

# 多電子系の動的応答理論 (その2)

東京大学物性研究所 高田康民

## §5 (その2)のはじめに

この誌上セミナーへの導入を記した前回(その1)の記事から既に約一年が経過してしまった。その間、比較的長期の海外出張や夥しい数の論文査読依頼をはじめとして、急にいろいろとスケジュールが過密になってしまったため(と生来の怠惰ゆえに)、2回目以降の原稿が大幅に遅れてしまい、申し訳ありません。

さて、今回は注目すべき物理量として、1電子グリーン関数  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; t)$  と密度相関関数  $Q_{pp}(r, r'; t)$  を取り上げた。そして、それらの定義を与えると同時に、それらがどのように実験的に測定されるのかということとを解説した。これらの物理量に関連して、今回は「自己エネルギー」や「分極関数」という概念を導入すると共に、「温度グリーン関数法」の枠組みでは、本来、これらはどのように計算されるべきかということとを解説する。

## §6 温度グリーン関数

これから紹介する温度グリーン関数法という理論体系では、1電子温度グリーン関数と呼ばれる(後で定義を与えることになる)  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau)$  が計算上の主役になる。そこで、それが物理的に注目される  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; t)$  とどのように関係するかということから明らかにしていこう。

### 6.1 スペクトル表示

今、系のハミルトニアン  $H$  を対角化する完全系  $\{|n\rangle\}$

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (6.1)$$

(その1)..... Vol. 37 No. 7 (2002) pp. 455-463.

を考えよう。すると、 $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; t)$  の定義に従って、そのフーリエ変換を取ると

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega) & \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; t) \\ & \equiv -i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \{\psi_{\sigma}(r, t), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r')\} \rangle \\ & = \sum_{nm} e^{\beta(\Omega - E_n)} (e^{\beta(E_n - E_m)} + 1) \\ & \quad \times \frac{\langle n | \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') | m \rangle \langle m | \psi_{\sigma}(r) | n \rangle}{\omega + i0^+ + E_m - E_n} \quad (6.2) \end{aligned}$$

が得られる。ここで、 $T$  を温度とすると、 $\beta = 1/T$  であり、また、 $\Omega$  は熱力学ポテンシャルで、 $-T \ln(\text{Tr} e^{-\beta H})$  で与えられる。なお、第二式の  $t$  積分で、 $t \rightarrow +\infty$  で積分が収束するように収束因子  $e^{-\theta t}$  の導入を暗黙裏に仮定したが、これは  $\omega$  を  $\omega + i0^+$  のように考えること、すなわち、 $\omega$  平面において上半面から実軸に近づくことを意味している。そこで、スペクトル関数  $A_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega)$  を

$$\begin{aligned} A_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega) & \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega) \\ & = \sum_{nm} e^{\beta(\Omega - E_n)} (e^{\beta\omega} + 1) \langle n | \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') | m \rangle \\ & \quad \times \langle m | \psi_{\sigma}(r) | n \rangle \delta(\omega + E_m - E_n) \quad (6.3) \end{aligned}$$

で定義しよう。すると、 $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega)$  や  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; t)$  は、それぞれ、

$$G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{A_{\sigma\sigma'}(r, r'; E)}{\omega + i0^+ - E} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; t) & = -i\theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iEt} A_{\sigma\sigma'}(r, r'; E) \quad (6.5) \end{aligned}$$

と書けることがわかる。なお、 $\{|n\rangle\}$  の完備性から

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE A_{\sigma\sigma'}(r, r'; E) = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(r-r') \quad (6.6)$$

が容易に証明できる。これはスペクトル関数に対する「総和則(Sum rule)」を与えている。また、これからエネルギー  $\omega$  が大きい場合、1電子グリーン関数が次のような漸近形を持つことがわかる：

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega) = \frac{\delta_{\sigma, \sigma'} \delta(r-r')}{\omega} \quad (6.7)$$

この結果は相互作用の情報を一切含まないので、この極限では1電子グリーン関数は自由電子に対するそれと同じであることを意味する。物理的には、他の電子との相互作用をはじめとして、あらゆる相互作用を特徴づけるエネルギーよりもずっと大きなエネルギー  $\omega$  を持つ電子は相互作用の影響を全く受けずに自由電子的に振る舞うということ、この結果はよく理解できる。

## 6.2 1電子グリーン関数

次に、1電子温度グリーン関数  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau)$  を

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau) &= -\langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(r, \tau) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') \rangle \\ &= -\theta(\tau) \langle \psi_{\sigma}(r, \tau) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') \rangle \\ &\quad + \theta(-\tau) \langle \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') \psi_{\sigma}(r, \tau) \rangle \end{aligned} \quad (6.8)$$

で定義しよう。ただし、 $\psi_{\sigma}(r, \tau) \equiv e^{H\tau} \psi_{\sigma}(r) e^{-H\tau}$  である。すると、定義から直ちに、

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE A_{\sigma\sigma'}(r, r'; E) e^{-E\tau} \\ &\quad \times [-\theta(\tau) f(-E) + \theta(-\tau) f(E)] \end{aligned} \quad (6.9)$$

であることがわかる。ここで、 $f(E) = (1 + e^{\beta E})^{-1}$  はフェルミ分布関数である。このスペクトル表現を使うと、容易に

$$G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau + \beta) = -G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau) \quad (6.10)$$

が証明される。これは  $\tau$  の関数としてみれば、 $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau)$  が周期  $\beta$  の反周期関数であることを示すので、次のようなフーリエ級数で展開できることになる。すなわち、

$$G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau) = T \sum_{\omega_p} e^{-i\omega_p \tau} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; i\omega_p) \quad (6.11)$$

