

## 多電子系の動的応答理論

## (その4)

東京大学物性研究所 高田康民

## §15 (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。これほど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、筆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  $Q_{pp}$  など(特に、それらの波数およ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  $\Sigma$  や分極関数  $\Pi$  などの概念を導入して、これらは、それぞれ、 $G$  や  $Q_{pp}$  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状況を明確にした。そして、3点バーテックス関数  $\Gamma_0$  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、 $\Sigma$  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、すべ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、筆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  $\Sigma$  や  $\Pi$  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。

## §16 ベイム・カダノフ理論を越える

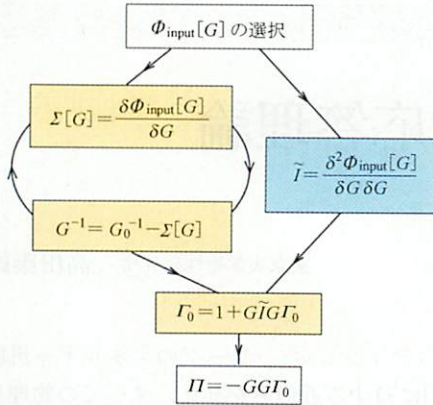
## 16.1 動機とアイデア

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14図である。この図からもわかるように、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

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

(その2).....Vol. 38 No. 9 (2003) pp. 595-603.

(その3).....Vol. 39 No. 7 (2004) pp. 447-456.

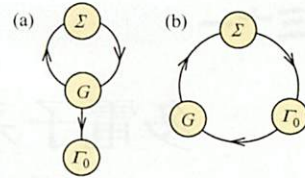


第14図 ベイム・カダノフの保存近似.

しての  $\Phi_{\text{input}}[G]$ , であり, それをいかに適切に選ぶ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わ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  $\Sigma$  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  $\Sigma$  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, それはどのようなものだろうか? 約十年前, 筆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<sup>1)</sup>.

その解決に向けての第一歩として, 第14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  $\Sigma$  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,



第15図

(a) ベイム・カダノフ理論のなかで, 自己エネルギー  $\Sigma$  と 1 電子グリーン関数  $G$ , そして, 3 点バーテックス関数  $\Gamma_0$  の関係を取り出して図式化したもの.  
(b)  $\Sigma, G, \Gamma_0$  の間で本来あるべき姿を図式化したもの.

3 点バーテックス関数  $\Gamma_0$  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15図(a) に図式的に示されている. しかしながら, これではいかにも  $\Sigma, G, \Gamma_0$  の 3 者のバランスが悪く思える. 理想的には, 第15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.

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るのは, 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  $\Phi[G]$  を構成するすべての項(あるいは, 正確な  $\Sigma$  を得ようという目的からは  $\delta\Phi[G]/\delta G$  に包含されるすべての項)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.

## 16.2 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  $\mathcal{S} (\equiv \{\Sigma[G]\})$  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:

$$\mathcal{S} \ni \Sigma_{\text{input}}[G] \mapsto \mathcal{F}[\Sigma_{\text{input}}[G]] \equiv \Sigma_{\text{output}}[G] \in \mathcal{S} \quad (16.1)$$

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、

- ① 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。
- ② この  $\tilde{I}_{\text{input}}$  を積分核とするベテ・サルベーター方程式  $\Gamma_0^{\text{input}} = 1 + G \tilde{I}_{\text{input}} G \Gamma_0^{\text{input}}$  を解いて  $\Gamma_0^{\text{input}}$  を決定する。
- ③ 分極関数  $\Pi_{\text{input}} = -G G \Gamma_0^{\text{input}}$  を通して  $W_{\text{input}} = u / (1 + u \Pi_{\text{input}})$  を与える。
- ④  $\Sigma_{\text{output}}[G] = -G W_{\text{input}} \Gamma_0^{\text{input}}$  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①から④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、いったん  $\Sigma_{\text{input}}[G]$  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  $\Sigma_{\text{input}}[G] \rightarrow \Sigma_{\text{output}}[G]$  は演算子  $\mathcal{F}$  を明確に定義していることがわかる。

