感受率の結晶対称性について

角田 峻太郎

2023 年 8 月 28 日

概要

ハミルトニアンが結晶対称性をもつとき、電荷・スピン感受率などの量も同じ対称性を持っているべきと期待するが、取り扱いに注意しないと artificial な対称性の破れが起きてしまうことがある。本稿ではこの問題がどのような場合に起きうるかを明示的に指摘し、それに対する適切な処方箋を示す。1)

1　前提

ある空間群 G に属するような系を考える。特に G が非共型空間群の場合、スピン・軌道といった内部自由度の他、一般に複数の副格子自由度をもつ。以下、内部自由度としてスピンのみを考えると、このような系を表す一体のハミルトニアンは強束縛近似のもとで

$$H = \sum_{\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}'} \sum_{l,l'} \sum_{s,s'} c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{R}) H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}') c_{l's'}(\boldsymbol{R}') \tag{1}$$

と書くことができる。ここで、$c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{R})$ は単位胞 $\boldsymbol{R}$ 内の副格子 l 上に束縛された、スピン s をもつ電子の生成演算子である。2) 副格子 l の単位胞内部の座標を $\boldsymbol{r}_l$ とすると、演算子 $c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{R})$ で表される電子は座標 $\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l$ に位置するサイトに束縛されていることに注意する。

いま、ある結晶対称性 $g = \{p_g|\boldsymbol{a}_g\} \in G$ を考え、3) 座標 $\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l$ にあるサイトが g によって $\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{r}_{gl}$ にあるサイトへ移り変わったとする (このとき副格子 l は gl へ変わっている)。すなわち、$\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l \overset{g}{\longmapsto} p_g(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)+\boldsymbol{a}_g = \boldsymbol{R}'+\boldsymbol{r}_{gl}$ であるから、電子の生成演算子は g のもとで次のように変換する：

$$g c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{R}) g^{-1} = \sum_{s'} c^{\dagger}_{gl,s'}(p_g\boldsymbol{R} + p_g\boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{a}_g - \boldsymbol{r}_{gl}) D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g) \tag{2}$$

ここで $\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)$ はスピン自由度に関する g の表現行列である。g による副格子の置換を表す表現

1)　本稿の内容は文献 [1] と多くの overlap があるが、(少なくとも筆者にとっては) 書き方が分かりにくかったので、整理のために改めてノートを作成した。

2)　軌道自由度を含む場合には、一般に内部自由度のラベルが副格子 l に依存する (例：$l=1$ では p 軌道、$l=2$ では d 軌道、$\cdots$)。このようなケースでは少し式が複雑になるが、スピン自由度のみの場合と同様の議論を行うことができる。

3)　$\{p_g|\boldsymbol{a}_g\}$ は Seitz 記法で、点群操作 p_g のあとに $\boldsymbol{a}_g$ だけ並進操作を行うことを意味する。

行列を $D^{(\mathrm{perm})}_{l',l}(g) := \delta_{l',gl}$ とすれば、式 (2) は次のようにも書くこともできる。

$$g c^\dagger_{ls}(\boldsymbol{R}) g^{-1} = \sum_{l's'} c^\dagger_{l's'}(p_g \boldsymbol{R} + p_g \boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{a}_g - \boldsymbol{r}_{l'}) D^{(\mathrm{perm})}_{l',l}(g) D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g) \tag{3}$$

以下、波数空間表示で議論するためフーリエ変換を導入する。このフーリエ変換には大きく 2 種類の流儀があり、それぞれ副格子の内部座標を含む定義と含まない定義に対応する。前者は直観的に分かりやすいが、ハミルトニアンがブリルアンゾーン (BZ) の周期性を保たないという欠点がある。他方、後者は BZ の周期性を守るため、波数空間の大域的性質を使うトポロジーの議論や高速フーリエ変換 (FFT) を用いたグリーン関数の計算などと相性が良い。本稿で紹介する問題はこのフーリエ変換の定義が重要な差異を生み出すため、それぞれの変換性を明示的に記しておく。混乱を避けるため、内部座標を含むフーリエ変換に関連した量にはチルダ記号を付け、内部座標を含まない変換に対しては何も付けないことにする。[4)]