で、フェルミオンの松原振動数と呼ばれる  $\omega_p$  は  $p$  を整数 ( $p=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) とすれば、 $\omega_p = \pi T (2p+1)$  である。そして、対応するフーリエ逆展開は

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; i\omega_p) &= \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_p \tau} G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{A_{\sigma\sigma'}(r, r'; E)}{i\omega_p - E} \end{aligned} \quad (6.12)$$

となるので、前のグリーン関数  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \omega)$  と今度の温度グリーン関数  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; i\omega_p)$  とは  $\omega$  平面上での変換  $i\omega_p \leftrightarrow \omega + i0^+$  で結びついていることがわかる。したがって、前者を求めるには後者を計算して虚軸上から実軸上に解析接続すればよいことになる。

## 6.3 密度相関関数

全く同様のことが密度相関関数についても考えられる。まず、スペクトル関数  $B_{pp}(r, r'; \omega)$  を

$$\begin{aligned} B_{pp}(r, r'; \omega) &= \sum_{nm} e^{\beta(\Omega - E_n)} (e^{\beta\omega} - 1) \langle n | \rho(r') | m \rangle \\ &\quad \times \langle m | \rho(r) | n \rangle \delta(\omega + E_m - E_n) \end{aligned} \quad (6.13)$$

と定義すると、 $Q_{pp}(r, r'; t)$  のフーリエ変換は

$$\begin{aligned} Q_{pp}(r, r'; \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} Q_{pp}(r, r'; t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{B_{pp}(r, r'; E)}{\omega + i0^+ - E} \end{aligned} \quad (6.14)$$

と書ける。これから、 $\omega$  が大きいときの漸近形がわかることになるが、この場合、 $(\omega - E)^{-1} \approx \omega^{-1} + E\omega^{-2}$  という展開において、 $\omega^{-1}$  の係数は  $\langle [\rho(r), \rho(r')] \rangle = 0$  となるので、 $\omega^{-2}$  に比例する項が問題になり、次の結果を得る：

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Q_{pp}(r, r'; \omega) = \frac{\langle [[\rho(r), H], \rho(r')] \rangle}{\omega^2} \quad (6.15)$$

式(6.15)の右辺の分子に現れる量は、いわゆる「総和則」の導出において鍵になる量であり、全電子数の情報を与えるものである。

さて、密度相関温度グリーン関数  $Q_{pp}(r, r'; \tau)$  を

$$\begin{aligned} Q_{pp}(r, r'; \tau) &= -\langle T_{\tau} \rho(r, \tau) \rho(r') \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -\theta(\tau)\langle\rho(r, \tau)\rho(r')\rangle \\ &\quad -\theta(-\tau)\langle\rho(r')\rho(r, \tau)\rangle \end{aligned} \quad (6.16)$$

で定義しよう. すると, これは  $B_{pp}(r, r'; \omega)$  を使  
うと,

$$\begin{aligned} &Q_{pp}(r, r'; \tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE B_{pp}(r, r'; E) e^{-E\tau} \\ &\quad \times [\theta(\tau)n(-E) - \theta(-\tau)n(E)] \end{aligned} \quad (6.17)$$

のように書ける. ここで,  $n(E) = (e^{\beta E} - 1)^{-1}$  は  
ボーズ分布関数である. これから,  $Q_{pp}(r, r'; \tau)$   
は周期  $\beta$  の周期関数であることがわかるので,  
そのフーリエ級数展開ではボゾンの松原振動数  
 $\omega_q = 2\pi Tq$  (ここで  $q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) を使うこと  
になる. すなわち,

$$Q_{pp}(r, r'; \tau) = T \sum_{\omega_i} e^{-i\omega_i \tau} Q_{pp}(r, r'; i\omega_q) \quad (6.18)$$

であり, このフーリエ逆展開は

$$\begin{aligned} &Q_{pp}(r, r'; i\omega_q) \\ &= \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_q \tau} Q_{pp}(r, r'; \tau) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{B_{pp}(r, r'; E)}{i\omega_q - E} \end{aligned} \quad (6.19)$$

である. これを  $Q_{pp}(r, r'; \omega)$  のスペクトル表現と  
比べてみると,

$$Q_{pp}(r, r'; \omega) = Q_{pp}(r, r'; i\omega_q) \Big|_{i\omega_q \rightarrow \omega + i0^+} \quad (6.20)$$

という関係式を得るので, 摂動展開による計算  
において便利である  $Q_{pp}(r, r'; i\omega_q)$  をまず求め, そ  
れを解析接続すること<sup>1)</sup>によって  $Q_{pp}(r, r'; \omega)$  を  
得ることになる.

## §7 自己エネルギー

それでは, もう少し具体的に 1 電子温度グリー  
ン関数  $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau)$  の計算を進めよう. そのため  
にはハミルトニアン  $H$  の形を明確にする必要が  
ある. さしあたり, フォノンの寄与は無視し, ま  
た, スピンに依存するような相互作用は考えない  
範囲でかなり一般的な  $H$  として,

$$H = \sum_{\sigma} \int dr \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \left( -\frac{1}{2m} \nabla_r^2 + v(r) \right) \psi_{\sigma}(r)$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int dr \int dr' \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') \\ &\quad \times u(r, r') \psi_{\sigma'}(r') \psi_{\sigma}(r) \end{aligned} \quad (7.1)$$

の形を仮定しよう. ここで,  $v(r)$  は電子系に (イ  
オン系など外部から) 働く 1 体ポテンシャルで,  
また,  $u(r, r')$  は (クーロン斥力などの) 電子間相  
互作用ポテンシャルである. そして, 今後は  
 $G_{\sigma\sigma'}(r, r'; \tau)$  において  $\sigma = \sigma'$  の場合のみを考え,  
さらに, スピンの向きによらないとして,  $\sigma$  の添  
え字を省くことにする.

