

A new approach to electron correlation at metallic densities

東北大 教養 安 原 洋
" 理学部 渡 辺 三 雄

(8 月 17 日 受 理)

§1. 序

空間的に不均一な電子ガスについての Hohenberg-Kohn¹⁾ の示した変分原理によれば外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の下で相互作用する電子ガス系の基底状態のエネルギーは $v(\mathbf{r})$ に独立な電子密度の普遍的な汎関数 $E_v[n]$ が存在してその最小値で与えられる。すなわち正しい電子密度 $n(\mathbf{r})$ に対して全電子数 N 一定の条件の下で次の変分原理が成立する。

$$\delta E_v[n] = 0, \quad N[n] = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1-1)$$

電子の外場との静電的相互作用エネルギー及び電子間の古典的なクーロンエネルギーをあらわに書くと $E_v[n]$ は

$$E_v[n] = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n] \quad (1-2)$$

となる。ここで $G[n]$ は電子密度の普遍的な汎関数である。Kohn-Sham²⁾ は更にこの多電子系の問題が形式上全く正確に等価な自己無撞着な一電子方程式の問題に還元されることを示した。すなわち (1-2) 式の右辺の $G[n]$ を

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (1-3)$$

と書く。ここで $T_s[n]$ は密度 $n(\mathbf{r})$ をもつ相互作用しない系の運動エネルギーで密度の unique な汎関数である。(1-3) 式の右辺の $E_{xc}[n]$ は彼等の定義による密度 $n(\mathbf{r})$ をもつ相互作用している系の交換相関エネルギーである。(1-2) 式を (1-1) 式

に代入すると,

$$\int \delta n(r) \left\{ \varphi(r) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v_{xc}(r) \right\} dr = 0, \quad \int \delta n(r) dr = 0,$$

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{e^2 n(r')}{|r-r'|} dr', \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (1-4)$$

ここで $v_{xc}(r)$ は交換相関効果による一電子ポテンシャルへの寄与である。(1-4) は与えられた外場 $\varphi(r) + v_{xc}(r)$ の中を動く互い独立な電子の集団の系に対するものと見なすことが出来る。従って(1-4)式を満たす $n(r)$ を得るには与えられた $\varphi(r)$ と $v_{xc}(r)$ に対して次の一電子 Schrödinger 方程式を自己無撞着に解くことと等価である。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \varphi(r) + v_{xc}(r) \right\} \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r),$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (1-5)$$

求められた $n(r)$ に対して系の全エネルギーは(1-5)の固有値 ϵ_i を用いて

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{e^2 n(r) n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(r) n(r) dr \quad (1-6)$$

と与えられる。実際に $v_{xc}(r)$ を得るには $E_{xc}[n]$ の汎関数の具体的な形の知識が必要である。Kohn-Sham²⁾ はゆっくり変化する $n(r)$ を持つ系に対して有効な $E_{xc}[n]$ の形

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (1-7)$$

を提案し Tong-Sham³⁾ はこれを数値計算に応用している。(1-7)式で $\epsilon_{xc}(n)$ は密度 n の一様な電子ガス系の一電子あたりの交換相関エネルギーである。

本稿では $E_{xc}[n]$ の汎関数の形を一種の二体相関々数 $\tilde{g}(r, r')$ (通常の二体相関々数 $g(r, r')$ を用いて定義される。)を使って記述する。この場合 $v_{xc}(r)$ は $\tilde{g}$ 及びその汎

関数微分で書くことが出来る。電子密度がゆっくり変化する系では $v_{xc}(r)$ にあらわれる $\tilde{g}$ を近似的に一様な系の $\tilde{g}$ で置きかえてもよいと期待される。§4. では一様な電子ガス系の相関々数 g または $\tilde{g}$ を求める処方述べる。電媒定数を構造因子 $S(q)$ の汎関数と見なして揺動散逸定理を用いて自己無撞着的に g または $\tilde{g}$ が得られる。