### 16.3 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<sup>1)</sup>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、 $\Sigma^{(m)}[G]$  に含まれているすべての項は必ず  $\Sigma^{(m+1)}[G] (= \mathcal{F}[\Sigma^{(m)}[G]])$  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  $\Sigma_{\text{F}}[G]$  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、

$$\Sigma[G] = \lim_{m \rightarrow \infty} \mathcal{F}^m[\Sigma_{\text{input}}[G]] \quad (16.2)$$

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わかる。特に、式(16.2)の収束条件を書き直すと、

$$\mathcal{F}[\Sigma[G]] = \Sigma[G] \quad (16.3)$$

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て自己無撞着に解くと  $G$  や  $\Sigma$  が具体的に得られることになる。また、その途上で  $\Gamma_0$  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、 $\phi[G]$  を表わすダイア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ものであり、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、ペイム・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15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  $\Gamma_0$  も同時に改訂していることである。そして、この  $\Sigma$  と  $\Gamma_0$  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  $\Sigma$  や  $\Gamma_0$  が得られるがゆえに、ペイム・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。

## §17 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わかりかと思うが、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①から④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ちょうど対応している。(なお、もっと正確にいうと、①から④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  $\Sigma$  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点パーテックス関数  $\Gamma_0$  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、 $\Gamma_0$  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 近似を越えてパ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。

## §18 実用手法の開発

### 18.1 基本戦略

これまでは厳密に正確な  $\Sigma$  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①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いか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  $\Sigma$  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一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ク・コーン・シャムの密度汎関数理論<sup>2)</sup>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  $n(r)$  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  $E_{xc}[n(r)]$  を決める処方箋を示していない。したがって、具体的に  $n(r)$  を得ようと思えば、 $E_{xc}[n(r)]$  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)に対応するものと考え、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いで演算子  $\mathcal{F}$  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ろう。

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<sup>3)</sup>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  $p$ 、松原振動数  $i\omega_p$ 、スピン  $\sigma$  の1電子グリーン関数  $G_\sigma(p; i\omega_p)$  を  $G(p)$  などと書こう。そして、和をとる記号を  $\Sigma_p$  と書けば、これは  $T\Sigma_\omega\Sigma_p\Sigma_\sigma$  を意味すると理解されたい。

## 18.2 ワード恒等式

まず、 $\mathcal{F}$  を定義する操作①で  $\bar{I}_{\text{input}}$  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  $\bar{I}(p+q, p; p'+q, p')$  ということになる。そして、操作②でベテ・サルベ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  $\bar{I}(p+q, p; p'+q, p')$  を用いて同時にベクトル3点バーテックス関数  $\Gamma_v(p+q, p)$  (ここで、 $v=x, y, z$ ) も定義しよう。すなわち、 $i=0$  か  $v$  とし、裸のバーテックスを  $\gamma_i(p+q, p)[\equiv 1$  ( $i=0$  の場合);  $(2p_i+q_i)/2m$  ( $i=v$  の場合)] ( $m$  は電子の裸の質量)として、

$$\begin{aligned} \Gamma_i(p+q, p) &= \gamma_i(p+q, p) + \sum_{p'} \bar{I}(p+q, p; p'+q, p') \\ &\quad \times G(p')G(p'+q)\Gamma_i(p'+q, p') \end{aligned} \quad (18.1)$$

のベテ・サルベ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：

$$\begin{aligned} i\omega_p\Gamma_0(p+q, p) - \sum_{v=x,y,z} q_v\Gamma_v(p+q, p) \\ = G_0(p+q)^{-1} - \Sigma(p+q) - G_0(p)^{-1} + \Sigma(p) \end{aligned} \quad (18.2)$$

