Kohn 先生の物理と化学[*]

Nobel Laureate Professor Walter Kohn: His Physics and Chemistry

高田　康民

Yasutami Takada

平成 11 年 6 月 23 日

概 要

Professor Kohn has won the 1998 Nobel prize in chemistry. On this happy occasion, I address some of his achievements in both physics and chemistry with illumination of his attitude towards science. Some episodes spilled from my experience as his postdoc are woven in the story.

1　ノーベル化学賞

カリフォルニア大サンタバーバラ校物理名誉教授の Walter Kohn 先生はノースウエスタン大化学の John A. Pople 教授と共に量子計算化学における功績，特に「密度汎関数法 (DFT: Density-Functional Theory)」の開発が評価されて 1998 年度のノーベル化学賞を受賞された．心からお祝いを申し上げたい．サンタバーバラ校ではこれまでノーベル賞受賞者が転任してきたことはあっても，在職者が受賞するのは初めてであるということや，1923 年にウィーンでお生まれの Kohn 先生がナチスのユダヤ人迫害の中で 1939 年に最後の子供専用列車に乗って命辛々オーストリアを脱出されたこと，その後移られたイギリスにおいてはスパイの嫌疑を受け，カナダの収容所に送られるなどの青年期に巡り会われた数奇な運命が読者の心を掴むということで，先生に関する記事が地元紙はもとより全米の多くの新聞紙上を賑わせた．

ところで，われわれ物理学者はその卓越した数々のご業績から Kohn 先生が早晩ノーベル賞をお受けになることは間違いないと考えてきた．しかし，それが物理学賞ではなく化学賞であったことは少し意外であるという感が否めない．実際，先生ご自身もそうであったようで，私が差し上げた受賞をお祝いする E メールに対するご返信の中で，「What do you think of my sudden conversion into a chemist?（私が急に化学者に変身してどう思うかね？)」と記されておられた．

そこで，本稿では物理と化学の両分野に跨る Kohn 先生の足跡を辿ることを縦糸にし，先生についての様々なエピソード，特に 1983 年から 2 年間，先生に直接ご指導して頂いたときに私が知り得た情報を横糸としながら筆を進めたいと思う．なお，Kohn 先生のノーベル賞受賞に関しては既に少し形式的な紹介記事が日本物理学会誌 1) に掲載されている．その記事では先生の主要なご業績を漏れなく，出来るだけ客観的にお伝えすることに主眼を置いたが，ここではそれとは相補的になるように網羅的なアプローチは避け，いくつかのトピックスを選び，そして，それらに関連して私が得た個人的な感想を交えながらお伝えしたい．なお，第 1 図に示した写真は Kohn 先生が 1990 年に来日されて物性研にいらっしゃった際に撮影されたものである．

2　散乱理論

Kohn 先生が作り出される理論に共通していえる特徴はその枠組みが簡潔でありながら厳密さを失わないところであるが，このような特徴の原点は先生の Harvard 大における博士論文のテーマに遡ることができる．余

---

[*] 「固体物理」サロン記事, Vol. 34 No. 2, 68-73 (1999).

図 1: 1990 年に Kohn 先生が物性研にいらっしゃった時に筆者と並んで撮影したもの．

り知られていないかもしれないが，先生の指導教官は R. P. Feynman 氏や朝永振一郎氏と共に電磁量子力学における繰り込み理論で 1965 年にノーベル物理学賞を受賞された J. Schwinger 氏である．Kohn 先生が指導を受けられた 1946 – 1948 年の頃，Schwinger 氏は核子散乱を主に手掛けられていたので，Kohn 先生もその問題をテーマとされた．そして，散乱理論を徹底的に勉強されることになった．

ご存じのように，物理理論の中でも散乱理論は特に美しい数学的構造を持っており，その特徴はまさに枠組みの簡潔性と厳密性にある．若い Kohn 先生がそれに魅せられた様子は容易に想像出来よう．ただ，Kohn 先生がちらりと漏らされたところによれば，指導教官とその学生とはいえ，Schwinger 氏と Kohn 先生はたった 5 歳しか年齢差がなく，師弟関係というよりもすぐに競争相手という関係になったようである．そのため，散乱理論に関連した研究では Schwinger 氏よりもヨスト関数で有名な R. Jost 氏に負うところが大きい[2]．実際，私が数学的な才能を持った物理学者のうちで誰を一番尊敬するかという問いに対して，Kohn 先生は躊躇なく Jost 氏の名前を挙げられた．