### 7.1 運動方程式

さて, 式(6.8)で与えられている  $G(r, r'; \tau)$  の定  
義に基づいて, その  $\tau$  微分を取ると, 階段関数を  
微分する部分と電子場の演算子を微分する部分に  
分かれる. すなわち,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial G(r, r'; \tau)}{\partial \tau} \\ &= -\delta(\tau) \langle \{ \psi_{\sigma}(r), \psi_{\sigma}^{\dagger}(r') \} \rangle \\ &\quad - \langle T_{\tau} e^{H\tau} [H, \psi_{\sigma}(r)] e^{-H\tau} \psi_{\sigma}^{\dagger}(r') \rangle \end{aligned} \quad (7.2)$$

であるが, 第一項の同時刻の反交換関係は  $\delta(r - r')$   
を与え, また, 第二項のハミルトニアンとの  
交換関係は簡単に計算できる. (ちなみに, 第一  
項がこのような簡単な形になるように  $T_{\tau}$  積, あ  
るいは, 温度グリーン関数そのものを式(6.8)で  
定義したといえる.) そして, 移項して相互作用  
 $u(r, x)$  による部分だけを右辺に持ってくると,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial G(r, r'; \tau)}{\partial \tau} + \delta(\tau) \delta(r - r') \\ &\quad + \left( -\frac{1}{2m} \nabla_r^2 + v(r) \right) G(r, r'; \tau) \\ &= \sum_{\sigma} \int dx u(r, x) \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}^{\dagger}(x, \tau) \psi_{\sigma}(x, \tau) \\ &\quad \times \psi_{\sigma}(r, \tau) \psi_{\sigma}^{\dagger}(r') \rangle \\ &= \int dx u(r, x) \int_0^{\beta} d\tau' \delta(\tau - \tau') \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(r, \tau) \\ &\quad \times \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^{\dagger}(x, \tau') \psi_{\sigma}(x, \tau') \psi_{\sigma}^{\dagger}(r') \rangle \\ &= \int dx u(r, x) \int_0^{\beta} d\tau' \delta(\tau - \tau') \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(r, \tau) \\ &\quad \times \rho(x, \tau') \psi_{\sigma}^{\dagger}(r') \rangle \end{aligned} \quad (7.3)$$

を得る. なお, 第二式から第三式への移行で  
は,  $\delta(\tau - \tau')$  の積分を挿入して, 密度演算子  $\rho(x)$

[ $\equiv \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^+(x) \psi_{\sigma'}(x)$ ] の  $\tau$  依存性を示す引数を  $\tau$  でなく、 $\tau'$  になるように形式的な変換を行った。

次に、式(7.3)の両辺を式(6.11)に従ってフーリエ展開すると、

$$\begin{aligned} & \left( i\omega_p + \frac{1}{2m} \nabla_r^2 - v(r) \right) G(r, r'; i\omega_p) \\ & - \int dx \bar{\Sigma}(r, x; i\omega_p) G(x, r'; i\omega_p) \\ & = \delta(r-r') \end{aligned} \quad (7.4)$$

のように書き直せる。ここで、式(7.3)の右辺からの寄与を形式的に  $\bar{\Sigma}(r, x; i\omega_p)$  という演算子で記述したが、その具体的な形は次のように導かれる。まず、式(7.3)をフーリエ展開した式と式(7.4)とを見比べ、かつ、 $\delta(\tau-\tau')$  のフーリエ展開も考慮すると、

$$\begin{aligned} & \bar{\Sigma}(r, x; i\omega_p) G(x, r'; i\omega_p) \\ & = -u(r, x) \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_p \tau} \int_0^\beta d\tau' \\ & \quad \times T \sum_{\omega_q} e^{i\omega_q(\tau-\tau')} \langle T_\tau \psi_\sigma(r, \tau) \rho(x, \tau') \\ & \quad \times \psi_\sigma^+(r') \rangle \end{aligned} \quad (7.5)$$

であることは直ちにわかる。この式(7.5)で後の展開の便利のために、 $\omega_q$  の和は  $\omega_p (= \omega_p + \omega_q)$  の和に変え、また、引数  $x$  を  $z$  に書き換えると、

$$\begin{aligned} & \bar{\Sigma}(r, z; i\omega_p) G(z, r'; i\omega_p) \\ & = -T \sum_{\omega_q} u(r, z) \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_q \tau} \int_0^\beta d\tau' e^{i(\omega_p - \omega_q)\tau'} \\ & \quad \times \langle T_\tau \psi_\sigma(r, \tau) \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(r') \rangle \end{aligned} \quad (7.6)$$

が得られる。

ところで、 $G(z, r'; i\omega_p)$  とその逆演算子  $G^{-1}(r', x; i\omega_p)$  の間には、

$$\int dr' G(z, r'; i\omega_p) G^{-1}(r', x; i\omega_p) = \delta(z-x) \quad (7.7)$$

