

多体論の立場からのバンド理論の基礎づけ

東北大学大学院理学研究科物理 安原 洋
(yasuhara@cmpt01.phys.tohoku.ac.jp)

(2002年3月14日受理)

1. はじめに

ハミルトニアン中の電子間クーロン相互作用項がもたらす電子相関の諸様相を、多体論的方法に基づいて直接追求する研究は、固体電子論の基礎的課題である。多体理論の定式化は1960年代前半までに完成している。固体の電子構造の研究へのその適用は、多体摂動論に登場する様々な項に関して、電子相関の諸様相との関連において物理的な意味合いを具体的に解明し、定性的のみならず定量的評価をいかに可能にするかにある。

クーロン相互作用から出発して、バンド理論を発展させ固体の電子構造の研究を推進するためには、原子、分子における電子相関の知識、および金属に特有な相関の知識は基本である。金属中のイオン格子配列を近似的に均一な正電荷で置き換える電子液体モデルは、ほとんど自由な電子間の相関を研究するためのモデルである。その成果はアルカリ金属などの単純金属の伝導電子間の相関の研究に直接適用される。そればかりでなく、密度汎関数理論(DFT)に基づくバンド理論は、遷移金属を含む金属一般の電子構造の研究において、電子液体の交換相関エネルギーの密度依存性の知識を借用する局所密度近似(LDA)を通じて予想以上の成功を収めた。歴史的にも、固体のエネルギーバンド計算の発展は電子液体の研究と密接に関係してきた。例えば、ハートレー・フォック方程式中の交換項に対するSlaterによる局所的取り扱い、多体論に基づく動的遮蔽による交換項の困難性の解決、上記の交換相関エネルギー値の借用などである。

他方、遷移金属、希土類およびウランの金属化合物などの電子的諸性質においては、d電子、f電子などの特徴的な性格がそれぞれ反映される。原子核に比較的強く束縛され、同時に遍歴的な、これらの電子の強い相関の研究では、共存するほとんど自由な電子によって、クーロン相互作用の長距離部分は遮蔽されるので無視される。そして最も重要な役割を演ずると期待される同一原子内でのスピン反平行な電子間のクーロン相互作用項を単純化して扱うモデルに基づいて、多くの研究成果が積み上げられてきた。

現在広く行きわたっている、『強相関』電子系という用語はかなり曖昧である。スピン反平行な対相関関数 $g_{\sigma-\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の短距離極限での値が、相関のない場合の値1と比べて小さいという意味では、LDAで問題がないと思われる、最低金属電子密度領域に存在するアルカリ金属、特にCsの伝導電子の値は約0.05程度で、非常に小さいからである。この意味では、アルカリ金属の伝導電子は実は強相関電子系なのである(恐らくCsは最も相関が強い金属であろう)。従って、現在『強相関』と呼ばれている系は、正確には、『LDAでは電子

構造が予測できない』、または『強く束縛され同時に遍歴的で、相関が強い』電子系と表現するのが妥当であろう。

ここでは、まず金属密度領域での電子液体の相関、特に準粒子のエネルギー分散への交換相関効果について述べる。また、『強く束縛されているが遍歴的な電子間の強い相関』をバンド理論の立場から正確に取り扱うことを目指して、DFTのための『軌道に依存する相関エネルギー汎関数』を考案する。その際、金属密度領域での電子液体の長、中、短距離相関の知識を借用する新方法を紹介する。つまり『LDAでは電子構造が予測できない』系の電子構造の解明を目指して、LDAを超えてDFTを発展させるため、われわれが考案した『軌道に依存する相関エネルギー汎関数』の諸性質を解説する。以下では、特に断らない限りBorn-Oppenheimer近似を前提として、相対論効果およびスピン軌道相互作用を無視する。