§2. 交換相関ポテンシャル

外場 $v(r)$ の下で相互作用する多電子系のエネルギー E と電子間の相互作用のない場合のエネルギー E_0 との差は相互作用の強さを表わすパラメーター λ を用いて次のように書くことが出来る。⁴⁾

$$E = E_0 + \int_0^1 \frac{e^2}{\lambda} d\lambda \langle \Psi_\lambda | \lambda V | \Psi_\lambda \rangle \quad (2-1)$$

ここで Ψ_λ は外場 $v(r)$ の下で相互作用の強さが λ の場合の規格化された基底状態の波動関数、 λV は電子間の相互作用をあらわす項である。相互作用のない場合のエネルギー E_0 については §1. で定義された $T_s[n]$ を用いると次の密度の汎関数が対応する。

$$T_s[n] + \int v(r) n(r) dr \quad (2-2)$$

(2-1) 式の右辺第二項はあらわに書くと

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \frac{e^2}{\lambda} d\lambda \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\lambda}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \langle \Psi_\lambda | \phi_\sigma^+(\mathbf{r}) \phi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') \phi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \phi_\sigma(\mathbf{r}) | \Psi_\lambda \rangle \\ &= \int_0^1 \frac{e^2}{\lambda} d\lambda \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\lambda}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_\sigma(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}') g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \end{aligned} \quad (2-3)$$

となる。ここで $\phi_\sigma(\mathbf{r})$, $\phi_\sigma^+(\mathbf{r})$ はそれぞれ Schrödinger 表示での電子の消滅および生成演算子である。 $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$ は系の相互作用の強さが λ でスピン σ をもつ電子が位置 $\mathbf{r}$ に存在する場合のスピン σ' のスピンをもつ電子が $\mathbf{r}'$ の位置に存在する確率を表わす通常の二体相関々数である。 $\tilde{g}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ という一種の相関々数を $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を用いて次のように定義する。

$$\tilde{g}^{\sigma\sigma'}(r, r') \equiv \frac{1}{n_{\sigma}(r) n_{\sigma'}(r')} \frac{1}{e^2} \int_0^e d\lambda n_{\sigma}(r, \lambda) n_{\sigma'}(r, \lambda) g^{\sigma\sigma'}(r, r'; \lambda) \quad (2-4)$$

密度が一様な系では $n_{\sigma}(r) = n_{\sigma}(r, \lambda) = n_{\sigma}$ となり $g, \tilde{g}$ は $r-r'$ の関数である。

$$\tilde{g}^{\sigma\sigma'}(r-r') = \frac{1}{e^2} \int_0^e d\lambda g^{\sigma\sigma'}(r-r'; \lambda) \quad (2-5)$$

$\tilde{g}^{\sigma\sigma'}(r, r')$ は通常の二体相関々数 $g^{\sigma\sigma'}(r, r')$ と類似する定性的性質を示し大体の所, $|r-r'|$ が電子間の平均距離程度よりも小さい場合その値は交換効果あるいはクーロン斥力によって1より小さい値をとり $|r-r'|$ が平均距離よりも充分大きい場合には1に近づく。量子力学的系に於いては古典的系と違って運動エネルギーは電子間の相互作用の影響を受ける。 $\tilde{g}$ には位置の相関をあらわす通常の g の他に運動エネルギーへの相互作用の効果も含まれている点に注目しよう。空間的に不均一な系の物理量は一般に $n(r)$ の汎関数であり g および $\tilde{g}$ も従って $n(r)$ の汎関数である。外場 $v(r)$ の下で相互作用している多電子系のエネルギー汎関数は $\tilde{g}$ を使って次のように書ける。

$$E_v[n] = T_s[n] + \int v(r) n(r) dr + \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{e^2 n_{\sigma}(r) n_{\sigma'}(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n] \quad (2-6)$$