の関係があることに注意すれば、式(7.6)の両辺に右から  $G^{-1}(r', x; i\omega_p)$  をかけて  $r'$  で積分すると同時に  $z$  でも積分すると、

$$\begin{aligned} & \bar{\Sigma}(r, x; i\omega_p) \\ & = -T \sum_{\omega_q} \int dz \int dr' u(r, z) \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_q \tau} \int_0^\beta d\tau' \\ & \quad \times e^{i(\omega_p - \omega_q)\tau'} \langle T_\tau \psi_\sigma(r, \tau) \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(r') \rangle \\ & \quad \times G^{-1}(r', x; i\omega_p) \end{aligned} \quad (7.8)$$

が導かれるが、さらに、この両辺に左から、

$$\begin{aligned} & \int dy' \delta(r-y') \\ & = \int dy' \int dy G(r, y; i\omega_p) G^{-1}(y, y'; i\omega_p) \end{aligned} \quad (7.9)$$

を作用させると、

$$\begin{aligned} & \bar{\Sigma}(r, x; i\omega_p) \\ & = -T \sum_{\omega_q} \int dz \int dy u(r, z) G(r, y; i\omega_p) \\ & \quad \times \bar{\Lambda}_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) \end{aligned} \quad (7.10)$$

と書けることがわかる。ここで、 $\bar{\Lambda}_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  は

$$\begin{aligned} & \bar{\Lambda}_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) \\ & = \int dy' \int dx' \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_p \tau} \int_0^\beta d\tau' e^{i(\omega_p - \omega_p)\tau'} \\ & \quad \times G^{-1}(y, y'; i\omega_p) \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \rho(z, \tau') \\ & \quad \times \psi_\sigma^+(x') \rangle G^{-1}(x', x; i\omega_p) \end{aligned} \quad (7.11)$$

のように定義される。ただし、 $\psi_\sigma(r, \tau)$  の引数  $r$  は  $\delta(r-y')$  の作用を利用して引数  $y'$  に変えた。

## 7.2 ハートレー・フォック近似

さて、式(7.10)、および、式(7.11)によれば、1電子温度グリーン関数を求めるという問題は期待値  $\langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(x') \rangle$  の評価に還元されたことになる。この期待値を切断近似(デカップリング)で求めようとするれば、次のようなことが直ちに思いつく。すなわち、

$$\begin{aligned} & \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(x') \rangle \\ & = \sum_{\sigma'} \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \psi_{\sigma'}^+(z, \tau') \psi_{\sigma'}(z, \tau') \\ & \quad \times \psi_\sigma^+(x') \rangle \\ & \approx \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \psi_\sigma^+(x') \rangle \langle \rho(z, \tau') \rangle \\ & \quad + \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \psi_\sigma^+(z, \tau') \rangle \\ & \quad \times \langle T_\tau \psi_\sigma(z, \tau') \psi_\sigma^+(x') \rangle \\ & = -G(y', x'; \tau) \langle \rho(z) \rangle + G(y', z; \tau - \tau') \\ & \quad \times G(z, x'; \tau') \end{aligned} \quad (7.12)$$

と近似することである。なお、 $\langle \rho(z, \tau') \rangle = \langle e^{H\tau} \rho(z) e^{-H\tau} \rangle = \langle \rho(z) \rangle$  となり、 $\tau'$  には依存しない。また、式(6.8)で  $\tau = -0^+$  を代入して考えれば、この量は

$$\langle \rho(z) \rangle = \sum_{\sigma} G(z, z; -0^+)$$

$$= \sum_{\sigma} T \sum_{\omega_p} G(z, z; i\omega_p) e^{i\omega_p 0} \quad (7.13)$$

のように  $G(z, z; i\omega_p)$  を使って計算できる。

ところで、この式(7.12)を式(7.11)に代入すると、 $\tilde{A}_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  は式(7.12)の2つの項に対応して2つの寄与、 $A_H(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  と  $A_F(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$ 、の和として表わせる。前者は「ハートレー項」と呼ばれるもので、

$$\begin{aligned} A_H(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) &= -\beta \delta_{\omega_p, \omega_p} \langle \rho(z) \rangle \int dy' \int dx' G^{-1}(y, y'; i\omega_p) \\ &\quad \times G(y', x'; i\omega_p) G^{-1}(x', x; i\omega_p) \\ &= -\beta \delta_{\omega_p, \omega_p} \langle \rho(z) \rangle G^{-1}(y, x; i\omega_p) \quad (7.14) \end{aligned}$$

となり、一方、後者は「フォック項」と呼ばれ、

$$\begin{aligned} A_F(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) &= \int dx' \int dy' G^{-1}(y, y'; i\omega_p) G(y', z; i\omega_p) \\ &\quad \times G(z, x'; i\omega_p) G^{-1}(x', x; i\omega_p) \\ &= \delta(y-z) \delta(z-x) \quad (7.15) \end{aligned}$$

で与えられる。

そこで、 $\tilde{A}_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) = A_H(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) + A_F(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  を式(7.10)に代入すると、それに従って  $\tilde{\Sigma}(r, x; i\omega_p)$  も2つの寄与、 $\Sigma_H(r, x)$  と  $\Sigma_F(r, x)$ 、の和になるが、それらの具体的な形は、それぞれ、

$$\begin{aligned} \Sigma_H(r, x) &= \int dz \int dy u(r, z) G(r, y; i\omega_p) \langle \rho(z) \rangle \\ &\quad \times G^{-1}(y, x; i\omega_p) \\ &= \delta(r-x) \int dz u(r, z) \langle \rho(z) \rangle \quad (7.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma_F(r, x) &= -T \sum_{\omega_p} \int dz \int dy u(r, z) G(r, y; i\omega_p) \\ &\quad \times \delta(y-z) \delta(z-x) \\ &= -u(r, x) T \sum_{\omega_p} G(r, x; i\omega_p) \quad (7.17) \end{aligned}$$