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  $\varepsilon_p = p^2/2m - \mu$  ( $\mu$  は化学ポテンシャル)として、 $1/(i\omega_p - \varepsilon_p)$  である。

この式(18.2)で注目すべき点は  $\bar{I}$  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  $\Sigma$  (添え字をきちんと入れて書けば、 $\Sigma_{\text{input}}$ ) と結びついている点である。したがって、これは  $\Gamma_0^{\text{input}}$  の  $\Sigma_{\text{input}}$  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、 $\Gamma_0^{\text{input}}$  さえ求められれば、残りの操作③と④は問題なく実行できるので、今後は  $\Gamma_0^{\text{input}}$  に対する近似汎関数形の導出に専心しよう。

## 18.3 比関数の導入

さて、式(18.2)では  $\bar{I}$  は隠されたが、その代わりに新たな未知関数  $\Gamma_v(p+q, p)$  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

$$\begin{aligned} R(p+q, p) &\equiv \Gamma_0(p+q, p) \sum_{v=x,y,z} q_v\gamma_v(p+q, p) \\ &\quad \div \sum_{v=x,y,z} q_v\Gamma_v(p+q, p) \end{aligned} \quad (18.3)$$

である。この比関数  $R(p+q, p)$  の定義式(18.3)と式(18.2)を組み合わせれば、 $\Gamma_0(p+q, p)$  は

$$\begin{aligned} \Gamma_0(p+q, p) &= \frac{G_0(p+q)^{-1} - \Sigma(p+q) - G_0(p)^{-1} + \Sigma(p)}{i\omega_q - (\varepsilon_{p+q} - \varepsilon_p) / R(p+q, p)} \end{aligned} \quad (18.4)$$

と書け、また、 $\Gamma_v(p+q, p)$  の縦成分は

$$\begin{aligned} \sum_{v=x,y,z} \frac{q_v}{|q|} \Gamma_v(p+q, p) &= \frac{1}{|q|} \\ &\quad \times \frac{G_0(p+q)^{-1} - \Sigma(p+q) - G_0(p)^{-1} + \Sigma(p)}{-1 + R(p+q, p)i\omega_q / (\varepsilon_{p+q} - \varepsilon_p)} \end{aligned} \quad (18.5)$$

で与えられる。

この式(18.4)と式(18.5)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、それがいかなる近似式であれ、ワード恒等式を常に満たす3点パーテックス関数が得られるのである。

#### 18.4 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<sup>4)</sup>。

1°  $\omega$  極限(動的極限):

$$\lim_{\omega_i \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 0} R(p+q, p) \Big|_{|p|=p_i} = 1 \quad (18.6)$$

ここで、 $p_F$ はフェルミ運動量である。

2°  $q$  極限(静的極限):

$$\lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega_i \rightarrow 0} R(p+q, p) \Big|_{|p|=p_i} = \frac{\kappa}{\kappa_0} \quad (18.7)$$

ここで、 $\kappa$ は圧縮率( $\kappa_0$ は対応する相互作用のない系でのそれ)を表わす。

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のが期待されるというわけである。

#### 18.5 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(18.1)のペーテ・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 $\bar{I}(p+q, p; p'+q, p')$ の $p$ や $p'$ 依存性があまり強くないとして、 $q$ だけの関数と見なせるとしよう。あるいは、 $\bar{I}(p+q, p; p'+q, p')$ の平均 $\langle \bar{I}(q) \rangle_p$ として、

$$\begin{aligned} \langle \bar{I}(q) \rangle_p &\equiv \sum_{p'} \bar{I}(p+q, p; p'+q, p') G(p') \\ &\times G(p'+q) \Gamma_0(p'+q, p') \\ &\div \left\{ \sum_{p'} G(p') G(p'+q) \Gamma_0(p'+q, p') \right\} \end{aligned} \quad (18.8)$$

