

多電子系の動的応答理論* (その1)

Theories for Dynamical Response of Many-Electron Systems

高田 康民

Yasutami Takada

平成19年7月9日

概要

I make a review of theoretical frameworks of calculating the dynamical properties of many-electron systems in solids. Emphasis is put on the accurate first-principles evaluation of spectral functions characterizing elementary excitations in both the Green's-function approach and the time-dependent density functional theory.

1 はじめに

多電子系の基底状態のみならず、その励起状態をも記述できる理論について、最近の発展を解説してはどうかというおすすめを編集部から頂戴した。その際、あまり深く考えもしないで「動的応答」という表題を掲げてしまった。たしかに、私がこれから解説しようとしていることは英語の論文のタイトルでいえば“dynamical response”ということになるが、おそらく大部分の「固体物理」の読者はこの日本語の表題では豊沢豊先生と先生のお弟子さん達(豊沢スクール)による切り口が物理的に鮮やかでアイデア溢れる、そして、相互に対立する2つの概念を明確にし、それらの競合関係から止揚してより高位の概念を求める豊沢哲学に裏打ちされた一連の研究¹⁾を思い浮かべてしまうであろう。そして、この解説にはその流れに沿った最近の話題が提供されるものと期待されるかもしれない。しかしながら、私にはそのような方向での研究を解説する能力がないということを、まず始めにお断りしなければならない。むしろ、豊沢スクールの切り口や方法論とは直交するといえそ

*「固体物理」誌上セミナー

うな立場の解説になりそうである．そこで，この解説を書き進めていく上での指導原理とでもいえそうなことから明らかにしていきたいと思う．

一般に物性物理学では，おもしろい現象に対する理解は，それを測定する技術の発展，また，それが発現する舞台である物質(系)の開発とお互いに絡み合い，刺激しあいながら，多くの段階を経て深まっていく．そして，その深化の各段階に応じて要求される理論の役割や計算精度は異なる．たとえば，固体の光学特性の研究に関しては，その初期の段階では1電子近似のバンド理論を基準にして実験結果の解釈がなされていた．その後，バンド理論に立脚しながらもそれには取り込めなかったクーロン相互作用の効果を考慮して得られる励起子という概念が導入され，さらにはバンド理論の破綻までも視野に入れた，いわゆる強相関系における物理を取り扱う技法，とりわけ動的平均場理論(DMFT: Dynamical Mean-Field Theory)²⁾を局所密度近似(LDA: Local Density Approximation)におけるバンド計算によって得られる物理パラメータを使って適用する手法(LDA+DMFT)の開発³⁾とそれによる実験の解析へと進んできている．また，豊沢スクールではイオンの動き(フォノン)の効果をも様々に取り入れたモデル計算を行い，一つにはポーラロンという概念で光学応答がどのように変化するかということ調べているが，もっと大きくは固体の電子論と構造論を総合的に取り扱う方向での理論⁴⁾を展開している．

いずれにしても，動的応答におけるスペクトル関数を理解する場合，まず問題になるのはピーク位置であり，次にはその幅(あるいはスペクトル形状そのもの)である．もちろん，これは物理的には固体中の光学的素励起とその緩和過程の同定ということであるが，より具体的に理解する場合には，まず，実験結果に頼って現象論やモデル計算で説明する段階がある．たとえば，銅酸化物高温超伝導体などの複雑な物質に対しては，この段階の理論でも許されるというのが現在の一般的状況かもしれない．しかしながら，現象論やモデル計算だけでは，その現象のその物質における特殊性などのとかく部分的な興味に偏りがちで，一部の実験結果の説明のみに終わらない総合的な考察(理論の普遍性に対する認識)が進まない．また，たとえば，その物質に興味を絞ったとしても，その物質の他の諸性質との関連が必ずしも明らかにならないことが多い．実際，光学的スペクトルをモデル計算で詳細に再現してみたところで高温超伝導の微視的機構の解明に直接的に結びつくとは思えない．したがって，動的応答といえども，どうしてもより深い段階の理解，すなわち，第一原理計算に基づく解明がいずれは必要になるのである．

さて，イオンの動きを忘れてボルン・オッペンハイマーの断熱近似下で考えると，固体中の価電子系の運動を調べることはイオンによる非一様なポテンシャル場の中でお互いにクーロン斥力で相互作用する多電子問題(不均一密度の電子ガス系)を解くことに還元される．そして，これが第一原理計算の出発点である．ところで，この多電子問題の基底状態に関しては，それが正常状態である限り，それを正確に計算する理論手法の基礎は既に確立されている．すなわち，1920年代のトーマスとフェルミによる先駆的な近似理論やハートリー・フォック近似から始まり，1940年代から50年代にかけてのスレーターによる精力的な研究による固体電子論の基礎固め，そして，1960年代中頃のコーンらによる密度汎関数理論(DFT: Density Functional

Theory) の構築⁵⁾である。これは基底状態においては電子密度 $n(\mathbf{r})$ が電子イオン間の周期ポテンシャルの効果はもちろんのこと、多電子系としての交換相関効果などの情報も正確に含んでいるという基本を明らかにしたものである。もちろん、これは形式的な理論の枠組みであって、いわゆる交換相関エネルギーの密度汎関数形 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ が正確には決して分からない(少なくとも DFT の内部には $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ を正確に作り出す処方箋は存在しない)ので、実際の計算は常に LDA などの何らかの近似下で行われ、そして、得られた結果にはそれに伴う誤差が含まれることになる。しかしながら、DFT の真価は近似を改良する正しい方向性を示している⁶⁾ということである。

一方、この $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ のよい近似形を考えるという問題を避けて、より直接的に基底状態を求める方法として量子モンテカルロ (QMC: Quantum Monte Carlo) 法がある。この場合でも、フェルミオンの負符号問題という大きな困難が横たわっている。その困難点を近似的に避ける一つ的手段として、いわゆる節点固定近似 (fixed-node approximation) がある。そして、セパリらの努力⁷⁾により、その近似下ではあるものの、基底状態における物理量に関して、電子相関を取り込んだ第一原理計算がかなり高い精度で行われるようになっている。

以上のように、理論手法の基礎が基本的に固まってきた基底状態に関する静的な問題では、その研究発展の正しい方向性についての認識が大多数の研究者に共有されているため、今後はコンピュータのハードウェアやソフトウェアの進歩に比例して、これら研究者の努力のベクトル和として益々計算精度の高い結果が得られることが約束されているように見える。これに対して、励起状態が関与する動的な問題に関しては、理論手法の基礎すら、しっかりしているとは考えられていない。少なくとも、基底状態における DFT や QMC に対応するもの、すなわち、数値計算にうまく乗りながらも基本的には厳密な答えを与えうるアルゴリズム、の基礎がよく理解されているわけではない。このため、各研究者のそれぞれ独自の努力による結果を集積しただけでは、そのベクトル和はほぼゼロに帰してしまう恐れがある。

このような状況を鑑みて、この誌上セミナーでは第一原理計算を目指した動的応答の理論に対する一般的指針、特に理論手法の基礎、の解説に重心を置き、この分野の将来にわたる発展の方向性を見極めたいと思う。話を展開していく上であまり脇道に逸れたくないの、数式の導出・変形などを細かくやるつもりはないが、必要ならば、その導出・変形が記されている文献⁸⁾を明示して参考に供したい。もっとも、鍵になる表式については常にその物理的な意味を出来るかぎり詳しく説明する。なお、文献の引用は最小限にとどめるつもりではあるが、それに関連した事項をさらに詳しく調べたい場合には、その引用文献を手がかりにして孫引きされたり、これらの手がかりになる文献から明らかになるその分野で鍵となる人物に関連する事項をインターネットのサーチエンジンで検索されることをおすすめしたい。

2 問題になる物理量

2.1 素励起

固体，あるいは，第一原理計算の出発点である不均一密度の電子ガスは相互作用をする多体系である．この多体系の励起状態（少なくとも励起エネルギーが小さい低励起状態）は基底状態という舞台の上のほとんど独立な素励起の集まりで記述できるという見方が物性物理学（あるいは，場の量子論）の基本といえる．さらにいえば，基底状態そのものもこのような素励起で規定されている．したがって，素励起の種類，それぞれの素励起の性質，および，それらの間の相互作用を知り，制御することが物性物理学そのものといえなくもない．そして，動的応答を調べると素励起に関するこれらのことが直接的に観測されることになる．

ちなみに，突き詰めて考えてみれば，このような見方が意味を持つことは経験的な事実，すなわち，帰納的な科学的知識，というしかないように思える．実際，それが意味がないとなれば，人間の能力では一般的，あるいは，普遍的な法則や概念を見いだすことは極めて困難になり，凝縮系を対象とした物理学を展開し，発展させることが出来たかどうかすら，怪しくなる．演繹的に自然の有り様がこのようなものであるという必然性を示せたらよいのであるが，少なくとも現在のところ，そのような証明が成功したとは聞かないし，また，あるとも思えない．そもそも，どのようにしたら，それが証明できるのかすら，筆者には想像もつかない．いずれにしても，自然がこのような形に出来ていることは不思議なことである．あるいは，人間はその能力の範囲でのみ自然を規定しているのではあろうか．

2.2 準粒子

素励起描像の立場をもう少し具体的に考えよう．たとえば，固体中の多電子系が1電子近似で少なくとも定性的にはよく理解される場合がほとんどであるという事実がある．これは普通には固体中でも電子そのものの性質によく似た性格を持つ素励起（裸の，すなわち，相互作用の効果を受けていない電子に対して，それと区別する意味で準粒子と呼ばれるもの）が十分に長い寿命を持って存在していることを意味する．クーロン斥力で強く相互作用している多電子から成る凝縮系で，どうしてこのような準粒子が存在しうるのかという疑問に対して，ランダウのフェルミ流体理論では，準粒子の性質を具体的に計算する処方箋は与えられないものの，その存在理由のシナリオは描かれている．そして，その処方箋に関する議論をすることがこの解説の重要な目的といえる．

実験的にこのような準粒子を直接的に観測する手段として，近年注目を浴びているのが光電子分光⁹⁾である．これは図1に模式的に示したように，物質にエネルギーが20 – 40eV程度の真空紫外から，それが1 – 10keV程度の軟X線の領域に及ぶ光を照射したときに出てくる電子（光によって叩き出された電子なので光電子と呼ばれるもの）を分析するものである．このうち，高エネルギーの光の場合には，特定

の原子に局在した内殻電子を励起し（すなわち，内殻に電荷 $+e$ でスピン $1/2$ ，そして，一定の角運動量 l をもつ正孔を価電子の応答時間に比べて十分に速く作り上げ）それによって出来た空間的に局在した大きな擾乱による価電子状態のゆらぎを観測する．また， $20 - 40\text{eV}$ 程度の低エネルギーの光を使う場合には角度分解型光電子分光（ARPES: Angle-Resolved Photo-Emission Spectroscopy）と呼ばれる手法が重要になっている．これは，技術革新の結果，分解能が 1meV 程度まで小さくできるようになったことを利用して光電子の放出方向までも測定するものである．そして，この程度のエネルギーでは光から電子への移送運動量はブリルアン帯の大きさと比べて無視できるので，この手法によって運動量の関数としてのエネルギーが測定されることになる．ほとんどの場合，このエネルギーと運動量の関係（分散関係）は準粒子のバンド構造を与えているものとして，また，この実験の際に得られるスペクトルの幅は準粒子の寿命に関連するものとして解釈されている．とりわけ，この種の実験はフェルミ面の同定に輸送実験とは異なる新たな手段を与えるものとして期待され，そして，威力を発揮している．

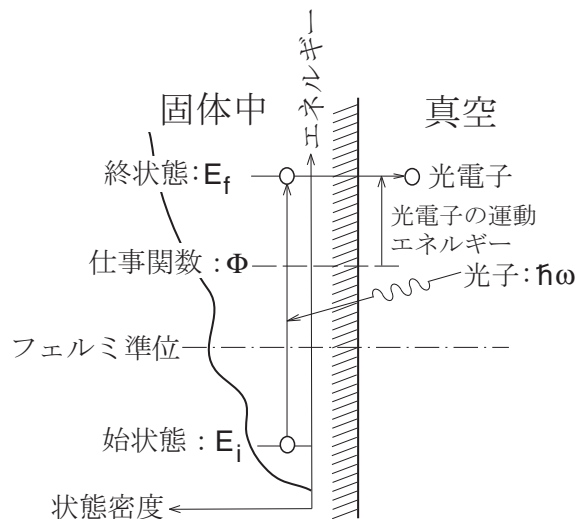


図 1: 光電子放出過程を表すエネルギー状態の模式図

一方，理論的に準粒子の性質を捕らえようとすれば，時刻 $t = 0$ で位置 r' のところにスピン σ' の裸の電子を入れた場合，時間の経過と共にその電子がスピン変換の可能性まで含めてどのように変化していくかということを調べればよい．特に，電子の性格のままにいる確率を知れば，準粒子という概念がどの程度有効かが定量的に分かるというわけである．そのためには，時間 $t (> 0)$ で任意の位置 r におけるスピン σ の電子を数えればよい．場の量子論的にいえば，電子場の消滅演算子を $\psi_\sigma(r)$ ，生成演算子を $\psi_\sigma^\dagger(r')$ と書くと，期待値 $\langle \psi_\sigma(r, t) \psi_\sigma^\dagger(r') \rangle$ を計算すればよいことになる．ここで，演算子に対する時間依存性はハイゼンベルグ表示で考えることとして，系を記述するハミルトニアンを H とすると， $\psi_\sigma(r, t) \equiv e^{iHt} \psi_\sigma(r) e^{-iHt}$ であり，平均操作 $\langle \dots \rangle$ は熱平均 $e^{\beta\Omega} \text{tr}(e^{-\beta H} \dots)$ を意味する¹⁰⁾ ただし， T を温度として $\beta \equiv 1/T$ であり，また， Ω は熱力学的ポテンシャルで， $\Omega \equiv -T \ln[\text{tr}(e^{-\beta H})]$ により与えられる．

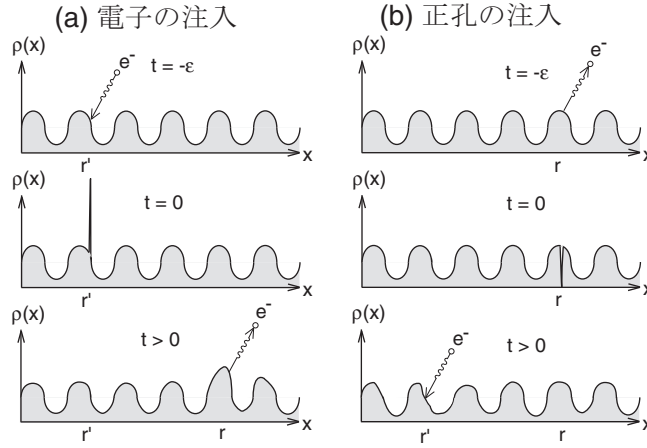


図 2: 系に (a) 電子, あるいは, (b) 正孔をひとつ注入したことによる系の変遷過程の概念図

ところで, 電子を“注入”してから“測定”するまでの間, 系には元の全電子数を N とすれば, $N + 1$ 個の電子がある系の問題を考えたことになる. しかしながら, 数式のエレガントな展開のためには, 平行してほぼ逆といえるプロセス, すなわち, 時刻 $t = 0$, 位置 r でスピン σ の電子をひとつ消し, 時刻 t , 位置 r' でスピン σ' の電子をひとつ加える過程 (図 2 を参照), も考え, その期待値と $\langle \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \rangle$ とを併せて考えた方がよいことが分かっている. この電子を先に消すプロセスにおいては, 途中の段階では $N - 1$ 個の電子系を観測することになる. これは N 個の電子系を基準として考えれば, ちょうど 1 個の電子が足りない状態, あるいは, 1 個の正孔が動いている状態の変遷過程をみることになる. もっとも, 1 つの電子の運動と 1 つの正孔のそれが平行的と見なすこと自体が準粒子描像を暗黙裏に仮定しているともいえるので, 循環論理に陥っている恐れはなしとはしないが, 少なくとも, 正孔の運動に関する期待値 $\langle \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}', -t) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle$ も準粒子描像の正否に関する情報を含めて物理的に意味のある量である. ちなみに, $\psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}', t)$ ではなく, $\psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}', -t)$ としたのは, 正孔という考え方では時間の進み方が電子の場合と逆転するからである. また, 容易に分かるように, この期待値は $\langle \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \rangle$ と書き換えられる.

以上の思考実験的考察をまとめると, 2 つの期待値, すなわち, $\langle \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \rangle$ と $\langle \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \rangle$, の和で与えられる次の関数は準粒子に関する重要な定量的情報を含んでおり, これを調べるのが肝要ということになる.

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \equiv -i\theta(t) \langle \{ \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \} \rangle. \quad (1)$$

この関数は 1 電子グリーン関数と呼ばれ, 特に, 時間軸方向の境界条件としてはヘビサイドの階段関数 $\theta(t)$ であらわに示されているように, いわゆる遅延型で因果則が成り立つものである. また, 虚数単位 i は慣用に従って単に定義に含めたものであって, 物理的な意味合いを変えるものではない. なお, $\{A, B\}$ は演算子 A と B の反交換関係を表すもので, $AB + BA$ を意味する.