1.1 内部座標を含むフーリエ変換

内部座標 $\boldsymbol{r}_l$ を含むフーリエ変換は次式で定義される。

$$\tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)} c^\dagger_{ls}(\boldsymbol{R}), \quad c^\dagger_{ls}(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)} \tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k}) \tag{4}$$

この定義によって導入された波数空間での生成演算子 $\tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k})$ は、対称性 $g \in G$ のもとで次のように変換する：

$$\begin{aligned} g\tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k})g^{-1} &= \sum_{\boldsymbol{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)} g c^\dagger_{ls}(\boldsymbol{R}) g^{-1} \\ &= \sum_{\boldsymbol{R}}\sum_{s'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)} c^\dagger_{gl,s'}(p_g\boldsymbol{R} + p_g\boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{a}_g - \boldsymbol{r}_{gl}) D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g) \\ &= \sum_{\boldsymbol{R}'}\sum_{s'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{r}_{gl}-\boldsymbol{a}_g)} c^\dagger_{gl,s'}(\boldsymbol{R}') D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g) \\ &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_g} \sum_{s'} \tilde{c}^\dagger_{gl,s'}(p_g\boldsymbol{k}) D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g) \end{aligned} \tag{5}$$

ここで、1 行目から 2 行目への変形には式 (2) を用いた。また、このフーリエ変換のもとでハミルトニアン (1) は

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}'}\sum_{l,l'}\sum_{s,s'} \left[\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)} \tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k})\right] H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}') \left[\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{r}_{l'})} \tilde{c}_{l's'}(\boldsymbol{k}')\right] \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\sum_{l,l'}\sum_{s,s'} \tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k})\tilde{c}_{l's'}(\boldsymbol{k}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}_{l'}} \underbrace{\left[\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R}'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}'}\right]}_{\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}} \left[\sum_{\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{R}'-\boldsymbol{r}_{l'})} H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')\right] \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{l,l'}\sum_{s,s'} \tilde{c}^\dagger_{ls}(\boldsymbol{k})\tilde{H}_{ls,l's'}(\boldsymbol{k})\tilde{c}_{l's'}(\boldsymbol{k}) \end{aligned} \tag{6}$$

4） この記法は Vanderbilt の教科書 [2] の流儀とは逆になっているので注意。

と書き直せる。波数表示のハミルトニアン

$$\tilde{H}_{ls,l's'}(\boldsymbol{k})=\sum_{\boldsymbol{R}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{l'})}H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}) \tag{7}$$

は、逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ として $\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ の変換に対して不変でないので、上で述べたように BZ の周期性を満たさない。また、今は $gHg^{-1}=H$ を課しているので、式 (5) より

$$\hat{\tilde{U}}(g;\boldsymbol{k})\hat{\tilde{H}}(\boldsymbol{k})\hat{\tilde{U}}(g;\boldsymbol{k})^{\dagger}=\hat{\tilde{H}}(p_g\boldsymbol{k}),\quad \tilde{U}_{ls,l's'}(g;\boldsymbol{k}):=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_g}D^{(\mathrm{perm})}_{l,l'}(g)D^{(\mathrm{spin})}_{s,s'}(g) \tag{8}$$

となることが分かる。ユニタリ行列 $\hat{\tilde{U}}(g;\boldsymbol{k})$ に含まれる $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_g}$ はグローバルな U(1) 位相であるから、$\boldsymbol{k}$ 依存性を取り除くことができる。

1.2 内部座標を含まないフーリエ変換

次に、内部座標を含まないフーリエ変換を導入する。

$$c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k})=\sum_{\boldsymbol{R}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{R}),\quad c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{R})=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k}) \tag{9}$$

対称性 g のもとでの $c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k})$ の変換性は

$$\begin{aligned}gc^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k})g^{-1}&=\sum_{\boldsymbol{R}}\sum_{s'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}c^{\dagger}_{gl,s'}(p_g\boldsymbol{R}+p_g\boldsymbol{r}_l+\boldsymbol{a}_g-\boldsymbol{r}_{gl})D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g)\\&=\sum_{\boldsymbol{R}'}\sum_{s'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{r}_{gl}-\boldsymbol{a}_g-p_g\boldsymbol{r}_l)}c^{\dagger}_{gl,s'}(\boldsymbol{R}')D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g)\\&=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_g}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot(p_g\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{gl})}\sum_{s'}c^{\dagger}_{gl,s'}(p_g\boldsymbol{k})D^{(\mathrm{spin})}_{s',s}(g)\end{aligned} \tag{10}$$