を定義して、式(18.1)の中で $i=0$ の場合だけでなく $i=v$ のときにも $\bar{I}(p+q, p; p'+q, p')$ を $\langle \bar{I}(q) \rangle_p$ と考えよう。すると、容易に

$$\Gamma_0(p+q, p) = 1 - \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q) \quad (18.9)$$

$$\begin{aligned} &\sum_{v=x,y,z} q_v \Gamma_v(p+q, p) \\ &= \varepsilon_{p+q} - \varepsilon_p - i\omega_q \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q) \end{aligned} \quad (18.10)$$

であることがわかる。ここで、

$\sum_{v=x,y,z} q_v \Gamma_v(p+q, p) = \varepsilon_{p+q} - \varepsilon_p$ であることを用いた。

そこで、式(18.9)と式(18.10)の比を取ると、比関数 $R(p+q, p)$ は

$$R(p+q, p) = \frac{1 - \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q)}{1 - \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q) i\omega_q / (\varepsilon_{p+q} - \varepsilon_p)} \quad (18.11)$$

という近似形になることがわかる。

なお、この式(18.11)は式(18.6)の動的極限值は常に満たすが、式(18.7)の静的極限値を満たすには、

$$\lim_{q \rightarrow 0} [1 - \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q)] \Big|_{|p|=p_i, \omega_i \rightarrow 0} = \frac{\kappa}{\kappa_0} \quad (18.12)$$

の条件が必要である。この条件式は $\langle \bar{I}(q) \rangle_p$ に対して何か適当な近似式を考えただけの場合、その一般的な大きさを規格化する際に役立つものである。

#### 18.6 $\Gamma_0$ の近似汎関数形

このようにして得られた式(18.11)を式(18.4)に代入すると、最終的に $\Gamma_0$ に対する近似汎関数形が

$$\begin{aligned} \Gamma_0(p+q, p) &= [1 - \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q)] \\ &\times \frac{G(p+q)^{-1} - G(p)^{-1}}{G_0(p+q)^{-1} - G_0(p)^{-1}} \end{aligned} \quad (18.13)$$

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 $1 - \langle \bar{I}(q) \rangle_p \Pi(q)$ 、 $\Gamma^{(b)}$ 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 $\Gamma_0$ を求めたとすると、式(18.9)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、筆者は以前に  $\Gamma_0 = \Gamma^{(b)}$  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<sup>5)</sup>。

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(18.13)を使って分極関数  $\Pi(q)$  を計算してみると、

$$\begin{aligned} \Pi(q) &= -\sum_p G(p+q)G(p)\Gamma_0(p+q, p) \\ &= \Pi^{(b)}(q)[1 - \langle \tilde{I}(q) \rangle \Pi(q)] \quad (18.14) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\Pi^{(b)}(q)$  は

$$\begin{aligned} \Pi^{(b)}(q) &\equiv -\sum_p G(p+q)G(p)\Gamma^{(b)}(p+q, p) \\ &= \Pi_0(q) - 2 \sum_p \text{Re} \left[ \frac{G_0(p)\Sigma(p)G(p)}{i\omega_q - \varepsilon_{p+q} + \varepsilon_p} \right] \quad (18.15) \end{aligned}$$

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(18.14)を使えば、系の誘電関数  $\varepsilon(q)$  は  $u(q)$  をクローン・ポテンシャルのフーリエ成分  $4\pi e^2/q^2$  として

$$\begin{aligned} \varepsilon(q) &\equiv 1 + u(q)\Pi(q) \\ &= 1 + u(q) \frac{\Pi^{(b)}(q)}{1 + \langle \tilde{I}(q) \rangle \Pi^{(b)}(q)} \quad (18.16) \end{aligned}$$

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  $G_+(q)$  を用いて

$$\varepsilon(q) = 1 + u(q) \frac{\Pi_0(q)}{1 - G_+(q)u(q)\Pi_0(q)} \quad (18.17)$$