2.3 密度ゆらぎ

さて，実験ではこのような準粒子に直接関連したものだけが測定されるわけではない．実際のところ，通常の光学吸収（物質によるマイクロ波領域から可視光，軟X線領域にわたる光の吸収率のエネルギーや移送運動量依存性）や光散乱，各種の非弾性散乱実験（図3を参照）で問題になるのは密度ゆらぎのスペクトルであり，それを特徴づける素励起である．

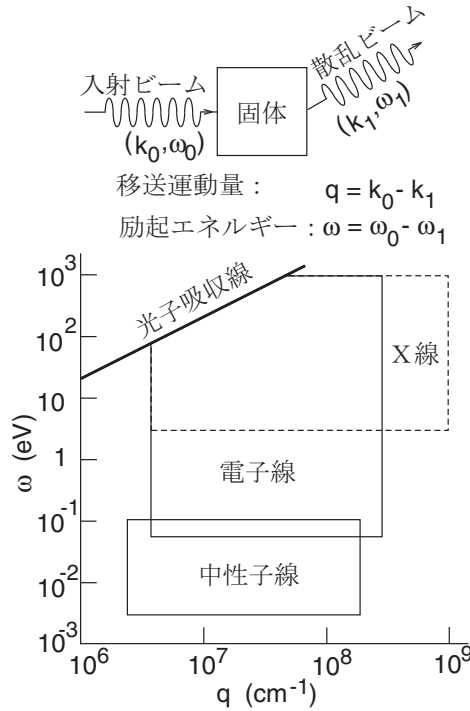


図 3: 非弾性散乱ビーム実験の概念図とそれぞれのビームによって測定可能な励起エネルギー ω と移送運動量 q の領域を示したもの．

そこで，より具体的にみるために高速電子ビームの散乱実験を取り上げよう．このとき，電子は $\omega_0 \approx 100\text{keV}$ 程度の初期エネルギーとそれに対応する運動量 k_0 を持ちながら固体に衝突し，固体を高々 1keV 程度までの励起エネルギー ω と運動量 q を持った状態に励起することにより，最終エネルギーが $\omega_1 (= \omega_0 - \omega)$ で運動量が $k_1 (= k_0 - q)$ の状態に散乱される．そして，この散乱電子数を数えることによって単位時間あたりの遷移確率 $R(q, \omega)$ を測定することになる．この際，散乱を引き起こす摂動は入射電子による電荷ゆらぎ $-e e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0 - i\omega t}$ と固体中の電子との間のクーロン斥力であり，摂動のハミルトニアン $H'(t)$ という形で書けば，

$$H'(t) = e^{-i\omega t} V(\mathbf{q}) \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \quad (2)$$

となる．ここで， $V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2 / q^2$ はクーロンポテンシャルのフーリエ変換であり， $\rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ は電子密度演算子である．また， ω に比べて ω_0 が圧倒的に大

きいことから， $R(\mathbf{q}, \omega)$ の計算には H' に関するボルン近似が十分な精度で適用できる（フェルミの黄金則が使える）ので，

$$R(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi V(\mathbf{q})^2 S(\mathbf{q}, \omega) \quad (3)$$

が得られる．ここで， $S(\mathbf{q}, \omega)$ は動的構造因子といわれるもので，

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}') \rangle \quad (4)$$

で定義される．これは固体中に引き起こされた（ただし，前のように全電子数が $N \rightarrow N \pm 1$ のように変化するものではなく， N のまま不変であるという条件下での）密度ゆらぎが時間と共にどのように変化していくかを定量的に示すもので，電子系全体の集団励起モードであるプラズモンなどの素励起のエネルギーやその緩和過程，また，電子正孔ペア生成などの複数の準粒子の個別的励起過程についての情報を与えるものである．

同様に， $\omega_0 \approx 5 - 10\text{keV}$ 程度の軟 X 線を用いた非弾性散乱実験においても，励起エネルギーが ω で移送運動量が \mathbf{q} であるような微分散乱断面積 $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ の計算では X 線の場合を記述するベクトルポテンシャルを \mathbf{A} とすると摂動ハミルトニアンの中で $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ の項が主要な寄与となる．その場合， $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ と結びつくのは固体電子の密度ゆらぎ，すなわち， $(e^2/mc^2)\rho(\mathbf{r})$ である．ここで， m は電子の真空中の質量である．その結果，次のようなトムソン（Thomson）の公式として知られている結果が得られる．

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right) (\vec{\epsilon}_0 \cdot \vec{\epsilon}_1)^2 S(\mathbf{q}, \omega). \quad (5)$$

ここで， $\vec{\epsilon}_0$ は入射光の， $\vec{\epsilon}_1$ は散乱光の偏極ベクトルである．このように，高速電子線であろうと軟 X 線であろうと得られる情報は同じ $S(\mathbf{q}, \omega)$ であるが， $V(\mathbf{q})$ の \mathbf{q} 依存性の効果によって実験精度は異なってくる．電子線は小さな $q (\equiv |\mathbf{q}|)$ が問題となる長距離の密度ゆらぎとそこで重要になるプラズモンなどの集団励起に関連した素励起の測定に適しており，一方，軟 X 線は $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ 程度の比較的短距離で，それゆえ， 10eV かそれ以上の比較的高い励起エネルギーを持つ密度ゆらぎの測定に向いている．

なお，低速中性子線のようにスピンのゆらぎを測定できる実験手段によって得られる情報を解析するには， $S(\mathbf{q}, \omega)$ を定義する式 (4) において，密度ゆらぎをスピンゆらぎに置き換えたスピンに関する動的構造因子を考えればよいことは容易に理解できよう．

3 理論計算の基本的枠組み

前項で示したように，当面の（そして，いま理解されている範囲で考えた物性理論という学問領域における最重要の）目標は式 (1) や式 (4) で定義された時間に依存

する（動的な）物理量を正確に計算し，それに含まれる物理的なメッセージを汲み取ることに尽きる．それでは，その計算のための基本的な枠組みはどのように構成したらよいのであろうか？

まず，基底状態に関する計算を思い出そう．この場合にはレイレー・リッツ・シュレディンガー (Rayleigh-Ritz-Schrödinger) の変分原理という極めて堅固でエレガントな枠組みがある．実際，このお陰で基底状態の問題は試行関数を与え，それを最適化することで現実に計算を遂行でき，また，より正確な答えが得られるように漸次改良できる．さらに，異なる試行関数系間の優劣は得られた基底状態エネルギーで客観的に比較される．そして，このような変分計算に直接的に用いられるだけでなく，変分原理は DFT における基礎原理の証明の際にも端的にみられるように，理論構成の要諦になる表式を厳密に求め，あるいは，証明する場合の基礎になっている．

しかしながら，この変分原理は励起状態も取り扱わねばならない動的問題には適用されないし，また，それに対応するような堅固で有用な原理も存在しない．そのため，基本的には時間に依存したシュレディンガー方程式そのもの，すなわち，

$$i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} = [H + H'(t)]\Psi(t) \equiv H_{\text{total}}(t)\Psi(t) \quad (6)$$

を基礎にするしかない．ここで，時間に依存する外部摂動項も含めた系の全ハミルトニアン $H_{\text{total}}(t)$ に対応する全系の波動関数を $\Psi(t)$ と書いた．

さて，この式 (6) が基本とはいえ，それを実際に運用する際にはいろいろなバリエーションがありうる．たとえば，時間に依存する密度汎関数理論 (TDDFT: Time-Dependent Density Functional Theory)¹¹⁾ では，出来るだけ変分原理に似た形の枠組みを得ることを目論んで，

$$A \equiv \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i\frac{\partial}{\partial t} - H_{\text{total}}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (7)$$

で定義される量子力学的作用積分を導入した．すると，シュレディンガー方程式 (6) は（変分原理のように最小値という条件ではなく）その停留条件， $\delta A = 0$ ，から得られることになる．なお，この TDDFT に対する近似理論としては，たとえば，乱雑位相近似 (RPA: Random-Phase Approximation) のような“平均場近似”の立場に立って，動的な外場の効果も H の中の一体ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を $H_{\text{total}}(t)$ の中では $V(\mathbf{r}, t)$ のように単にパラメータ的に時間 t に依存する（断熱不変的に時間が導入された）系での“基底状態”の問題と見なせば，DFT の手法がそのまま使えることになる．したがって，TDDFT では DFT における LDA を単純に拡張した TDLDA というものが考えられる．しかしながら，この“基底状態”の断熱不変性や“平均場近似”の正当性が問題である．

一方，場の量子論的アプローチでは， H の任意の固有状態を Φ_n ，すなわち，

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n \quad (8)$$

として，外部摂動項 $H'(t)$ はこの固有状態に“変形”をもたらすものとして捉えられる．具体的には，

$$\Psi(t) \equiv e^{-iHt}\Phi(t) \quad (9)$$

と書いて，波動関数 $\Phi(t)$ の満たすべき方程式を式 (6) を使って導くと，

$$i\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = e^{iHt}H'(t)e^{-iHt}\Phi(t) \quad (10)$$

が得られる．これを $t \rightarrow -\infty$ では $H'(t)$ は働いていなかったとして， $\Phi(t) \rightarrow \Phi_n$ という境界条件の下で解こうとするものである．

ところで，外部摂動項 $H'(t)$ は最低次の近似で取り扱っても十分に正確な答えが得られるほど弱いと見なせる場合には，この問題は久保の線形応答理論に還元される．実際， $H'(t)$ の 1 次まで考慮すると， $\Phi(t)$ は

$$\Phi(t) \approx \Phi_n - i \int_{-\infty}^t dt' e^{iHt'} H'(t') e^{-iHt'} \Phi_n \quad (11)$$

となり，元の波動関数 $\Psi(t)$ は

$$\begin{aligned} \Psi(t) &\approx e^{-iE_n t} \Phi_n - i \int_{-\infty}^t dt' e^{iH(t'-t)} H'(t') e^{-iH(t'-t)} e^{-iE_n t} \Phi_n \\ &= \left[1 - i \int_0^\infty dt' e^{-iHt'} H'(t-t') e^{iHt'} \right] e^{-iE_n t} \Phi_n \end{aligned} \quad (12)$$

となる．そこで，久保理論に倣って， A を電子系に作用する演算子として $H'(t)$ を

$$H'(t) = -e^{-i\omega t} A \quad (13)$$

と書き，この $H'(t)$ の効果を演算子 B の期待値の変化として捕らえようとするとき，

$$\begin{aligned} \Delta B &\equiv \langle \Psi(t) | B | \Psi(t) \rangle - \langle \Phi_n | B | \Phi_n \rangle \\ &= i \int_0^\infty dt' e^{-i\omega(t-t')} \langle \Phi_n | [B, e^{-iHt'} A e^{iHt'}] | \Phi_n \rangle \\ &= i \int_0^\infty dt' e^{-i\omega(t-t')} \langle \Phi_n | [e^{iHt'} B e^{-iHt'}, A] | \Phi_n \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

が得られる．なお， $[A, B]$ は A と B の交換関係を表すもので， $AB - BA$ を意味する． $t \rightarrow -\infty$ では系は熱平衡状態にあったとすれば，各状態 Φ_n についての熱平均を取ればよいから， ΔB は

$$\Delta B = -e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^\infty dt' e^{i\omega t'} Q_{BA}(t') \quad (15)$$

で与えられる．ここで，相関関数 $Q_{BA}(t)$ は

$$Q_{BA}(t) \equiv -i\theta(t) \langle [B(t), A] \rangle \quad (16)$$

で定義される．最後の式で B の時間依存性はハイゼンベルグ表示によるもの ($B(t) = e^{iHt} B e^{-iHt}$) である．

形式的には同様の手続きを遂行すれば 2 次以上の非線形項も取り扱えることになるが，実際上はそれを正しく取り扱い，有用な結果を得ることは易しいことではない．その点，最初の TDDFT のやり方では (現実的には TDLDA の段階ではあるが)

困難が少ない．そのため，レーザーによる強外部電場下の物性の問題にこの手法が応用されている．

ちなみに，密度ゆらぎを議論した前項では式 (16) において A や B を $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換と取ることに対応している．実際，

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \equiv -i\theta(t)\langle[\rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}')] \rangle. \quad (17)$$

で実空間での密度相関関数 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ を定義し，これを時空間にわたってフーリエ変換すると，

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \quad (18)$$

が得られるが，この $Q_{\rho\rho}(\mathbf{q}, \omega)$ を使うと， $S(\mathbf{q}, \omega)$ は

$$S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \frac{1}{\pi} \text{Im} Q_{\rho\rho}(\mathbf{q}, \omega) \quad (19)$$

と表せることになる．

この場の量子論的アプローチで物理量を計算する際に，もし厳密に計算が出来るのなら何の問題もないが，何らかの近似に頼る場合（実際は大抵そうなるが），その答えの信頼性を判断する適当な評価基準を探すことは難しい．これは変分原理に対応するものがないためである．とりあえずは (1) ω ，あるいは， q が大きい極限での漸近的振る舞いが正しいか (2) 各種総和則や保存則を満たしているか，また，(3) 静的極限で QMC 等で得られているほぼ厳密な答えを再現しているか，などで判断されることになる．もっとも，この判断基準は絶対ではない．総和則や保存則が全て満たされている解であるといっても，その近似があまりに粗いと正確な解に程遠いことになる．逆に，総和則などを完全には満たさないが，ある特定の物理量に対してうまく物理像を捕らえた（その意味でかなり洗練された）近似がその物理量の計算を始めとして，全般的に精度のよい答えを与えることが往々にしてある．

4 さいごに

近年，1 電子グリーン関数や動的相関関数を小さなクラスター系を対象にして数値厳密対角化で直接的に求める試みも盛んになってきている．このとき，取り扱える電子数 N はせいぜい数個から多くても 10 個程度であり，また，対象とするハミルトニアンも第一原理のものではなく，電子間相互作用はハバード模型のようにオンサイトの U だけや拡張ハバード模型のように U の他に最隣接サイト間に V のクーロン斥力を考慮したモデルを使っている．これらの格子フェルミオン模型が連続空間中で変形可能な電子系の波動関数の実態をどの程度うまく記述しているのか，筆者は常に疑問に思っているところではあるが，それはさておくとしても， N が小さいときに電子数を $N \rightarrow N \pm 1$ に変化させたり，また， N が不変のまま，密度ゆらぎを起こす（これは系が小さいと必然的に局所ゆらぎになる）と，これは元の状態

に大変大きな変化をもたらすことになり，その様子が $N \rightarrow \infty$ のときと比べて全く異なっている可能性が強い．特に，1 電子グリーン関数についていえば，裸の電子を注入してもバルクの系と同じような準粒子に変換していくことはあまり期待できないのではないかと推測している．この点から，筆者は数値厳密対角化法の限界を強く感じている．

上のようなことも理由のひとつとして，この誌上セミナーでは数値厳密対角化に関することを中心的な話題にすることを避け，場の理論的アプローチと TDDFT に焦点を絞る．次回からの 3 回は場の量子論的摂動理論であるグリーン関数法に基づいて 1 電子グリーン関数や密度相関関数を正しく計算しようと試みた歴史を振り返る¹²⁾ すなわち，ラッティンジャー・ワード (Luttinger-Ward) の定式化から始めてベイム・カダノフ (Baym-Kadanoff) の保存近似，そして，ヘディン (Hedin) 理論，特にその GW 近似を紹介し，最後に筆者の自己エネルギー改訂演算子理論 (SEROT: Self-Energy Revision Operator Theory) とそれを基礎にした GWT 法を解説する．この摂動展開の方法で十分正確な答えを得るためには，常に何らかの無限級数の和を取る必要がある．したがって，その級数の収束半径というもの（物理的には相転移の存在に対応するもの）とそれに深く関連して出発点に取る無摂動状態の適否を常に意識しなければならない．さしあたり，スレーター行列式一つで表されるような状態から出発する正常状態における詳しい記述（ランダウのフェルミ流体理論の定量化）を目指した解説を行うが，たとえば，超伝導状態を記述したいのであれば，南部表示¹³⁾ において平行的な議論を行えばよい．

このセミナーの最後の 2 回は少し趣を変えて，TDDFT の基礎とその展開を議論する予定である．その際，この TDDFT でも SEROT でも結局は鍵になる物理量は同じであることを指摘し，その物理量（時間に依存する交換相関核）を様々な角度から検討したい．

参考文献

- [1] 那須奎一郎（編）：固体物理別冊特集号「光物性，電子格子相互作用」（アグネ技術センター，1987）．豊沢先生の東京大学物性研究所ご退官を記念して発行されたもので，豊沢スクールの幅広い活動の記録である．
- [2] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg: “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions”, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 13.
- [3] たとえば，K. Held, I. A. Nekrasov, N. Blümer, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt: “Realistic modeling of strongly correlated electron systems: An introduction to the LDA+DMFT approach”, *Int. J. Mod. Phys. B* **15** (2001) 2611.
- [4] 豊沢豊：「電子格子強結合の世界」，*固体物理* **23** (1988) 1.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn: “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864; W. Kohn and L. J. Sham: “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133; W. Kohn:

- “Nobel lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals”, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253.
- [6] これに関しては，拙著：「Kohn先生の物理と化学」，*固体物理* **34** (1999) 148が参考になるかもしれない．
- [7] D. M. Ceperley: “Microscopic simulations in physics”, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) S438.
- [8] これから掲げる式の多くは，拙著：「多体問題」(朝倉物理学大系9巻，朝倉，1999年)にそれらの導出が記されている．
- [9] 光電子分光実験に関しては，最近，それを解説した教科書がいろいろ出てきたが，次の解説もお勧めである．高橋隆：「誌上セミナー：光電子固体物性(その1-4)」，*固体物理* **29** (1994) 25, 183, 743; **30** (1995) 102, 929.
- [10] 本誌上セミナーでは，簡単のため， $\hbar = k_B = 1$ とする．
- [11] E. Runge and E. K. U. Gross: “Density-functional theory for time-dependent systems”, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 997; E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka: “Density functional theory of time-dependent phenomena”, R. F. Nalewajski (編)「Topics in Current Chemistry: Density Functional Theory II」，181巻第2章 (Springer, Berlin, 1996年) 81; 次の M.E. Casida による解説も好評のようである： “Time-dependent density-functional response theory for molecules”, D.P. Chong (編)「Recent Advances in Density Functional Methods Part I」 (Singapore, World Scientific, 1995年) 155; “Time-Dependent Density Functional Response Theory of Molecular Systems: Theory, Computational Methods and Functionals”, J. M. Seminario (編)「Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory」 (Elsevier, Amsterdam, 1996年) 391.
- [12] このような考え方(多電子系の物理を誘電応答関数で捉えるもの)を初めて教科書の形で説いたのはパインズである：D. Pines: “Elementary excitations in solids”, (Benjamin, 1963年)．基本的にRPAの範囲内での記述であるとはいえ，解説には物理的な深みのある名著で，今でもおすすめの一冊といえる．その目指すところはこの解説とかなり共通する．というよりも，むしろ，パインズの指摘していたことが約40年を経て，やっと具体的に計算可能な領域に入ってきたというべきであろう．
- [13] Y. Nambu: “Quasiparticles and gauge invariance in the theory of superconductivity”, *Phys. Rev.* **117** (1960) 648. この南部論文は筆者の座右に常に置いてある論文の一つである．この内容の多くは(しかし，重要なものの全てではないが)次のシュリーファーの教科書に含まれている：J. R. Schrieffer: “Theory of superconductivity”, (Benjamin, 1964年)．これもパインズの本と並ぶ名著である．

多電子系の動的応答理論* (その2)

Theories for Dynamical Response of Many-Electron Systems

高田 康民

Yasutami Takada

平成19年7月9日

概要

Based on the formal framework developed from very elementary quantum mechanics and statistical mechanics, the concepts of the self-energy and the polarization function are explained.

