots & u_{2N} & u_{2N+1} & \cdots & u_{2M} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{M1} & \cdots & u_{MN} & u_{MN+1} & \cdots & u_{MM} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_\alpha & U_\mu \end{pmatrix}, \quad (\text{E.1})$$

$$\mathbf{f}^\dagger[U] = \mathbf{c}^\dagger U = \left(f_1^\dagger[U] \quad \cdots \quad f_N^\dagger[U] \quad \cdots \right), \quad (\text{E.2})$$

$$|u\rangle = f_N^\dagger[U] \cdots f_1^\dagger[U] |0\rangle \quad (\text{E.3})$$

ここで $\mathbf{c}^\dagger = (c_1^\dagger c_2^\dagger \cdots c_M^\dagger)$ であり、 U_α, U_μ は状態 $|u\rangle$ の占有軌道 (α)、非占有軌道 (μ) の $N \times M$ 行列、 $(M - N) \times M$ 行列である。 V も同様である。

$f^\dagger[U] = f^\dagger[V]V^\dagger U$ より、ユニタリ行列 $V^\dagger U (= W)$ は

$$W = \begin{pmatrix} V_\alpha^\dagger U_\alpha & V_\alpha^\dagger U_\mu \\ V_\mu^\dagger U_\alpha & V_\mu^\dagger U_\mu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{\alpha\alpha} & W_{\alpha\mu} \\ W_{\mu\alpha} & W_{\mu\mu} \end{pmatrix}, \quad (\text{E.4})$$

である。内積 $\langle v|u \rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle v|u \rangle &= \langle v| \prod_{\alpha=1}^N \left[\sum_{i=1}^M f_i^\dagger[V] W_{i\alpha} \right] |0\rangle \\ &= \langle v| \prod_{\alpha=1}^N \left[\sum_{\alpha'=1}^N f_{\alpha'}^\dagger[V] W_{\alpha\alpha'} \right] |0\rangle\end{aligned}\tag{E.5}$$

二つ目の等式に関しては、非占有状態を含むものは 0 となるため占有状態に関する係数 ($W_{\alpha\alpha}$ の成分) だけが残る。また、Pauli の排他律から f^\dagger で重複する項は 0 となるため、

$$\langle v|u \rangle = \langle v| \sum_{\sigma} \left\{ W_{\sigma(N)N} f_{\sigma(N)}^\dagger[V] \cdots W_{\sigma(1)1} f_{\sigma(1)}^\dagger[V] \right\} |0\rangle\tag{E.6}$$

を得る。ここで \sum_{σ} は 1 から N までを並び替えたすべての和を取っている。 f^\dagger の並び方を整えることで

$$\langle v|u \rangle = \langle v| \det(W_{\alpha\alpha}) |v \rangle = \det(W_{\alpha\alpha}),\tag{E.7}$$

を得る。HF 法での占有状態内でのユニタリー変換は $W_{\alpha\mu} = W_{\mu\alpha} = 0$ であるため、内積は位相だけの変換である。

付録 F

TLM モデル

連続近似

光学的な性質を求めるために H. Takayama, Y. R. Lin-Liu & K. Maki(1979) が Fermi 面近傍の電子の性質を考察するために SSH モデルの連続近似から導出したモデルを TLM モデルという*1 [9]。このモデルはソリトン格子が現れる Half-filling 近傍で用いられる。

まず始めに TLM モデルの導出を行う。一次元 SSH モデルは

$$H = - \sum_{n,\sigma} (t - \mu X_n) (c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma} + c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma}) + \frac{1}{2M} \sum_n p_n^2 + \frac{K}{2} \sum_n X_n^2, \quad (\text{F.1})$$

ここで $X_n = (q_{n+1} - q_n)$, $q_n = (-1)^n \Delta(na)$ であり、Half-filling 近傍の非常に長い一次元鎖上の Fermi 波数近傍 ($k_F a \approx \pi/2$) の電子状態を考える。