となり、式 (5) と比べて余計な位相因子が付いていることが分かる。また、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}H&=\sum_{\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}'}\sum_{l,l'}\sum_{s,s'}\left[\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k})\right]H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')\left[\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}'}c_{l's'}(\boldsymbol{k}')\right]\\&=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\sum_{l,l'}\sum_{s,s'}c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k})c_{l's'}(\boldsymbol{k}')\underbrace{\left[\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R}'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}'}\right]}_{\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}}\left[\sum_{\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')\right]\\&=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{l,l'}\sum_{s,s'}c^{\dagger}_{ls}(\boldsymbol{k})H_{ls,l's'}(\boldsymbol{k})c_{l's'}(\boldsymbol{k})\end{aligned} \tag{11}$$

となるから、

$$H_{ls,l's'}(\boldsymbol{k})=\sum_{\boldsymbol{R}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}H_{ls,l's'}(\boldsymbol{R}) \tag{12}$$

は $\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ に対して不変であり、BZ の周期性を満たす。また、$gHg^{-1}=H$ および式 (10) より

$$\hat{U}(g;\boldsymbol{k})\hat{H}(\boldsymbol{k})\hat{U}(g;\boldsymbol{k})^{\dagger}=\hat{H}(p_g\boldsymbol{k}),\quad U_{ls,l's'}(g;\boldsymbol{k}):=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_g}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot(p_g\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{gl})}D^{(\mathrm{perm})}_{l,l'}(g)D^{(\mathrm{spin})}_{s,s'}(g) \tag{13}$$

となる。この場合にはユニタリ行列 $\hat{U}(g;\boldsymbol{k})$ の $\boldsymbol{k}$ 依存性を取り除くことは一般にできない。

2　問題点と処方箋：スピン感受率を例として

本節ではスピン感受率を例として、フーリエ変換の定義に応じて対称性が (一見) 破れたり破れなかったりすることを見る。ここで、単位胞 $\boldsymbol{R}$ における副格子 l 上のスピン演算子を

$$s_l^i(\boldsymbol{R}) := \sum_{s_1,s_2} c_{ls_1}^\dagger(\boldsymbol{R})\sigma_{s_1,s_2}^i c_{ls_2}(\boldsymbol{R}) \quad (i=x,y,z) \tag{14}$$

と定義しておく。$\hat{\sigma}^i$ はパウリ行列である。以下、前節と同様に内部座標を含む・含まないフーリエ変換それぞれに対してスピン感受率の変換性を見ていこう。

2.1　内部座標を含むフーリエ変換

内部座標を含むフーリエ変換のもとでは、波数空間におけるスピン演算子は

$$\tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{R}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_l)} s_l^i(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{s_1,s_2} \tilde{c}_{ls_1}^\dagger(\boldsymbol{k})\sigma_{s_1,s_2}^i \tilde{c}_{ls_2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) \tag{15}$$

と表される。このスピン演算子の $g\in G$ に対する変換性は、式 (5) を用いると

$$\begin{aligned} & g\tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q})g^{-1} \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{s_1,s_2}\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_g\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_g}\sum_{s_1'}\tilde{c}_{gl,s_1'}^\dagger(p_g\boldsymbol{k})D_{s_1',s_1}^{(\mathrm{spin})}(g)\right]\sigma_{s_1,s_2}^i\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{a}_g}\sum_{s_2'}\tilde{c}_{gl,s_2'}(p_g(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}))D_{s_2',s_2}^{(\mathrm{spin})}(g)^*\right] \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{a}_g}\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{s_1',s_2'}\tilde{c}_{gl,s_1'}^\dagger(\boldsymbol{k})\left[\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)\hat{\sigma}^i\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)^\dagger\right]_{s_1',s_2'}\tilde{c}_{gl,s_2'}(\boldsymbol{k}+p_g\boldsymbol{q}) \end{aligned} \tag{16}$$

となる。ここで $\hat{\sigma}^i$ が点群 $P = G/\mathbb{T}$ ($\mathbb{T}$：並進群) の表現 $\hat{\Delta}$ に入っていると仮定する。[5] すなわち、$\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)\hat{\sigma}^i\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)^\dagger = \sum_{i'}\hat{\sigma}^{i'}\Delta_{i',i}(g)$ であるから

$$g\tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q})g^{-1} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{a}_g}\sum_{i'}\tilde{s}_{gl}^{i'}(p_g\boldsymbol{q})\Delta_{i',i}(g) \tag{17}$$