1 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だけでなく、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 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ と密度相関関数 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ 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も解説した。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も解説する。

* 「固体物理」誌上セミナー

2 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) $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ 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 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ 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。

2.1 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 $\{|n\rangle\}$

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1)$$

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

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \equiv -i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \{\psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t), \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}')\} \rangle \\ &= \sum_{nm} e^{\beta(\Omega - E_n)} (e^{\beta(E_n - E_m)} + 1) \frac{\langle n | \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) | n \rangle}{\omega + i0^+ + E_m - E_n} \end{aligned} \quad (2)$$

が得られる。ここで、 T を温度とすると、 $\beta = 1/T$ であり、また、 Ω 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2式の t 積分で、 $t \rightarrow +\infty$ で積分が収束するように収束因子 $e^{-0^+ t}$ の導入を暗黙裏に仮定したが、これは ω を $\omega + i0^+$ のように考えること、すなわち、 ω 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 $A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ を

$$\begin{aligned} A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &\equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \\ &= \sum_{nm} e^{\beta(\Omega - E_n)} (e^{\beta\omega} + 1) \langle n | \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) | n \rangle \delta(\omega + E_m - E_n) \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)}{\omega + i0^+ - E} \quad (4)$$

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = -i\theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iEt} A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \quad (5)$$

と書けることが分かる。なお、 $\{|n\rangle\}$ の完備性から

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6)$$

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 ω 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分かる：

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{\delta_{\sigma, \sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\omega}. \quad (7)$$

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 ω 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で、この結果はよく理解出来る。

2.2 1電子グリーン関数

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

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) &\equiv -\langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \rangle \\ &\equiv -\theta(\tau) \langle \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \rangle + \theta(-\tau) \langle \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

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

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dE A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) e^{-E\tau} [-\theta(\tau) f(-E) + \theta(-\tau) f(E)] \quad (9)$$

であることが分かる。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

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau + \beta) = -G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \quad (10)$$

が証明される。これは τ の関数としてみれば、 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ が周期 β 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、

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = T \sum_{\omega_p} e^{-i\omega_p \tau} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p) \quad (11)$$

で、フェルミオンの松原振動数と呼ばれる ω_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

$$G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_p \tau} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)}{i\omega_p - E} \quad (12)$$

となるので、前のグリーン関数 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ と今度の温度グリーン関数 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ とは ω 平面上での変換 $i\omega_p \leftrightarrow \omega + i0^+$ で結びついていることが分かる。従って、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。

2.3 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 $B_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ を

$$B_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{nm} e^{\beta(\Omega - E_n)} (e^{\beta\omega} - 1) \langle n | \rho(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}) | n \rangle \delta(\omega + E_m - E_n) \quad (13)$$

と定義すると、 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ のフーリエ変換は

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{B_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)}{\omega + i0^+ - E} \quad (14)$$

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

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{\langle [[\rho(\mathbf{r}), H], \rho(\mathbf{r}')] \rangle}{\omega^2}. \quad (15)$$

式 (15) の右辺の分子に現れる量は、いわゆる「f 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 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ を

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \equiv -\langle T_{\tau} \rho(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{r}') \rangle \equiv -\theta(\tau) \langle \rho(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{r}') \rangle - \theta(-\tau) \langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}, \tau) \rangle \quad (16)$$

で定義しよう。すると、これは $B_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ を使うと、

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dE B_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) e^{-E\tau} [\theta(\tau)n(-E) - \theta(-\tau)n(E)] \quad (17)$$

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、 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ は周期 β の周期関数であることが分かるので、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、

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = T \sum_{\omega_q} e^{-i\omega_q \tau} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) \quad (18)$$

であり、このフーリエ逆展開は

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) = \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_q \tau} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{B_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)}{i\omega_q - E} \quad (19)$$

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

$$Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) \Big|_{i\omega_q \rightarrow \omega + i0^+} \quad (20)$$

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 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ をまず求め、それを解析接続すること [1] によって $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ を得ることになる。

3 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 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ 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、スピん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、

$$H = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{+}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (21)$$

の形を仮定しよう。ここで、 $v(\mathbf{r})$ 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、 $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 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 $G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ 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、 σ の添え字を省くことにする。

3.1 運動方程式

さて、式 (8) で与えられている $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ の定義に基づいて、その τ 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、

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)}{\partial \tau} = -\delta(\tau) \langle \{ \psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}') \} \rangle - \langle T_{\tau} e^{H\tau} [H, \psi_{\sigma}(\mathbf{r})] e^{-H\tau} \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}') \rangle \quad (22)$$

であるが、第一項の同時刻の反交換関係は $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 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_{τ} 積、あるいは、温度グリーン関数そのものを式 (8) で定義したといえる。) そして、移項して相互作用 $u(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ による部分だけを右辺に持ってくると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)}{\partial \tau} + \delta(\tau) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \left(-\frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \\ = \sum_{\sigma'} \int d\mathbf{x} u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) \langle T_{\tau} \psi_{\sigma'}^{+}(\mathbf{x}, \tau) \psi_{\sigma'}(\mathbf{x}, \tau) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, \tau) \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}') \rangle \\ = \int d\mathbf{x} u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) \int_0^{\beta} d\tau' \delta(\tau - \tau') \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, \tau) \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^{+}(\mathbf{x}, \tau') \psi_{\sigma'}(\mathbf{x}, \tau') \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}') \rangle \\ = \int d\mathbf{x} u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) \int_0^{\beta} d\tau' \delta(\tau - \tau') \langle T_{\tau} \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{x}, \tau') \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (23)$$

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

次に、式 (23) の両辺を式 (11) に従ってフーリエ展開すると、

$$\left(i\omega_p + \frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - v(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p) - \int d\mathbf{x} \tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p) G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_p) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (24)$$

のように書き直せる。ここで、式 (23) の右辺からの寄与を形式的に $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ 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 (23) を

フーリエ展開した式と式 (24) とを見比べ、かつ、 $\delta(\tau - \tau')$ のフーリエ展開も考慮すると、

$$\begin{aligned} & \tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p) G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_p) \\ &= -u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_p \tau} \int_0^\beta d\tau' T \sum_{\omega_q} e^{i\omega_q(\tau - \tau')} \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{x}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (25)$$

であることは直ちに分かる。この式 (25) で後の展開の便利のために、 ω_q の和は $\omega_{p'} (= \omega_p + \omega_q)$ の和に変え、また、引数 \mathbf{x} を \mathbf{z} に書き換えると、

$$\begin{aligned} & \tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{z}; i\omega_p) G(\mathbf{z}, \mathbf{r}'; i\omega_p) \\ &= -T \sum_{\omega_{p'}} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_{p'} \tau} \int_0^\beta d\tau' e^{i(\omega_p - \omega_{p'}) \tau'} \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

が得られる。

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

$$\int d\mathbf{r}' G(\mathbf{z}, \mathbf{r}'; i\omega_p) G^{-1}(\mathbf{r}', \mathbf{x}; i\omega_p) = \delta(\mathbf{z} - \mathbf{x}) \quad (27)$$

の関係があることに注意すれば、式 (26) の両辺に右から $G^{-1}(\mathbf{r}', \mathbf{x}; i\omega_p)$ をかけて \mathbf{r}' で積分すると同時に \mathbf{z} でも積分すると、

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p) &= -T \sum_{\omega_{p'}} \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{r}' u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_{p'} \tau} \int_0^\beta d\tau' e^{i(\omega_p - \omega_{p'}) \tau'} \\ &\quad \times \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{r}') \rangle G^{-1}(\mathbf{r}', \mathbf{x}; i\omega_p) \end{aligned} \quad (28)$$

が導かれるが、さらに、この両辺に左から、

$$\int d\mathbf{y}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{y}') = \int d\mathbf{y}' \int d\mathbf{y} G(\mathbf{r}, \mathbf{y}; i\omega_{p'}) G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{y}'; i\omega_{p'}) \quad (29)$$

を作用させると、

$$\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p) = -T \sum_{\omega_{p'}} \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{y} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) G(\mathbf{r}, \mathbf{y}; i\omega_{p'}) \tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \quad (30)$$

と書けることが分かる。ここで、 $\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ は

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) &= \int d\mathbf{y}' \int d\mathbf{x}' \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_{p'} \tau} \int_0^\beta d\tau' e^{i(\omega_p - \omega_{p'}) \tau'} G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{y}'; i\omega_{p'}) \\ &\quad \times \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle G^{-1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}; i\omega_p) \end{aligned} \quad (31)$$

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

3.2 ハートレー・フォック近似

さて、式 (30)、及び、式 (31) 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 $\langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle$ の評価に還元されたことになる。この期待値を切断近似 (デッカプリング) で求めようとすれば、次のようなことが直ちに思いつく。すなわち、

$$\begin{aligned}
& \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle \\
&= \sum_{\sigma'} \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{z}, \tau') \psi_{\sigma'}(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle \\
&\approx \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle \langle \rho(\mathbf{z}, \tau') \rangle + \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \psi_\sigma^+(\mathbf{z}, \tau') \rangle \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle \\
&= -G(\mathbf{y}', \mathbf{x}'; \tau) \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle + G(\mathbf{y}', \mathbf{z}; \tau - \tau') G(\mathbf{z}, \mathbf{x}'; \tau') \tag{32}
\end{aligned}$$

と近似することである。なお、 $\langle \rho(\mathbf{z}, \tau') \rangle = \langle e^{H\tau'} \rho(\mathbf{z}) e^{-H\tau'} \rangle = \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle$ となり、 τ' には依存しない。また、式 (8) で $\tau = -0^+$ を代入して考えれば、この量は

$$\langle \rho(\mathbf{z}) \rangle = \sum_{\sigma} G(\mathbf{z}, \mathbf{z}; -0^+) = \sum_{\sigma} T \sum_{\omega_p} G(\mathbf{z}, \mathbf{z}; i\omega_p) e^{i\omega_p 0^+} \tag{33}$$

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

ところで、この式 (32) を式 (31) に代入すると、 $\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ は式 (32) の 2 つの項に対応して 2 つの寄与、 $\Lambda_H(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ と $\Lambda_F(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ 、の和として表せる。前者は「ハートレー項」と呼ばれるもので、

$$\begin{aligned}
& \Lambda_H(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \\
&= -\beta \delta_{\omega_{p'}, \omega_p} \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle \int d\mathbf{y}' \int d\mathbf{x}' G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{y}'; i\omega_{p'}) G(\mathbf{y}', \mathbf{x}'; i\omega_{p'}) G^{-1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}; i\omega_p) \\
&= -\beta \delta_{\omega_{p'}, \omega_p} \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{x}; i\omega_p) \tag{34}
\end{aligned}$$

となり、一方、後者は「フォック項」と呼ばれ、

$$\begin{aligned}
& \Lambda_F(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \\
&= \int d\mathbf{x}' \int d\mathbf{y}' G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{y}'; i\omega_{p'}) G(\mathbf{y}', \mathbf{z}; i\omega_{p'}) G(\mathbf{z}, \mathbf{x}'; i\omega_p) G^{-1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}; i\omega_p) \\
&= \delta(\mathbf{y} - \mathbf{z}) \delta(\mathbf{z} - \mathbf{x}) \tag{35}
\end{aligned}$$

で与えられる。

そこで、 $\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) = \Lambda_H(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) + \Lambda_F(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を式 (30) に代入すると、それに従って $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ も 2 つの寄与、 $\Sigma_H(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ と $\Sigma_F(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ 、の和になるが、それらの具体的な形は、それぞれ、

$$\begin{aligned}
\Sigma_H(\mathbf{r}, \mathbf{x}) &= \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{y} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) G(\mathbf{r}, \mathbf{y}; i\omega_p) \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{x}; i\omega_p) \\
&= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \int d\mathbf{z} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle \tag{36}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_F(\mathbf{r}, \mathbf{x}) &= -T \sum_{\omega_{p'}} \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{y} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) G(\mathbf{r}, \mathbf{y}; i\omega_{p'}) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{z}) \delta(\mathbf{z} - \mathbf{x}) \\
&= -u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) T \sum_{\omega_{p'}} G(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}) \tag{37}
\end{aligned}$$

と書ける。これらは共に $i\omega_p$ に依存しないので、 $\Sigma_H(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ や $\Sigma_F(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ には初めから引数 $i\omega_p$ を明示しなかった。なお、式 (37) 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 (33) 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 $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ を式 (24) に代入すると、これら $\Sigma_H(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ や $\Sigma_F(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ 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 $v(\mathbf{r})$ が、やはり局所的なポテンシャルで、

$$V(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{z} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle \quad (38)$$

のように定義される $V(\mathbf{r})$ に有効的に変化することを記述している。この結果は $u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{z}|$ 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 $\Sigma_F(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ 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た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。

3.3 3点バーテックス関数

式 (24) から、演算子 $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ の数学的な重要性は明らかであろう。実際、これが分かれば、1 電子グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ 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 $u(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ 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 (30) 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 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ 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 $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ は $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})$ 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、 $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ から通常の局所ポテンシャルである $\Sigma_H(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ の部分を取り除いたものを「自己エネルギー」と呼び、 $\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ と書いて、特別の注意が払われている。それに対応して、式 (31) における $\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ から $\Lambda_H(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ の部分を取り除いたものを「(スカラ) 3点バーテックス関数」と呼び、 $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ と書く。(なお、プロパー

3点バ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点バーテックス関数というべきものである。)そして、このバ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、 $\Lambda_F(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を越えて $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ をより正確に評価するということである。

3.4 ワード恒等式

$\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を定義する式 (31) において、電子密度演算子 $\rho(\mathbf{z}, \tau')$ のところに電流密度演算子 $j_\mu(\mathbf{z}, \tau')$ を代入すると、ベクトル(あるいは電流)3点バーテックス関数 $\Lambda_\mu(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ が定義できる。ここで、 $j_\mu(\mathbf{z})$ は

$$j_\mu(\mathbf{z}) \equiv \sum_\sigma \frac{1}{2mi} \left(\psi_\sigma^+(\mathbf{z}) \frac{\partial}{\partial z_\mu} \psi_\sigma(\mathbf{z}) - \left[\frac{\partial}{\partial z_\mu} \psi_\sigma^+(\mathbf{z}) \right] \psi_\sigma(\mathbf{z}) \right), \quad (\mu = x, y, z) \quad (39)$$

であり、定常状態では $\langle j_\mu(\mathbf{z}) \rangle = 0$ なので、この場合、 $\tilde{\Lambda}_\mu$ と Λ_μ との違いはない。

ところで、フーリエ展開の性質から、 $(i\omega_{p'} - i\omega_p)\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ は式 (31) において、 $\langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle$ を $\partial \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle / \partial \tau'$ 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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle}{\partial \tau'} &= \delta(\tau - \tau') \delta(\mathbf{z} - \mathbf{y}') G(\mathbf{z}, \mathbf{x}'; \tau) \\ &\quad - \delta(\tau') \delta(\mathbf{z} - \mathbf{x}') G(\mathbf{y}', \mathbf{z}; \tau) + \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{y}', \tau) e^{H\tau'} [H, \rho(\mathbf{z})] e^{-H\tau'} \psi_\sigma^+(\mathbf{x}') \rangle \end{aligned} \quad (40)$$

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

$$[H, \rho(\mathbf{z})] = i \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial j_\mu(\mathbf{z})}{\partial z_\mu} \quad (41)$$

であるが、これは局所的な電子数保存則

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(e^{iHt} \rho(\mathbf{z}) e^{-iHt} \right) + \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial}{\partial z_\mu} \left(e^{iHt} j_\mu(\mathbf{z}) e^{-iHt} \right) = 0 \quad (42)$$

そのものであることに注意されたい。

そこで、式 (40) と式 (41) をバーテックス関数を定義する式 (31) に代入し、適当に移項すると、

$$\begin{aligned} (i\omega_{p'} - i\omega_p) \Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) &- i \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial}{\partial z_\mu} \Lambda_\mu(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \\ &= \delta(\mathbf{z} - \mathbf{x}) G^{-1}(\mathbf{y}, \mathbf{z}; i\omega_{p'}) - \delta(\mathbf{z} - \mathbf{y}) G^{-1}(\mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_p) \end{aligned} \quad (43)$$

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点バーテックス関数とベクトル3点バ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、 $\tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ の $\omega_{p'} = \omega_p$ の部分は寄与しないので、 $\tilde{\Lambda}_0$ と Λ_0 とを区別する必要がない。

4 分極関数

4.1 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点バーテックス関数を用いると、密度相関温度グリーン関数 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ も容易に計算できる。実際、その定義から、

$$\begin{aligned} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) &= - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_q\tau} \langle T_\tau \rho(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \sum_\sigma \int_0^\beta d\tau' e^{i\omega_q\tau'} \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{r}', -0^+) \rho(\mathbf{r}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (44)$$

であるが、一方、式(31)からは

$$\begin{aligned} \int_0^\beta d\tau' e^{i\omega_q\tau'} \langle T_\tau \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \rho(\mathbf{z}, \tau') \psi_\sigma^+(\mathbf{r}') \rangle &= T \sum_{\omega_{p'}} e^{-i\omega_{p'}\tau} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} G(\mathbf{r}, \mathbf{y}; i\omega_{p'}) \\ &\times \tilde{\Lambda}_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_{p'} + i\omega_q) G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_{p'} + i\omega_q) \end{aligned} \quad (45)$$

が導かれるので、これら2式を見比べると、

$$\begin{aligned} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) &= \sum_\sigma T \sum_{\omega_p} e^{i\omega_p 0^+} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} G(\mathbf{r}', \mathbf{y}; i\omega_p) \\ &\times \Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_p + i\omega_q) \end{aligned} \quad (46)$$

であることが分かる。なお、 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ への解析接続では $\omega_q > 0$ を想定するので、その場合には $\tilde{\Lambda}_0$ と Λ_0 との差はなく、それゆえ、式(46)では $\tilde{\Lambda}_0$ ではなく、 Λ_0 を使って書いた。

4.2 電子間有効相互作用

今、それぞれ、 \mathbf{r} と \mathbf{r}' の位置にいる2電子間の有効相互作用 $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ を考えてみよう。これは直接の相互作用 $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の他に、一方の電子が $u(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ を通して電荷の揺らぎを位置 \mathbf{x} に引き起こし、その揺らぎが位置 \mathbf{y} に伝搬し、そして、そこでの電荷揺らぎが $u(\mathbf{y}, \mathbf{r}')$ 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 $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 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 \mathbf{x} から \mathbf{y} への電荷揺らぎの伝搬を記述するのが $Q_{\rho\rho}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; i\omega_q)$ であるから、 $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ は

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) = u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) Q_{\rho\rho}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; i\omega_q) u(\mathbf{y}, \mathbf{r}') \quad (47)$$

のように書けることが分かる。

そこで、自己エネルギーを与える表式 (30) において、 $u(\mathbf{r}, \mathbf{z})$ の代わりにこの有効相互作用 $W(\mathbf{r}, \mathbf{z}; i\omega_p - i\omega_{p'})$ を使った表式を考えることにしよう。そのために、(プロパーな) スカラー 3 点バーテックス関数 $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) &= \Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) + \int d\mathbf{z}' \int d\mathbf{z}'' Q_{\rho\rho}(\mathbf{z}, \mathbf{z}'; i\omega_p - i\omega_{p'}) \\ &\quad \times u(\mathbf{z}', \mathbf{z}'') \Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}'', \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \end{aligned} \quad (48)$$

という定義で導入しよう。すると、これらの 2 式、(47) と (48)、を組み合わせると、容易に

$$\int d\mathbf{z} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) \Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) = \int d\mathbf{z} W(\mathbf{r}, \mathbf{z}; i\omega_p - i\omega_{p'}) \Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \quad (49)$$

であることが分かる。

また、同じ $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を式 (46) において $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ の代わりに使うと、「分極関数」 $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ が定義される。すなわち、

$$\begin{aligned} \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) &= -\sum_{\sigma} T \sum_{\omega_p} e^{i\omega_p 0^+} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} G(\mathbf{r}', \mathbf{y}; i\omega_p) \\ &\quad \times \Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_p + i\omega_q) \end{aligned} \quad (50)$$

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 (48) を代入すると、

$$\begin{aligned} Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) &= -\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) \\ &\quad - \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{z}' Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{z}; i\omega_q) u(\mathbf{z}, \mathbf{z}') \Pi(\mathbf{z}', \mathbf{r}'; i\omega_q) \end{aligned} \quad (51)$$

が得られる。なお、この分極関数を使えば、 $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ は

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q) = u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} W(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_q) \Pi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; i\omega_q) u(\mathbf{y}, \mathbf{r}') \quad (52)$$

で表されることも容易に分かる。

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式を模式的に示したのが図 1 である。

4.3 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 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ や $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を解析すれば十分はずのところを、分極関数 $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ や $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ 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、 Π や Γ_0 の場合はあたかも短

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

(2) $\Gamma_0(y,z,x;i\omega_p,\omega_p)$

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

図 1: 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

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 $\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')$ によって引き起こされる誘起電子密度 $n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ は

$$n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int dt' Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t') \quad (53)$$

で与えられる。すなわち、演算子的に書けば、 $n_{\text{ind}} = Q_{\rho\rho} \phi_{\text{ext}}$ 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、

$$n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = -\int d\mathbf{r}' \int dt' \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \phi_{\text{eff}}(\mathbf{r}', t') \quad (54)$$

である。ここで、有効ポテンシャル ϕ_{eff} は $\phi_{\text{eff}} = \phi_{\text{ext}} / (1 + u\Pi)$ である。なぜならば、式 (51) を演算子の積の形で書くと、 $Q_{\rho\rho} = -\Pi - Q_{\rho\rho} u\Pi$ となり、これを解くと、 $Q_{\rho\rho} = -\Pi / (1 + u\Pi)$ が得られるからである。この式 (54) 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分かる。

ちなみに、電磁気学では ϕ_{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取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

い歴史を通して分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 ϕ_{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、 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ よりも $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ 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 (50) によって作り上げる $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ を扱う方が $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ 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、図 1 の (2) で明らかなように、この 2 つの 3 点バーテックス関数の違いは、 $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ では $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ に含まれる項のうちで、少なくとも一本のクーロン線 u でのみつながっているような項は全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 $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ 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 $\Lambda_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ 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 (43) は Λ_0 や Λ_μ を、それぞれ、 Γ_0 や Γ_μ に読み直すことによってそのまま成り立つことになる。

5 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めてみると、1 電子グリーン関数や密度相関関数を求める問題は $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ や $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)$ を規定する次のような方程式

$$\left(i\omega_p + \frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - v(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{z} u(\mathbf{r}, \mathbf{z}) \langle \rho(\mathbf{z}) \rangle \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p) - \int d\mathbf{x} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p) G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_p) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (55)$$

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p) = -T \sum_{\omega_{p'}} \int d\mathbf{y} \int d\mathbf{z} G(\mathbf{r}, \mathbf{y}; i\omega_{p'}) W(\mathbf{r}, \mathbf{z}; i\omega_p - i\omega_{p'}) \times \Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p) \quad (56)$$

と $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ を与える式 (50)、そして、 $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ を決める式 (52) 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 [2]。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用せ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 (31) 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、読者は如何感じられたであろうか。

しかしながら、導出法を如何に工夫したところで、結果は (式 (31) 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 ω の上半面で解析的な (因果律を満たす) $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ を正しく得るには、まず、 $\omega_q > 0$ を仮定し、 ω の上半面に計算点を設定してから $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ を求め、その後 $i\omega_q \rightarrow \omega + i0^+$ 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。

多電子系の動的応答理論* (その3)

Theories for Dynamical Response of Many-Electron Systems

高田 康民

Yasutami Takada

平成16年5月7日

概要

We shall explain the Luttinger-Ward formalism, the Baym-Kadanoff conserving approximation, and the Hedin's GW approximation with emphasis of physical backgrounds and implications rather than mathematical details.