電子の消滅演算子を平面波の重ね合わせで表わすと

$$c_{n,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_\sigma(k) e^{ikna} \quad (\text{F.2})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\delta k = k - k_F} c_\sigma(k) e^{i(k_F + \delta k)na} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\delta k = k + k_F} c_\sigma(k) e^{i(\delta k - k_F)na} \quad (\text{F.3})$$

$$= i^n u_\sigma(na) + (-i)^n v_\sigma(na) \quad (\text{F.4})$$

ここで a は格子定数である。これを用いて、(F.1) の t に関する項は、

$$\begin{aligned} -t \sum_n c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma} + (h.c.) &= \sum_{\delta k = k - k_F} \hbar v_F (k - k_F) c_\sigma^\dagger(k) c_\sigma(k) \\ &\quad - \sum_{\delta k = k + k_F} \hbar v_F (k + k_F) c_\sigma^\dagger(k) c_\sigma(k) \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

*1 この連続近似は、希薄なドープやそんなに大きくない電子の励起だけに扱える

ここでエネルギーは Fermi 面近傍での近似 $\varepsilon(k) = (k \mp k_F)\partial\varepsilon(\pm k_F)/\partial\varepsilon(k)$ を用いている。また、 $\partial\varepsilon(k_F)/\partial k = \hbar^2 k/m^* = \hbar v_F$ であり、 m^* は有効質量である。

関数 $u_\sigma(na)$ をもちいて

$$\frac{\partial u_\sigma(na)}{\partial(na)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\delta k=k-k_F} i(k+k_F)c_\sigma(k)e^{i(k+k_F)na} \quad (\text{F.6})$$

$$\begin{aligned} \sum_n u_\sigma^\dagger(na) \frac{\partial u_\sigma(na)}{\partial(na)} &\rightarrow \int u_\sigma^\dagger(x) \frac{d}{dx} u_\sigma(x) dx \\ &= \sum_{\delta k=k-k_F} i(k+k_F)c_\sigma^\dagger(k)c_\sigma(k) \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

連続近似 ($a \rightarrow 0$) であるため、 $c_{n,\sigma}$ の交換関係は Kronecker のデルタ記号が $\delta_{n,m} = a\delta(na - ma)$ と置き換えられるため、 $u_\sigma(na)/\sqrt{a} = u_\sigma(x)$ と置き換えられる。 $v(na)$ も同様に与えられる。これにより、

$$-t \sum_n c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} + (\text{c.c.}) = \frac{\hbar v_F}{i} \int u_\sigma^\dagger(x) \frac{d}{dx} u_\sigma(x) - v_\sigma^\dagger(x) \frac{d}{dx} v_\sigma(x) dx, \quad (\text{F.8})$$

つぎに、電子-格子間相互作用の項は、格子間距離の変化量を $X_n = (-1)^{n+1}(\Delta(na + a) + \Delta(na)) = 2(-1)^{n+1}\Delta(na)$ と近似し、

$$\begin{aligned} &\sum_{n,\sigma} X_n \{(-i)^{n+1}u_\sigma^\dagger(na+a) + i^{n+1}v_\sigma^\dagger(na+a)\} \{i^n u_\sigma(na) + (-i)^n v_\sigma(na)\} + (\text{c.c.}) \\ &= 2i \sum_{n,\sigma} \Delta(na) \{u_\sigma^\dagger(na)v_\sigma(na) - v_\sigma^\dagger(na)u_\sigma(na)\} + (\text{c.c.}) \\ &= 4i \sum_{n,\sigma} \Delta(na) \{u_\sigma^\dagger(na)v_\sigma(na) - v_\sigma^\dagger(na)u_\sigma(na)\}, \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

ここで $e^{ia\delta k} \approx 1$ を用いた。いまは、Half-Filling 近傍の非常に長い次元鎖を考慮することから、ソリトン以外の箇所ではほぼ一様な振幅 $\Delta(na)$ であると考えられる。そのため、 n に関する和では $2k_F$ 差のある u と v の積のみを考える。その結果、連続近似は

$$\sum_n X_n c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma} + (\text{c.c.}) = 4i \int \Delta(x) \{u_\sigma^\dagger(x)v_\sigma(x) - v_\sigma^\dagger(x)u_\sigma(x)\} dx, \quad (\text{F.10})$$