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint dr dr' \frac{e^2}{|r-r'|} n_{\sigma}(r) n_{\sigma'}(r') \{ \tilde{g}^{\sigma\sigma'}(r, r'; [n]) - 1 \} \quad (2-7)$$

従って §1 の一電子方程式にあらわれる交換相関ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n_{\sigma}(r)} &= v_{xc}^{\sigma}(r) \\ &= \sum_{\sigma'} \int dr' \frac{e^2 n_{\sigma'}(r')}{|r-r'|} \{ \tilde{g}^{\sigma\sigma'}(r, r'; [n]) - 1 \} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\sigma' \sigma''} \iint dr' dr'' \frac{e^2}{|r'-r''|} n_{\sigma'}(r') n_{\sigma''}(r'') \frac{\delta g^{\sigma' \sigma''}(r', r''; [n])}{\delta n_{\sigma}(r)} \end{aligned} \quad (2-8)$$

ここでスピン σ をもつ電子の波動関数に対する交換相関ポテンシャルという意味で $v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$ とした。一般に電子間の平均距離よりも充分大きい所からの一電子ポテンシャルへの寄与は Hartree ポテンシャルでよく記述されることが期待されるが平均距離程度或いはそれ以下の短距離では統計的效果や電子間斥力による相関が重要となる。(2-8) の右辺第一項はスピン σ の位置 $\mathbf{r}$ の電子の感ずるポテンシャルは位置 $\mathbf{r}'$ にある電子のスピン σ' が σ に平行か反平行かに従って異なりそれぞれ交換ポテンシャル, 相関ポテンシャルとなることを意味している。(遠方で働く Hartreeポテンシャルはスピンの平行, 反平行によらないが)相関々数 $\tilde{g}^{\sigma\sigma}-1$, $\tilde{g}^{\sigma-\sigma}-1$ の一般的なふるまいは位置 $\mathbf{r}$ の周囲の交換穴またはクーロン穴という概念を直感的にわかりやすくしている。すなわち交換または相関ポテンシャルは着目する電子の周囲の交換穴またはクーロン穴とのクーロン相互作用によるポテンシャルと見ることも出来る。一般に相互作用の結果, 運動エネルギーは増加するのでその増加分を実質的に取りこんでいる $\tilde{g}$ は通常の g の示す交換穴或いはクーロン穴とは多少異なる穴を示すと思われるが一電子方程式 (1-5) にあらわれる交換相関ポテンシャルは g ではなく $\tilde{g}$ を含む点に注目すべきである。(2-8) 式の右辺の第二項は $\tilde{g}$ の密度についての汎関数微分を含んでおり三体相関効果をあらわしている。すなわちスピン σ' 位置 $\mathbf{r}'$ およびスピン σ'' 位置 $\mathbf{r}''$ をもつ二個の電子が存在する場合スピン σ をもち位置 $\mathbf{r}$ にある電子の感ずるポテンシャルである。

§3. 相関効果

次に電子相関効果を考察する。本稿では常磁性電子ガス系を扱っているので以下ではスピンについての和を取って平均した量を用いる。密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}) = n + \tilde{n}(\mathbf{r}) \quad (3-1)$$

n は一様な部分で不均一な部分 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ は積分すると

$$\int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (3-2)$$

となる。 $E_{xc}[n]$ を一様な場合の周囲で汎関数展開すると

$$E_{xc}[n] = E_{xc}^0(n) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tilde{n}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}') K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \dots \quad (3-3)$$

となる。ここで $E_{xc}^0(n)$ は一様な系の交換相関エネルギーで n の関数である。 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ について一次の項は (3-2) 項により存在しない。 $\tilde{n}$ について二次の係数 K は $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$ の関数である。交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は $\tilde{n}(\mathbf{r})$ について一次の範囲内では $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ を用いて求められる。ほとんど一様な密度の系では一次のオーダーでもよいと思われる。

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_{xc} + \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tilde{n}(\mathbf{r}') + \dots \quad (3-4)$$