このような散乱理論の直接的な物性物理への応用の一つとして，グリーン関数を用いたバンド計算手法である KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) 法[3] を挙げることが出来る．これは 1954 年に提案されたものであり，今では「KKR 法」という一つの単語としてすっかり定着しているので，私などは KKR の真ん中の K が何を意味するのかもすっかり忘れ，Kohn 先生に KKR 法に基づく議論を長々としてしまったことがある．Kohn 先生は一通りの説明を聞かれた後，「KKR とは誰を指すのか」という “鋭い質問” でその議論を締めくくられた．

散乱理論の適用という点では，単純金属や貴金属の表面におけるヘリウム原子の物理吸着理論，特に，主にパウリ排他則に起因するヘリウムと金属表面との斥力相互作用 V^{R} の記述における S 行列理論は有名である．まず，1977 年に E. Zaremba 氏との共同研究において，金属を主役，ヘリウム原子を散乱体と考えた散乱理論が定式化された．そして，具体的な S 行列の計算では，一番簡単なハートレー・フォック (HF: Hartree-Fock) 近似が用いられた[4]．その後，ヘリウム原子線回折実験による金属表面構造の解析が重要視されるにつれて，V^{R} のより正確な理論が必要になった．そこで，Kohn 先生はヘリウム原子に対する金属電子の散乱問題というように，いわば，主客転倒した形で問題を捕らえ直して定式化するようにという課題をポスドクである私に出された．この際に注目すべき点は，ヘリウム原子は金属の外側にあるので，金属電子を表現する波動関数は進行波ではなく，減衰波になることである．従って，通常の S 行列散乱理論とは違い，減衰波に対する散乱理論を構築する必要があった[5]．

ところで，我々が得た枠組みに従って希ガス原子と電子との S 行列の値を HF 近似を越えて具体的に計算を進めてみると，すぐに大変深刻な事態にぶつかった．それは長距離分極効果に起因する発散の問題である．ただ，ヘリウム原子については原子分極率は小さいので，ファンデアワールスの引力相互作用の部分をうまく分離して取り出すという処理を施せば数値的には実験結果によく合う答えを得ることは出来る．しかしながら，水素分子を始めとする分極率の大きな原子・分子ではこのような安直な方法ではなかなか満足のいく結果が得

られない．この問題を解決する手法の開発については，DFT の最近の発展に関連した議論の中で触れることにする．

3　変分原理

さて，このように数学的に簡明で厳密な枠組みが得られたとしても，その理論を物理的（あるいは，化学的）な実体に適用する段階においては，殆ど全ての場合，更に何らかの近似を導入しないと具体的な答えが得られない．この第 2 段階において変分原理を駆使することが Kohn 先生の理論における 2 つめの特徴である．

この変分原理の活用という特徴の原点も再び博士論文のテーマに遡ることが出来る．その当時，Schwinger 氏は Lippmann-Schwinger 方程式に基づいて散乱行列に対する Schwinger の変分原理を提唱したが，Kohn 先生は試行関数の考え易さから，散乱問題に対しても Schrödinger 方程式に基づいて変分原理の定式化を考えられた 6)．そして，その方法は非弾性散乱問題一般に応用が利くので，今日でもその改良版がいわゆる「Kohn の変分法」という名前で，原子核物理学においてはもちろんのこと，原子分子物理学では原子・分子同士やそれらと電子との散乱問題に駆使され，更に化学の分野においては化学反応の記述に用いられることがある．