となる。ここで $v_\sigma(x) \rightarrow -iv_\sigma(x)$ と置くと、以上の計算結果から

$$\sum_{n,\sigma} (-t + \mu X_n) \{c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma} + (\text{c.c.})\} = \sum_\sigma \int \Psi_\sigma^\dagger(x) \left[-i\hbar v_F \sigma_z \frac{d}{dx} + 4\mu \Delta(x) \sigma_x \right] \Psi_\sigma(x) dx$$

$$\Psi_\sigma^\dagger(x) = \begin{pmatrix} u_\sigma^\dagger(x) & v_\sigma^\dagger(x) \end{pmatrix}, \quad (\text{F.11})$$

$$c_{n,\sigma} = u_\sigma(na)e^{ik_F na} - iv_\sigma(na)e^{-ik_F na}, \quad (\text{F.12})$$

を得る。ここで σ_i は Pauli 行列である。この結果に調和振動子のハミルトニアン

$$H_l = \int \frac{\rho}{2} \dot{\Delta}(x, t)^2 + \frac{K}{2a} \{2\Delta(x, t)\}^2 dx \quad (\text{F.13})$$

を加える。

$$\begin{aligned} H_{TLM} = & \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{\dagger}(x) \left[-i\hbar v_F \sigma_z \frac{d}{dx} + 4\mu\Delta(x)\sigma_x \right] \Psi_{\sigma}(x) dx \\ & + \int \frac{\rho}{2} \dot{\Delta}(x, t)^2 + \frac{M\omega(k_F)^2}{2a} \Delta(x, t)^2 dx \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

離散的な調和振動子の分散関係から振動数 $\omega(k_F)^2 = 4K/M = 4v^2/a^2$ が得られ、断熱的に格子構造を扱う場合は、第二項目の運動エネルギーは無視される。 $4\mu\Delta(x) \rightarrow \Delta(x)$ の置き換えにより、

$$\begin{aligned} H_{TLM} = & \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{\dagger}(x) \left[-i\hbar v_F \sigma_z \frac{d}{dx} + \Delta(x)\sigma_x \right] \Psi_{\sigma}(x) dx + \frac{M\omega(k_F)^2}{2a(4\mu)^2} \int \Delta(x, t)^2 dx \\ = & \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{\dagger}(x) \left[-i\hbar v_F \sigma_z \frac{d}{dx} + \Delta(x)\sigma_x \right] \Psi_{\sigma}(x) dx + \frac{\omega(k_F)^2}{2g^2} \int \Delta(x, t)^2 dx, \end{aligned} \quad (\text{F.15})$$

を得る。このエネルギー値が極小となるには変分 $\delta\{H - \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma}(\Psi_{\sigma}, \Psi_{\sigma})\} = 0$ を満たさなくてはならない。得られる変分方程式は

$$-i\hbar v_F \frac{d}{dx} u_{\sigma}(x) + \Delta(x)v_{\sigma}(x) = \varepsilon_{\sigma} u_{\sigma}(x), \quad (\text{F.16})$$

$$i\hbar v_F \frac{d}{dx} v_{\sigma}(x) + \Delta(x)u_{\sigma}(x) = \varepsilon_{\sigma} v_{\sigma}(x), \quad (\text{F.17})$$

の電子に関する方程式と

$$\Delta(x) = \frac{g^2}{\omega(k_F)^2} \sum_{\sigma} u_{\sigma}^{\dagger}(x)v_{\sigma}(x) + (\text{c.c.}), \quad (\text{F.18})$$

の格子の振動成分に関する方程式が得られる。とくに電子に関する変分方程式は **Bogoliubov-de Gennes** 方程式という。完全に二量体化した格子の場合、 $\Delta(x) = \Delta = \text{const}$ であるから、BdG 方程式は

$$\left\{ -\hbar v_F \frac{d}{dx} - \varepsilon_{\sigma} \right\} \left\{ -\hbar v_F \frac{d}{dx} - \varepsilon_{\sigma} \right\} u_{\sigma}(x) = \Delta^2 u_{\sigma}(x), \quad (\text{F.19})$$

より、 $\varepsilon_{\sigma} = \pm \sqrt{(\varepsilon(k) - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2}$ を得る。ここで波数は Fermi 波数近傍であるため、 $(\hbar v_F \delta k)^2 = (\varepsilon(k) - \varepsilon_F)^2$ を用いた。この結果は SSH モデルの Fermi 面近傍のエネルギー準位と同様の結果であり、Fermi 面上にギャップ 2Δ が開くことがわかる。

