

多電子系の動的応答理論

(その1)

東京大学物性研究所 高田康民

§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そ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な状況かもしれない。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、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(Born-Oppenheimer)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(Thomas)とフェルミ(Fermi)による先駆的な近似理論やハートリー・フォック(Hartree-Fock)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(Slater)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(Kohn)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 $n(r)$ 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 $E_{xc}[n(r)]$ が正確には決してわからない(少なくともDFTの内部には $E_{xc}[n(r)]$ 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 $E_{xc}[n(r)]$ 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の手段として、いわゆる節点固定近似(fixed-node approximation)がある。そして、セバリ(Ceperley)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きている。

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みます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で、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でき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。

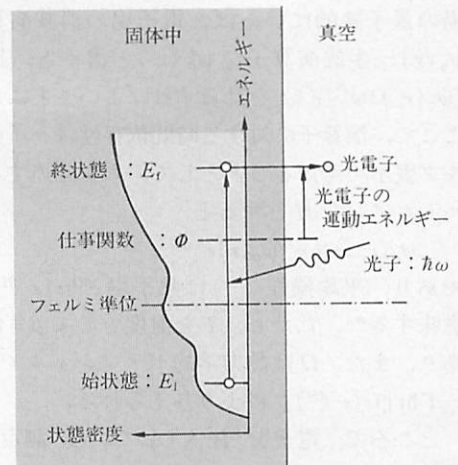
ちなみに、突き詰めて考えてみれば、このような見方が意味を持つことは経験的な事実、すなわち、帰納的な科学的知識、というしかないように思える。実際、それが意味がないとなれば、人間の能力では一般的、あるいは、普遍的な法則や概念を見いだすことは極めて困難になり、凝縮系を対象とした物理学を展開し、発展させることができたかどうかすら、怪しくなる。演繹的に自然の有り様がこのようなものであるという必然性を示せたらよいのであるが、少なくとも現在のところ、そのような証明が成功したとは聞かないし、また、あるとも思えない。そもそも、どのようにしたら、それが証明できるのかすら、筆者には想像もつかない。いずれにしても、自然がこのような形にでき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。これは第1図に模式的に示したように、物質にエネルギーが20-40 eV程度の真空紫外から、それが1-10 keV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)、それによってできた空間的に局在した大きな擾乱



第1図 光電子放出過程を表わすエネルギー状態の模式図。

による価電子状態のゆらぎを観測する。また、20-40 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 1 meV 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。

一方、理論的に準粒子の性質を捉えようとするれば、時刻 $t=0$ で位置 r' の所にスピン 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調べればよい。特に、電子の性格のままに確率を知れば、準粒子という概念がどの程度有効かが定量的にわ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 $e^{\beta H} \text{tr}(e^{-\beta H} \dots)$ を意味する*1。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。

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、

*1 本誌上セミナーでは、簡単のため、 $\hbar = k_B = 1$ とする。

$N+1$ 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 (第 2 図を参照)、も考え、その期待値と $\langle \psi_\sigma(r, t) \psi_\sigma^\dagger(r') \rangle$ とを併せて考えた方がよいことがわかっている。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 $\langle \psi_\sigma^\dagger(r', -t) \psi_\sigma(r) \rangle$ 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、 $\psi_\sigma^\dagger(r', t)$ ではなく、 $\psi_\sigma^\dagger(r', -t)$ 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、容易にわかるように、この期待値は $\langle \psi_\sigma^\dagger(r') \psi_\sigma(r, t) \rangle$ と書き換えられる。

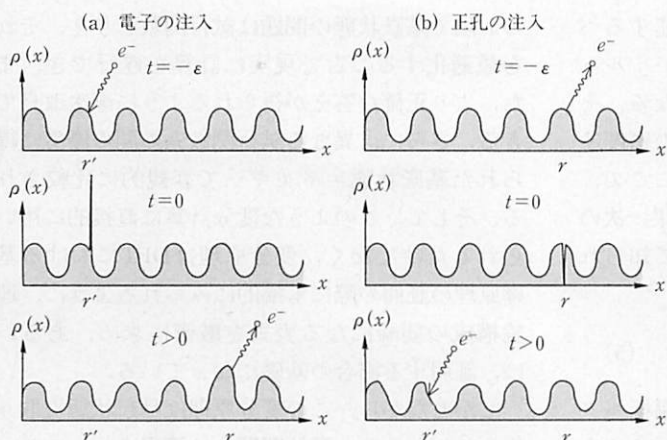
以上の思考実験的考察をまとめると、2 つの期待値、すなわち、 $\langle \psi_\sigma(r, t) \psi_\sigma^\dagger(r') \rangle$ と $\langle \psi_\sigma^\dagger(r') \psi_\sigma(r, t) \rangle$ 、の和で与えられる次の関数は準粒子に関する重要な定量的情報を含んでおり、これを調べるのが肝要ということになる。

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

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 $\theta(t)$ で露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 の反交換関係を表わすもので、 $AB+BA$ 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



第2図 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.