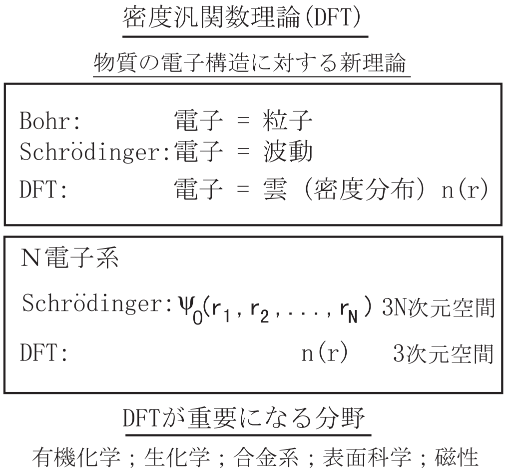
また，Kohn 先生自身もこの方法によって触媒反応を含む金属表面における化学反応を研究することを企画され，私にもその勉強を始めるようにいわれた 7)．この際，特にガス表面散乱問題における断熱近似の正当性に疑問を投げかけられ，J. C. Tully 氏による古典力学に基づく大規模数値シミュレーションを伴う統計的古典軌道法（stochastic classical trajectory method）やガス原子は古典的，表面は量子論的に取り扱う W. Brenig 氏らの軌道近似法（trajectory approach）を越える手法の開発とそれによって明らかにされるべき新しい物理を熱心に説かれた．なお，この非断熱効果における新しい物理現象に関連して，最近，“時間軸におけるブロッホの定理” というべき理論を提出された 8)．そして，今，サンタバーバラでは，M. Sherwin 氏が自由電子レーザーを使ってそれに対応した面白い実験を行っているそうである．

4　密度汎関数法

今回ノーベル賞の受賞理由となった DFT では，以上述べたような Kohn 先生の理論の特徴が余すところなく発揮されている．まず，第 1 段階の理論の厳密な枠組みを決めるところでは，外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の下にあるお互いにクーロン相互作用をする N 個の電子系を表現する基底状態の波動関数 Ψ_0 に含まれる情報のうちで，電子密度 $n(\mathbf{r})$ や基底状態エネルギー E_0 などは $3N$ 次元空間での Schrödinger 方程式をわざわざ解かなくても 3 次元空間における $n(\mathbf{r})$ とこれに関連して交換相関エネルギー $E_{\rm xc}[n(\mathbf{r})]$ を導入すれば原理的に厳密な結果が得られることが示された．特に，(1) 基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ が与えられれば $v(\mathbf{r})$ は（もし存在するならば，定数差を除けば）一意的に決められること，そして，(2)E_0 を $n(\mathbf{r})$ の汎関数と考えた場合，正しい $n(\mathbf{r})$ でそれが最小になるという意味における変分原理が証明されたこと，の 2 点が重要である．これらを「Hohenberg-Kohn の定理」9) という．

次に，第 2 段階の物理系や化学系に対する具体的な応用に際しては，上記の変分原理を活用して Kohn-Sham の軌道方程式 10) という形に理論が展開され，通常のバンド計算の技法がそのままの形で使えるように変形された．そして，今日ではあらゆるバンド計算はこの DFT に基礎を置くものに収斂した．また，量子化学の分野でも少し大きな分子になれば，事実上，この DFT に基づく計算でなければ具体的な計算結果が得られないのである．第 2 図に示したのは，ノーベル賞受賞が決まった直後の記者会見で Kohn 先生が発表された DFT の特徴とその応用分野の要約（を日本語訳したもの）である．

さて，私がサンタバーバラに滞在した頃，DFT に関して 2 つの重要な問題が起こっていた．一つは Hohenberg-Kohn の定理の基礎に関するもので，具体的には $n(\mathbf{r})$ に対応して $v(\mathbf{r})$ が常に存在するかどうかという「v 表示可能性」の問題である．そして，もう一つは基底状態について大成功を納めている DFT を励起状態の記述が出来るように拡張できるかどうかということである．より具体的にいえば，(1) 半導体や絶縁体のエネルギーギャップの問題であり，また，(2) 金属における動的過程の記述の問題である．



密度汎関数理論(DFT)

物質の電子構造に対する新理論

Bohr: 電子 = 粒子
Schrödinger:電子 = 波動
DFT: 電子 = 雲 (密度分布) n(r)

N電子系

Schrödinger:	$\Psi_0(r_1, r_2, \ldots, r_N)$	3N次元空間
DFT:	n(r)	3次元空間

DFTが重要になる分野

有機化学；生化学；合金系；表面科学；磁性

図 2: 記者会見で Kohn 先生が 3 枚の OHP シートに分けて発表された DFT の特徴とその応用分野の要約を少し簡潔にして日本語訳したもの．

v 表示可能性に関して，Kohn 先生は M. Levy 氏などの数学的能力は自分のそれを越えているので，とても彼らについてはいけないが，全体の議論が少し病的な方に傾きすぎるのを懸念して，敢えて一文を発表した[11)]とおっしゃられた．なお，この問題については，その後，v 表示可能性よりは弱い制限を与える N 表示可能性の条件が認識され，今日では議論になることも少なくなった．