1 (その3)のはじめに

この誌上セミナーの(その1)をお届けしてから(その2)までの間とほぼ同じ程に長い時間が経過して、この(その3)をお届けすることになりました。自分ながら、なんと筆無精なことかと呆れている次第ですが、どうかご容赦ください。

前回、1電子グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ を求めるということは、取りも直さず、有効一体ポテンシャルである自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ を決定することであり、しかも、その決定には密度相関関数 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ の要である分極関数 $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ が深く関与していることを示した。この意味で、1電子グリーン関数と密度相関関数(あるいは、自己エネルギーと分極関数)はお互いに密接に絡み合っており、そして、その絡み合いの核心を捉えている物理量が3点バーテックス関数 $\Gamma_0(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}; i\omega_{p'}, i\omega_p)$ であることを説明した。ちなみに、この Γ_0 という量が電子の電荷は多電子系においては裸の $-e$ から時間的にも空間的にも変化する有効電荷 $-e^*(\equiv -e\Gamma_0)$ に変化する様子を記述していることになる。

さて、今回、これらの関数を正確に求めるために過去約半世紀にわたって繰り返し広げられてきた様々な試みの歴史の中でハイライトともいえる3つの理論、すなわち、

* 「固体物理」誌上セミナー

- (1) ラッティンジャー・ワード理論とそのエネルギー汎関数 $\Phi[G]$ [1]
- (2) バイム・カダノフ理論と保存近似 [2]
- (3) ヘディン理論とGW近似 [3]

を紹介する。なお、これらの理論に伴う方程式をすべて詳しく導出することはとても紙幅が許さないこと、また、巷間の多体問題の教科書にそれらの方程式の説明や導出がかなり丁寧に書かれていること [4]、さらに、特にヘディン理論の出発点となる一連の関係式は(その2)ですでに紹介されていることなどから、ここでは方程式の数学的導出には焦点を合わせず、むしろ、それらの方程式に辿り着いた理論哲学、あるいは、これらの理論の「こころ」の解説に意を尽くしたいと思う。

ところで、本稿全体を通して、考える系は基本的に(その2)の式(7.1)で与えられるようなハミルトニアン H で記述されるとしよう。この場合、1電子グリーン関数は $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ のように松原振動数の空間については対角的であるが、空間座標についてはそうではないので表記が煩雑になる。しかるに、この煩雑さは(少なくとも、ここで紹介する理論の構成に)本質的ではないので、それを避けるために、単に $G(i\omega_p)$ と書いて、これは座標空間における行列(あるいは演算子)と考えることにする。この表記法では、たとえば、 $\Sigma(i\omega_p)G(i\omega_p)$ と書けば、この $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 成分が

$$\left(\Sigma(i\omega_p)G(i\omega_p)\right)_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = \int d\mathbf{x} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{x}; i\omega_p)G(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$$

で与えられる行列(演算子)であると理解されたい。さらに、 $i\omega_p$ 依存性を暗黙裏に仮定した省略形として、 $G(i\omega_p)$ を単に G と書く場合もあることをお断りしておく。そして、 $\text{Tr} G(i\omega_p)$ 、あるいは $\text{Tr} G$ と書けば、これは空間座標の対角成分についての積分だけでなく、松原振動数についての和(すなわち、 $T \sum_{\omega_p}$)も含むこととする。

2 ラッティンジャー・ワード理論

2.1 摂動展開

今、 H を相互作用 $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に依存しない部分 H_0 と依存する部分 U に分けて考えてみよう。そして、相互作用がない場合の1電子グリーン関数を $G_0(i\omega_p)$ と書くと、これを決定する方程式は(その2)の式(9.1)で $U = 0$ とおけば、

$$\left(i\omega_p + \frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - v(\mathbf{r})\right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1)$$

であることが分かるので、1電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ (と適当な境界条件)さえ与えられれば、その正確な関数形が得られることになる。そこで、この $G_0(i\omega_p)$ から出発して、 U についての摂動展開を無限次まで正しく実行して正確な $G(i\omega_p)$ を求めようと考えことは極めて自然な発想であり、そして、この摂動の各次数で現れるいろいろな項の一つ一つに対応して電子の U による散乱効果のそれぞれが記述されているはずなので、物理的にも極めて妥当な取り扱いのように思える。

さて、このアイデアを具体化する際にまず出会う困難は $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ の定義に現れる電子場演算子の τ 依存性もグランドキャノニカル分布関数も共に指数関数の肩に H が入る形で規定されていることである。しかし、この困難はいわゆる相互作用表示の導入で解決される。この表示では H_0 で規定された電子場演算子の τ 依存性や熱統計重みを考えることにより、任意の個数の電子場演算子の期待値は生成消滅の各演算子 1 つずつの組の期待値の積 (に適当な符号を付けた項) の和の形に還元できる (プロッホ・ドオドミニシスの定理)。そして、 U の効果は変換行列 $e^{\tau H_0} e^{-\tau H}$ を通してのみ現れるので、これを U について展開すれば、自然に $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ の形式的な摂動展開が得られる。実際、 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p)$ は

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_p) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_p \tau} \langle T_\tau \left[\exp\left(- \int_0^\beta d\tau' U(\tau')\right) \psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau) \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}') \right] \rangle_{0c} \quad (2)$$

のように与えられる。ここで、期待値記号の添え字「0」は H_0 での τ 依存性や熱平均を取ることを意味し、一方、「c」は連結クラスター定理の適用 (プロッホ・ドオドミニシスの定理に従う項の還元で、 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ の元々の定義の中の電子場、 $\psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau)$ が $\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}')$ 、の少なくとも一方に連結するような項だけを残すこと) を意味する。

2.2 骨格図形

そこで、式 (2) に従って指数関数を展開して、 G を具体的に U について摂動展開をしよう。すると、ゼロ次の項 $G^{(0)}$ は G_0 であり、また、1 次の項 $G^{(1)}$ は

$$G^{(1)} = G_0 \Sigma_H[G_0] G_0 + G_0 \Sigma_F[G_0] G_0 \quad (3)$$

であることが容易に分かる。ここで、 $\Sigma_H[G_0]$ や $\Sigma_F[G_0]$ は式 (7.16) や式 (7.17) で定義されたハートレー項 Σ_H やフォック項 Σ_F において、 G の代わりに G_0 を用いて計算される量であり、ファイマン・ダイアグラムでは図 1 の (1) で表現されるものである。

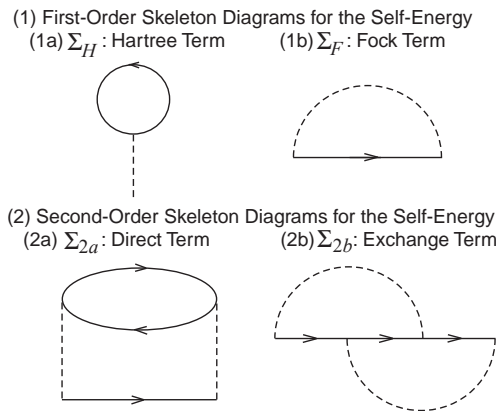


図 1: 自己エネルギーの骨格図形 : (1) は 1 次、(2) は 2 次のもの。

次に、2次の項 $G^{(2)}$ は図1の(2)で定義される $\Sigma_{2a}[G_0]$ や $\Sigma_{2b}[G_0]$ を用いれば、

$$\begin{aligned}
G^{(2)} = & G_0 \Sigma_{2a}[G_0] G_0 + G_0 \Sigma_{2b}[G_0] G_0 \\
& + G_0 \Sigma_H[G_0 \Sigma_H[G_0] G_0] G_0 + G_0 \Sigma_H[G_0 \Sigma_F[G_0] G_0] G_0 \\
& + G_0 \Sigma_F[G_0 \Sigma_H[G_0] G_0] G_0 + G_0 \Sigma_F[G_0 \Sigma_F[G_0] G_0] G_0 \\
& + G_0 \Sigma_H[G_0] G_0 \Sigma_H[G_0] G_0 + G_0 \Sigma_H[G_0] G_0 \Sigma_F[G_0] G_0 \\
& + G_0 \Sigma_F[G_0] G_0 \Sigma_H[G_0] G_0 + G_0 \Sigma_F[G_0] G_0 \Sigma_F[G_0] G_0
\end{aligned} \quad (4)$$

で与えられるが、式(3)を参考にし、 $\Sigma_1[G_0] \equiv \Sigma_H[G_0] + \Sigma_F[G_0]$ と書くと、式(4)の第3項以降の部分は

$$G_0 \Sigma_1[G^{(1)}] G_0 + G_0 \Sigma_1[G_0] G^{(1)} \quad (5)$$

と書き換えられることが分かるので、2次で現れる本質的に新しい項は最初の2項だけということになる。そこで、この2つを表すダイアグラムを2次の骨格図形と呼び、その和を $\Sigma_2[G_0]$ と書こう。ちなみに、1次の骨格図形は $\Sigma_H[G_0]$ と $\Sigma_F[G_0]$ を表すダイアグラムである。

同様の考え方をより高次の項にも適用すると、一般に、 n 次で現れる本質的に新しい項(n 次の骨格図形で表されるもの)の和を $\Sigma_n[G_0]$ と書けば、結局、 G は“骨格” $\Sigma_n[G_0]$ において G_0 を G に入れ替えて“肉付け”した $\Sigma_n[G]$ を使って、

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} G^{(n)} = G_0 + G_0 \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_n[G] G \quad (6)$$

で与えられることになる。なお、 $\Sigma_H[G]$ や $\Sigma_F[G]$ は Σ_H や Σ_F に他ならない。

2.3 自己エネルギーの摂動表現

ところで、式(1)で定義された G_0 を用いると、(その2)の式(9.1)は

$$G = G_0 + G_0 (\Sigma_H + \Sigma) G \quad (7)$$

と同等であることが分かる。(このダイソン方程式を確かめるには、この式の左から演算子 $i\omega_p + \nabla_r^2/2m - v(\mathbf{r})$ を作用してみればよい。)そこで、式(6)と式(7)を比較すると、自己エネルギー Σ を具体的に摂動計算する際の公式

$$\Sigma = \Sigma_F[G] + \sum_{n=2}^{\infty} \Sigma_n[G] \quad (8)$$

が得られることになる。すなわち、(ハートレー項を除く)肉付けされた骨格図形の全体が(その2)で導入された自己エネルギーを与えることになる。

このように、ラッティンジャー・ワード理論では骨格図形という概念が中心的役割を果たし、数多ある摂動展開項の中で自己エネルギーの計算に際して考慮すべき必要十分な項の形と数を規定している。しかしながら、2次を越えると、この骨格図形の数も急激に増えてくるので、それらを具体的に与えることは高次になればなるほど困難になる。

2.4 エネルギー汎関数

さて、この困難は骨格図形を作り出す“母汎関数”ともいうべきラッティンジャー・ワードのエネルギー汎関数 $\Phi[G_0]$ を導入することによって緩和される。この $\Phi[G_0]$ も摂動次数によって分類され、その n 次の項 $\Phi_n[G_0]$ は汎関数微分

$$\frac{\delta \Phi_n[G_0]}{\delta G_0} \equiv \Sigma_n[G_0] \quad (9)$$

で定義される。あるいは、全く同等のことだが、

$$\Phi[G_0] = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n[G_0] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} \text{Tr} (G_0 \Sigma_n[G_0]) \quad (10)$$

で与えられる。この $\Phi[G_0]$ をファインマン・ダイアグラムで書くと、その3次までの項は図2のようになる。なお、 $\Phi[G_0]$ を G_0 で汎関数微分するというのは、 $\Phi[G_0]$ の

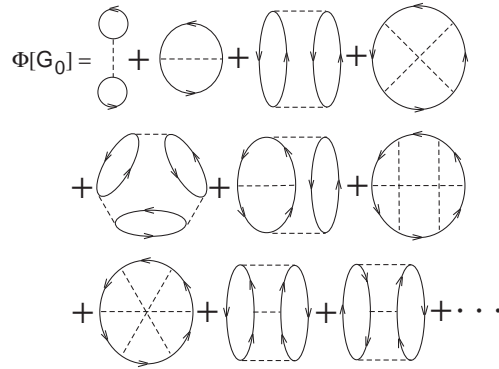


図 2: ラッティンジャー・ワードのエネルギー汎関数 $\Phi[G_0]$ 。

各項を表すダイアグラムで G_0 線を 1 本取り去ることなので、たとえば、第一項を汎関数微分するとハートレー項 $\Sigma_H[G_0]$ 、第二項はフォック項 $\Sigma_F[G_0]$ 、以下、 $\Sigma_{2a}[G_0]$ 、 $\Sigma_{2b}[G_0]$ などが順に導き出せることが容易に分かる。(ちなみに、 n 次の項には $2n$ 本の G_0 線があるので、式 (10) の係数 $1/2n$ は汎関数微分の際に相殺されることになる。) いずれにしても、3 次以上の高次では、 $\Phi_n[G_0]$ のように“積分形”で項の形を与える方が“微分形”である $\Sigma_n[G_0]$ の場合よりも考えるべき項の数はずっと少なくですむというところがポイントである。

このようにして導入された $\Phi[G_0]$ において、 G_0 を G に置き換えて肉付けした $\Phi[G]$ を用いれば、自己エネルギー Σ は

$$\Sigma_H + \Sigma = \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_n[G] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\delta \Phi_n[G]}{\delta G} = \frac{\delta \Phi[G]}{\delta G} \quad (11)$$

で与えられることになる。

2.5 熱力学ポテンシャル

ところで、この $\Phi[G]$ を導入した意義はこれだけには止まらない。実際、この $\Phi[G]$ が直接的に熱力学ポテンシャル $\Omega(\equiv -T\ln[\text{Tr} e^{-\beta H}])$ を与えるということがラッティンジャー・ワード理論の核心であるといえる。具体的にいえば、 Ω は

$$\Omega = -\text{Tr} \left\{ e^{i\omega_p 0^+} \ln(-G(i\omega_p)^{-1}) + G(i\omega_p) (\Sigma_H + \Sigma(i\omega_p)) \right\} + \Phi[G] \quad (12)$$

で与えられることが証明できる。

なお、式 (7) によれば、 $\Sigma_H + \Sigma = G_0^{-1} - G^{-1}$ であるから、自己エネルギーも G の汎関数とみなせる。したがって、式 (12) の右辺は全体としても G の汎関数となる。そこで、この汎関数 $\Omega[G]$ を G に関して汎関数微分すると、

$$\frac{\delta\Omega[G]}{\delta G} = -G \frac{\delta}{\delta G} (G^{-1} + \Sigma_H + \Sigma) - \Sigma_H - \Sigma + \frac{\delta\Phi}{\delta G} \quad (13)$$

となるが、式 (7) や式 (11) を代入すると、 $\delta\Omega[G]/\delta G = 0$ となることが分かる。すなわち、正確な G は $\Omega[G]$ の停留点を与えることになる。

もちろん、このラッティンジャー・ワード理論は無摂動系から出発した摂動級数が収束することを仮定している（あるいは、 U の関数として収束半径内の領域で考えている）ことはいうまでもない。これはフェルミ流体系の正常状態を取り扱っているといってもよい。実際、この理論を発展させて、ノジュールとラッティンジャーはランダウのフェルミ流体理論の微視的な基礎付けを行った。[5]

3 ベイム・カダノフ理論

3.1 部分和

さて、摂動論に則った前節の議論から、自己エネルギーは式 (11) に従って計算すればよいことになる。しかしながら、 $\Phi[G]$ は無限個の骨格図形で定義されるので、力任せに低次の項から順番に計算していくというやり方では（有限の時間内には）すべての項を取り入れることは決して出来ないことになる。この意味でラッティンジャー・ワード理論は厳密に正確な自己エネルギーを具体的に得るための処方箋を与えるものではないと考えられる。

そこで、この状況の打開策が求められるわけだが、その方策は2通り考えられる。ひとつはこの段階で近似理論に進もうというものであり、もうひとつは $\Phi[G]$ を正確に作り上げるアルゴリズムを考案することによって厳密理論をもう一段階、発展させよう（そして、もし近似が必要としても、その段階でしょう）というものである。後者の考え方に沿ったものとしては「自己エネルギー改訂演算子理論」があるが、それは（その4）で紹介するので、本稿ではこれ以上触れない。一方、この節

で紹介するベイム・カダノフ理論は前者の考え方に沿うものなので、その観点から前者の立場をもう少し説明しよう。

基本的に、もし $\Phi[G]$ を与える汎関数級数が絶対収束するならば、たとえ有限個数の骨格図形を計算しただけであっても十分に多数の項さえ考慮してあれば、実質上厳密な $\Phi[G]$ が得られることになる。しかし、経験によれば、物理的に興味がある多体系においては、この $\Phi[G]$ は絶対収束ではなく、条件収束する。しかも、摂動項の中には発散するものが無限個あって、それらを足し合わせて初めて収束した答えが得られるという例が決して珍しくはないという事実を知っている。逆に言えば、絶対収束する系では多体効果に特徴的な物理は含まれておらず、たとえば、 $\Phi[G] = \Sigma_H[G] + \Sigma_F[G]$ と 1 次近似 (ハートレー・フォック近似) することが正当化されるときのように、事実上は一体問題に帰着されてしまうような場合であるとも考えられる。