ここで μ_{xc} は一様な系の化学ポテンシャルへの交換相関効果の寄与である。²⁾ (2-7) 式の $E_{xc}[n]$ の汎関数二階微分を取ると具体的に $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ が与えられる。

$$K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \left. \frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}) \delta \tilde{n}(\mathbf{r}')} \right|_{\tilde{n}=0} \quad (3-5)$$

$$\begin{aligned} &= \left. \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \{ \tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [n]) - 1 \} \right|_{\tilde{n}=0} \\ &+ \int d\mathbf{r}'' \frac{e^2 n}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|} \cdot \left. \frac{\delta \tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; [n])}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}')} \right|_{\tilde{n}=0} \\ &+ \int d\mathbf{r}'' \frac{e^2 n}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|} \cdot \left. \frac{\delta \tilde{g}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; [n])}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{n}=0} \\ &+ \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \frac{e^2 n^2}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'''|} \cdot \left. \frac{\delta^2 \tilde{g}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; [n])}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}) \delta \tilde{n}(\mathbf{r}')} \right|_{\tilde{n}=0} \quad (3-6) \end{aligned}$$

ここで $\tilde{g}$ はスピンについての平均をとった量である。

$$\tilde{g}(r, r') = \frac{1}{4} \sum_{\sigma, \sigma'} \tilde{g}^{\sigma\sigma'}(r, r') \quad (3-7)$$

これまでは近似を使っていないが (3-6) 式中の $\tilde{g}$ の汎関数微分を含む項を計算するのに一様な系の $\tilde{g}$ を代りに用いて $\tilde{g}$ は (3-6) 式の積分変数 r'', r''' に対応する位置での密度 $n(r'')$, $n(r''')$ の関数であると仮定して次のような近似を行う。

$$\begin{aligned} \frac{\delta \tilde{g}(r, r' : [n])}{\delta \tilde{n}(r')} &\rightarrow \delta(r'' - r') \frac{\partial \tilde{g}(r - r'' : n)}{\partial n} \\ \frac{\delta \tilde{g}(r', r'' : [n])}{\delta \tilde{n}(r)} &\rightarrow \delta(r'' - r) \frac{\partial \tilde{g}(r' - r'' : n)}{\partial n} \\ \frac{\delta^2 \tilde{g}(r'', r''' : [n])}{\delta \tilde{n}(r) \delta \tilde{n}(r')} &\rightarrow \frac{1}{2} \{ \delta(r'' - r) \delta(r''' - r') \\ &\quad + \delta(r''' - r) \delta(r'' - r') \} \frac{\partial^2 \tilde{g}(r'' - r''' : n)}{\partial n^2} \end{aligned} \quad (3-8)$$

この近似の下で (3-6) 式は次のように書ける。

$$K(r - r') = \frac{e^2}{|r - r'|} \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \{ \tilde{g}(r - r' : n) - 1 \} \quad (3-9)$$

$v_{xc}(r)$ は (3-9) 式を (3-4) 式に代入して得られる。(3-6) 式中の汎関数微分を含む項を計算する場合の近似として一様な系の $\tilde{g}$ を代りに用いて密度依存が $\tilde{g}$ 中の二つの位置の密度の平均による近似をすることも出来る。この場合 (3-8) 式に対応して次のように置き代えることに相当する。

$$\begin{aligned} \frac{\delta \tilde{g}(r, r'' : [n])}{\delta \tilde{n}(r')} &\rightarrow \frac{1}{2} \{ \delta(r - r') + \delta(r'' - r') \} \frac{\partial \tilde{g}(r - r'' : n)}{\partial n} \\ \frac{\delta \tilde{g}(r', r'' : [n])}{\delta \tilde{n}(r)} &\rightarrow \frac{1}{2} \{ \delta(r' - r) + \delta(r'' - r) \} \frac{\partial \tilde{g}(r' - r'' : n)}{\partial n} \end{aligned}$$

$$\frac{\delta^2 \tilde{g}(r'', r'''; [n])}{\delta \tilde{n}(r) \delta \tilde{n}(r')}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \{ \delta(r-r'') + \delta(r-r''') \} \frac{1}{2} \{ \delta(r'-r'') + \delta(r'-r''') \} \frac{\partial^2 \tilde{g}(r''-r'''; n)}{\partial n^2}$$