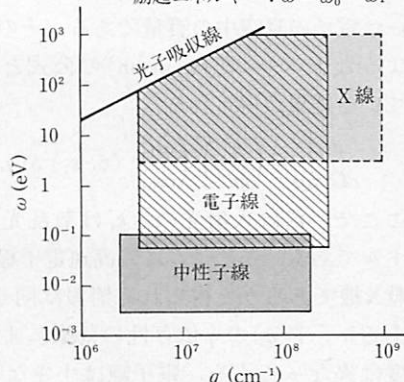
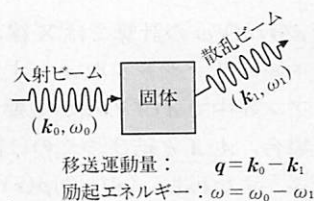
たものだけが測定されるわけではない. 実際のところ, 通常の光学吸収(物質によるマイクロ波領域から可視光, 軟X線領域にわたる光の吸収率のエネルギーや移送運動量依存性)や光散乱, 各種の非弾性散乱実験(第3図を参照)で問題になるのは密度ゆらぎのスペクトルであり, それを特徴づける素励起である.

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 $\omega_0 \approx 100$ 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 1 keV 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 $-e e^{iq \cdot r_0 - i\omega t}$ 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,

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

となる. ここで, $V(q) = 4\pi e^2 / q^2$ はクーロン・ポテンシャルのフーリエ変換であり,

$$\rho(r) \equiv \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \psi_{\sigma}(r)$$



第3図 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.

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, $R(q, \omega)$ 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,

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

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

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

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, $\omega_0 \approx 5-10$ 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 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 線の場を記述するベクトルポテンシャルを A とすると摂動ハミルトニアンの中で $A \cdot A$ の項が主要な寄与となる。その場合、 $A \cdot A$ と結びつくのは固体電子の密度ゆらぎ、すなわち、 $(e^2/mc^2)\rho(r)$ 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。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right) (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1)^2 S(q, \omega). \quad (5)$$

ここで、 ε_0 は入射光の、 ε_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 $S(q, \omega)$ であるが、 $V(q)$ の 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 ($\equiv |q|$) 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、10 eV 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、 $S(q, \omega)$ 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だろうか？

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、

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

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)¹⁰⁾では、でき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、

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

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、 $\delta\mathcal{A} = 0$ 、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、動的外場の効果も H の中の一体ポテンシャル $V(r)$ を $H_{\text{total}}(t)$ の中では $V(r, t)$ 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

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

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捉えようとする、

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

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

が得られる。なお、 $[A, B]$ は A と B の交換関係を表わすもので、 $AB - BA$ 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 $\rho(r)$ のフーリエ変換と取ることに対応している。実際、

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

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

$$\begin{aligned} Q_{\rho\rho}(q, \omega) &= \int_{-\infty}^\infty dt e^{i\omega t} \int dr e^{-iq \cdot r} \\ &\quad \times \int dr' e^{iq \cdot r'} Q_{\rho\rho}(r, r'; t) \end{aligned} \quad (18)$$

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

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

と表わせることになる。

この場の量子論的アプローチで物理量を計算する際に、もし厳密に計算ができ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 など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。総和則や保存則がすべ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捉えた(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、それはさておきとしても、 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¹¹⁾。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わ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¹²⁾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) 那須壺一郎(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1-5)」, *固体物理* 29 (1994) 25, 183, 743; 30 (1995) 102, 929.

10) 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.

11) 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, 重要なものすべてではないが), 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.

「固体物理」別冊特集号

光物性、電子格子相互作用

那須奎一郎 編集, 1987年4月刊 B5判188頁, 定価(本体 4000円)

固体物理としての光物性の研究対象はますます拡がりつつあり, 最近の測定装置の開発は物質の各エネルギー領域における光学的励起の階層的構造およびその時間軸上での展開を総合的に解明することを可能にしている. このような現状に立ち, 本特集号では, 光によって生成した電子の励起状態の動力学的性質を第一の主題に, また励起状態の動的挙動を考える際の最も主要なものの一つである電子格子相互作用を第二の主題として取りあげ, 最近の話題を選んで紹介する.

光物性と量子力学……………豊沢 豊
 ヤーン-テラー効果と相互作用モード……………井上正晴
 F 中心の共鳴 2 次発光……………大倉 照
 擬縮系における準位交差……………荻沼洋輔
 半導体, 絶縁体のポーロン効果
 —自己束縛と次元性—……………松浦 満・篠塚雄三
 ポーロンと励起の新しい擬縮状態……………眞隅泰三
 一軸性ヨウ化物結晶の励起子格子相互作用
 ………………後藤武生
 Urbach-Martienssen 則再訪……………住 斉・住 篤子
 励起子格子強結合系における励起子発光
 ………………西村 仁・松井敦男

自由励起子自己局在化の動力学
 —中間結合領域での新展開—……………那須奎一郎
 電子励起による点欠陥生成……………伊藤憲昭
 層状ヨウ化ビスマス結晶の励起子
 —積層欠陥励起子—……………海部要三
 CuCl における励起子系の緩和と光学的非線型性
 ………………伊藤 正・長澤信方
 ABC を用いないポラリトンの理論……………張 紀久夫
 光学過程における非マルコフ効果……………相原正樹
 シンクロトロン放射を用いた固体分光研究
 ………………石井武比古
 稀土類化合物の内殻励起光スペクトルにおける
 多体効果……………小谷章雄
 半導体量子井戸の超高速分光……………舩本泰章
 半導体量子井戸中の励起子の局在, 緩和および
 光学的非線形性……………高河原俊秀
 アモルファス半導体の光物性……………森垣和夫
 有機物質の世界と光物性……………国府田隆夫
 共役型高分子のポーロンとバイポーロン
 ………………小野寺嘉孝
 電荷密度波の運動, 変形, 緩和……………阿部修治
 構造相転移と光学応答……………永長直人