2. 電子液体研究の簡潔な歴史と現状

1950年Mackeは、電子液体模型において電子間相互作用項を摂動として扱う場合、クーロンの長距離性のため発散する2次以上の摂動項中、各次の最も発散する項の無限和を取って、高密度($r_s \ll 1$)の極限での相関エネルギーの主要項、一電子当たり $0.0622 \ln r_s$ Ry を初めて導出した。以来半世紀が経過した今日、現実的な金属密度領域での電子液体の相関エネルギーの評価については、量子モンテカルロ法ばかりでなく様々な異なる理論的方法による計算値は、全金属密度領域($1.88 < r_s < 5.6$)を通じて一電子あたり0.5mRyの精度で収束するまでになった。無次元密度パラメータ r_s は、系中の一電子の占める体積と同体積の球の半径をボーア半径 a_0 で測った長さである。 r_s は一電子あたりの運動エネルギーに対する電子間ポテンシャルエネルギーの比の目安を与え、この系の展開パラメータとなっている。

1950年代、「クーロンの長距離性による集団励起プラズマ振動の存在とそれに相補的な低エネルギー領域での遮蔽効果」という長距離相関の描像を記述する乱雑位相近似(RPA)が提出された(Bohm-Pines, 1951-53/Pines, 1962)。すなわち、ハミルトニアン中の電子間相互作用項 $\sum_{i>j} e^2/|r_i - r_j|$ をフーリエ展開して(波数が零の成分は系全体の中性を保証する正電荷背景のため相殺される)、その波数成分の中でプラズマ励起に関与する $q < q_c$ (q_c はプラズマ振動の上限波数で、カットオフ波数と呼ばれる)の成分は、低エネルギー領域では作用せず、電子間には $q > q_c$ の成分、つまり遮蔽されたクーロン相互作用が実質的に働く。

このRPAの有効性は長距離相関が支配的な高密度領域に限られる。RPAでは、スピン反平行およびスピン平行な電子間の相関が同等に取り扱われている。つまり、対応する2次および高次の交換項を無視してパウリの原理に違反している。また、RPAは短距離相関の記述

には不適切な近似で、スピン反平行な対相関関数 $g_{\sigma-\sigma}(r)$ の短距離での値を金属密度領域で負にしてしまう。その結果、現実のNaに相当する金属密度($r_s=4.0$)にRPAを適用すると、相関エネルギーの大きさは47%も過大評価される。1950年代当時から、RPAを超えて現実の金属密度領域で有効な理論の必要性が指摘されていた。現在では、全金属密度領域にわたって相関の諸様相の正確な知識が得られている。短距離相関の適切な記述には、多体摂動展開における粒子粒子梯子型相互作用の無限系列が本質的である(安原, 1972)。これは、電子液体に限らず任意の多電子系に対して適合する。対相関関数 $g_{\sigma\sigma'}(r)$ の挙動はもちろん、準粒子の有効質量 m^* およびリノマリゼーション因子 z 、準粒子のエネルギー分散 $E(k)$ 、ランダウの準粒子相互作用 $f_{\sigma\sigma'}(k,k')$ などの諸物理量について、十分正確な定量的評価が得られている。

一電子スペクトル関数 $A(k, \epsilon)$ 、動的構造因子 $S(q, \omega)$ などスペクトル関数の適切な評価は、1対および多対励起間の不可分な結合の取り扱いを必要とする。このためには、自己エネルギー $\Sigma(k, \omega)$ および誘電関数 $\epsilon(q, \omega)$ を、自己無撞着に繰り込まれたグリーン関数 G の汎関数として、高次まで系統的に計算せねばならず最も困難である。 $A(p, \epsilon)$ 、 $S(q, \omega)$ については、高田康民の考案した「自己エネルギーとバーテックス間の正確な汎関数関係を維持する高度に自己無撞着な理論」(自己エネルギー改訂演算子法(1995))によって、定量的に満足いく結果が得られている。電子液体の相関の諸様相はほとんど解明されたと言えよう。

3. 交換項の困難性

一電子近似であるハートリー・フォック理論は、分子、絶縁体、半導体、金属に適用した場合、占有非占有境界のエネルギー準位付近で状態密度を過小評価する傾向を示す。この傾向は一電子波動関数の空間的広がりが大きく、しかもその確率振幅が一様であるほど著しく、半導体のエネルギーギャップは3倍程度過大に評価され、最も深刻な金属ではフェルミ準位での状態密度は零になる。すなわち、低温の電子比熱は絶対温度 T に比例せず、 $T/\ln T$ のような異常な振る舞いをする(Bardeen, 1936)。この理論は金属状態を記述できない。