したがって、多体問題としておもしろい物理を十分に精度よく記述するには、何らかの方法で実際に無限個の項を $\Phi[G]$ の中に取り込まねばならないし、少なくとも各々が発散するような項の全ての和 (部分和) は物理的にも数学的にも妥当な方法で取らねばならないことになる。そして、この「取らねばならない」を「取りさえすればよかろう」と期待するのが $\Phi[G]$ の段階で近似を導入する (すなわち、厳密に正確な $\Phi[G]$ ではなく、近似的な $\Phi[G]$ で代用しようとする) 際の行動哲学である。

なお、このような近似が正当かどうかは、それ程自明ではない。確かに、発散しているような各項はそれ以外の項に比べれば圧倒的な大きさであるが、それらを全部足し合わせて出てくる和の収束値が無視した項と比べてもやはり圧倒的な大きさかどうかは、無視した全ての項を評価した後でない (実際上、これは出来ることではないが) 分からないというのが本当のところであろう。

3.2 保存近似

ところで、全ての項を正確に取り入れるのではなく、何らかの近似で部分和だけを取るという立場に立つと、そもそも、もともと欲しいのは $\Phi[G]$ そのものではなく、1 電子グリーン関数 G や密度相関関数 $Q_{\rho\rho}$ などであるので、 $\Phi[G]$ を一切考えずに、たとえば、式 (8) で表される級数の中で適当な項だけを拾って自己エネルギー Σ を計算すればよかろうという考え方もあり得る。同様に、3 点バーテックス関数についても、(その 2) の式 (7.11) から出発して Λ_0 に対して形式的に摂動展開を行い、それから Γ_0 の摂動展開項を書き下せる (図 3 には 2 次までの項が記されている) ので、その級数の中から適当な項を拾ってやれば具体的に Γ_0 が計算できる。これから分極関数、そして、それを使って $Q_{\rho\rho}$ が得られることになる。

しかしながら、このように Σ と Γ_0 についてお互いに無関係に近似を導入したのでは、一般に (その 2) の式 (7.23) で表されるワード恒等式は成り立たず、それゆえ、電子数保存則は満たされない結果を与えてしまうことになる。これを避けるには、 Σ や Γ_0 を整合的に近似するスキームが是非とも必要になるが、その要望に見事に応えているのがベイム・カダノフ理論である。

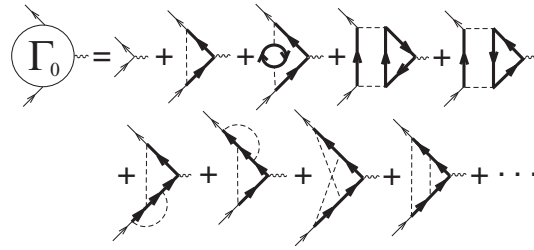


図 3: 3点バーテックス関数 Γ_0 の摂動展開。

その理論によれば、第1ステップとして、ラッティンジャー・ワードのエネルギー汎関数 $\Phi[G]$ を構成する図形のうちで自分の好きな任意の項(有限個でもよいし、あるいは、ある部分和に対応するような無限個を捨てても良いが、いずれにしても物理的に妥当で基本的にそれらの和が計算可能なもの)を取って $\Phi[G]$ の近似汎関数形を決める。そして、第2ステップとしては、そのように与えられた $\Phi[G]$ を G で汎関数微分して式(11)を使って自己エネルギーの汎関数形 $\Sigma[G]$ を決める。そして、その $\Sigma[G]$ と式(7)のダイソン方程式とを連立させて、それらの方程式を自己無撞着に解くことから G を決定する。最後の第3ステップでは、まず、自己エネルギー汎関数 $\Sigma[G]$ をさらにもう一度 G で汎関数微分して電子正孔有効相互作用 $\tilde{I}[G]$ の汎関数形を決める。すなわち、 $\tilde{I}[G]$ を

$$\tilde{I}[G] = \frac{\delta \Sigma[G]}{\delta G} = \frac{\delta^2 (\Phi[G] - \Phi_H[G])}{\delta G \delta G} \quad (14)$$

で具体的に与える。(なお、 $\Phi[G] - \Phi_H[G]$ というのは $\Phi[G]$ のうちからハートレー項に対応する部分 $\Phi_H[G]$ を差し引いたものである。)そして、図4で表されるように、その $\tilde{I}[G]$ を積分核とするベーテ・サルペータ方程式を(すでに決定されている G を使って)解くことによって3点バーテックス関数 Γ_0 が決定される。(ちなみに、

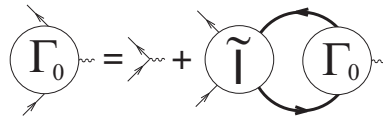


図 4: 3点バーテックス関数 Γ_0 を決めるベーテ・サルペーター方程式。

$\Phi[G] - \Phi_H[G]$ ではなく、 $\Phi[G]$ の2階汎関数微分を積分核に使ったベーテ・サルペータ方程式は Λ_0 を決めることになる。)この Γ_0 を使えば、分極関数、そして、最終的に $Q_{\rho\rho}$ が得られる。

なお、参考までに図5には $\Phi[G] - \Phi_H[G]$ として、ラッティンジャー・ワードの元々の定義で2次まで正しく与えた場合(すなわち、図2の第2, 3, 4項を取った場合)の $\tilde{I}[G]$ が示されている。この $\tilde{I}[G]$ を図4に代入すると、 Γ_0 はその2次まで考えれば、図3の結果になることが容易に見て取れよう。

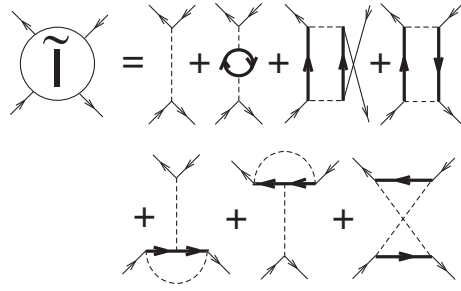


図 5: 電子正孔有効相互作用 $\tilde{I}[G]$ の 2 次までの項。

このように母汎関数 $\Phi[G]$ を基準として近似を導入すれば、如何なる近似形を $\Phi[G]$ に選ぶとも、エネルギー保存則や運動量保存則などの各種保存則が自動的に満たされる形で G や $Q_{\rho\rho}$ が得られるということを証明したことがベイム・カダノフ理論の核心である。そして、その証明に際して、唯一必要かつ重要になったのは

$$\frac{\delta\Sigma(\mathbf{r}_1\tau_1; \mathbf{r}_2\tau_2; [G])}{\delta G(\mathbf{r}'_1\tau'_1; \mathbf{r}'_2\tau'_2)} = \frac{\delta^2(\Phi[G] - \Phi_H[G])}{\delta G(\mathbf{r}_1\tau_1; \mathbf{r}_2\tau_2)\delta G(\mathbf{r}'_1\tau'_1; \mathbf{r}'_2\tau'_2)} = \frac{\delta\Sigma(\mathbf{r}'_1\tau'_1; \mathbf{r}'_2\tau'_2; [G])}{\delta G(\mathbf{r}_1\tau_1; \mathbf{r}_2\tau_2)} \quad (15)$$

という関係式 (“渦なし場” と喩えられるような条件) である。そして、このベイム・カダノフのスキームに従う近似手法は「保存近似法」と呼ばれる。もちろん、如何なる $\Phi[G]$ も自由に選べるとはいえ、物理的に妥当なものでない限り、各種保存則を満たしているというだけでは十分に精度のある答えが得られないことはいうまでもない。実際、ハートレー・フォック近似はこの意味で常に保存近似であるが、それは一体近似が妥当な系でのみ有効なものである。

3.3 局所最小条件

ところで、 $\Phi[G]$ を近似的に与える場合、熱力学ポテンシャル Ω も式 (12) を使って近似的に計算・評価することが出来る。そして、式 (9) によって自己エネルギーと G との関係をつけているので、この近似熱力学ポテンシャルも G の汎関数と見なせる。そこで、この $\Omega[G]$ の汎関数としての性格を少し見ておこう。

まず、 $\Omega[G]$ を G で汎関数微分をすると、 $\Phi[G]$ の違いがあるとはいえ、式 (13) とちょうど同じ結果が得られる。この式の右辺に式 (11) を用いると、やはり、 $\delta\Omega[G]/\delta G = 0$ が得られるので、この近似スキームにおいても、決定される G は近似熱力学ポテンシャル $\Omega[G]$ の停留点であることが分かる。

この停留点 G が (少なくとも $G \rightarrow G + \delta G$ という “局所変化” に対しては) 最小点を与えるかどうかを見るためには、 G についての汎関数微分をもう一度取って、その符号を調べればよい。その汎関数微分の際に、 $\Sigma_H + \Sigma = G_0^{-1} - G^{-1}$ に注意すると、

$$\frac{\delta^2\Omega[G]}{\delta G\delta G} = \frac{\delta(G^{-1})}{\delta G} + \frac{\delta^2\Phi}{\delta G\delta G} \quad (16)$$

が得られるが、 $G G^{-1} = 1$ から導かれる $G (\delta(G^{-1})/\delta G) G = -1$ という関係式、および、 Λ_0 に対するベーテ・サルペータ方程式 $\Lambda_0 = 1 + G (\delta^2\Phi[G]/\delta G\delta G) G \Lambda_0$ を書き直した $\Lambda_0^{-1} = 1 - G (\delta^2\Phi[G]/\delta G\delta G) G$ の関係式を使うと、

$$G \frac{\delta^2\Omega[G]}{\delta G\delta G} G = -\Lambda_0^{-1} \quad (17)$$

が得られる。あるいは、この式の両側から G^{-1} を作用させて、(その 2) の式 (8.3) を考慮して密度相関関数 $Q_{\rho\rho}$ を用いて書き換えると、

$$\text{Tr}\left\{\delta G \frac{\delta^2\Omega[G]}{\delta G\delta G} \delta G\right\} = -\text{Tr}\left\{\delta G Q_{\rho\rho}^{-1} \delta G\right\} \quad (18)$$

が得られる。この結果から、任意の変分 δG に対して系が安定であるためには、 $Q_{\rho\rho}$ は常にゼロ以下(つまり、 $Q_{\rho\rho}$ を行列と考えれば、その全ての固有値がゼロ以下)でないといけなことが分かる。物理的には、(少なくとも、考えている近似の範囲では)電荷揺らぎに対する系の安定性を要求していることになる。

3.4 揺らぎ交換近似

このベイム・カダノフのスキームをハートレー・フォック近似の段階を越えて実行するには、電子計算機環境の格段の進歩が必要であった。実際、ハバード模型のように、第一原理のハミルトニアンと比べればかなり簡単化されて、デルタ関数型の短距離極限の電子間斥力が働く(このとき、スピン平行の電子間にはパウリ原理から相互作用は働かず、スピン反平行の電子間のみ、斥力効果を考えればよい)ような場合ですら、計算が実行されたのはベイム・カダノフの提案以来、4半世紀以上を経てからのことであった [6]。

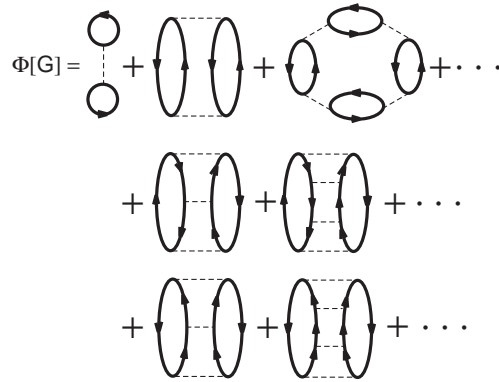


図 6: 揺らぎ交換近似における $\Phi[G]$ 。

図 6 には、その計算の $\Phi[G]$ に含まれている項がダイアグラムの形で記されている。これはハートレー項の寄与の他に電荷揺らぎとスピンの縦揺らぎを考慮する第 1 行の部分項、スピンの横揺らぎを考慮する第 2 行の部分項、そして、クーパー対の超伝

導揺らぎを考慮する第3行の部分から成り立っている。このように、代表的な揺らぎを全て取り込んでいるので、「揺らぎ交換 (Fluctuation Exchange: FLEX) 近似」と呼ばれている。なお、ハバード模型ではスピンの反平行の電子間にしか斥力が働かないので、(図2を参照すれば分かるように、) この FLEX 近似でも3次までは正確な $\Phi[G]$ と全く同じである。しかし、4次以降では、たとえば、図7に示したような項をはじめとして、いろいろな揺らぎが干渉する効果などは一切含まれないことになる。



図 7: 揺らぎ交換近似には含まれない項の例。

ここ十数年間、この FLEX 近似による計算が世界中で広範囲に行われ、磁性や超伝導の発現機構を議論する研究が枚挙に暇がないほどに盛んに行われている。(日本国内の研究に限ったとしても、たとえば、インターネットのサーチエンジンで「FLEX 近似」を検索すると、数十のヒットが得られるほどに多くの研究室が関与していることが分かる。) ただ、今のところ、計算機的能力上、FLEX 近似の実行はハバード模型 (とその簡単な拡張型) に限られている。この制限も理由の一つとなって、筆者はこの近似がどれ程真実を捉えているのか、ハバード模型の妥当性も含めて、未だはっきりとは掴み切れていないというのが正直なところである。

4 ヘディン理論

4.1 有効電子間相互作用による展開

これまでは裸の電子間相互作用 U をパラメータとして摂動展開をするという立場での理論を紹介してきた。確かに、ラッティンジャー・ワード理論のように、全ての項を正確に取り込むという立場では (結局、どのように考え直しても最終的には同じことになるので) U での展開ということではよいが、近似計算で (いくつかの) 部分和を取るという立場では、物理的に最もふさわしい展開パラメータというものとは限らない。実際、 $\Phi[G]$ の構成で部分和を取るという数学的操作は無限級数の中での項の並べ替えを意味し、その並べ替えというのは物理的には電子間に実効的に働く相互作用は U ではなく、ある有効相互作用 \tilde{U} であると考えてのものと解釈できる。そして、この \tilde{U} での展開は、それが物理的に正しいものであれば、数学的には U でのそれよりもずっと速く収束するに違いないと信じられている。

この節で紹介しようとするヘディン理論では、 U が長距離クーロン斥力である場合を想定して、 U での展開ではなく、遮蔽されたクーロン斥力、すなわち、(その 2) の式 (8.4)、あるいは、式 (8.9) で与えられた W を \tilde{U} と考えて、それによる摂動

展開をしようというものである。大まかにいえば、摂動パラメータとして無次元化された電子密度パラメータ r_s (これはボーア半径を単位とした伝導電子間の平均距離を表すものと考えて良い) を用いるような U での展開ではなく、 $r_s/(1+r_s)$ のような展開パラメータになる W での展開に変換することになる。前者の場合には、代表的な金属密度領域 ($1.9 < r_s < 5.6$) では収束が大変遅い (もっと正確に言えば、部分和を取らない限り収束しない) が、後者では $0.66 < r_s/(1+r_s) < 0.85$ なので、大幅に改善される (たとえ有限個の摂動項しか計算しないとしても、物理的に意味のある答えが得られるかもしれない) と期待できるわけである。

4.2 ヘディンの方程式群

さて、そこで、 U から W への摂動展開パラメータの変換をどのように定式化するかということが問題になる。この課題に対して、ヘディンはラッティンジャー・ワードのエネルギー汎関数 $\Phi[G]$ を基礎にするというような摂動展開的思考を一旦は捨てて、次のような二つの段階からなる戦略を考えた。

まず、その第1段階では、(その2)で導いたように (もっとも、そこでの導出法の詳細はヘディンのオリジナルのものとは少々異なるが)、1電子グリーン関数 G の定義から始めて非摂動論的手法で直接的に G や自己エネルギー Σ 、分極関数 Π 、有効電子間相互作用 W 、そして、3点バーテックス関数 Γ_0 の間に厳密に成り立つ一連の関数関係を確立した。図8には、これらの関数関係をダイアグラムで表現したものが一括して示されている。このうち、第一式は式(9.1)、あるいは、式(7)の

$$\begin{aligned}
 (1) \ G : & \text{---} = \text{---} + \text{---} \begin{array}{c} \circ \\ \updownarrow \\ \circ \end{array} \text{---} \\
 & \quad \quad \quad + \text{---} \begin{array}{c} \circ \\ \Sigma \\ \circ \end{array} \text{---} \\
 (2) \ \Sigma : & \begin{array}{c} \circ \\ \Sigma \\ \circ \end{array} = \text{---} \begin{array}{c} \circ \\ \Gamma_0 \\ \circ \end{array} \text{---} \\
 (3) \ \Pi : & \begin{array}{c} \circ \\ \Pi \\ \circ \end{array} = \text{---} \begin{array}{c} \circ \\ \Gamma_0 \\ \circ \end{array} \text{---} \\
 (4) \ W : & \text{---} = \text{---} + \text{---} \begin{array}{c} \circ \\ \Pi \\ \circ \end{array} \text{---} \\
 (5) \ \Gamma_0 : & \begin{array}{c} \circ \\ \Gamma_0 \\ \circ \end{array} = \text{---} + \begin{array}{c} \delta\Sigma \\ \delta G \end{array} \begin{array}{c} \circ \\ \Gamma_0 \\ \circ \end{array} \text{---}
 \end{aligned}$$

図8: ヘディンの方程式群のダイアグラムによる表記。

ダイソン方程式を表しており、第2式は式(9.2)、第3式は式(8.7)に対応している。そして、第4式は ($W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_q)$ は \mathbf{r} と \mathbf{r}' の入れ替えや $i\omega_q \leftrightarrow -i\omega_q$ に対して対称であることに注意すれば)、ちょうど、式(8.9)であることが分かる。また、第5式は

(その2)でははっきりとは導かれなかったが、図4において \tilde{I} に式(14)を代入したものである。

この5つの方程式は G 、 Σ 、 Π 、 W 、 Γ_0 の5つの物理量のそれぞれが厳密に正確な量であるときに、お互いに自己無撞着に満たすべき一群の関係式を与えている。しかも、この5つの量の間で閉じた関係になっており、その他の物理量が介在しないことが本質的に重要なことである。

4.3 汎関数の逐次展開

次に、その一連の方程式から具体的に Σ を得るためのプロセスを与えることが第2段階の問題となるが、その際の鍵になるアイデアは5つの物理量を全て同等とは見なさないで、 G と W の2つは主たる“変数”と考えて、残る Σ 、 Π 、 Γ_0 はこれらの汎関数と見なすことである。

このアイデアの背景は次のように説明できる。元々、素朴に摂動展開した場合、全ての項は G_0 と U を用いて計算されることになるが、たとえば、 G_0 についていえば、前節や前々節で述べたように、 G_0 よりはむしろ、ダイソン方程式で結びつけられる G を主役にして、あらゆる物理量は(そのダイソン方程式に現れる自己エネルギーも含めて) G の汎関数と見なされる。その理由は、多電子系の中では G_0 で表されるような“裸”の電子が存在するのではなく、 G で表現される“衣”を着た電子が実態であると認識されるからである。そこで、同様に、相互作用も“裸”の U ではなくて、図8の第(4)式で U と結びつけられる有効電子間相互作用 W を中心と考え、 G と並んで主役としようということである。

そこで、3つの汎関数 $\Sigma[G, W]$ 、 $\Pi[G, W]$ 、 $\Gamma_0[G, W]$ を決定することが課題になり、それらを与える方程式は基本的に図8の第(2)、(3)、(5)式のはずである。しかしながら、このままでは具体的な汎関数形は出てこないのので、とりあえず、 W は良い展開パラメータになりうると仮定して、それぞれの汎関数形の W についての展開形を求めようという立場がヘディン理論の第2段階の要である。