が得られる。

さて、スピン演算子 $\tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q})$ を用いると、(松原形式での) スピン感受率は次のように定義される：

$$\tilde{\chi}_{ij}(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n) := \sum_{l,l'}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}\left\langle T_\tau \tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q},\tau)\tilde{s}_{l'}^j(-\boldsymbol{q},0)\right\rangle \tag{18}$$

---

5)　$\hat{\Delta}$ は 3 次元の表現行列である。例えば 4 回回転 C_{4z} をもつ系では $(\hat{\sigma}^x,\hat{\sigma}^y,\hat{\sigma}^z)\overset{C_{4z}}{\mapsto}(\hat{\sigma}^y,-\hat{\sigma}^x,\hat{\sigma}^z)$ より、スピンに対する表現行列は次のように表される：

$$\hat{\Delta}(C_{4z}) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

よって感受率のもつ対称性としては、$\sum_{l,l'} \tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q})\tilde{s}_{l'}^j(-\boldsymbol{q})$ の g に対する変換性を考えれば良い。式 (17) を用いると

$$\begin{aligned}\sum_{l,l'} g\tilde{s}_l^i(\boldsymbol{q})\tilde{s}_{l'}^j(-\boldsymbol{q})g^{-1} &= \sum_{l,l'}\sum_{i',j'} \tilde{s}_{gl}^{i'}(p_g\boldsymbol{q})\Delta_{i',i}(g)\tilde{s}_{gl'}^{j'}(-p_g\boldsymbol{q})\Delta_{j',j}(g)\\ &= \sum_{i',j'}\left[\sum_{l,l'} \tilde{s}_l^{i'}(p_g\boldsymbol{q})\tilde{s}_{l'}^{j'}(-p_g\boldsymbol{q})\right][\Delta\otimes\Delta]_{i'j',ij}(g) \end{aligned} \tag{19}$$

となる。したがって、

$$\tilde{\chi}_{ij}(\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n) = \sum_{i',j'} \tilde{\chi}_{i'j'}(p_g\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n)[\Delta\otimes\Delta]_{i'j',ij}(g) \tag{20}$$

であるから、全対称表現に入るような適切な線形結合を考えることで、スピン感受率が結晶対称性を満たしていることが分かる。[6)]

2.2　内部座標を含まないフーリエ変換

では次に、内部座標を含まないフーリエ変換の場合にスピン感受率がどう変換されるかを見ていく。波数空間のスピン演算子は

$$s_l^i(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{R}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}} s_l^i(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{s_1,s_2} c_{ls_1}^\dagger(\boldsymbol{k})\sigma_{s_1,s_2}^i c_{ls_2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) \tag{21}$$

と定義されるから、式 (10) を用いると

$$\begin{aligned} g s_l^i(\boldsymbol{q})g^{-1} &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{a}_g}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot(p_g\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{gl})}\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{s_1',s_2'} c_{gl,s_1'}^\dagger(\boldsymbol{k})\left[\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)\hat{\sigma}^i\hat{D}^{(\mathrm{spin})}(g)^\dagger\right]_{s_1',s_2'} c_{gl,s_2'}(\boldsymbol{k}+p_g\boldsymbol{q})\\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{a}_g}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot(p_g\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{gl})}\sum_{i'} s_{gl}^{i'}(p_g\boldsymbol{q})\Delta_{i',i}(g) \end{aligned} \tag{22}$$

が得られる。式 (17) と比べ、赤字で表された位相因子が余分に現れることが分かる。

スピン演算子 $s_l^i(\boldsymbol{q})$ に対するスピン感受率は

$$\chi_{ij}(\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n) := \sum_{l,l'}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau\, \mathrm{e}^{i\omega_n\tau}\left\langle T_\tau s_l^i(\boldsymbol{q},\tau)s_{l'}^j(-\boldsymbol{q},0)\right\rangle \tag{23}$$