(3-10)は(3-8)に比較する対称的で外場が非常にゆるやかな場合(長波長の極限 $q \rightarrow 0$)には(3-8)よりもむしろ良いように思われる。しかしながら §4.で示すように q が大きい場合(外場が空間的にはげしく振動する)(3-10)よりも(3-8)の方が良い結果を与えるのですべての波長の外場の成分に対しては(3-8)の近似を採用することにする。

簡単な実例として Hartree-Fock 近似の $\tilde{g}$ を(3-9)式に応用して $v_{xc}(r)$ を求めてみる。交換効果のみとりこんでいる Hartree-Fock 近似では電子間相互作用の効果は考慮されていないから(2-5)式の定義から $\tilde{g}_{HF} = g_{HF}$ である。

$$g_{HF}(r-r') = 1 - \frac{1}{2} \left\{ \frac{3j_1(k_F |r-r'|)}{k_F |r-r'|} \right\}^2$$

(3-11)式を(3-9)式に代入して交換ポテンシャル $v_x(r)$ は次のように与えられる。

$$v_x(r) = \mu_x - \frac{1}{2} \int dr' \tilde{n}(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \left\{ \frac{3j_1(k_F |r-r'|)}{k_F |r-r'|} \right\}^2$$

ここで μ_x は一様な系の化学ポテンシャルへの交換エネルギーからの寄与で次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_x &= \frac{\partial E_x^0(n)}{\partial n} \\ &= -\frac{1}{\Omega} \iint dr dr' \frac{e^2 n}{|r-r'|} \frac{1}{2} \left\{ \frac{3j_1(k_F |r-r'|)}{k_F |r-r'|} \right\}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{Q} \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2 n^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \frac{3j_1(k_F |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)^2}{k_F |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right\} \\
 & = -\frac{3}{2} \frac{e^2 k_F}{\pi} + \frac{1}{2} \frac{e^2 k_F}{\pi} = -\frac{e^2 k_F}{\pi} \quad (3-13)^*
 \end{aligned}$$

§4. 電媒定数

§3. の (3-9) 式にあらわれる一様な系での $\tilde{g}$ (または g) を求めるのに次のような処方を用いる。相関々数 g を得るには多電子系の空間時間的に $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}-i\omega t}$ のように振動する外場に対する線型応答をあらわす電媒定数が判れば良い。電媒定数 $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ は次のように定義される。⁵⁾

$$\frac{\tilde{n}(\mathbf{q})}{n_{ext}(\mathbf{q})} = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, 0)} - 1 \quad (4-1)$$

ここで $\tilde{n}(\mathbf{q})$ は外場によって誘導された電荷密度の波数 $\mathbf{q}$ 成分の期待値である。

$n_{ext}(\mathbf{q})$ は外場を引き起す外部電荷密度の成分である。多電子系の外場に対する応答の問題を与えられた自己無撞着場を動く独立な電子集団の系の応答の問題に等価的に還元する見方をすると便利である。⁶⁾ §1. の等価的な一電子系の Hamiltonian は次のように書ける。

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}, [n]) \quad (4-2)$$

この Hamiltonian 中の Hartree ポテンシャルと交換相関ポテンシャルは空間的に不均一で時間的には静的な外場に対するものであるが外場 $v(\mathbf{r})$ が時間的に振動する場合

* 積分公式 $\int_0^\infty ds \frac{1}{s^2} [J_{3/2}(s)]^2 = \frac{1}{2\pi}$ を使って (3-13) の右辺第一項および g_{HF} の n についての微分を含む第二項がそれぞれ $-\frac{3}{2} \cdot \frac{e^2 k_F}{\pi}$ (フェルミ球内で平均された交換ポテンシャル) $\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 k_F}{\pi}$ で与えられることを示すのは容易である。