F.1 ソリトン S, \bar{S} の電荷

完全に二量体化した格子構造では、一様な振動成分 Δ の構造を持つ。しかし、長波長領域でのキルク解同様に励起した状態を考えることができる。そこで振動成分が $\Delta(x < x_0) > 0 \rightarrow \Delta(x > x_0) < 0$ となるような格子構造を考える。これは、結合交代の仕方が“長短長短”と“短長短長”が連結したような構造をもっているを意味する。このような系は境界付近がエネルギー的に高いため、励起した状態である。sine-Goldon 方程式 (長波長領域) での解の形状から、短波長も似たような状態を持つと考えられる。そのため、 $\Delta(x, t)$ は

$$\Delta(x, t) = \Delta \tanh\left(\frac{x - x_0}{\xi}\right) \quad (\text{F.20})$$

として考える。ここで $\Delta, \xi > 0$ のパラメータであり、 $x = x_0$ にソリトンが存在する。 $x \rightarrow \pm\infty$ では u, v は平面波解であるが、ソリトン近傍での電荷量を調べるためにエネルギー期待値 (F.15) と Schrödinger 方程式より、Hermite 演算子

$$\hat{\Gamma}(\partial_t, \partial_x, x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar v_F \sigma_z \frac{\partial}{\partial x} - \Delta(x, t) \sigma_x, \quad (\text{F.21})$$

を用いて、電荷量を調べる。

荷電共役

電荷量を調べるために、次のような関係を満たす量を考える。

$$\hat{\Gamma}^* = -\epsilon C^{-1} \hat{\Gamma} C, \quad (\text{F.22})$$

ここで $*$ は複素共役を表しており、 $\epsilon = \pm$ の符号、 C は対称性とユニタリー性を持った行列である。(F.21) に対して、 $\epsilon = +, C = \sigma_z$ が満たす。この結果より、 $\hat{\Gamma}$ に対して $\Psi_\sigma, \sigma_z \Psi_\sigma$ の線型独立な解が存在する。この二つの解は互いに異符号の電荷量を持つ電子の波動関数である。また、

$$\hat{\Gamma}(\partial_t, \partial_x, \Delta) \Psi(x, t) = 0, \quad (\text{F.23})$$

より、左から $-\sigma_z$ を掛けて

$$\begin{aligned} \sigma_z \hat{\Gamma}(\partial_t, \partial_x, \Delta) \Psi(x, t) &= -\hat{\Gamma}(\partial_t, \partial_x, \Delta)^* \sigma_z \Psi(x, t) \\ &= \hat{\Gamma}(\partial_t, \partial_x, -\Delta) \{\sigma_z \Psi(x, t)\}, \end{aligned} \quad (\text{F.24})$$

このことから格子の振動成分 Δ の符号が変わった場合は、異符号の電荷量を持つことがわかる。これは、結合交代の長短の入れ代わりと BOW で表されるような格子点間の電荷

量の濃淡が対応していることを意味する。この結果から、総電荷量 Q は

$$\begin{aligned}
 -\frac{Q}{e} &= \int \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{-\Lambda} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx + \int_{\Lambda}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx \\
 &\quad + \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx,
 \end{aligned} \tag{F.25}$$

で与えられる。簡単のため $x_0 = 0$ とした。第三項目がソリトン近傍での電子数であり、電荷量は一様に分布した電子の波動関数 Ψ^0 を用いて

$$\delta Q = -2e \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) - \Psi^{0*}(x, t) \Psi^0(x, t) dx, \tag{F.26}$$

係数の 2 はスピンの由来する。

謝辞

この博士論文博士課程中および長期にわたる研究グループでの生活に関して、関わった方々に感謝の意を述べる。

- 4年次にて
原子核理論チームに所属してから、お世話になった高橋良雄先生、中島先輩に感謝いたします。
- 修士課程にて
素粒子理論チームに所属してから、遠藤龍介先生、当時所属していた修士の方々、他研究室の先生方に感謝いたします。
- 博士課程にて
物性理論チームに所属してから、富田憲一先生、副指導教官の大西先生、遠藤先生、栗原先生、また、研究室を卒業・修了をした、もしくは、予定の方々に感謝いたします。