さて、その展開形は逐次近似法を用いれば、(収束性などは敢えて問題としなければ)形式上、組織的に得られることになる。まず、 $\Gamma_0[G, W]$ に対して、図8の第(5)式の右辺第1項のみを考慮すると、第ゼロ次近似として、 $\Gamma_0^{(0)}[G] = 1$ が得られる。これを図8の第(3)式に代入すれば、分極関数 $\Pi[G, W]$ の第ゼロ次近似として、 $\Pi^{(0)}[G] = -GG$ が得られ、また、図8の第(2)式から自己エネルギー $\Sigma[G, W]$ の第1次近似として、 $\Sigma^{(1)}[G, W] = -GW$ が得られる。これらの結果は図9において、3点バーテックス関数のゼロ次近似の欄にダイアグラムで表現されている。

同様に、 $\Gamma_0[G, W]$ の第1次近似を求めるには、図8の第(5)式の右辺第2項において、 $\Gamma_0^{(0)}$ 、および、 $\delta\Sigma^{(1)}[G, W]/\delta G$ を代入すると、図9(1)で表されるような $\Gamma_0^{(1)}[G, W]$ が得られることになる。そして、これを使うとその図に示されているような $\Pi^{(1)}[G, W]$ や $\Sigma^{(2)}[G, W]$ が求められる。以下、同じように逐次近似を進めていけばよいが、2次以上では考えるべき項の数は急激に増加する。たとえば、図9(2)にあ

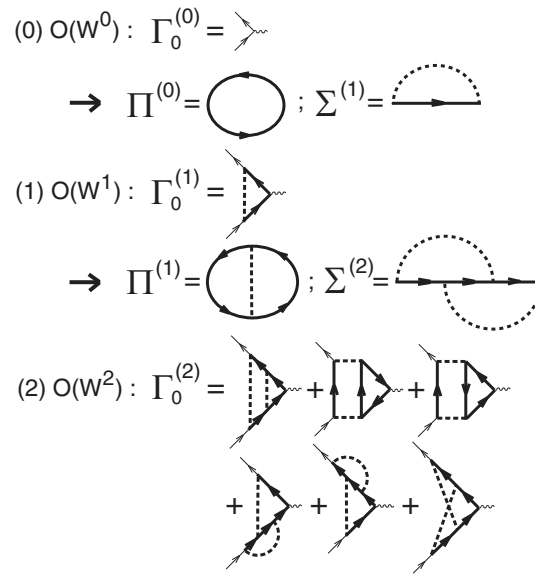


図 9: 2 変数汎関数 $\Gamma_0[G, W]$ 、 $\Pi[G, W]$ 、および、 $\Sigma[G, W]$ の W を展開パラメータとする逐次展開。

るように、2 次では $\Gamma_0^{(2)}[G, W]$ は 6 項からなり、それゆえ、 $\Pi^{(2)}[G, W]$ や $\Sigma^{(3)}[G, W]$ も 6 項からなる。さらに、3 次のパーテックス関数 $\Gamma_0^{(3)}[G, W]$ を表す項数は 49 個にも上る。

4.4 GW 近似

このように、自己エネルギーの汎関数展開形 $\Sigma[G, W] = \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma^{(n)}[G, W]$ が具体的に与えられたが、そもそも、この展開理論が有用であるためには、はじめの数項、極端に言えば、第 1 項だけを取ったとしても定性的にはもちろんのこと、定量的にも良い結果を与えることが絶対条件になる。実際、もし、この W についての展開でも無限個の和（すなわち、“部分和”）が必要になるということは、はじめに設定した W が物理的な実態に即していないか、あるいは、そもそも、有効電子間相互作用という概念が成立していないかの場合であって、そのときには、このような展開理論よりもむしろ元々の U の展開に戻って考えた直した方が素直なやり方といえる。

いずれにしても、具体的な計算では、まず、 $\Sigma[G, W] = \Sigma^{(1)}[G, W] = -GW$ という近似からはじめるのは当然であろう。なお、この汎関数形が G と W の積なので、この段階での近似は「GW 近似」と呼ばれている。そして、 W 自体は $\Pi^{(0)}[G]$ を用いて $W = u/(1 + u\Pi^{(0)}[G])$ で与えられることになるので、自己エネルギーは全体として G だけの汎関数ということになり、ダイソン方程式と連立すれば、具体的に Σ が決定されることになる。

物理的には、図 9(0) に表されている $\Sigma^{(1)}$ のダイアグラムと図 1(1b) のフォック項 Σ_F のそれを比べれば簡単に分かるように、GW 近似というのはハートレー・フォック

ク近似の一般化で、裸の相互作用 U ではなく、動的に遮蔽された有効相互作用 W を使って (相関効果を含む) 交換項を考えることである。そして、これによって、たとえば、ハートレー・フォック近似を単純に金属に適用した場合の非物理的な困難点 (フェルミ準位での有効質量がゼロになることなど) が回避できるのである。

しかしながら、この近似は保存近似ではないので、各種の保存則が満たされない。とりわけ、バーテックス補正を全く無視しながらも自己エネルギー補正は考慮するので、(その 2) の式 (7.23) に示されているワード恒等式が満足されず、それゆえ、電子数が保存されないという根本的な欠陥を持っている。また、分極関数を $\Pi^{(0)}$ で近似しているが、これは静的長波長極限での圧縮率総和則を全く満たさない。そのため、これから導かれる密度相関関数 $Q_{\rho\rho}$ も余りよい結果は期待しない方がよい。

ところで、近年、第一原理のハミルトニアンに直接立脚しつつ、このヘディン理論、とくに、その GW 近似を応用した数値計算が大変盛んになってきている [7]。ただ、実際の計算では、現在までのところ、 G を自己無撞着には決めずに G_0 のままで $\Pi^{(0)}$ や $\Sigma^{(1)}$ を評価した場合が殆どである。もっとも、これは保存近似ではないので、自己無撞着な計算をわざわざ実行して G_0 を G に入れ替えても大きなメリットはないし、むしろ、実験との比較でこの近似の妥当性を議論する場合には、経験的な知恵として、 G_0 を決めていた 1 電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の賢い選択がポイントになっている。

5 (その 3) のさいごに

物性理論の主要な研究テーマの一つは多電子系の物理であるが、その基底状態だけでなく励起状態も大規模数値計算に重きを置きながら研究しているコミュニティは、現在、「強相関係」というキー・ワードを中心に考えているものと「第一原理計算」というキー・ワードで括られるものに大きく分けられるようである。そして、前者ではモデル・ハミルトニアンに対して FLEX 近似が、後者では第一原理ハミルトニアンに対して GW 近似が普通の手段になってきている。

確かに、1990 年代以前では、これらの近似手法はいわゆるトイ・モデルを越えて適用不可能なものであったので、最近の理論の進歩は著しいといえよう。しかしながら、本稿でも指摘したように、そのいずれもが「最終理論」にはほど遠く、現在の計算機リソースと相談しながらの中途半端なものというのが筆者の偽らざる感想である。そして、来るべき「最終理論」はこれら 2 つのコミュニティに共通の理論手段を与えるはずのものであると認識している。

参考文献

- [1] J. M. Luttinger and J. C. Ward, Phys. Rev. **118** (1960) 1417.
- [2] G. Baym and L. P. Kadanoff, Phys. Rev. **124** (1961) 287; G. Baym, Phys. Rev. **127** (1961) 1391.

- [3] L. Hedin, Phys. Rev. **139** (1965) A796.
- [4] (1) や (2) の理論については、拙著：「多体問題」(朝倉物理学大系9巻, 朝倉, 1999年)の第3章3.3節でも触れられている。なお、この教科書での自己エネルギーはハートレー部分 Σ_H も含むものとして定義されており、本解説の自己エネルギーはそこでの $\tilde{\Sigma}$ に対応することに注意されたい。
- [5] P. Nozières and J. M. Luttinger, Phys. Rev. **127** (1962) 1423; J. M. Luttinger and P. Nozières, Phys. Rev. **127** (1962) 1431.
- [6] N. E. Bickers, D. J. Scalapino, and S. R. White, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 961; N. E. Bickers and S. R. White, Phys. Rev. B **43** 8044 (1991).
- [7] GW 近似に対する最近のレビューとしては、F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 237; W. G. Aulbur L. Jönsson, and J. W. Wilkins, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepen (Academic, New York, 2000), Vol. 54, p.1 などがある。

多電子系の動的応答理論* (その4)

Theories for Dynamical Response of Many-Electron Systems

高田 康民

Yasutami Takada

平成 17 年 8 月 11 日

概要

Basic concepts in constructing the self-energy revision operator theory are explained with emphasis on its close connection with both the Baym-Kadanoff conserving approximation and the Hedin's GW approximation. Based on this exact theoretical framework a practical approximation scheme named the GWT method is introduced and its usefulness is illustrated by its application to the homogeneous electron gas.

1 (その4)のはじめに

この誌上セミナーは今度で4回目ですが、年一回の超スローペースがすっかり定着してしまいました。これ程に掲載間隔が開いてしまうと、読者の方々は当然でしょうが、著者自身もこれまで何を書いてきたのか、ほとんど忘れてしまうほどです。そこで、自分の記憶を呼び覚ますためにも、最初にこれまでの議論の流れを少し整理しておきたいと思います。

まず(その1)では、理論が目標とする物理量は1電子グリーン関数 G や密度相関関数 $Q_{\rho\rho}$ など(特に、それらの波数及び振動数依存性の全貌)であることを解説し、その際にこれらの物理量と実験的に得られる測定量との関連についても説明した。次に(その2)では、これらの量を温度グリーン関数法で計算する際の基本をまとめた。特に、自己エネルギー Σ や分極関数 Π などの概念を導入して、これらは、それぞれ、 G や $Q_{\rho\rho}$ の中心を担う物理量であることを述べた。また、これらを決定する一連の方程式群を書き下したが、それによってお互いの密接な絡み合いの

*「固体物理」誌上セミナー

状況を明確にした。そして、3点バーテックス関数 Γ_0 という物理量がその絡み合いの核心であることを示した。この形式的ではあるが、厳密な議論を基礎にして、最後に(その3)では、 Σ を具体的に得る手段として、現在、代表的なものになっている2つの近似理論、すなわち、ベイム・カダノフの保存近似とヘディンのGW近似、を紹介した。なお、前者は基本的に摂動展開理論であるが、各物理量ごとに別々に近似を考えるのではなく、はじめにラッティンジャー・ワードのエネルギー汎関数 $\Phi[G]$ に対する近似形を与え、全ての物理量はそれを基準として近似計算するものである。一方、後者においては、 G と電子間有効相互作用 W ($\equiv u/(1+u\Pi)$): ここで、 u は裸の電子間相互作用) の2つを主役として厳密な方程式群を逐次近似的に解こうという立場のものである。

さて、今回のセミナーでは、著者が最近提唱している(後に明らかになる理由によって「自己エネルギー改訂演算子理論」と名付けている)理論手法を解説したい。この際、この理論が上の2つの近似理論を越えて、かつ、それぞれの理論の延長線上の交点に位置するものであることを強調したいと思っている。特に、それぞれの近似理論の立場から見て、この理論の何が革新のためのアイデアであり、その結果、どのような進化なり、改良なりがあったのかを述べたい。また、この理論に沿って具体的に Σ や Π などを計算する際の戦略を密度汎関数理論と局所密度近似との関係を格好のアナロジーとして解説したい。そして、実際の応用例を供する目的で、この理論を一様密度の電子ガス系に適用して得られた計算結果をその精度や物理的な意味合いも含めて議論したいと考えている。

2 ベイム・カダノフ理論を越える

2.1 動機とアイデア

前回のセミナーでベイム・カダノフの保存近似の概要を述べたが、そのときの議論をフローチャート風にまとめたものが第1図である。この図からも分かるように、鍵は計算実行の冒頭で選択される $\Phi[G]$ の近似形、すなわち、 G の汎関数としての $\Phi_{\text{input}}[G]$ 、であり、それが如何に適切に選ぶうかがこの近似の死命を制することになる。逆にいえば、もし、適切な $\Phi_{\text{input}}[G]$ 自体が存在しない、あるいは、たとえ存在したとしても容易にはその具体的な形が分からないような場合には、この手法は全く無力ということになる。さらにいえば、ある程度は適当な $\Phi_{\text{input}}[G]$ が選べたとしても、それは予め手で与えているものなので、そもそも、決して解析的にコンパクトな形では表現され得ないような項をも含む無限個の項から構成されている正確な $\Phi[G]$ 自体ではあり得ないことになる。このように認識すれば、ベイム・カダノフ理論は初めから近似理論に過ぎないもので、したがって、論理的帰結として、これでは厳密に正確な自己エネルギー Σ は絶対に得られないことになる。

それでは、この近似理論を越えて、少なくとも原理的には厳密な Σ が得られるようなアルゴリズムが存在するのだろうか?そして、もし存在するとすれば、それは

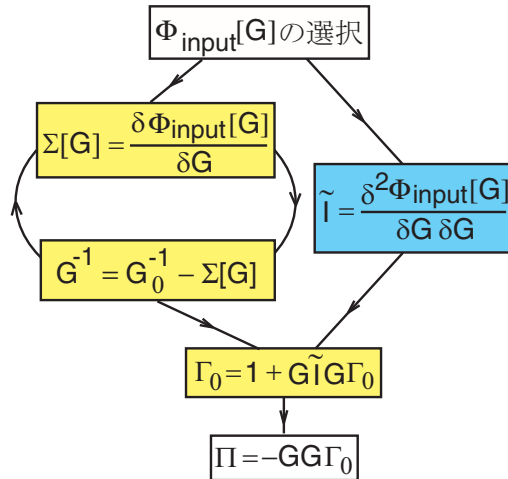


図 1: ベイム・カダノフの保存近似。

どのようなものだろうか？約十年前、著者はこのような疑問を抱き、この問題を何とか解決したいと思った [1]。

その解決に向けての第一歩として、第 1 図に示されているスキームをよく考え直してみることにした。このスキームの中核は自己エネルギーの汎関数 $\Sigma[G]$ と 1 電子グリーン関数 G を与えるダイソン方程式を組み合わせて Σ や G を自己無撞着に決めることである。そして、それらの決定後、3 点バーテックス関数 Γ_0 はベータ・サルペーター方程式を解いて決めるようになっている。その様子は第 2 図 (a) に図式的に示されている。しかしながら、これでは如何にも Σ 、 G 、 Γ_0 の 3 者のバランスが悪く思える。理想的には、第 2 図 (b) で示されるように、この 3 者は並列的に自己無撞着に決定されるべきであり、探しているアルゴリズムはこのような構造を内包するものと期待される。

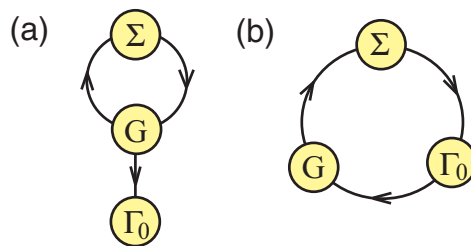


図 2: (a) ベイム・カダノフ理論のなかで、自己エネルギー Σ と 1 電子グリーン関数 G 、そして、3 点バーテックス関数 Γ_0 の関係を取り出して図式化したもの。(b) Σ 、 G 、 Γ_0 の間で本来あるべき姿を図式化したもの。

また、摂動展開理論の核心である $\Phi[G]$ の計算の仕方が、結局のところ、各項を一つずつ手で与えていくしかないという認識の段階に止まっていたら、どのように考え直したとしても所期の目的は到底達成されそうもないことは容易に理解されよう。

したがって、革新のためにはもう一つ上の段階の認識が必要で、より具体的にいえば、求めているアルゴリズムには、正確な $\Phi[G]$ を構成する全ての項（あるいは、正確な Σ を得ようという目的からは $\delta\Phi[G]/\delta G$ に包含される全ての項）を網羅的に自動生成できるという機能が要請されていることになる。この観点からいえば、このアルゴリズムを支える中心概念は $\Phi[G]$ のような汎関数というよりも、このような汎関数に作用する何らかの演算子に違いないと予想される。

2.2 自己エネルギー改訂演算子

上述したようなことを手掛かりとしつつ、所期のアルゴリズムをいろいろと探索した結果、自己エネルギーの汎関数全体からなる空間 S ($\equiv \{\Sigma[G]\}$) における写像演算子 \mathcal{F} (自己エネルギーを改訂する演算子) という概念に到着した：

$$S \ni \Sigma_{\text{input}}[G] \mapsto \mathcal{F}[\Sigma_{\text{input}}[G]] \equiv \Sigma_{\text{output}}[G] \in S \quad (1)$$

そして、具体的には、(その2)の式(7.1)で与えられるようなハミルトニアン H で記述される系を考える場合、この演算子 \mathcal{F} は次のように定義される。

まず、空間 S 中の任意の要素 $\Sigma_{\text{input}}[G]$ が与えられた場合、

汎関数微分によって $\tilde{I}_{\text{input}} = \delta\Sigma_{\text{input}}[G]/\delta G$ を計算する。

この \tilde{I}_{input} を積分核とするベーテ・サルペーター方程式 $\Gamma_0^{\text{input}} = 1 + G\tilde{I}_{\text{input}}G\Gamma_0^{\text{input}}$ を解いて Γ_0^{input} を決定する。

分極関数 $\Pi_{\text{input}} = -GG\Gamma_0^{\text{input}}$ を通して $W_{\text{input}} = u/(1 + u\Pi_{\text{input}})$ を与える。

$\Sigma_{\text{output}}[G] = -GW_{\text{input}}\Gamma_0^{\text{input}}$ を計算して、自己エネルギーを $\Sigma_{\text{input}}[G]$ から $\Sigma_{\text{output}}[G]$ へ改訂する。

この から にわたる一連の操作の処方箋は $\Sigma_{\text{input}}[G]$ の具体的な形によらずに普遍的なものであると共に、一旦 $\Sigma_{\text{input}}[G]$ が与えられれば、これらの操作手順は(少なくとも形式上は)実行可能である。したがって、空間 S におけるこの写像 $\Sigma_{\text{input}}[G] \mapsto \Sigma_{\text{output}}[G]$ は演算子 \mathcal{F} を明確に定義していることが分かる。

2.3 不動点原理

ところで、このようにして導入された自己エネルギー改訂演算子 \mathcal{F} は(原著論文 [1] で証明されたように) 次のような著しい特徴を持っている。

- (i) 内包性: ハートレー・フォック近似、すなわち、 $\Sigma_{\text{input}}[G] = \Sigma_{\text{F}}[G]$ から出発して、 m 回 (m は 1 以上の整数) \mathcal{F} を作用させた場合の $\Sigma_{\text{output}}[G]$ を $\Sigma^{(m)}[G]$ と書くと、 $\Sigma^{(m)}[G]$ に含まれている全ての項は必ず $\Sigma^{(m+1)}[G](= \mathcal{F}[\Sigma^{(m)}[G]])$ に含まれる。

- (ii) 正確性：上で定義された $\Sigma^{(m)}[G]$ は相互作用 u の $(m+1)$ 次までは摂動展開で得られる厳密に正しい自己エネルギーの表式と一致する。
- (iii) “初期条件”の任意性：任意の $\Sigma_{\text{input}}[G]$ を選んでも、一度 \mathcal{F} を作用させると、 $\mathcal{F}[\Sigma_{\text{input}}[G]]$ は必ず $\Sigma_{\mathcal{F}}[G]$ を含み、そのため、 $\mathcal{F}^m[\Sigma_{\text{input}}[G]]$ は相互作用 u の m 次までは摂動展開を正しく再現する。