安原 洋, 渡辺三雄

($\sim e^{iqr-iwt}$) にも外場について一次の範囲内で Hartree ポテンシャル交換相関ポテンシャルは同様な振動をしてそれは電荷の密度依存性を通じてのみ起るものと仮定する。

実例として (4-2) 式中の Hartree ポテンシャルだけ考慮して電媒定数を求めてみる。外場 + Hartree ポテンシャルに対する相互作用しない系の応答は自由電子系の分極関数 $\pi^{(0)}(q, w)$ で与えられる。

$$\pi^{(0)}(q, w) = - \sum_{p, \sigma} \frac{f_0(p) - f_0(p+q)}{w + i\delta + \epsilon_p - \epsilon_{p+q}}, \quad \delta \rightarrow 0 \quad (4-3)$$

ここで $f_0(p)$ は $0^\circ K$ でのフェルミ分布関数 $\epsilon_p = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}$ である。Hartree ポテンシャルにあらわれる外場によって誘導された。電荷密度 $\tilde{n}$ は (4-1) によって定義される電媒定数によってあらわされるから feed back 的に考えて電媒定数は次のように与えられることを示すのは容易である。

$$\tilde{\epsilon}(q, w) = 1 + v(q) \pi^{(0)}(q, w), \quad v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (4-4)$$

これは良く知られた random-phase 近似 (RPA) での電媒定数である。

次に $v_{xc}(r, [n])$ を考慮して同様な考え方に従って RPA への交換相関補正を求める。外場に対する線型応答を問題にする場合には $v_{xc}(r, [n])$ の形として $\tilde{n}(r)$ について一次の項だけ必要とする。 $v_{xc}(r, [n])$ として §3. の (3-4), (3-9) 式で与えられる形を用いると feed back 的に考えて次の電媒定数を得る。

$$\epsilon(q, w) = 1 + v(q) \pi(q, w),$$

$$\pi(q, w) = \frac{\pi^{(0)}(q, w)}{1 - \Phi(q) \pi^{(0)}(q, w)} \quad (4-5)$$

ここで $\Phi(q)$ は (3-9) 式の $K(r-r')$ のフーリエ変換で次のように与えられる。

$$\Phi(q) = - \sum_k \frac{4\pi e^2}{|q-k|^2} \cdot \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \frac{1}{n} (\mathcal{T}(k, n) - 1) \quad (4-6)$$

$S(k, n)$ は g のフーリエ変換で g の定義と同様に構造因子 $S(k, n)$ から得られる。

$$\tilde{g}(r, n) - 1 = \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\tilde{S}(k, n) - 1) \quad (4-7)$$

$$\tilde{S}(k, n) - 1 = \frac{1}{e^2} \int_0^2 d\lambda (S(k, n; \lambda) - 1) \quad (4-8)$$

揺動散逸定理⁴⁾ によって $\epsilon(q, w)$ と $S(k, n)$ を結びつけると

$$S(k, n) = \frac{\hbar}{v(k) \pi n} \int_0^\infty dw \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(k, w)} \right) \quad (4-9)$$

式(4-5), (4-6), (4-8), (4-9) から自己無撞着的に $\Phi(q)$, $S(q)$, $\tilde{S}(q)$, g , $\tilde{g}$ が求められる。

この近似方法の利点はこのようにして自己無撞着的に得られた電媒定数がいわゆる圧縮率についての総和則を正確に満すことである。すなわち電媒定数(4-5)中の $\pi(q, w)$ で $w=0$, $q \rightarrow 0$ として直接的に得られる圧縮率⁷⁾ κ の値と電媒定数を用いて計算される単位体積あたりの電子ガス系のエネルギーを密度について二階微分して得られる κ が同一結果を与える。式(4-5)から直接的に得られる κ は

$$\frac{\kappa_f}{\kappa} = \frac{\pi^{(0)}(q \rightarrow 0, 0)}{\pi(q \rightarrow 0, 0)} = 1 - \Phi(q \rightarrow 0) \pi^{(0)}(q \rightarrow 0, 0) \quad (4-10)$$