学外での活動において、研究だけでなくプライベートに関わって頂いた方々にも感謝いたします。

参考文献

- [1] E. H. Lieb and F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445(1968).
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, Chem. Comm., 578-580(1977).
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39, 1098(1977).
- [4] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, Amer. Chem. Soc. 100, 1013(1978).
- [5] C. R. fincher, Jr., M. Ozaki, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. B 19, 4140(1979)
- [6] B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, A. Pron, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. B 20, 223(1979).
- [7] I. B. Goldberg, H. R. Crowe, P. R. Newman, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 70, 1132(1979).
- [8] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 42, 1698(1979).
- [9] H.Takayama, Y.R.Lin-Liu, and K.Maki, Phys. Rev. B 21, 2388(1979).
- [10] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. B 22, 2099(1979).
- [11] Y. Tomkiewicz, T. D. Schultz, and H. B. Broom, and, T. C. Clarke and G. B. Street, Phys. Rev. Lett. 43, 1532(1979)
- [12] S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 45, 1123 (1980).
- [13] N. Suzuki, M. Ozaki, S. Etemad, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 45, 1209(1980)
- [14] W. P. Su, Solid State Comm., 35 899-901(1980).
- [15] S. Kivelson, Phys. Rev. Lett. 18, 1344(1980).
- [16] S. Etemad, A. Pron, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, and, E. J. Mele and M. J. Rice, Phys. Rev. B 23, 5137(1980).

- [17] M. Nakahara, and K. Maki, Phys. Rev. B 24, 1045(1981).
- [18] P. Horsch, Phys. Rev. B 24, 7351(1981).
- [19] S. Kivelson, Ting-Kuo Lee, Y. R. Lin-Liu, I. Peschel, and L. Yu, Phys. Rev. B 25, 4173(1981).
- [20] Y. Tomkiewicz, T. D. Schultz, and H. B. Broom, A. R. Taranko, and, T. C. Clarke and G. B. Street, Phys. Rev. B 24, 4348(1981).
- [21] A. J. Epstein, H. Rommelmann, M. Abkowitz, and H. W. Gibson, Phys. Rev. Lett. 47, 1549(1981).
- [22] S. Kivelson and D. E. Heim, Phys. Rev. B 26, 4278(1982).
- [23] B. Horovitz, Solid State Comm., 41 729-734(1982).
- [24] H. Thomann and L. R. Dalton, and Y. Tomkiewicz and N. S. Shiren, and T. C. Clarke, Phys. Rev. Lett. 14, 533(1982).
- [25] A. J. Epstein, H. Rommelmann, R. Bigelow, and H. W. Gibson, and D. M. Hoffmann, and D. B. Tanner, Phys. Rev. Lett. 50, 1866 (1983).
- [26] S. Mazunbar and S. N. Dixit, Phys. Rev. Lett. 51, 292(1983).
- [27] J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. 51, 296(1983).
- [28] C. S. Yannoni and T. C. Clarke, Phys. Rev. Lett. 51, 1191(1983).
- [29] J. E. Hirsch and M. Grabowski, Phys. Rev. Lett. 52, 1713(1984).
- [30] Y. W. Park, W. K. Han, and C. H. Choi and H. Shirakawa, Phys. Rev. B 30 5847(1984).
- [31] D. Baeriswyl and K. Maki, Phys. Rev. B 31, 6633(1984).
- [32] S. N. Dixit and S. Mazunbar, Phys. Rev. 29, 1824(1984).
- [33] G. W. Hayden and E. J. Mele, Phys. Rev. B 32, 6527(1985).
- [34] S. Kivelson and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 55 308(1985).
- [35] J. Chen and A. J. Heeger, Phys. Rev. B 33, 1990(1986).
- [36] X. Q. Yang and D. B. Tanner, and M. J. Rice, H. W. Gibson, A. Feldblum and A. J. Epstein, Solid State Commun. 61, 335(1986).
- [37] J. Yu, H. Matsuoka, and W. P. Su, Phys. Rev. B 37, 10367(1987)
- [38] E. M. Conwell and S. Jeyadev, Phys. Rev. Lett. 61, 361(1987).
- [39] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, Rev. Mod. Phys. 60, 781(1988).
- [40] Y. H. Kim and A. J. Heeger, Phys. Rev. B 40, 8394(1989).
- [41] T. Ishiguro, H. Kaneko, Y. Nogami, H. Ishimoto, H. Nishiyama, J. Tsukamoto, A. Takahashi, M. Yamamura, T. Hagiwara, and K. Sato Phys. Rev. Lett. 69, 660(1992).