上記の欠陥は、クーロンの長距離性に関連して、ハートリー・フォック方程式中の非局所的な(状態に依存する)交換項に原因する。「相関はこの欠陥を矯正し、Sommerfeldモデルの値(理想的フェルミ気体の値)にほぼ等しい状態密度に復元するであろう」と最初に指摘したのはWignerである(1934)。

交換項の困難性は二つの方法で克服された。一つは多体系の一体グリーン関数 G を用いる多体理論による正統的方法である。電子液体模型によって手短かに説明してみよう。多体系の一体グリーン関数 G の極を決める方程式から、ハートリー・フォックの一電子模型を超えて相関をも取り入れた多電子系の一電子的励起エネルギー、すなわち準粒子のエネルギーが

決められる。この際、全ての交換相関効果はハートリー・フォックの交換項をエネルギー変数 ω にも依存するように一般化した有効ポテンシャル、すなわち自己エネルギー $\Sigma(k, \omega; [G])$ の形にまとめられる。ここで、表記法 $[G]$ は G の汎関数であることを意味する。ハートリー・フォック近似での電子液体の自己エネルギー表式において、裸のクーロン相互作用 $v(q) = 4\pi e^2/q^2$ を RPA の動的に遮蔽されたクーロン相互作用 $v(q)/\epsilon_{\text{RPA}}(q, \omega)$ に置き換えれば、RPA の誘電関数 $\epsilon_{\text{RPA}}(q, \omega)$ を通じて遮蔽効果が取り込まれる。その結果、フェルミ準位付近の状態密度は、理想的フェルミ気体の値よりほんの少し小さい値に復元する。すなわち、RPA が有効な高密度領域では、相関は有効質量 m^* を多少軽くする。

Slater(1951)が提案したもう一つの解決策は、現実の多電子系を局所的に電子液体と見なして、電子液体に対する交換項を全ての占有状態について平均して、その密度依存性を借用する手法である。Slater近似は物理的直感に頼る実用主義であったが、後に多電子系の基底状態に対する、一体問題形式の厳密な多体理論である密度汎関数理論へと発展し、その考え方は基礎づけられた。

4. 電子液体における準粒子の有効質量とエネルギー分散

相関を考慮した厳密な多体理論の形式において、一電子近似であるハートリー・フォック理論は、どのように位置づけられるかをまず説明しよう。多体理論の変分原理によれば、多電子系の基底エネルギーに対する繰り込まれた一体グリーン関数 G の汎関数 $E[G, G^0]$ が存在し、 $E[G, G^0]$ の停留条件から真のグリーン関数 G が決定される。 G^0 は非摂動一体グリーン関数である。また、停留値は基底エネルギーを与える (Luttinger-Ward, 1960/Klein, 1961)。この変分原理のための基底エネルギー表式は自己エネルギーの母汎関数 $\Phi[G]$ を含んでいる。厳密な $\Phi[G]$ を用いる変分原理から導かれる一体グリーン関数 G に対する方程式、すなわちダイソン方程式には、自己エネルギー汎関数 $\Sigma(r, r', \omega; [G])$ の G 依存性を通じて、極めて複雑で精巧な自己無動撞着性が課される。

Hedin(1965)は、母汎関数 $\Phi[G]$ を遮蔽されたクーロン相互作用 $W[G]$ について展開する方法に基づいて、基底エネルギーの近似的表式 $E[G, G^0]$ を求め、それから近似的な G に対する自己無撞着な方程式を導出した。より進んだ近似の G の方程式は $W[G]$ についてより高次のオーダーの自己エネルギー $\Sigma(r, r', \omega; [G])$ を含む。これらの一連の自己無撞着な方程式は、ハートリー・フォックの変分理論を一般化して相関を取り入れた多体変分理論である。母汎関数 $\Phi[G]$ に対して、クーロン相互作用について一次の近似を行えば、グリーン関数表示のハートリー・フォック変分理論に還元する。