ここで κ_f は自由電子ガス系の圧縮率である。(4-6)式を用いると(4-10)式は次のように与えられる。

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_f} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \frac{1}{n} (\tilde{S}(k, n) - 1) \quad (4-11)$$

一方単位体積あたりのエネルギーから得られる κ は

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \quad (4-12)$$

エネルギー E は g を用いて次のように書ける。

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{e^2 n^2}{|r - r'|} (\tilde{g}(r - r', n) - 1) \quad (4-13)$$

E_0 は自由電子ガス系のエネルギーである。(4-13) を (4-14) に代入して微分を実行してフーリエ変換すると

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_f} + \sum_k \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \frac{1}{n} (\tilde{S}(k, n) - 1) \quad (4-14)$$

となり (4-11) と一致する。

我々の提案した電媒定数は RPA 近似に相当する部分を含んでいる上に説明した意味で圧縮率についての総和則を満たすので高密度での摂動展開によって知られている圧縮率比の結果を r_s^2 のオーダーまで正確に再現することが判る。RPA は一電子あたりのエネルギーに対する高密度展開の最初の三項を正しく与える⁸⁾。

$$\epsilon = \frac{3}{5} \frac{1}{(\alpha r_s)^2} - \frac{3}{2\pi} \frac{1}{\alpha r_s} + \left(\frac{2}{\pi^2} \right) (1 - \ln 2) \ln \frac{\alpha r_s}{\pi} + \dots$$

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} = 0.52106 \dots \quad (4-15)$$

圧縮率比は (4-15) 式から

$$\frac{\kappa_f}{\kappa} = 1 - \frac{\alpha r_s}{\pi} - (1 - \ln 2) \left(\frac{\alpha r_s}{\pi} \right)^2 + \dots \quad (4-16)$$

と与えられる。

最近電媒定数を二体相関々数のフーリエ変換の汎関数と見なして自己無撞着に電媒定数を近似する方法が Singwi 一派⁹⁾ や Schneider ら¹⁰⁾ によって試みられているが量子力学的電媒定数については圧縮率についての総和則が満たされていない。又 virial equation of state を微分して得られる κ と電媒定数から直接得られる κ を一致させる試みがなされているがこの場合にも摂動展開の r_s^2 のオーダーの結果を正しく考えることが示さ

れる。

一方大きな q に対する $\Phi(q)$ のふるまいは (4-6) 式から

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow \infty} \Phi(q) &= -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{k}} (\tilde{S}(\mathbf{k}, n) - 1) \\ &= -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left\{ 1 + 2n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{2} n^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right\} \{ \tilde{g}(0, n) - 1 \} \end{aligned} \quad (4-17)$$

となる。すなわち §3. の (3-9) 式を $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ に用いた場合そのフーリエ変換である $\Phi(q)$ は q が大きい場合 (4-17) のように q^{-2} で零に近づく。(3-9) 式の代わりに (3-10) 式の近似を用いると $q \rightarrow \infty$ でも定数項 (q に依らない) が残る。この場合以下に示される実例とは異なって摂動論的考察から知られている事実を満さないことになる。

次に我々の採用した (3-9) 式の $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ のフーリエ変換 $\Phi(q)$ の具体的な形を求める実例として (4-6) 式の $\tilde{S}(\mathbf{k}, n)$ に Hartree-Fock 近似の $\tilde{S}$ を代りに用いてみよう。⁴⁾ この場合 $\tilde{S}_{HF} = S_{HF}$ である。

$$\begin{aligned} S_{HF}(q) &= \frac{3}{4} \frac{q}{p_F} - \frac{1}{16} \left(\frac{q}{p_F} \right)^3, \quad q < 2p_F \\ &= 1, \quad q > 2p_F \end{aligned} \quad (4-18)$$