-
- [42] A. Takahashi, Phys. Rev. B 46, 11550(1992).
- [43] A. Ikawa, S. Yamamoto and H. Fukutome, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1653(1993).
- [44] E. Jeckelmann and D. Baeriswyl, Synth. Met. 65, 211(1994).
- [45] G. Wen and W. P. Su, Synth. Met. 78, 195(1995).
- [46] A. Takahashi, Phys. Rev. B 54, 7965(1996).
- [47] E. Jeckelmann, Phys. Rev. B 57, 11838(1997).
- [48] T. Masui and T. Ishiguro, and, J. Tsukamoto, Phys. Rev. B 58, 4352(1997)
- [49] A. J. Heeger, Rev. Mod. Phys., 73, 681(2001).
- [50] H. Shirakawa, Rev. Mod. Phys. 73, 713(2001).
- [51] A. N. Aleshin and V. I. Kozub, D. -S. Suh, Y. W. Park, Phys. Rev. B 64, 224208(2001)
- [52] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. W. Park, Phys. Rev. B 66, 125202(2002).
- [53] P. Sengupta, A. W. Sandvik, and D. K. Campbell, Phys. Rev. B 67, 245103(2003).
- [54] D. B. Tanner, G. L. Doll, A. M. Rao, P. C. Eklund, G. A. Arbuckle, and A. G. MacDiarmid, Synth. Met. 141, 75(2004).
- [55] H. Benthin, F. H. L. Essler, and A. Grage, Phys. Rev. B 73, 085105(2006).
- [56] 鹿兒島 誠一, 奥村 元, 兼岩 進治, 田中 昌子「TTF-TCNQ等の一次元導体の物性 (講義ノート)」(1980).
- [57] 鹿兒島 誠一「有機導体の低次元電子:超伝導とクーロン相関をめぐる最近の話題 (講義ノート)」(2005).
- [58] 鹿兒島 誠一「有機導体の低次元電子:その基本的性質と最近の発展 (講義ノート)」(2011).
- [59] 鹿兒島 誠一「低次元導体」(裳華房).

**AMERICAN PHYSICAL SOCIETY LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Feb 14, 2016

This Agreement between keisuke shida ("You") and American Physical Society ("American Physical Society") consists of your license details and the terms and conditions provided by American Physical Society and Copyright Clearance Center.

License Number	3807931417494
License date	Feb 14, 2016
Licensed Content Publisher	American Physical Society
Licensed Content Publication	Physical Review B
Licensed Content Title	Electron-electron interaction effects on Peierls dimerization in a half-filled band
Licensed Content Author	S. N. Dixit and S. Mazumdar
Licensed Content Date	Feb 15, 1984
Licensed Content Volume Number	29
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	Student
Format	Print, Electronic
Portion	chart/graph/table/figure
Number of charts/graphs /tables/figures	2
Portion description	Fig.7, Fig.10
Rights for	Main product
Duration of use	Life of Current Edition
Creation of copies for the disabled	no
With minor editing privileges	no
For distribution to	Worldwide
In the following language(s)	Original language plus one translation
Specific languages	japanese
With incidental promotional use	no
The lifetime unit quantity of new product	0 to 499
The requesting person/organization is:	keisuke shida
Order reference number	None
Title of your thesis / dissertation	CDW状態における格子の断熱近似を超えた大きな量子ゆらぎ
Expected completion date	Feb 2016
Expected size (number of pages)	69

Requestor Location	keisuke shida 1-4-12, kojirakawa-machi
	yamagata-shi, Japan 990-8560 Attn: keisuke shida
Billing Type	Invoice
Billing Address	keisuke shida 1-4-12, kojirakawa-machi
	yamagata-shi, Japan 990-8560 Attn: keisuke shida
Total	0 JPY
Terms and Conditions	

Terms and Conditions

The American Physical Society (APS) is pleased to grant the Requestor of this license a non-exclusive, non-transferable permission, limited to **[print and/or electronic]** format, depending on what they chose], provided all criteria outlined below are followed.

