

脱-Roothaan

青野茂行

aonosan2000@ybb.ne.jp

電子を表す代数的量は 2-成分の spinor である。これを陽に扱った量子化学の多電子理論は見当たらない。超伝導理論で活躍した南部 spinor

$$\psi^+(x) = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow^+(x) & \psi_\downarrow(x) \end{pmatrix}, \quad \psi(x) = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(x) \\ \psi_\downarrow^+(x) \end{pmatrix}$$

を基底に取る。 ψ^+ , ψ は Grassmann 代数。spin の向きを与える添え字は本質的でない。種々の演算子は Pauli の spin 行列を使って展開され、たとえば、電化密度 $\rho(x)$ は

$$\rho(x) = \psi_\alpha^+(x)\psi_\alpha(x) = \psi^+(x)\sigma^3\psi(x)$$

Hamiltonian は

$$\begin{aligned} H^0 &= \mathbf{a}_i^+ \sigma^3(\epsilon_i) \mathbf{a}_i, \\ H^{dir} &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_i^+ \sigma^3 \mathbf{a}_j) \{v_{ij;kl}\} (\mathbf{a}_k^+ \sigma^3 \mathbf{a}_l), \\ H^{ex} &= \frac{1}{2} \left\{ (\mathbf{a}_i^+ \sigma^{1+} \mathbf{a}_j) \{v_{ij;kl}\} (\mathbf{a}_k^+ \sigma^{1-} \mathbf{a}_l) + (\mathbf{a}_i^+ \sigma^{1-} \mathbf{a}_j) \{v_{ij;kl}\} (\mathbf{a}_k^+ \sigma^{1+} \mathbf{a}_l) \right\}, \\ H^{super} &= \frac{1}{2} \left\{ (\mathbf{a}_i^+ \sigma^+ \mathbf{a}_j) \{v_{ij;kl}\} (\mathbf{a}_k^+ \sigma^- \mathbf{a}_l) + (\mathbf{a}_i^+ \sigma^- \mathbf{a}_j) \{v_{ij;kl}\} (\mathbf{a}_k^+ \sigma^+ \mathbf{a}_l) \right\}. \end{aligned}$$

$$\sigma^{1+} = \frac{1}{2}(\sigma^0 + \sigma^3), \quad \sigma^+ = \frac{1}{2}(\sigma^1 + i\sigma^2)$$

量子化学に登場する電子間相互作用は対角的な spin 行列が関与していることに注目する。平均場 (HF) 近似を使い、Green 関数を求め、Gap 方程式を得る、これは SCF 方程式になっている。

$$\begin{aligned} \text{Tr } \sigma^3 G(\mathbf{a}_j \mathbf{a}_i^+) &= \frac{\{\epsilon_{ij}\} + \{v_{ij;kl}\} \langle \mathbf{a}_k^+ \sigma^3 \mathbf{a}_l \rangle \langle \mathbf{a}_i^+ \sigma^3 \mathbf{a}_j \rangle}{\{\eta_{ij}\}} \delta_{ij} \\ \text{Tr } \sigma^{1+} G(\mathbf{a}_j \mathbf{a}_i^+) &= \frac{\{v_{ij;kl}\} \langle \mathbf{a}_k^+ \sigma^{1+} \mathbf{a}_l \rangle \langle \mathbf{a}_i^+ \sigma^{1-} \mathbf{a}_j \rangle}{\{\eta_{ij}\}} \delta_{ij} \\ \text{Tr } \sigma^+ G(\mathbf{a}_j \mathbf{a}_i^+) &= \frac{\{v_{ij;kl}\} \langle \mathbf{a}_k^+ \sigma^+ \mathbf{a}_l \rangle \langle \mathbf{a}_i^+ \sigma^- \mathbf{a}_j \rangle}{\{\eta_{ij}\}} \delta_{ij} \end{aligned}$$

最後の超伝導に関する関係は電子間相互作用が引力でないと成り立たない。

beyond HF

propagator の計算に full Hamiltonian を使えば、高次の propagator が現れる。この計算には HF 近似の Hamiltonian で十分であろうと期待すると裏切られる。

Bethe-Salpeter 方程式

particle-hole 対の安定を調べると、Cooper 対同士の相互作用が支配的であることが判明する。