のように書かれてきた<sup>6)</sup>。そこで、この式を(18.16)式と比較すると、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、 $-G_+(q)u(q)$ 、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わかる。したがって、大まかにいえば、この  $\langle \tilde{I}(q) \rangle$  は  $-G_+(q)u(q)$  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”  $f_{xc}(q)$ <sup>7)</sup> 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(18.13)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。

## 18.7 GWT 法

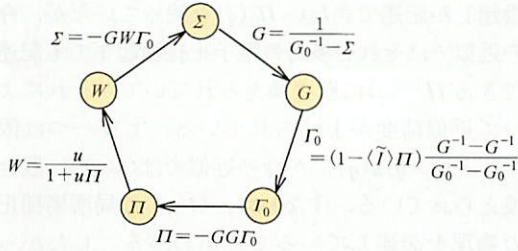
さて、式(18.13)でスカラー3点バーテックス関数  $\Gamma_0^{\text{ppm}}$  に対する汎関数形が確定されると、演算子  $\mathcal{F}$  のなかで規定される残りの操作は自明であるので、たとえば、逐次近似で自己エネルギー  $\Sigma$  を自己無撞着に決めようとするれば、それは第16図に示されるようなループで表現される一連の操作を実行すればよいことになる。

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、これはちょうどヘディンのGW近似に還元されるので、今の方法を「GWT法」と呼ぶのが適当であろう。

## §19 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





第16図 GW法：パ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。

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<sup>8)</sup> 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、

$$n(p) = \lim_{\eta \rightarrow +0} T \sum_{\omega_p} G(p) e^{i\omega_p \eta} \quad (19.1)$$

の関係式から運動量分布関数  $n(p)$  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17図(a)にはその  $n(p)$  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に設定しているため、これらの物理量は実質上、絶対零度での値と考えてよい。

ちなみに、このような  $n(p)$  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<sup>9)</sup>の結果と比較すると、GW近似<sup>10)</sup>やFHNC (Fermi Hypernetted Chain: フェルミ・ハイパーネッテッド・チェーン)法<sup>11)</sup>と比べても、GWT法は大変よい結果を与えていることが確認できる。

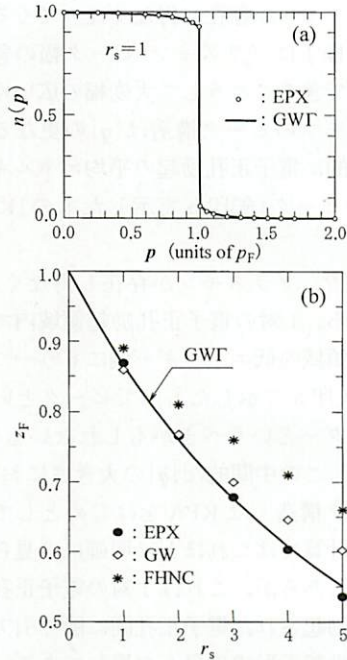
また、1電子スペクトル関数  $A(p, \omega)$  は  $G(p)$  を複素  $\omega$  平面で虚軸上から実軸上へ解析接続し、その虚部から直接的に得られる。すなわち、 $A(p, \omega) = -\text{Im} G(p, \omega) / \pi$  である。この解析接続をPadé近似を用いて実行した結果の例が第18図に示されている。この例では  $r_s = 1$  と取っており、化学ポテンシャルの相関効果によるシフト量

$\mu_c$  は量子モンテカルロ計算で得られている正確な値(-0.136 Ry)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、 $\omega$  を  $\omega + i\gamma$  に変えて、たとえ  $\omega = 0$  (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。

第18図に示されている  $A(p, \omega)$  の  $p$  や  $\omega$  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  $\omega = \epsilon_p$  よりは広がっている。(少なくとも金属密度領域の電子ガスでは常に  $E_p$  は  $\epsilon_p$  よりも広がっている<sup>12)</sup>。) 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ジョルダール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  $\omega_p$  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19図である。RPA(パ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GWT法のように、ワード恒等式を正確に満たすパーテックス補正を入れなければならない。(なお、第19図(b)のGWT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  $\omega_p$  でないことを反映している。)