と書ける。これらは共に  $i\omega_p$  に依存しないので、 $\Sigma_H(r, x)$  や  $\Sigma_F(r, x)$  には初めから引数  $i\omega_p$  を明示しなかった。なお、式(7.17)の  $\omega_p$  の無限和を取る際に収束性が問題になる場合には、式(7.13)に倣って収束因子  $e^{i\omega_p 0}$  を入れるものと理解されたい。

このようにして得られた  $\tilde{\Sigma}(r, x; i\omega_p)$  を式(7.4)

に代入すると、これら  $\Sigma_H(r, x)$  や  $\Sigma_F(r, x)$  の意味がより明確になる。まず、前者については、系に元々あった局所1体ポテンシャル  $v(r)$  が、やはり局所的なポテンシャルで、

$$V(r) \equiv v(r) + \int dz u(r, z) \langle \rho(z) \rangle \quad (7.18)$$

のように定義される  $V(r)$  に有効的に変化することを記述している。この結果は  $u(r, z) = e^2/|r-z|$  というクーロン斥力の場合、電子系自らの電荷分布による静電ポテンシャル(ハートレー・ポテンシャル)の寄与(電磁気学に現れるポアソン方程式を解いて得られるもの)を考慮したことになっている。

一方、後者の  $\Sigma_F(r, x)$  は、電子はフェルミオンでパウリの排他原理を満たすために同じスピンの電子はお互いに避けあっていること(交換効果)に由来したものである。実際、全電子系の波動関数をスレーター行列式で近似した場合には、この項はよく知られている交換積分項に還元される。いずれにしても、ハートレー・ポテンシャルでは取り込みすぎているクーロン斥力の効果を交換効果による補正で弱める働きを記述しているのが、この非局所的なフォック・ポテンシャル項である。

### 7.3 3点バーテックス関数

式(7.4)から、演算子  $\tilde{\Sigma}(r, x; i\omega_p)$  の数学的な重要性は明らかであろう。実際、これがわかれば、1電子グリーン関数  $G(r, r'; i\omega_p)$  が即座に決められることになる。一方、物理的には、上のハートレー・フォック近似の例で明らかになったように、これは電子間相互作用  $u(r, x)$  に起因して、諸々の多電子間交換相関効果を総決算した後に自己無撞着的に決められる「有効1体ポテンシャル」という意味を持つ。

この際に特に重要なことは、この有効1体ポテンシャルという概念は近似ではなく、厳密に導かれた式(7.10)に基づくものであるという事実である。言い換えれば、たとえ、元々、系に2体相互作用が働いていたところで、何ら理論の厳密性を損なうことなく、ある実効的1体ポテンシャルを使って  $G(r, r'; i\omega_p)$  を決定できるということである。もちろん、このポテンシャル  $\tilde{\Sigma}(r, x; i\omega_p)$  は

$\delta(r-x)$ に比例するような通常の局所型ではなく(実際,既にフォック・ポテンシャルは非局所型である),また,一般には静的なものではなく, $i\omega_p$ にも依存する動的なもので,電子自身の運動状態によってその姿を変えていくものである。

そこで,この演算子の物理的な重要性に鑑み, $\bar{\Sigma}(r, x; i\omega_p)$ から通常の局所ポテンシャルである $\Sigma_H(r, x)$ の部分を取り除いたものを「自己エネルギー」と呼び, $\Sigma(r, x; i\omega_p)$ と書いて,特別の注意が払われている。それに対応して,式(7.10)における $\bar{A}_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ から $A_H(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ の部分を取り除いたものを「(スカラー)3点パーテックス関数」と呼び, $A_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ と書く。(なお,プロパー3点パーテックス関数という概念が後で出てくる。それと区別しようとするれば,これはインプロパーなスカラー3点パーテックス関数というべきものである。)そして,このパーテックス関数が自己エネルギーを構成する際における相互作用の繰り込み効果を記述するもので,その意味でこの多電子問題の要の物理量である。また,ハートレー・フォック近似を越えて,電子相関効果を取り込むということは,とりもなおさず, $A_F(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を越えて $A_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ をより正確に評価するということである。

#### 7.4 ワード恒等式

$\bar{A}_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を定義する式(7.11)において,電子密度演算子 $\rho(z, \tau')$ の所に電流密度演算子 $j_\mu(z, \tau')$ を代入すると,ベクトル(あるいは電流)3点パーテックス関数 $A_\mu(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ が定義できる。ここで, $j_\mu(z)$ は

$$j_\mu(z) \equiv \sum_\sigma \frac{1}{2mi} \left( \psi_\sigma^+(z) \frac{\partial}{\partial z_\mu} \psi_\sigma(z) - \left[ \frac{\partial}{\partial z_\mu} \psi_\sigma^+(z) \right] \psi_\sigma(z) \right), \quad (\mu=x, y, z) \quad (7.19)$$

であり,定常状態では $\langle j_\mu(z) \rangle = 0$ なので,この場合, $\bar{A}_\mu$ と $A_\mu$ との違いはない。

ところで,フーリエ展開の性質から, $(i\omega_{p'} - i\omega_p)\bar{A}_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ は式(7.11)において, $\langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(x') \rangle$ を $\partial \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \rangle$

$\times \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(x') \rangle / \partial \tau'$ に置き換えたもので与えられる。そして,この後者の量は階段関数の微分にも注意を払うと