(4-18) と (4-6) に代入して n についての微分 $\mathbf{k}$ についての積分を実行すると次の $\Phi_{HF}(q)$ が与えられる。

$$\begin{aligned} \Phi_{HF}(q) &= \frac{4\pi e^2}{p_F^2} \frac{1}{12} \left[1 - 2 \left(\frac{q}{2p_F} \right)^2 \ell n \left(\frac{q}{2p_F} \right) + \left(\frac{2p_F}{q} \right) \left\{ \left(\frac{q}{2p_F} \right)^3 + 1 \right\} \ell n \left| 1 + \left(\frac{q}{2p_F} \right) \right| \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{2p_F}{q} \right) \left\{ \left(\frac{q}{2p_F} \right)^3 - 1 \right\} \ell n \left| 1 - \left(\frac{q}{2p_F} \right) \right| \right] \end{aligned} \quad (4-19)$$

この結果は $q \rightarrow 0$ では (4-16) の r_s の一次の項を正しく再現し $q \rightarrow \infty$ の場合ダイアグラムの考察から二次のオーダーの交換エネルギーを与えるように Hubbard¹⁴⁾ によって

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \Phi_H(q) = \frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (4-20)$$

を再現することが判る。この性質は(4-17)式で $\tilde{g}(0)$ を $g_{HF}(0) = \frac{1}{2}$ で置きかえても得られる。又関数 $\Phi_{HF}(q)$ は q が小さい場合 q の増加と共に増加し $2p_F$ 以下のある値で最大となり $q = 2p_F$ では微係数が $\ln$ 発散して急速に減少する性質をもっており摂動論を用いてHartree-Fock近似で計算された結果^{12), 13)}と類似している。

参考文献

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136(1964), B864.
- 2) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140(1965), A1133.
- 3) B. Y. Tong and L. J. Sham, Phys. Rev. 144(1966), 1.
- 4) See, e. g. D. Pines and P. Nozieres: The Theory of Quantum Liquids
(Benjamin, New York, 1966)
- 5) P. Nozieres and D. Pines, Nuovo Ciment 9(1958), 470.
- 6) T. Schneider, Physica 52(1971), 481.
- 7) D. J. W. Geldart and S. H. Vosko, Can. J. Phys. 44(1966), 2137.
- 8) M. Gell-Mann and K. A. Bruckner, Phys. Rev. 106(1957), 364.
- 9) K. S. Singwi, M. P. Tosi and R. H. Land and A. Sjölander, Phys. Rev.
176(1968), 589.
P. Vashishta and K. S. Singwi, Phys. Rev. B6(1972), 875.
- 10) T. Schneider, R. Brout, H. Thomas and J. Feder, Phys. Rev. Letters.
25(1970), 1423.
- 11) J. S. Vaishya and A. K. Gupta, Phys. Rev. B7(1973), 4300 :
H. Yasuhara and M. Watabe, Prog. Theor. Phys. 50No.3 に掲載予定.
- 12) D. J. W. Geldart, Can. J. Phys. 45(1967), 3139.
D. J. W. Geldart and R. Taylor, Can. J. Phys. 48(1970), 155.
- 13) F. Toigo and T. O. Woodruff, Phys. Rev. B, 2(1970), 3958.
- 14) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc, A243(1958), 336.

「追記」

この稿を投稿してしまってから, 最近到着した Phys. Rev. B. 7 の 4357 頁に Sham が不均一な電子ガスの理論を使って我々の結果はほとんど同一な結果を導いていることがわかった。しかしながら Sham は具体的に交換相関ポテンシャル $K(r-r')$ を二体相関関数 $g(r)$ に結びつけて自己無種着に $K(r-r')$, $g(r)$ を求めるようには定式化していないことを述べておきます。