1. For electronic format permissions, Requestor agrees to provide a hyperlink from the reprinted APS material using the source material's DOI on the web page where the work appears. The hyperlink should use the standard DOI resolution URL, <http://dx.doi.org/{DOI}>. The hyperlink may be embedded in the copyright credit line.
2. For print format permissions, Requestor agrees to print the required copyright credit line on the first page where the material appears: "Reprinted (abstract/excerpt/figure) with permission from [(FULL REFERENCE CITATION) as follows: Author's Names, APS Journal Title, Volume Number, Page Number and Year of Publication.] Copyright (YEAR) by the American Physical Society."
3. Permission granted in this license is for a one-time use and does not include permission for any future editions, updates, databases, formats or other matters. Permission must be sought for any additional use.
4. Use of the material does not and must not imply any endorsement by APS.
5. Under no circumstance does APS purport or intend to grant permission to reuse materials to which it does not hold copyright. It is the requestors sole responsibility to ensure the licensed material is original to APS and does not contain the copyright of another entity, and that the copyright notice of the figure, photograph, cover or table does not indicate that it was reprinted by APS, with permission from another source.
6. The permission granted herein is personal to the Requestor for the use specified and is not transferable or assignable without express written permission of APS. This license may not be amended except in writing by APS.
7. You may not alter, edit or modify the material in any manner.
8. You may translate the materials only when translation rights have been granted.
9. You may not use the material for promotional, sales, advertising or marketing purposes.
10. The foregoing license shall not take effect unless and until APS or its agent, Copyright Clearance Center (CCC), receives payment in full in accordance with CCC Billing and Payment Terms and Conditions, which are incorporated herein by reference.
11. Should the terms of this license be violated at any time, APS or CCC may revoke the license with no refund to you and seek relief to the fullest extent of the

laws of the USA. Official written notice will be made using the contact information provided with the permission request. Failure to receive such notice will not nullify revocation of the permission.

12. APS reserves all rights not specifically granted herein.

13. This document, including the CCC Billing and Payment Terms and Conditions, shall be the entire agreement between the parties relating to the subject matter hereof.

Other Terms and Conditions

Questions? customer care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

ELSEVIER ORDER DETAILS

Feb 14, 2016

This is an Agreement between keisuke shida ("You") and Elsevier ("Elsevier"). It consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier ("Elsevier"), and the payment terms and conditions.

Order Number	501108724
Order Date	Feb 14, 2016
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Synthetic Metals
Licensed content title	Optical properties of potassium-doped polyacetylene
Licensed content author	D.B. Tanner,G.L. Doll,A.M. Rao,P.C. Eklund,G.A. Arbuckle,A.G. MacDiarmid
Licensed content date	18 March 2004
Licensed content volume number	141
Licensed content issue number	1-2
Number of pages	5
Start Page	75
End Page	79
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	2
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	japanese
Original figure numbers	Fig.3, Fig.5
Title of your thesis/dissertation	CDW状態における格子の断熱近似を超えた大きな量子ゆらぎ
Expected completion date	Feb 2016
Estimated size (number of pages)	
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	Not Available
VAT/Local Sales Tax	Not Available
Total	Not Available

**AMERICAN PHYSICAL SOCIETY LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Feb 14, 2016

This Agreement between keisuke shida ("You") and American Physical Society ("American Physical Society") consists of your license details and the terms and conditions provided by American Physical Society and Copyright Clearance Center.

License Number	3807940419305
License date	Feb 14, 2016
Licensed Content Publisher	American Physical Society
Licensed Content Publication	Physical Review B
Licensed Content Title	Mott-Peierls transition in the extended Peierls-Hubbard model
Licensed Content Author	Eric Jeckelmann
Licensed Content Date	May 15, 1998
Licensed Content Volume Number	57
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	Student
Format	Print, Electronic
Portion	chart/graph/table/figure
Number of charts/graphs /tables/figures	3
Portion description	Fig.1, Fig.2, Fig.3
Rights for	Main product
Duration of use	Life of Current Edition
Creation of copies for the disabled	no
With minor editing privileges	no
For distribution to	Worldwide
In the following language(s)	Original language plus one translation
Specific languages	japanese
With incidental promotional use	no
The lifetime unit quantity of new product	0 to 499
The requesting person/organization is:	keisuke shida
Order reference number	None
Title of your thesis / dissertation	CDW状態における格子の断熱近似を超えた大きな量子ゆらぎ
Expected completion date	Feb 2016
Expected size (number of pages)	69