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) \rho(z, \tau') \psi_\sigma^+(x') \rangle}{\partial \tau'} \\ &= \delta(\tau - \tau') \delta(z - y') G(z, x'; \tau) \\ & \quad - \delta(\tau') \delta(z - x') G(y', z; \tau) \\ & \quad + \langle T_\tau \psi_\sigma(y', \tau) e^{iH\tau} [H, \rho(z)] \\ & \quad \times e^{-iH\tau} \psi_\sigma^+(x') \rangle \end{aligned} \quad (7.20)$$

のように計算される。ちなみに, $H$ と $\rho(z)$ の交換関係は

$$[H, \rho(z)] = i \sum_{\mu=x, y, z} \frac{\partial j_\mu(z)}{\partial z_\mu} \quad (7.21)$$

であるが,これは局所的な電子数保存則

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (e^{iHt} \rho(z) e^{-iHt}) + \sum_{\mu=x, y, z} \frac{\partial}{\partial z_\mu} (e^{iHt} j_\mu(z) e^{-iHt}) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7.22)$$

そのものであることに注意されたい。

そこで,式(7.20)と式(7.21)をパーテックス関数を定義する式(7.11)に代入し,適当に移項すると,

$$\begin{aligned} & (i\omega_{p'} - i\omega_p) A_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p) \\ & \quad - i \sum_{\mu=x, y, z} \frac{\partial}{\partial z_\mu} A_\mu(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p) \\ &= \delta(z - x) G^{-1}(y, z; i\omega_{p'}) \\ & \quad - \delta(z - y) G^{-1}(z, x; i\omega_p) \end{aligned} \quad (7.23)$$

が導かれる。この局所電子数保存則に由来するスカラー3点パーテックス関数とベクトル3点パーテックス関数を結びつける関係式を「ワード恒等式」と呼ぶ。なお,この恒等式においては, $\bar{A}_0(y, z, x; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ の $\omega_{p'} = \omega_p$ の部分は寄与しないので, $\bar{A}_0$ と $A_0$ とを区別する必要がない。

## §8 分極関数

### 8.1 密度相関温度グリーン関数

前節で導入されたスカラー3点パーテックス関数を用いると,密度相関温度グリーン関数 $Q_r(r, r'; i\omega_q)$ も容易に計算できる。実際,その定義から,

$$Q_{pp}(r, r'; i\omega_q) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_q \tau} \langle T_\tau \rho(r, \tau) \rho(r') \rangle$$

$$= \sum_{\sigma} \int_0^{\beta} dt' e^{i\omega_{\sigma} t'} \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(r', -0^+) \times \rho(r, \tau') \psi_{\sigma}^+(r') \rangle \quad (8.1)$$

であるが、一方、式(7.11)からは

$$\int_0^{\beta} dt' e^{i\omega_{\sigma} t'} \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(r, \tau) \rho(z, \tau') \psi_{\sigma}^+(r') \rangle \\ = T \sum_{\omega_p} e^{-i\omega_p \tau} \int dx \int dy G(r, y; i\omega_p) \\ \times \bar{A}_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) \\ \times G(x, r'; i\omega_p + i\omega_q) \quad (8.2)$$

が導かれるので、これら2式を見比べると、

$$Q_{pp}(r, r'; i\omega_q) \\ = \sum_{\sigma} T \sum_{\omega_p} e^{i\omega_p 0^+} \int dx \int dy G(r', y; i\omega_p) \\ \times A_0(y, r, x; i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) \\ \times G(x, r'; i\omega_p + i\omega_q) \quad (8.3)$$

であることがわかる。なお、 $Q_{pp}(r, r'; \omega)$ への解析接続では $\omega_q > 0$ を想定するので、その場合には $\bar{A}_0$ と $A_0$ との差はなく、それゆえ、式(8.3)では $\bar{A}_0$ ではなく、 $A_0$ を使って書いた。

## 8.2 電子間有効相互作用

今、それぞれ、 $r$ と $r'$ の位置にいる2電子間の有効相互作用 $W(r, r'; i\omega_q)$ を考えてみよう。これは直接の相互作用 $u(r, r')$ の他に、一方の電子が $u(r, x)$ を通して電荷の揺らぎを位置 $x$ に引き起こし、その揺らぎが位置 $y$ に伝搬し、そして、そこでの電荷揺らぎが $u(y, r')$ を通して、もう一方の電子と相互作用するものの和であると考えられる。(もちろん、これは電荷揺らぎのチャンネルを通した場合のみに限った議論である。実際の電子間有効相互作用には、スピン揺らぎのチャンネルを通した寄与も加える必要がある。しかしながら、スピンチャンネルの効果をきちんと考慮したとしても、そもそも、スピンの依存しない相互作用 $u(r, r')$ の下では自己エネルギーを与える最終的な表式を求める際にはスピンの向きを均すようにスピン和が取られるので、スピンチャンネルの影響がなくなる。) しかるに、位置 $x$ から $y$ への電荷揺らぎの伝搬を記述するのが $Q_{pp}(x, y; i\omega_q)$ であるから、 $W(r, r'; i\omega_q)$ は

$$W(r, r'; i\omega_q)$$

$$= u(r, r') + \int dx \int dy u(r, x) \\ \times Q_{pp}(x, y; i\omega_q) u(y, r') \quad (8.4)$$

のように書けることがわかる。

そこで、自己エネルギーを与える表式(7.10)において、 $u(r, z)$ の代わりにこの有効相互作用 $W(r, z; i\omega_p - i\omega_p')$ を使った表式を考えることにしよう。そのために、(プロバ-タ $\xi$ )スカラー3点バーテックス関数 $\Gamma_0(y, z, x; i\omega_p', i\omega_p)$ を

$$A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) \\ = \Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) \\ + \int dz' \int dz'' Q_{pp}(z, z'; i\omega_p - i\omega_p') \\ \times u(z', z'') \Gamma_0(y, z'', x; i\omega_p', i\omega_p) \quad (8.5)$$