そこで、今、ある適当な $\Sigma_{\text{input}}[G]$ を選び、それに \mathcal{F} を十分に多数回作用させた結果が収束したとしよう。すなわち、

$$\Sigma[G] = \lim_{m \rightarrow \infty} \mathcal{F}^m[\Sigma_{\text{input}}[G]] \quad (2)$$

と書いたときに $\Sigma[G]$ が存在したとすると、上の (i) から (iii) の性質から、この $\Sigma[G]$ は“初期条件”として与えた $\Sigma_{\text{input}}[G]$ に依存せずに厳密に正確な自己エネルギーであることが分かる。特に、式 (2) の収束条件を書き直すと、

$$\mathcal{F}[\Sigma[G]] = \Sigma[G] \quad (3)$$

という式が得られるが、これは演算子 \mathcal{F} の空間 S における“不動点”が正確な自己エネルギーであること（自己エネルギー改訂演算子の不動点原理）を示している。そして、この $\Sigma[G]$ とダイソン方程式を組み合わせると自己無撞着に解くと G や Σ が具体的に得られることになる。また、その途上で Γ_0 も同時に決められることになる。

このように、今の理論では、正確な自己エネルギーにまつわる問題は自己エネルギー改訂演算子 \mathcal{F} の不動点の位置とその周りでのこの演算子の性質の解明ということに帰着される。

なお、ラッティンジャー・ワード理論では正確な自己エネルギーを求めるということは、取りも直さず、 $\Phi[G]$ を表すダイヤグラムを一つ一つ手で与えるという無限に続く操作の実行を迫っていた。一方、今の場合には、よく定義された演算子 \mathcal{F} の空間 S での不動点を何らかの方法で探索するということであり、これは必ずしも無限に続く操作を意味しないということが概念上の重要な違いである。

また、ベーム・カダノフ理論と今の理論の違いの原点は、結局のところ、自己エネルギーの自己無撞着な決定ループにおける第2図の (a) と (b) のそれである。すなわち、自己エネルギーの改訂の際に \mathcal{F} に従う操作手順では Γ_0 も同時に改訂していることである。そして、この Σ と Γ_0 の同時改訂のおかげで演算子 \mathcal{F} は $\delta\Phi[G]/\delta G$ に含まれるあらゆる項を自動生成する機能を得たのである。このように、基本的に正確な Σ や Γ_0 が得られるがゆえに、ベーム・カダノフのような近似理論では肝要なこと、すなわち、解が各種保存則を満たすかどうかということは（正確な解が各種保存則を満たすことは自明なので）もはや検討すべき重要問題ではなくなったのである。

3 GW 近似を越える

前節で説明した通り、自己エネルギー改訂演算子理論はペイム・カダノフ理論の改良を目指すところから生み出された。しかしながら、慧眼な読者にはもうお分かりかと思うが、こうして出来上がった理論の構成は(その3)で紹介したヘディン理論と大変よく似ている。

実際、演算子 \mathcal{F} を定義している から にわたる操作において、 $\Sigma_{\text{input}}[G]$ が正確な $\Sigma[G]$ であると考えた場合には、(その3)の第12図に示されているヘディンの方程式群に丁度対応している。(なお、もっと正確にいうと、 から の操作はヘディンの方程式群のうちの(2)から(5)である。(1)はダイソン方程式で、どのような理論でもこれは常に満たされているように構成されるものである。)したがって、少なくとも \mathcal{F} の不動点 $\Sigma[G]$ の近傍では ($\Sigma_{\text{input}}[G] \approx \Sigma[G]$ なので) 今の理論とヘディン理論の基礎になっている正確な方程式群とは全く同等ということになる。もっとも、この段階の比較では、どちらの理論も正確な $\Sigma[G]$ を与えるはずのものだから、これら2つが全く同等というのは至極当然といえる。

ところで、ヘディンはこの正確な方程式群を具体的に解く段階で (G とともに) W に注目して、それによる展開理論を考えた。そして、それが GW 近似につながっている。一方、ヘディンの方程式群を解くという脈絡でいえば(すなわち、ヘディン理論の立場から今の理論の位置づけを行うとすれば) ここでの主役は W ではなく Σ であり、この観点からヘディン方程式群全体を自己エネルギーの汎関数 $\Sigma[G]$ を改訂するための演算操作 \mathcal{F} と見直したのである。そして、このように見直せば、たとえ逐次近似の出発点に取る $\Sigma[G]$ の形がどのようなものであれ、 \mathcal{F} の繰り返し操作の末に得られるものは正確な自己エネルギーであることを証明してみせたのである。

なお、前節でも解説したように、 \mathcal{F} の逐次操作で自動的に正確な自己エネルギーが得られるためには、3点バーテックス関数 Γ_0 の同時改訂が不可欠である。したがって、たとえば、GW 近似のように、 Γ_0 の改訂なしに自己無撞着な計算をしたところで、その有用性は限られていることは明らかであろう。このように、今の理論は GW 近似を越えてバーテックス補正を導入することの必然性も明確にしているのである。

4 実用手法の開発

4.1 基本戦略

これまでは厳密に正確な Σ を与えるアルゴリズムとしての自己エネルギー改訂演算子理論を解説してきたが、この段階ではまだまだ形式的な議論に過ぎないという面がある。とりわけ、演算子 \mathcal{F} の定義において操作 の汎関数微分 $\delta\Sigma_{\text{input}}[G]/\delta G$ が問題で、この操作をコンピュータ上で如何に実装するかという大問題がクリアされない限り、 \mathcal{F} を近似無しに実行して具体的に Σ を得ることは大変に難しいといわ

ざるを得ない。

ところで、似たような事情は固体の基底電子状態を第1原理計算で調べる場合にも存在する。現在、このような計算の正当性やその改良に向けての指針はホーエンバーグ・コーン・シャムの密度汎関数理論 [2] によっている。この密度汎関数理論は基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を厳密に決める方法論の基礎を提示しているが、その際に鍵になる交換相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ を決める処方箋を示していない。したがって、具体的に $n(\mathbf{r})$ を得ようと思えば、 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ の近似形を何らかの形で与えなければならない。そのような近似形のうちで有力なものが局所密度近似といわれているもので、一様密度の電子ガス系における量子モンテカルロ計算の情報を借用している。

そこで、今の自己エネルギー改訂演算子理論を密度汎関数理論が建設された段階（基本厳密理論の段階）に対応すると考えると、次に求められているものは局所密度近似に対応する近似の導入（実用近似導入の段階）である。とりわけ、あからさまに $\delta \Sigma_{\text{input}}[G]/\delta G$ のような汎関数微分を用いなくて演算子 \mathcal{F} の作用を精度よく再現できるような近似手段である。そして、おそらくこの際には、この理論の枠外から有用な情報を借用する必要がある。

これから空間的に一様で、それゆえ、運動量が1電子状態を指定するよい量子数となる系（電子ガスのような系）の場合に、どのようにして実用的な近似法を生み出したか [3] を解説しよう。（なお、この近似法を非一様な系に形式的に拡張することは容易である。）表記の簡単のために、運動量 \mathbf{p} 、松原振動数 $i\omega_p$ 、スピン σ の1電子グリーン関数 $G_\sigma(\mathbf{p}; i\omega_p)$ を $G(p)$ などと書こう。そして、 \sum_p と書けば、これは $T \sum_{\omega_p} \sum_{\mathbf{p}} \sum_{\sigma}$ を意味すると理解されたい。

4.2 ワード恒等式

まず、 \mathcal{F} を定義する操作 \tilde{I}_{input} で \tilde{I}_{input} 得たとしよう。（今後、煩わしいので、input という添え字を省略しよう。）なお、運動量・松原振動数依存性を明示すれば、これは $\tilde{I}(p+q, p; p'+q, p')$ ということになる。そして、操作 \tilde{I} でベーテ・サルペーター方程式を解いて $\Gamma_0(p+q, p)$ を決めることになるが、同じ $\tilde{I}(p+q, p; p'+q, p')$ を用いて同時にベクトル3点バーテックス関数 $\Gamma_\nu(p+q, p)$ （ここで、 $\nu = x, y, z$ ）も定義しよう。すなわち、 $i = 0$ か ν とし、裸のバーテックスを $\gamma_i(p+q, p)$ [$\equiv 1$ ($i = 0$ の場合)]; $(2p_i + q_i)/2m$ ($i = \nu$ の場合)] (m は電子の裸の質量) として、

$$\Gamma_i(p+q, p) = \gamma_i(p+q, p) + \sum_{p'} \tilde{I}(p+q, p; p'+q, p') G(p') G(p'+q) \Gamma_i(p'+q, p') \quad (4)$$

のベーテ・サルペーター方程式を考えよう。

すると、(その2)で示したように、これらの3点バーテックス関数と自己エネルギーの間には局所電子数保存則に由来する次のようなワード恒等式が成立する：

$$i\omega_q \Gamma_0(p+q, p) - \sum_{\nu=x,y,z} q_\nu \Gamma_\nu(p+q, p)$$

$$= G_0(p+q)^{-1} - \Sigma(p+q) - G_0(p)^{-1} + \Sigma(p) \quad (5)$$

ここで、裸の1電子グリーン関数 $G_0(p)$ は、裸の電子の分散関係を $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m - \mu$ (μ は化学ポテンシャル) として、 $1/(i\omega_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})$ である。

この式 (5) で注目すべき点は \tilde{I} の姿が表面上は消えて、3点バーテックス関数が直接的に自己エネルギー Σ (添え字をきちんと入れて書けば、 Σ_{input}) と結びついている点である。したがって、これは Γ_0^{input} の Σ_{input} に関する汎関数形を与える際に決定的に重要な関係式(の一つ)と考えられる。そして、 Γ_0^{input} さえ求められれば、残りの操作 と は問題なく実行できるので、今後は Γ_0^{input} に対する近似汎関数形の導出に専心しよう。

4.3 比関数の導入

さて、式 (5) では \tilde{I} は隠されたが、その代わりに新たな未知関数 $\Gamma_{\nu}(p+q, p)$ が登場してしまったので、このワード恒等式だけでは求めるスカラー3点バーテックス関数 $\Gamma_0(p+q, p)$ が決まらない。したがって、ワード恒等式以外の、それとは独立した情報を含む新たな関係式が必要である。

この新たな関係式導出の問題を解決するために、「比関数」 $R(p+q, p)$ という概念を導入しよう。この関数は基本的にスカラー3点バーテックス関数とベクトル3点バーテックス関数の縦成分の比であって、その定義は

$$R(p+q, p) \equiv \Gamma_0(p+q, p) \sum_{\nu=x,y,z} q_{\nu} \gamma_{\nu}(p+q, p) / \sum_{\nu=x,y,z} q_{\nu} \Gamma_{\nu}(p+q, p) \quad (6)$$

である。そして、この比関数 $R(p+q, p)$ の定義式 (6) と式 (5) を組み合わせれば、 $\Gamma_0(p+q, p)$ は

$$\Gamma_0(p+q, p) = \frac{G_0(p+q)^{-1} - \Sigma(p+q) - G_0(p)^{-1} + \Sigma(p)}{i\omega_{\mathbf{q}} - (\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})/R(p+q, p)} \quad (7)$$

と書け、また、 $\Gamma_{\nu}(p+q, p)$ の縦成分は

$$\sum_{\nu=x,y,z} \frac{q_{\nu}}{|\mathbf{q}|} \Gamma_{\nu}(p+q, p) = \frac{1}{|\mathbf{q}|} \frac{G_0(p+q)^{-1} - \Sigma(p+q) - G_0(p)^{-1} + \Sigma(p)}{-1 + R(p+q, p)i\omega_{\mathbf{q}}/(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})} \quad (8)$$

で与えられる。

この式 (7) と式 (8) は比関数を用いる1つの重要な利点を明示している。すなわち、これらの式において、 $R(p+q, p)$ に対して共通の近似式を採用すれば、それが如何なる近似式であれ、ワード恒等式を常に満たす3点バーテックス関数が得られるのである。

4.4 比関数の性質

ところで、比関数を通した近似の導入が優れている理由はこれだけには止まらない。もし、系がフェルミ流体で、 $\Sigma_{\text{input}}[G]$ が十分に厳密な $\Sigma[G]$ に近い場合には、 $R(p+q, p)$ は次のような極限值を持つことがフェルミ流体理論から厳密に証明されている [4]。

1⁰ ω 極限 (動的極限):

$$\lim_{\omega_q \rightarrow 0} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} R(p+q, p) \Big|_{|\mathbf{p}|=p_F} = 1 \quad (9)$$

ここで、 p_F はフェルミ運動量である。

2⁰ q 極限 (静的極限):

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} \lim_{\omega_q \rightarrow 0} R(p+q, p) \Big|_{|\mathbf{p}|=p_F} = \frac{\kappa}{\kappa_0} \quad (10)$$

ここで、 κ は圧縮率 (κ_0 は対応する相互作用のない系でのそれ) を表す。

したがって、極限值に関するこのような性質を満たすように比関数に対する近似汎関数形を選べば、全体として近似の精度が上がるということが期待されるというわけである。

4.5 比関数への近似法

以上の準備の下に、具体的に近似汎関数形を求める試みを説明しよう。そのために、式 (4) のベータ・サルペーター方程式をもう一度考え直そう。この式で、もしも $\tilde{I}(p+q, p; p'+q, p')$ の p や p' 依存性が余り強くないとして、 q だけの関数と見なせるとしよう。あるいは、 $\tilde{I}(p+q, p; p'+q, p')$ の平均 $\langle \tilde{I}(q) \rangle_p$ として、

$$\langle \tilde{I}(q) \rangle_p \equiv \frac{\sum_{p'} \tilde{I}(p+q, p; p'+q, p') G(p') G(p'+q) \Gamma_0(p'+q, p')}{\sum_{p'} G(p') G(p'+q) \Gamma_0(p'+q, p')} \quad (11)$$

を定義して、式 (4) の中で $i=0$ の場合だけでなく $i=\nu$ のときにも $\tilde{I}(p+q, p; p'+q, p')$ を $\langle \tilde{I}(q) \rangle_p$ と考えよう。すると、容易に

$$\Gamma_0(p+q, p) = 1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q) \quad (12)$$

$$\sum_{\nu=x,y,z} q_\nu \Gamma_\nu(p+q, p) = \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - i\omega_q \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q) \quad (13)$$

であることが分かる。ここで、 $\sum_{\nu=x,y,z} q_\nu \gamma_\nu(p+q, p) = \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}}$ であることを用いた。

そこで、式 (12) と式 (13) の比を取ると、比関数 $R(p+q, p)$ は

$$R(p+q, p) = \frac{1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q)}{1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q) i\omega_q / (\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})} \quad (14)$$

という近似形になることが分かる。

なお、この式 (14) は式 (9) の動的極限值は常に満たすが、式 (10) の静的極限値を満たすには、

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left[1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q) \right] \Big|_{|p|=p_F, \omega_q \rightarrow 0} = \frac{\kappa}{\kappa_0} \quad (15)$$

の条件が必要である。この条件式は $\langle \tilde{I}(q) \rangle_p$ に対して何か適当な近似式を考えた場合、その全般的な大きさを規格化する際に役立つものである。

4.6 Γ_0 の近似汎関数形

このようにして得られた式 (14) を式 (7) に代入すると、最終的に Γ_0 に対する近似汎関数形が

$$\Gamma_0(p+q, p) = \left[1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q) \right] \frac{G(p+q)^{-1} - G(p)^{-1}}{G_0(p+q)^{-1} - G_0(p)^{-1}} \quad (16)$$

のように導かれる。この汎関数形に関して、いくつかの注目すべき点がある。

まず、これは $\Gamma_0 = \Gamma^{(a)}\Gamma^{(b)}$ というように、2つの因子の積になっている。ここで、 $\Gamma^{(a)}$ は $1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle_p \Pi(q)$ 、 $\Gamma^{(b)}$ は $[G(p+q)^{-1} - G(p)^{-1}] / [G_0(p+q)^{-1} - G_0(p)^{-1}]$ である。もしも、比関数を通さずに前小節で行ったような近似で Γ_0 を求めたとすると、式 (12) に示したような結果、すなわち、 $\Gamma_0 = \Gamma^{(a)}$ となってしまうのだが、比関数を通すとワード恒等式を自動的に満たす近似になり、その結果、 $\Gamma_0 = \Gamma^{(a)}\Gamma^{(b)}$ となったのである。この意味で、 $\Gamma^{(b)}$ はワード恒等式（あるいは、ゲージ不変性）を確定する因子といえる。ちなみに、この点に着目して、著者は以前に $\Gamma_0 = \Gamma^{(b)}$ と取る近似を提唱し、それを GISC (Gauge-Invariant Self-Consistent : ゲージ不変自己無撞着) 法と名付けていた [5]。

一方、因子 $\Gamma^{(a)}$ 、特に、 $\langle \tilde{I}(q) \rangle_p$ (その p 依存性はないと仮定して単に $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ と書いた場合) の意味を知るために、式 (16) を使って分極関数 $\Pi(q)$ を計算してみると、

$$\Pi(q) = - \sum_p G(p+q)G(p)\Gamma_0(p+q, p) = \Pi^{(b)}(q) \left[1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle \Pi(q) \right] \quad (17)$$

となる。ここで、 $\Pi^{(b)}(q)$ は

$$\Pi^{(b)}(q) \equiv - \sum_p G(p+q)G(p)\Gamma^{(b)}(p+q, p) = \Pi_0(q) - 2 \sum_p \text{Re} \left[\frac{G_0(p)\Sigma(p)G(p)}{i\omega_q - \varepsilon_{p+q} + \varepsilon_p} \right] \quad (18)$$

である。なお、 $\Pi_0(q) [\equiv - \sum_p G_0(p+q)G_0(p)]$ は相互作用のない系での分極関数（電子ガス系ではリンドハルト関数）である。この式 (17) を使えば、系の誘電関数 $\epsilon(q)$ は $u(q)$ をクーロン・ポテンシャルのフーリエ成分 $4\pi e^2/q^2$ として

$$\epsilon(q) \equiv 1 + u(\mathbf{q})\Pi(q) = 1 + u(\mathbf{q}) \frac{\Pi^{(b)}(q)}{1 + \langle \tilde{I}(q) \rangle \Pi^{(b)}(q)} \quad (19)$$

で与えられる。

しかるに、電子ガス系の誘電応答は、長年、いわゆる“局所場補正”で取り扱われてきたが、その場合、この系の誘電関数は電荷チャンネルの局所場補正因子 $G_+(\mathbf{q})$ を用いて

$$\epsilon(q) = 1 + u(\mathbf{q}) \frac{\Pi_0(q)}{1 - G_+(\mathbf{q})u(\mathbf{q})\Pi_0(q)} \quad (20)$$

のように書かれてきた [6]。そこで、この式を式 (19) と比較すると、次の 2 点が容易に見て取れる。一つは基礎になる分極関数であって、これまでは一番単純で相互作用のない 1 対の電子正孔励起しか記述できない $\Pi_0(q)$ を使っていたが、今の近似ではそれを多対の電子正孔励起までも記述できる $\Pi^{(b)}(q)$ に置き換えられていて、それによって近似精度が上げられている。もう一つは因子、 $-G_+(\mathbf{q})u(\mathbf{q})$ 、が今の近似では $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ に置き換えられている。すなわち、 $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ は局所場補正の物理を記述していることが分かる。したがって、大まかにいえば、この $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ は $-G_+(\mathbf{q})u(\mathbf{q})$ とすればよいことになるが、振動数依存性も問題にするのならば、時間依存密度汎関数理論に登場する“振動数に依存した交換相関核” $f_{xc}(q)$ [7] とすれば、さらに近似精度が上げられることになる。