これに対して，励起状態への拡張に関しては問題が深刻で，今日でも基本的な解決はなされていない．ただ，エネルギーギャップの問題は，ある程度，第 2 段階における数値計算の処理方法の改善によって解決されたと考えられている．すなわち，シリコンなどの弱電子相関系と認識されるものに対しては L. Hedin 氏の GW 近似に基づく自己エネルギー補正を行えばよいし，より局在的で電子相関が強い系には自己相互作用補正 (SIC: Self-Interaction Correction) を実行するという処方箋で大きな間違いはない．また，動的過程についても，たとえば，乱雑位相近似 (RPA: Random-Phase Approximation) のような "平均場近似" の立場に立てば，動的外場の効果も $v(\mathbf{r})$ を $v(\mathbf{r}, t)$ のように読み直して，単にパラメータ的に時間 t に依存する系での "基底状態" の問題と考えれば，これまでの手法がそのまま使えることになる．しかしながら，この "基底状態" の断熱不変性が問題であり，しかも，もともと，この "平均場近似" の正当性が到底厳密には示すことができないのである．

励起状態の問題ほど難しくはないものの，$E_{\rm xc}[n(\mathbf{r})]$ の与え方についても問題は残っている．数年前には $E_{\rm xc}[n(\mathbf{r})]$ は局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation)，あるいは，せいぜい，局所スピン密度 (LSD: Local Spin Density) 近似で扱われるのが標準であったが，今日では密度勾配展開近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) が標準になってきている．しかし，たとえ GGA でも長距離分極効果が正しく入らない．この欠陥は古典的にいえば電気鏡像力が問題になる表面における物理や化学の記述には致命的になる．前に触れた $V^{\rm R}$ を計算する際の問題点は実にこれに起因していたのである．ところで，最近，この問題についても少し進展したというお知らせを Kohn 先生から頂いた[12)]．その論文では，私自身殆ど忘れかけていた 10 年以上前に先生に提出していた未発表のデータが引用されていた．

5 よい理論とは

私がポスドクの頃，Kohn 先生は理論物理学研究所 (ITP: Institute for Theoretical Physics) の初代所長として週日は管理・運営の仕事に追われていた．そこで，物理の議論は土曜か日曜の朝から夕方まで先生のお宅にお邪魔して行うことがよくあった．そして，お昼は Mara 夫人か先生自らお作りになったサンドウィッチをサンタバーバラの美しい海岸線を一望できるテラスで頂きながら，物理には限らず，いろいろな会話を交わした．

そんなある折りに，先生ご自身は DFT をどのように評価されておられるのかを思い切ってお伺いしてみた．

いわばご自分の“お子さん”の成績を尋ねるようなもので，ともすれば主観が入りすぎるものであるが，お答えはかなり客観的なものであった．いろいろと注釈を加えられたが，お答えを端的に要約すれば，10%程度の誤差で電子構造を知りたいのなら，DFTに基づくLDAは一番手軽なよい方法であるが，それ以上の精度を求めるのは現実上難しいということであった．実際，誤差の精度を一桁上げようとすれば，否応なしに$E_{\rm xc}[n(\mathbf{r})]$の中身に立ち入ることになり，理論の構成を2段階に分けた意味が薄れる．

ところで，日本では電子構造に詳しい先生といえば，バンド計算を自分で行った経験があり，その技法にも精通していると考えられている．そこで，私はKohn先生もそうであると思い込んでいたが，それは全くの誤解であった．あるいは，細かい技法などをなまじ知らないからこそ，大きな構想の理論構成が出来るのであろうと想像している．いずれにしても，欧米ではDFTを研究する理論物理学者の多くは細かいバンド計算などを自らはしない．それを行うのは理論物理学者というよりも量子化学者を含めた物質研究者である．

またあるとき，計算結果が余り実験に合わないので苦慮していることをKohn先生にお伝えしたところ，よい理論とは何かということが議論になった．先生によれば，余り根拠のない仮定や近似による“計算”(理論ではない)で実験に合うといっても殆ど価値はなく，むしろ，“きちんとした理論”による計算が実験と合わない方が科学の進歩に対する貢献が大きいので，実験に合わないのはよい傾向であると励まして頂いた．