という定義で導入しよう。すると、これらの2式、(8.4)と(8.5)、を組み合わせると、容易に

$$\int dz u(r, z) A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) \\ = \int dz W(r, z; i\omega_p - i\omega_p') \\ \times \Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p) \quad (8.6)$$

であることがわかる。

また、同じ $\Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$ を式(8.3)において $A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$ の代わりに使うと、「分極関数」 $\Pi(r, r'; i\omega_q)$ が定義される。すなわち、

$$\Pi(r, r'; i\omega_q) \\ = - \sum_{\sigma} T \sum_{\omega_p} e^{i\omega_p 0^+} \int dx \int dy G(r', y; i\omega_p) \\ \times \Gamma_0(y, r, x; i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) \\ \times G(x, r'; i\omega_p + i\omega_q) \quad (8.7)$$

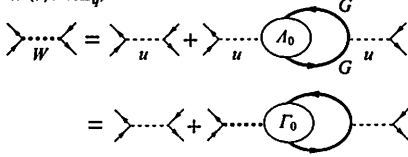
である(ここで、通常に分極関数の定義と同じになるように負符号を前につけた)。そして、この式に式(8.5)を代入すると、

$$Q_{pp}(r, r'; i\omega_q) \\ = - \Pi(r, r'; i\omega_q) - \int dz \int dz' Q_{pp}(r, z; i\omega_q) \\ \times u(z, z') \Pi(z', r'; i\omega_q) \quad (8.8)$$

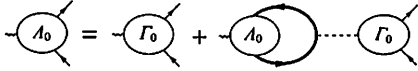
が得られる。なお、この分極関数を使えば、

$$W(r, r'; i\omega_q) \text{ は} \\ W(r, r'; i\omega_q) \\ = u(r, r') - \int dx \int dy W(r, x; i\omega_q)$$

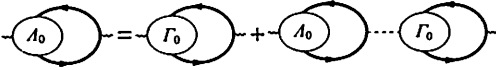
(1)  $W(r, r'; i\omega_q)$



(2)  $\Gamma(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$



(3)  $\Pi(r, r'; i\omega_q)$



#### 第4図

電子間有効相互作用，プロパー3点バーテックス関数，および，分極関数を決める方程式をファインマン・ダイアグラムの形式で模式的に示した図。

$$\times \Pi(x, y; i\omega_q) u(y, r') \quad (8.9)$$

で表わされることも容易にわかる。

ここで導入されたいくつかの物理量を結びつける一連の関係を模式的に示したのが第4図である。

### 8.3 プロパー・ダイアグラム

以上の式変形における指針は，本来は  $Q_{pp}(r, r'; i\omega_q)$  や  $A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  を解析すれば十分なはずのところを，分極関数  $\Pi(r, r'; i\omega_q)$  や  $\Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  をこれらに代わって分析しようとしたものである。これらを導入した物理的な理由は，結局のところ，クーロン斥力の長距離性にある。すなわち， $\Pi$  や  $\Gamma_0$  の場合はあたかも短距離力の系を考えているかのような取り扱い（や近似）が可能になり，それを利用しようという発想である。

これを説明するために，次のことを考えてみよう。線形応答理論によれば，外部ポテンシャル  $\phi_{\text{ext}}(r', t')$  によって引き起こされる誘起電子密度  $n_{\text{ind}}(r, t)$  は

$$n_{\text{ind}}(r, t) = \int dr' \int dt' Q_{pp}(r, r'; t-t') \times \phi_{\text{ext}}(r', t') \quad (8.10)$$

で与えられる。すなわち，演算子的に書けば，

$n_{\text{ind}} = Q_{pp} \phi_{\text{ext}}$  であるが，同じ式を分極関数を使って書くと， $n_{\text{ind}} = -\Pi \phi_{\text{eff}}$  となる。すなわち，

$$n_{\text{ind}}(r, t) = - \int dr' \int dt' \Pi(r, r'; t-t') \times \phi_{\text{eff}}(r', t') \quad (8.11)$$

である。ここで，有効ポテンシャル  $\phi_{\text{eff}}$  は  $\phi_{\text{eff}} = \phi_{\text{ext}} / (1 + u\Pi)$  である。なぜならば，式(8.8)を演算子の積の形で書くと， $Q_{pp} = -\Pi - Q_{pp}u\Pi$  となり，これを解くと， $Q_{pp} = -\Pi / (1 + u\Pi)$  が得られるからである。この式(8.11)から，分極関数というのは（遮蔽されて短距離力になった）有効ポテンシャルに対する密度相関関数という物理的意味を持つことがわかる。

ちなみに，電磁気学では  $\phi_{\text{ext}}$  というのは外部電荷の場を記述する  $D$  に対応する量であるが，それを使って議論するよりも，外部電荷とそれによって物質中に誘起された電荷とを加えて巨視的な平均をとった全電荷による電場  $E$  を考える方がクーロン力のような長距離力の下では物理的により妥当であることが電磁気学研究の長い歴史を通してわかっている事柄である。この電場  $E$  に対応するポテンシャルが  $\phi_{\text{eff}}$  である。したがって， $D$  よりも  $E$  を使うべきだということと全く同じ理由で， $Q_{pp}(r, r'; i\omega_q)$  よりも  $\Pi(r, r'; i\omega_q)$  の方が物理的にはより重要な量であろうということである。そして，その分極関数を式(8.7)によって作り上げる  $\Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  を扱う方が  $A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  を扱うよりも物理的により妥当であろうと考えるのである。