であるから、式 (22) を用いて g に対する変換性を考えると

$$\sum_{l,l'} g s_l^i(\boldsymbol{q})s_{l'}^j(-\boldsymbol{q})g^{-1} = \sum_{i',j'}\left[\sum_{l,l'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_g\boldsymbol{q}\cdot(p_g\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{gl}-p_g\boldsymbol{r}_{l'}+\boldsymbol{r}_{gl'})} s_l^{i'}(p_g\boldsymbol{q})s_{l'}^{j'}(-p_g\boldsymbol{q})\right][\Delta\otimes\Delta]_{i'j',ij}(g) \tag{24}$$

となる。これより、赤字で示された位相因子が自明でない寄与をする場合、式 (20) と同等の関係を得ることができず、**スピン感受率が系のもつ結晶対称性を破ってしまう**ことが分かった。

6）　例えば脚注 5) の例の場合、縦感受率と横感受率はそれぞれ C_{4z} 対称性を満たす：

$$\tilde{\chi}_{zz}(\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n) = \tilde{\chi}_{zz}(C_{4z}\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n), \quad \tilde{\chi}_{xx}(\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n) + \tilde{\chi}_{yy}(\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n) = \tilde{\chi}_{xx}(C_{4z}\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n) + \tilde{\chi}_{yy}(C_{4z}\boldsymbol{q}, \mathrm{i}\omega_n)$$

内部座標を含まないフーリエ変換は BZ の周期性を保つため、FFT を利用するグリーン関数の計算 (RPA や FLEX 近似など) では必須となるが、上で示した問題によって感受率が対称性を破るという非物理的な結果が得られてしまうことがある。そこで以下では、内部座標を含まないフーリエ変換で得られた感受率 (23) を、内部座標を含む (対称性を満たす) 感受率 (18) へ直す処方箋を与える。[7] そのためには、$\tilde{s}^i_l(\boldsymbol{q})\tilde{s}^j_{l'}(-\boldsymbol{q})$ と $s^i_l(\boldsymbol{q})s^j_{l'}(-\boldsymbol{q})$ の間の関係性を見ればよい：

$$\tilde{s}^i_l(\boldsymbol{q})\tilde{s}^j_{l'}(-\boldsymbol{q}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{l'})} s^i_l(\boldsymbol{q})s^j_{l'}(-\boldsymbol{q}) \tag{25}$$

したがって、式 (18) は

$$\tilde{\chi}_{ij}(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{l,l'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{l'})} \int_0^\beta \mathrm{d}\tau\, \mathrm{e}^{i\omega_n\tau} \left\langle T_\tau s^i_l(\boldsymbol{q},\tau)s^j_{l'}(-\boldsymbol{q},0)\right\rangle \tag{26}$$

のようになる (期待値の中身がチルダ付きでないことに注意)。すなわち、**内部座標を含まないフーリエ変換で計算した積分に、赤字で示された位相因子を掛けることで、系の結晶対称性を満たすようなスピン感受率を復元することができる**。

3　いくつかの注意

- 一般に、適切な内部座標 $\boldsymbol{r}_l$ を用いて位相因子 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{l'})}$ を掛ければ対称性を復元できる。ただし、各サイトの Wyckoff 位置が一意に定まらない場合、$\boldsymbol{r}_l$ の選び方に任意性がある。すなわち $\boldsymbol{r}_l$ に依存して感受率の値が変わりうるため、現実の物質との対応を見るには実験データや構造最適化などから得られた $\boldsymbol{r}_l$ の値を使う必要があると考えられる。
- 今回はスピン感受率を例に扱ったが、一般の多極子感受率でも本稿と同様の議論を行うことができる (はず)。
  - 注意として、式 (14) のようなオンサイトの演算子 ($c^\dagger$ と c が同一の副格子 l の足をもつ) ではなく、ボンド秩序を表すようなサイト間の演算子に対する感受率を考える場合には、処方箋として掛けるべき位相因子が変わってくると考えられる。

参考文献

[1]R. Nourafkan and A.-M. S. Tremblay, Phys. Rev. B **96**, 125140 (2017).

[2]D. Vanderbilt, *Berry Phases in Electronic Structure Theory: Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators* (Cambridge University Press, 2018).

7) 正確には、式 (23) における l と l' の和を計算しきってしまうと式 (18) には直せない。通常のグリーン関数の計算では和の中身の値を保持しているはずなので、和を計算する前に処方箋を用いる (位相因子を掛ける)。