それでは，その“きちんとした理論”を作る心構えは何かと問うたところ，まず，定式化の段階では原理的に厳密解を与えるものでなければならないということである．(もちろん，この答えは本稿をこれまで読んでこられて，Kohn先生の研究姿勢がある程度分かってきた読者には至極当然のことに思えるであろう.) そこで，もしそれがなければ何が不都合かと聞いたところ，実験と比較するときには，多かれ少なかれ，何らかの近似を導入する必要があるが，第1近似を改良する場合，初めから近似に過ぎない定式化から出発すれば改良の方向性を見失い，泥沼に陥るということであった．私もこれまで「有効ポテンシャル展開法」や「ゲージ不変自己無撞着法」という多電子問題一般，特に，$E_{\rm xc}[n(\mathbf{r})]$の中身に立ち入る理論構成を発表してきたが，これらの定式化に際しては，このKohn先生のお言葉を肝に銘じていたので，少なくとも理論構造としての最低限の条件は満たしていると密かに自負している．

6　７５歳祝賀会

1998年のアメリカ物理学会3月総会はロスアンジェルスで行われたが，それに先立つ週にKohn先生の７５歳祝賀シンポジュウムが開かれ，それに招待されたので約10年ぶりにサンタバーバラを訪れた．ITPはEllison HallからゴレタJ海岸すぐ横のKohn Hallと名付けられた瀟洒な2階建ての新しい建物に移っていた．シンポジュウムでは，P. W. Anderson氏，N. W. Ashcroft氏，R. W. Landauer氏，M. Parrinello氏などの錚々たるスピーカーが次々に登場し，一番最後に高弟のL. J. Sham氏の講演で締めくくられた．残念なことにKohn先生ご自身のお話が聞かれなかったが，それぞれの講演者に対して，必ず鋭い質問を浴びせていたので，いわばシンポジュウム全体を通して先生はスピーカーであったといえよう．因みに，晩餐会でも各来賓のスピーチに尽く当意即妙のウィットで応答に立たれた．

思い起こせば，2年のポスドクの間にもKohn先生の講演は一度も聞いたことがなかった．しかし，物性物理学や化学についてはもちろんのこと，素粒子物理学の話題であろうと，また，宇宙物理学や生物物理学，複雑系のそれであろうとも，セミナーにKohn先生が現れて，「Ah...Excuse me (アーちょっと失礼)」と切り出して質問を始めると，周りの空気がピーンと張りつめたことがつい昨日のことのように思い出された．先生の質問は無駄がなく問題の本質に迫り，しかも，何の駆け引きもない清々しいものである．ITPがその名声を勝ち得たのはやはり先生の人格と学問的能力の高さによるものであると改めて感じたシンポジュウムであった．そして，先生は物理学とか化学とかの形容詞で分野が限定されるようなスケールの人物ではなく，単に自然科学を研究する「理論家」であると紹介するのが一番正確であろう．

参考文献

[1] 高田康民:学界ニュース (日本物理学会誌，1998年12月号)．

[2] W. Kohn: "On the convergence of Born expansions", Rev. Mod. Phys. **26** (1954) 292 ; その頃の仕事を纏めたものである .

[3] W. Kohn and N. Rostoker: "Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium", Phys. Rev. **94** (1954) 1111.

[4] E. Zaremba and W. Kohn: "Theory of helium adsorption on simple and noble-metal surfaces", Phys. Rev. B **15** (1977) 1769.

[5] Y. Takada and W. Kohn: "Scattering of evanescent waves with application to atom-surface interactions", Phys. Rev. B **37** (1988) 826.

[6] W. Kohn: "Variational methods in nuclear collision problems", Phys. Rev. **74** (1948) 1763.

[7] L-D. Chang and W. Kohn: "Theory of inelastic scattering of a particle in the near-adiabatic limit", Phys. Rev. A **36** (1987) 1618; Y. Takada: "Time-independent variational approach to inelastic collisions of a particle with a harmonic oscillator", Phys. Rev. A **38** (1988) 98.

[8] D. W. Hone, R. Ketzmerick, and W. Kohn: "Time-dependent Floquet theory and absence of an adiabatic limit", Phys. Rev. A **56** (1997) 4045.

[9] P. Hohenberg and W. Kohn: "Inhomogeneous Electron gas", Phys. Rev. **136** (1964) B864.

[10] W. Kohn and L. J. Sham: "Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev. **140** (1965) A1133.

[11] W. Kohn: "v-representability and density functional theory", Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1596.

[12] W. Kohn, Y. Meir, and D. E. Makarov: "Van der Waals energies in density functional theory", Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4153.