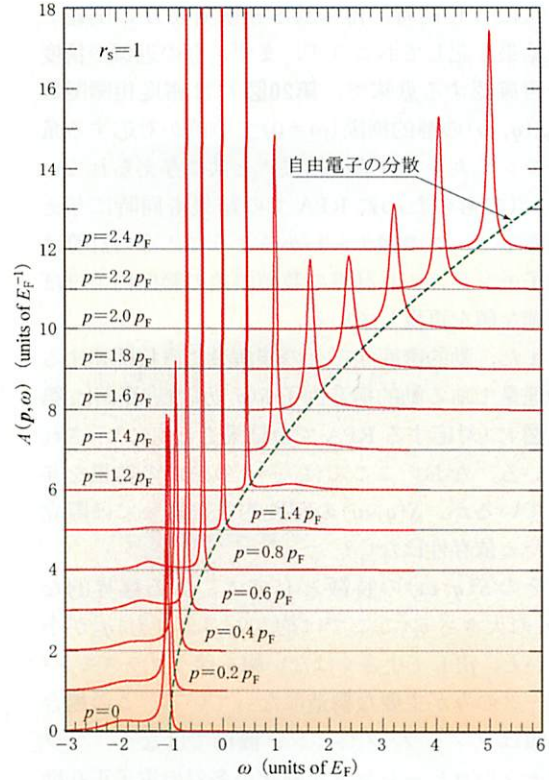
さて、もう一度、第18図に戻って  $A(p, \omega)$  の全体的な振舞いを観察すると、さらに次のようなことがわかってくる。主ピーク幅はフェルミ面上で



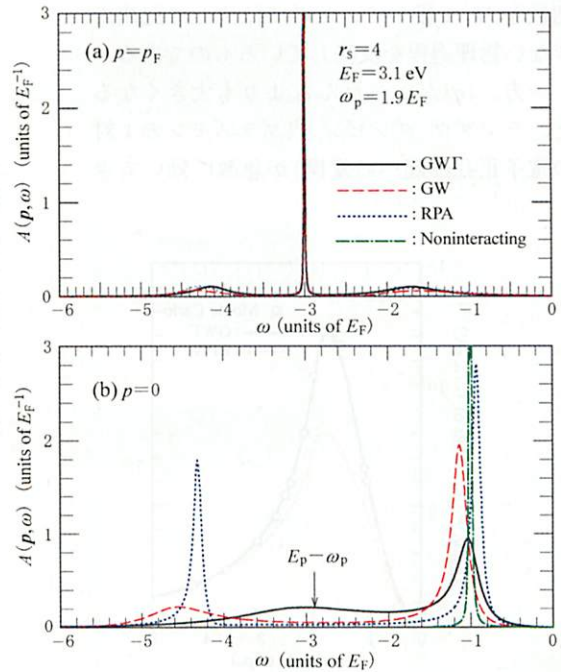


第17図 (a) 運動量分布関数の計算例と, (b) 電子ガスでのフェルミ面における繰り込み因子.

はゼロ(始めに人工的に入れた $\gamma$ 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 $\epsilon_p$ 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.



第18図  $r_s=1$ での1電子スペクトル関数.



第19図  $r_s=4$ での1電子スペクトル関数.