Requestor Location	keisuke shida 1-4-12, kojirakawa-machi yamagata-shi, Japan 990-8560 Attn: keisuke shida
Billing Type	Invoice
Billing Address	keisuke shida 1-4-12, kojirakawa-machi yamagata-shi, Japan 990-8560 Attn: keisuke shida
Total	0 JPY
Terms and Conditions	

Terms and Conditions

The American Physical Society (APS) is pleased to grant the Requestor of this license a non-exclusive, non-transferable permission, limited to **[print and/or electronic format, depending on what they chose]**, provided all criteria outlined below are followed.

1. For electronic format permissions, Requestor agrees to provide a hyperlink from the reprinted APS material using the source material's DOI on the web page where the work appears. The hyperlink should use the standard DOI resolution URL, <http://dx.doi.org/{DOI}>. The hyperlink may be embedded in the copyright credit line.
2. For print format permissions, Requestor agrees to print the required copyright credit line on the first page where the material appears: "Reprinted (abstract/excerpt/figure) with permission from [(FULL REFERENCE CITATION) as follows: Author's Names, APS Journal Title, Volume Number, Page Number and Year of Publication.] Copyright (YEAR) by the American Physical Society."
3. Permission granted in this license is for a one-time use and does not include permission for any future editions, updates, databases, formats or other matters. Permission must be sought for any additional use.
4. Use of the material does not and must not imply any endorsement by APS.
5. Under no circumstance does APS purport or intend to grant permission to reuse materials to which it does not hold copyright. It is the requestors sole responsibility to ensure the licensed material is original to APS and does not contain the copyright of another entity, and that the copyright notice of the figure, photograph, cover or table does not indicate that it was reprinted by APS, with permission from another source.
6. The permission granted herein is personal to the Requestor for the use specified and is not transferable or assignable without express written permission of APS. This license may not be amended except in writing by APS.
7. You may not alter, edit or modify the material in any manner.
8. You may translate the materials only when translation rights have been granted.
9. You may not use the material for promotional, sales, advertising or marketing purposes.
10. The foregoing license shall not take effect unless and until APS or its agent, Copyright Clearance Center (CCC), receives payment in full in accordance with CCC Billing and Payment Terms and Conditions, which are incorporated herein by reference.
11. Should the terms of this license be violated at any time, APS or CCC may revoke the license with no refund to you and seek relief to the fullest extent of the

laws of the USA. Official written notice will be made using the contact information provided with the permission request. Failure to receive such notice will not nullify revocation of the permission.

12. APS reserves all rights not specifically granted herein.

13. This document, including the CCC Billing and Payment Terms and Conditions, shall be the entire agreement between the parties relating to the subject matter hereof.

Other Terms and Conditions

Questions? customer care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Feb 15, 2016

This is a License Agreement between keisuke shida ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	keisuke shida
Customer address	1-4-12, kojirakawa-machi yamagata-shi, yamagata-ken 990-8560
License number	3810561084721
License date	Feb 15, 2016
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Solid State Communications
Licensed content title	Transition to a gapless peierls insulator in heavily-doped polyacetylene
Licensed content author	X.Q. Yang, D.B. Tanner, M.J. Rice, H.W. Gibson, A. Feldblum, A.J. Epstein
Licensed content date	February 1987
Licensed content volume number	61
Licensed content issue number	5
Number of pages	6
Start Page	335
End Page	340
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No

Original figure numbers	Fig.1
Title of your thesis/dissertation	CDW状態における格子の断熱近似を超えた大きな量子ゆらぎ
Expected completion date	Feb 2016
Estimated size (number of pages)	69
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0 JPY
VAT/Local Sales Tax	0 JPY / 0.00 GBP
Total	0 JPY
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.
3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:
"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."
4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.
5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)
6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.
7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and

conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. Translation: This permission is granted for non-exclusive world English rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. Posting licensed content on any Website: The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com> . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license – this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final

record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a CrossMark logo, the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's posting policy for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing.

Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our open access license policy for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated. The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to

ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.