Hedin(1965)は電子液体の準粒子エネルギー $E(k)$ 、準粒子相互作用 $f\sigma\sigma'(k, k')$ を、RPA の

遮蔽された相互作用 $W_{\text{RPA}}[G^0]$ について低次で数値計算し、金属密度領域における W 展開の収束性を調べた。その結果「 $E(k)$ の大きさの評価は W の一次のオーダーで良い結果を与えるが、 $E(k)$ の k 依存性の定性的に正しい評価を得るには、二次のオーダーの寄与を必要とする。 $f_{\sigma\sigma'}(k,k')$ の収束性は $E(k)$ よりずっと遅い」などの結論を得た。一次のオーダーで評価された有効質量比 m^*/m の値は、小さい r_s では高密度展開(Gell-Mann, 1957)と一致して、 r_s と共に1から減少する。しかし、 $r_s=0.7$ 付近で最小値約0.965を取り、 $r_s=2.3$ 付近で1を超えてゆるやかに増加を続ける。二次のオーダーの寄与を取り込んだ m^*/m の値は、 $r_s=1.0$ 付近で最小値を取った後、 r_s と共にゆるやかに増加し、 $r_s=6.0$ 付近でほとんど1に戻る。これらの結果から、「 W 展開の収束は金属密度領域において非常に遅い」と結論される。

正確には、準粒子のエネルギーは、 G の極を決める自己無動撞着な方程式 $E(k)=\epsilon(k)+\Sigma(k,E(k);[G])$ (ここで $\epsilon(k)=\hbar^2 k^2/2m$)の解で定義される。 $\Sigma(k,E(k);[G])$ の k 依存性の評価は、用いる $\Sigma(k,\omega;[G])$ の G の汎関数としての正確さに依存する。多体理論によれば、 $\Sigma(k,\omega;[G])$ の k, ω についての微分は、 Σ を構成する全ての G の微分を通じて決められる(Nozieres, 1964)。有効質量比 m^*/m はこれらの二微分の比から決まる。この意味で、 W についての次数を上げるよりも、 G についてより精巧な汎関数として、 Σ の近似をいかに前進させるかが本質的である。 $k=k_F, \omega=\mu$ 付近での $\Sigma(k,\omega;[G])$ の k 微分、 ω 微分の値は金属密度領域において個別にはかなりの大きさを示す(高田・安原, 1991)。準粒子のリノマリゼーション因子 z は $z=[1-d\Sigma(k_F,\omega;[G])/d\omega]^{-1}$ で定義される。しかし、 Σ が G^0 の汎関数で与えられる場合、 $z=1+d\Sigma(k_F,\omega;[G^0])/d\omega$ と評価すべきである。 $r_s=4.0$ 付近で、 $d\Sigma(k_F,\omega;[G^0])/d\omega=-0.4$ であるので、 $z=0.6$ となる。 z は G に含まれる準粒子の割合を表わし、運動量分布関数の $k=k_F$ での不連続量に相当する。基底状態における準粒子の分布関数は理想フェルミ気体の分布関数と同一であり、運動量分布関数とは異なる。電子液体が圧縮率に関して不安定性を示す $r_s=5.25$ 付近でも、 z の大きさは0.5以下にはならないことを強調しておこう。

準粒子エネルギーの決定に際しては、上記の二つの異符号の微分量間に生ずる著しい相殺のため、正符号の k 微分の効果がほんの少し勝る。その結果、 $k=k_F$ 付近において $\Sigma(k,E(k);[G])$ の実部の値はほぼ一定で、 k の関数として正符号の小さい勾配を示す。相関は交換項の無限大勾配($k=k_F$)を矯正するが、正しくは負の勾配の補正にはしない(RPAとは異なり)。 $E(k)$ 、およびその準粒子分布関数に関する汎関数微分 $\delta E_\sigma(k)/\delta n_{\sigma'}(k') (=f_{\sigma\sigma'}(k,k'))$ を金属密度領域で定性的かつ定量的に評価するためには、収束の非常に遅い W 展開よりも $\Sigma(k,\omega;[G])$ の G の汎関数としての系統的な解析を必要とする。この解析は W の展開を高次ま