以上見てきたように、式 (16) は局所場補正という概念によるバーテックス補正の効果とワード恒等式 (あるいはゲージ不変性) に起因するバーテックス補正の両方を考慮した精度の高い近似汎関数形である。

4.7 GW Γ 法

さて、式 (16) でスカラー 3 点バーテックス関数 Γ_0^{input} に対する汎関数形が確定されると、演算子 \mathcal{F} のなかで規定される残りの操作は自明であるので、たとえば、逐次近似で自己エネルギー Σ を自己無撞着に決めようとするれば、それは第 3 図に示されるようなループで表現される一連の操作を実行すればよいことになる。

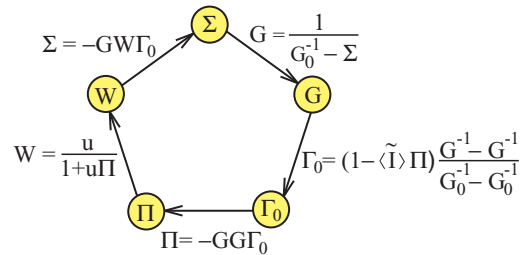


図 3: GW Γ 法: バーテックス補正を含む自己エネルギーの自己無撞着な決定ループ。

なお、この実行ループでバーテックス補正を考えない場合、すなわち、 $\Gamma_0 = 1$ と取る場合には、これは丁度ヘディンの GW 近似に還元されるので、今の方法を「GW Γ 法」と呼ぶのが適当であろう。

5 電子ガス系への応用

ここで紹介した GWT 法を具体的に適用した例として、一様密度の電子ガス系におけるいくつかの計算結果を示しておこう。なお、電子ガスは無次元化された電子密度パラメータ r_s だけで指定される系で、たとえば、 $p_F = 1/\alpha r_s a_B$ である。ここで、 $\alpha = (4/9\pi)^{1/3} \approx 0.521$ であり、 a_B はボーア半径である。また、実際に GWT 法を実行する際に外部から与える必要がある情報は $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ だけであるが、これは $f_{xc}(q)$ に等しいとした。なお、この $f_{xc}(q)$ のより具体的な詳細情報は、たとえば、参考論文 [8] に与えられている。

まず、1 電子グリーン関数 $G(p)$ に関する結果から示そう。この $G(p)$ が得られると、

$$n(\mathbf{p}) = \lim_{\eta \rightarrow +0} T \sum_{\omega_p} G(p) e^{i\omega_p \eta} \quad (21)$$

の関係式から運動量分布関数 $n(\mathbf{p})$ が計算できる。また、その分布関数のフェルミ面上での跳びの大きさから繰り込み因子 z_F が見積もることができる。第 4 図 (a) にはその $n(\mathbf{p})$ の計算例を、そして、(b) には z_F を r_s の関数としてプロットしたものを示している。なお、温度 T はフェルミ・エネルギー E_F の百分の 1 に設定しているので、これらの物理量は実質上、絶対零度での値と考えてよい。

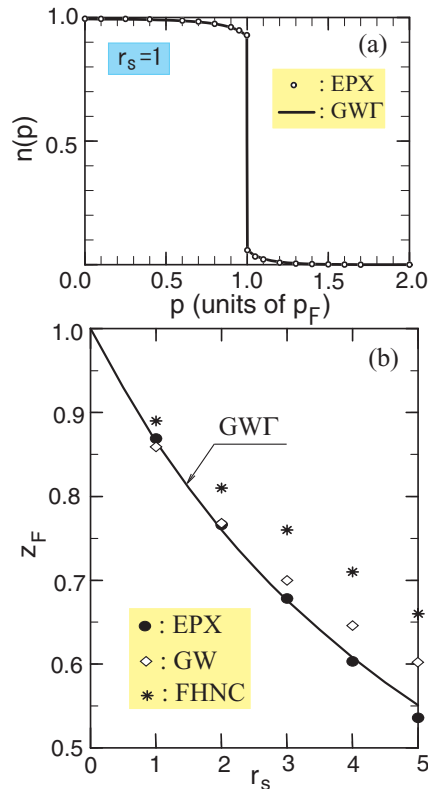


図 4: (a) 運動量分布関数の計算例と (b) 電子ガス系でのフェルミ面における繰り込み因子。

ちなみに、このような $n(\mathbf{p})$ や z_F に関して、ほぼ正確な値を与えている (少なくとも、他の計算結果よりは正しい値に近い) と信じられている EPX (Effective Potential Expansion: 有効ポテンシャル展開) 法 [9] の結果と比較すると、GW 近似 [10] や FHNC (Fermi Hypernetted Chain: フェルミ・ハイパーネットッド・チェーン) 法 [11] と比べても、GWF 法は大変よい結果を与えていることが確認できる。

また、1 電子スペクトル関数 $A(\mathbf{p}, \omega)$ は $G(p)$ を複素 ω 平面で虚軸上から実軸上へ解析接続し、その虚部から直接的に得られる。すなわち、 $A(\mathbf{p}, \omega) = -\text{Im}G(\mathbf{p}, \omega)/\pi$ である。この解析接続を Padé 近似を用いて実行した結果の例が第 5 図に示されている。この例では $r_s = 1$ と取っており、化学ポテンシャルの相関効果によるシフト量 μ_c は量子モンテカルロ計算で得られている正確な値 (-0.136Ry) を再現しているが、図ではその化学ポテンシャルのシフトを繰り込んで、フェルミ面上で $\omega = 0$ となるようにエネルギーの原点を選んである。また、図を見やすくするために、 ω を $\omega + i\gamma$ に変えて、たとえば $\omega = 0$ (フェルミ面上) でも若干の幅がつくようにした。ここで、 $\gamma = 0.1\pi T = 0.001\pi E_F$ と取った。

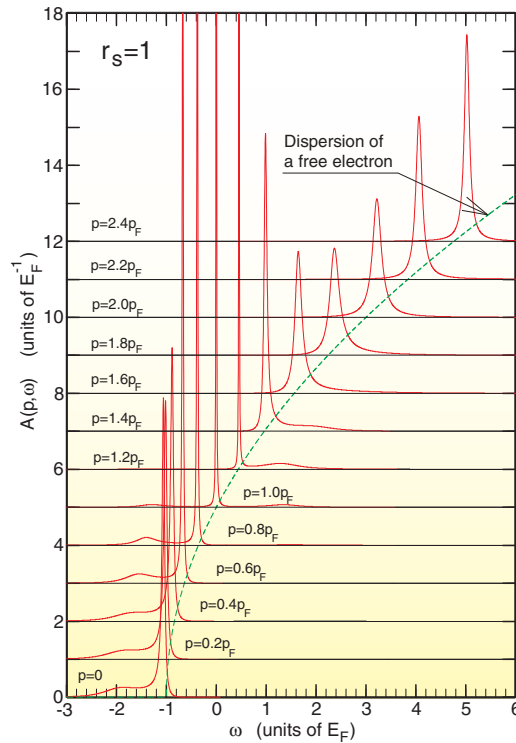


図 5: $r_s = 1$ での 1 電子スペクトル関数。

第 5 図に示されている $A(\mathbf{p}, \omega)$ の \mathbf{p} や ω の依存性の概要をみると、基本的には定性的に予想されていた結果が再現されている。たとえば、主ピークは準粒子 (電子が仮想励起のプラズモンや電子正孔励起の雲に囲まれたもの) に対応しており、そのピーク位置の分散関係 $\omega = E_p$ は、多少、裸の分散関係 $\omega = \varepsilon_p$ よりも広がっている。(少なくとも金属密度領域の電子ガスでは常に E_p は ε_p よりも広がっている [12]。) 一方、副ピーク (ピークというよりはダンピングが甚だしくショルダーといってもよ

いほどに幅が広がっているもの)は“プラズマロン”(準粒子と実励起のプラズモンとの合成系)で、その位置は ω_p をプラズモンのエネルギーとして $|p| < p_F$ ($|p| > p_F$)の場合には $\omega = E_p - \omega_p$ ($\omega = E_p + \omega_p$)にある。この主ピークと副ピークの詳細や近似法による結果の違いを示しているのが第6図である。RPA(バーテックス補正を無視し、分極関数に $\Pi_0(q)$ を使い、そして、自己無撞着な計算を全くしていないもの)のような粗雑な近似は当然としても、GW近似(ただし、この計算例では G は自己無撞着に解いているが、 W はRPAの電子間有効相互作用のままにしたもの)でもプラズマロンが正しい位置にこない。それが正しいエネルギー位置にくるためにはGWF法のように、ワード恒等式を正確に満たすバーテックス補正を入れなければならない。(なお、第6図(b)のGWF法の結果でピーク位置が若干 $\omega = E_p - \omega_p$ よりは下方にずれているが、これはプラズモンのエネルギーに分散がある、すなわち、エネルギーは一定の ω_p でないことを反映している。)

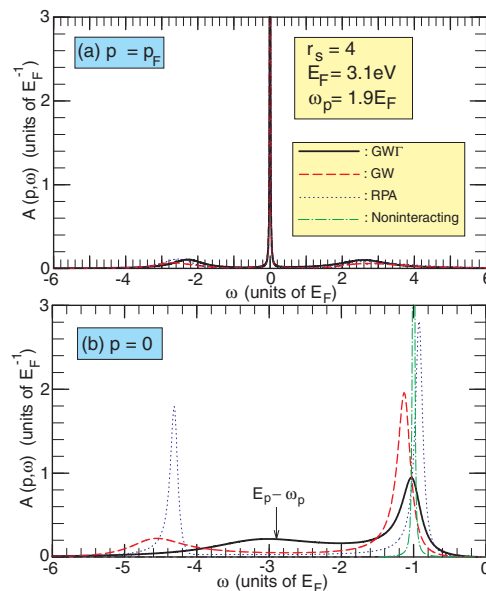


図 6: $r_s = 4$ での 1 電子スペクトル関数。

さて、もう一度、第5図に戻って $A(p, \omega)$ の全体的な振る舞いを観察すると、さらに次のようなことが分かってくる。主ピーク幅はフェルミ面上ではゼロ(始めに人工的に入れた γ そのもの)になっているが、そこからずれるにつれてフェルミ流体理論が教えるように、そのずれるエネルギーの2乗に比例して大きくなっていく。しかしながら、フェルミ面の上下で対称的な振る舞いを示すエネルギー領域は限られていて、そのうちに $|p|$ が p_F より大きくなるか、小さくなるかでスペクトルの形状がかなり異なってくる(電子正孔非対称性)。これは電子ガス模型のように ϵ_p が下部には有界で上部には無制限に大きくなりうる場合は当然であるが、特に、 $|p|$ が $1.6p_F$ 辺りより大きくなってプラズモンの直接励起によるダンピングが可能になると主ピーク幅はかなり大きくなる。しかしながら、さらに $|p|$ が $2p_F$ よりも大きくなっていくと、自由電子の様相を強めていくので、主ピーク幅は徐々に狭くなっていく。

このように、スペクトルの幅は $|p|$ が変化するにつれて決して単純ではない面白い様相を示すことになる。

次に G と同時に得られる分極関数 Π に関連した結果も記しておこう [13]。まず、今の近似の精度を再確認する意味で、第 7 図には密度相関関数 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{q}, \omega)$ の静的極限 ($\omega = 0$) での値が対応する量子モンテカルロ計算の結果 [14] と共に与えられている。(参考のために RPA での結果も同時に与えてある。) この図から分かるように、今の計算は量子モンテカルロ計算の数値誤差の範囲内でほぼ正確な値を再現している。

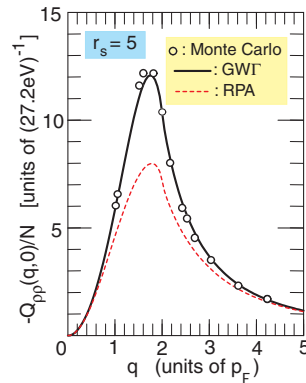


図 7: 静的密度相関関数 $Q_{\rho\rho}(\mathbf{q}, 0)$ 。

また、動的密度ゆらぎの観測に直接関連する物理量である動的構造因子 $S(\mathbf{q}, \omega)$ の計算例は第 8 図に (対応する RPA での結果とともに) 示されている。なお、ここでは $r_s = 5$ の系での結果を与えているが、 $S(\mathbf{q}, \omega)$ の定性的な振る舞いには際立った r_s 依存性はない。

その $S(\mathbf{q}, \omega)$ の特徴としては、ある臨界的な $|\mathbf{q}|$ の大きさ q_c (ここでは約 $0.9p_F$) よりも $|\mathbf{q}|$ が小さいと、決して小さくはない幅を伴うプラズモン・ピークのみが主要な構造になっている。この場合の幅はランダウ・ダンピング機構ではなく、プラズモンのコヒーレントな励起が多対の電子正孔励起へとダンピングすることによるものである。したがって、これは RPA のように分極関数を Π_0 で扱っていたのでは決して記述できない物理過程を反映しているものである。

一方、 $|\mathbf{q}|$ が一旦 q_c よりも大きくなると、ランダウ・ダンピング (プラズモンの 1 対の電子正孔励起への変換) が急激に効いてきて、プラズモンが存在し得なくなってくる。そして、その様子はプラズモン・ピーク幅の急激な増加で確認できる。こうして大変幅の広いゆるやかなプラズモンのピーク構造は $|\mathbf{q}|$ の更なる増加と共に連続的に電子正孔励起の平均エネルギーを与える緩いピーク (矢印 b で示したもの) に移行していく。

ところで、プラズモンが存在し得なくなる $|\mathbf{q}|$ の辺りから、1 対の電子正孔励起領域内ではあるが、その領域の低エネルギー側にもう一つのピーク構造 (矢印 a で示したものでピークというよりもショルダーというべきかもしれないもの) が現れ

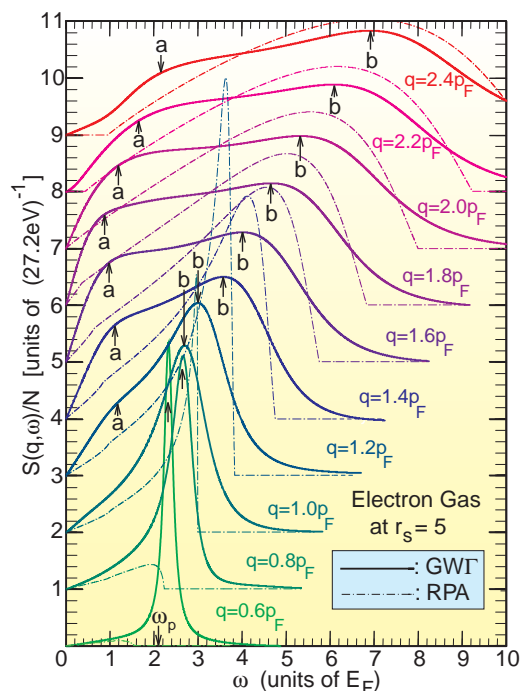


図 8: 動的構造因子 $S(\mathbf{q}, \omega)$ 。

てくる。この中間的な $|q|$ の大きさにおける「2つのピーク構造」は RPA をはじめとしてこれまでの近似計算ではこれ程に明確には見られなかったものであるが、これは1対の電子正孔励起において、励起された電子正孔間に働く引力を起源とする「励起子形成効果」の現れである。なお、この引力効果は r_s の増加とともに大きくなり、実際、 $r_s = 5.25$ で1対の電子正孔励起に必要な運動エネルギーを丁度キャンセルする程にこの引力によるポテンシャル・エネルギーの利得があるようになる。そして、最近、この励起子形成エネルギーがゼロになることが電子ガス系の圧縮率がこの r_s で発散することに直接的に結びついていることが明らかにされた [15]。

この他にも、いくつかの興味深い点がこの $S(\mathbf{q}, \omega)$ の結果には含まれているが、より詳しい説明は原著論文 [13] を参照されたい。

6 (その4)のさいごに

今回のセミナーでは、電子の自己エネルギー Σ を分極関数 Π と同時に厳密に決定できる新しい理論的枠組みとしての自己エネルギー改訂演算子理論を紹介した。そして、この厳密理論を基礎にして、バーテックス関数に対する新しい実用的な汎関数形を提案した。さらに、その汎関数形を用いて、基本的に GW 近似の遂行に必要な手間と同程度の手間でワード恒等式を常に満たしながらバーテックス補正がフルに入った計算が出来るスキームとしての GWT 法を開発した。特に、電子ガス系のような場合には、この近似スキームで鍵になる量である $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ に対して、時間依存

密度汎関数理論で使われている振動数に依存する交換相関核 $f_{xc}(q)$ を借用することによって Σ や Π がほぼ正確に求められることを確認した。

この GWT 法を電子ガス系以外の系に適用しようとするれば、その系にふさわしい $\langle \tilde{I}(q) \rangle$ についての知識が必要である。そのためには、この量に対応するものを量子モンテカルロ計算から借用するというやり方もあるが、式 (11) の定義にしたがって弱結合極限か強結合極限かのいずれか (あるいは両方) を出発点にした摂動計算をすることも考えられる。なお、このような摂動計算の場合、式 (11) の分母分子のそれぞれに摂動展開式を代入すれば、自然に Padé 近似的な式が得られよう。

それから、今の方法では準粒子像を一切仮定しないで Σ あるいは G を高精度で計算している。確かに、電子ガス系の場合はフェルミ流体的な準粒子像が成り立つことを確認したが、一般の強く相互作用する系で同じ結論が常に得られる保証はない。そこで、この手法をいろいろな系に適用して準粒子像の破れの可能性を探り、それによって新しい知識や概念が得られることを期待している。

最後に、最近、必ずしも著者と同じ脈絡で導いたのではなく、それゆえ、微妙に違うところもあるが、この GWT 法にかなり近い提案がなされた [16]。そして、その方法は実際の固体へも応用されたので、興味のある読者は参考にされたい。

参考文献

- [1] Y. Takada, Phys. Rev. B **52** (1995) 12708.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) 864; W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [3] Y. Takada, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 226402.
- [4] P. Nozières, *Theory of interacting Fermi Systems* (Benjamin, New York, 1964), Chap. 6.
- [5] Y. Takada, J. Phys. Chem. Solids **54** (1993) 1779.
- [6] C. A. Kukkonen and A. W. Overhauser, Phys. Rev. B **20** (1979) 550.
- [7] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka, *Density Functional Theory II*, edited by R. F. Nalewajski (Springer, Berlin, 1996), Chap. 2, p. 81.
- [8] Y. Takada, Int. J. Mod. Phys. B **15** (2001) 2595.
- [9] Y. Takada and H. Yasuhara, Phys. Rev. B **44** (1991) 7879.
- [10] L. Hedin, Phys. Rev. **139** (1965) A796.
- [11] L. J. Lantto, Phys. Rev. B **22** (1980) 1380.
- [12] H. Yasuhara, S. Yoshinaga, and M. Higuchi, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 3250.
- [13] Y. Takada and H. Yasuhara, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 216402.
- [14] S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 689.
- [15] Y. Takada, to appear in J. Superconductivity, **18** (2005).
- [16] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. Del Sole, and L. Reining, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 186402.