次に  $G$  と同時に得られる分極関数  $\Pi$  に関連した結果も記しておこう<sup>13)</sup>。まず、今の近似の精度を再確認する意味で、第20図には密度相関関数  $Q_{pp}(q, \omega)$  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<sup>14)</sup> 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いる。) この図からわかるように、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はほぼ正確な値を再現している。

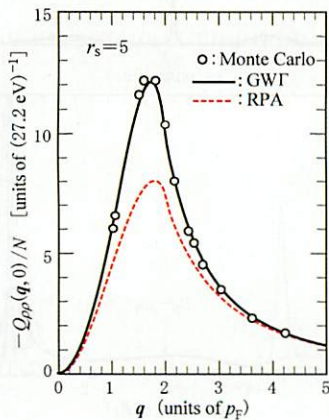
また、動的密度ゆらぎの観測量に直接関連する物理量である動的構造因子  $S(q, \omega)$  の計算例は第21図に(対応する RPA での結果とともに)示されている。なお、ここでは  $r_s=5$  の系での結果を与えているが、 $S(q, \omega)$  の定性的な振舞いには際立った  $r_s$  依存性はない。

その  $S(q, \omega)$  の特徴としては、ある臨界的な  $|q|$  の大きさ  $q_c$  (ここでは約  $0.9p_F$ ) よりも  $|q|$  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  $\Pi_0$  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。

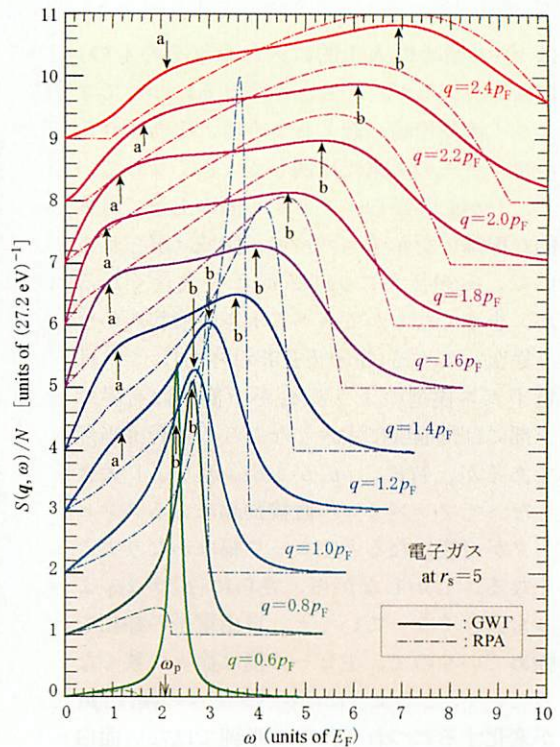
一方、 $|q|$  がいったん  $q_c$  よりも大きくなると、ランダウ・ダンピング(プラズモンの1対の電子正孔励起への変換)が急激に効いてき

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  $|q|$  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  $|q|$  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ほど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



第20図 静的密度相関関数  $Q_{pp}(q, 0)$ 。



第21図 動的構造因子  $S(q, \omega)$ 。



動エネルギーをちょうどキャンセルするほど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<sup>15)</sup>。

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

## §20 (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 $\Sigma$ を分極関数 $\Pi$ 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、パ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パ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 $\Sigma$ や $\Pi$ 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(18.8)の定義に従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(18.8)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 $\Sigma$ あるいは $G$ を高精度で計算している。確かに、電子ガス系の場合に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<sup>16)</sup>。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. B20 (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. B15 (2001) 2595.
- 9) Y. Takada and H. Yasuhara: Phys. Rev. B44 (1991) 7879.
- 10) L. Hedin: Phys. Rev. 139 (1965) A796.
- 11) L. J. Lantto: Phys. Rev. B22 (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.

## 当社出版物をお求めの方に

小誌「固体物理」をはじめ当社出版物の購入を希望されます方は、お近くの書店に注文して取り寄せていただくか、インターネット上の書店からでも購入することができます。あるいはお急ぎの場合など、当社に直接ご注文ください。ホームページ上から、またはFAXやハガキなどで受け付けております。代金は品物を受け取った後、郵便振替などで折り返しご送金いただきます。ただし当社に直接ご注文いただいた場合は送料がかかりますので、あらかじめご了承ください。