ところで，第4図の(2)で明らかのように，この2つの3点バーテックス関数の違いは， $\Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  では  $A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  に含まれる項のうちで，少なくとも一本のクーロン線  $u$  のみつながっているような項はすべて省いたものになっている。（あるいは，そのような項を取り出すことが有効ポテンシャルを作り出す数学過程であるといえる。）この意味で  $\Gamma_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  はプロパーであるといい，そのプロパーな部分を多数含む  $A_0(y, z, x; i\omega_p, i\omega_p)$  はインプロパーと呼ばれるのである。

なお，このクーロン線  $u$  でつながっている部分はワード恒等式に何ら影響を与えないので，式



(7.23)は $A_0$ や $A_\mu$ を, それぞれ,  $\Gamma_0$ や $\Gamma_\mu$ に読み直すことによってそのまま成り立つことになる.

## §9 (その2)のさいごに

今回の原稿を書くにあたって, 基本的には読者には予備知識をほとんど何も要請しないで厳密な関係式を導くという方針をとったため, 結果として数学的展開が大部分を占めてしまった. 大変読みづらかったかもしれないことをお詫びしたい.

いずれにしても, ここで得られた結果をまともてみると, 1電子グリーン関数や密度相関関数を求める問題は $G(r, r'; i\omega_p)$ や $\Sigma(r, x; i\omega_p)$ を規定する次のような方程式

$$\begin{aligned} & \left( i\omega_p + \frac{1}{2m} \nabla_r^2 - v(r) - \int dz u(r, z) \langle \rho(z) \rangle \right) \\ & \times G(r, r'; i\omega_p) - \int dx \Sigma(r, x; i\omega_p) \\ & \times G(x, r'; i\omega_p) = \delta(r - r'), \end{aligned} \quad (9.1)$$

$\Sigma(r, x; i\omega_p)$

$$\begin{aligned} & = -T \sum_{\omega_p'} \int dy \int dz G(r, y; i\omega_p') \\ & \times W(r, z; i\omega_p - i\omega_p') \Gamma_0(y, z, x; i\omega_p', i\omega_p) \end{aligned} \quad (9.2)$$

と $\Pi(r, r'; i\omega_p)$ を与える式(8.7), そして,  $W(r, r'; i\omega_p)$ を決める式(8.9)などのお互いに関連しあった方程式系を自己無撞着に解くことに帰着される.

もちろん, このような方程式系の存在はほぼ半世紀前から知られていたことで, いろいろな導出法(といっても, ほとんどの場合, いわゆる補助場の導入とそれによる汎関数微分形式)で求めら

れてきた<sup>2)</sup>. 確かに補助場による汎関数微分形式はエレガントな方法であるが, 3点バーテックス関数を計算するには, 結局, どのような量を計算すればよいのかということがもう一つ具体的でないと感じられるので, ここではその方法を採らずに極々エレメンタリーな方法で同じ結果を得るように工夫し, そして, 式(7.11)の形で3点バーテックス関数の具体的な表式を与えてみたが, 読者はいかが感じられたであろうか.

しかしながら, 導出法をいかに工夫したところで, 結果は(式(7.11)も含めて)よく知られており, しかも, この段階ではまだ形式論の範疇である. 特に問題になるのは, 3点バーテックス関数がどのように与えられるべきかという方法論がはっきりしないという点である. そこで, その関数のより詳しい議論や評価の方法を考えるのがこの誌上セミナー(その3), および, (その4)での主題ということになる.

### 【参考文献】

- 1) 実際の解析接続の場面で $\omega$ の上半面で解析的な(因果律を満たす) $Q_{pp}(r, r'; \omega)$ を正しく得るには, まず,  $\omega_p > 0$ を仮定し,  $\omega$ の上半面に計算点を設定してから $Q_{pp}(r, r'; i\omega_p)$ を求め, その後に $i\omega_p \rightarrow \omega + i0^+$ に従って接続をする必要がある. この点を含めて, 解析接続を行う上で参考になると思われる事柄が, 拙著:「多体問題」(朝倉物理学大系9巻, 朝倉, 1999年)122ページに記されているので, 参照されたい.
- 2) たとえば, L. Hedin: "New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem", Phys. Rev. 139 (1965) A796 の Appendix A を参照されたい. また, G. Baym and L. Kadanoff: "Conservation Laws and Correlation Functions", Phys. Rev. 124 (1961) 287 や S. Engelsberg and J. R. Schrieffer: "Coupled Electron-Phonon Systems", Phys. Rev. 131 (1963) 993 の Appendix B も参考にされたい.

## 当社出版物を お求めの方に

「固体物理」をはじめ, 当社出版物は右のホームページでご案内しております. お気軽にご覧のうえご注文くださるようお願い申し上げます.

<http://www.agne.co.jp/>

① 当社に直接注文の場合  
お急ぎの場合は当社に直接(インターネット, FAX など)ご注文ください. ご注文の図書をお送りする際に代金の請求をいたします. ただし発送費用も加えさせていただきます. 品物をお受け取り後に折り返し代金をお振り込みください.

② 書店に注文する場合  
お近くの書店や大学生協書籍部など, 店頭がない場合でも, 注文して取り寄せることができます. 書名だけでなく ISBN コード(「固体物理」の場合は雑誌コードと号数)とともにご注文いただけると確実です. 小社の ISBN での出版社記号は 4-90041 です.