で進めることと同等である。

歴史的には、交換項の困難性を克服するためW展開の最低次の寄与からの遮蔽を必要とした。通常、 $\Sigma(k, \omega; [G])$ の表式はG、W、バーテックス $\Lambda[W]$ を構成要素として書き下される。これはW展開を前提とするもので、Gの汎関数としての解析には対称性を欠くため不適切である。 Σ をGの汎関数として系統的に解析するためには、 Σ の構成要素である全てのGをいずれも対等に扱う対称性の良い表式が望ましい(安原・高田, 1991)。

$\Sigma(k, \omega; [G])$ のGの汎関数として対称性の良い表式は、汎関数微分 $\delta\Sigma/\delta G$ の系統的分類に基づいて考案されている。この対称性の良い表式によれば、パウリの原理、あるいはWardの恒等式のため各オーダーの寄与間に著しい相殺が高次まで系統的に存在する性質を明瞭にすることが可能である。汎関数微分 $\delta\Sigma_\sigma(k, \epsilon)/\delta G_\sigma(k', \epsilon')$ は、いわゆる粒子正孔既約相互作用 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon'; q, \omega)$ の $q=\omega=0$ の極限值と同等である。これを $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ と表わす。 Σ の対称性の良い表式に関連して、粒子正孔既約相互作用 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ 、または $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon'; q, \omega)$ の満たすべき積分方程式は、ダイアグラム表示で正確に定義されている。

この粒子正孔既約相互作用 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ に対する積分方程式こそ多体理論の核心部である。これは $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ が $\Phi[G]$ の2階汎関数微分 $\delta^2\Phi/\delta G_\sigma(k, \epsilon)\delta G_\sigma(k', \epsilon')$ であることから理解できる。つまり、 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ の知識から正確な $\Phi[G]$ が求められる。ランダウが定義した準粒子間相互作用 $f\sigma\sigma'(k, k')$ はこの粒子正孔既約相互作用 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ の $|k|=|k'|=k_F$, $\epsilon=\epsilon'=\mu$ での値と密接に関連している。ここで、多体理論の核心部であるという意味合いを説明しておこう。まず、 $G^{-1}=(G^0)^{-1}-\Sigma$ によって、Gと Σ は結びつく。 Σ は $GW\Lambda$ の積分から成る($W=v(q)/\epsilon(q, \omega)$)。 $\epsilon(q, \omega)=1+v(q)\pi(q, \omega)$ によって定義されるプロパーな分極関数 $\pi(q, \omega)$ は、 $GG\Lambda$ の積分から成る。バーテックス Λ の積分方程式の核が問題の粒子正孔既約相互作用 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon'; q, \omega)$ である。 Λ は $I\sigma\sigma'$ をGGで連結した形をしている。従って、 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon'; q, \omega)$ に対する積分方程式が判れば、G、 Σ 、W、 π などの諸量全てが自己無撞着に関連づけられ得る。この意味で、粒子正孔既約相互作用に対する積分方程式は多体理論の核心部なのである。自己エネルギー改訂演算子法(高田康民, 1995)も、上記の正確な自己無撞着性に基盤を置く理論で、しかも逐次的方法で数値計算を実行し得る。

方程式 $E(k)=\epsilon(k)+\Sigma(k, E(k); [G])$ を自己無撞着に解かなくても、第一逐次近似解 $E(k)=\epsilon(k)+\Sigma(k, \epsilon(k); [G^0])$ は良い近似解となっていることが知られている。 $\Sigma(k, \omega; [G^0])$ から求める自己無撞着な解、すなわち $\omega=\epsilon(k)+\Sigma(k, \omega; [G^0])$ の解は却って悪い。これは高次の逐次近似補正と、自己エネルギーを G^0 からGの汎関数に置き換える効果の間に著しい相殺が存在するためである(Dubois, 1959)。上記の対称性の良い $\Sigma(k, \omega; [G^0])$ の表式に基づいて、パウリの

原理、あるいはWardの恒等式のため各オーダーの寄与間に存在する著しい相殺を高次まで系統的に取り入れる近似手法から、次の結論が得られる。「電子液体の有効質量比 m^*/m は、高密度のみならず全金属密度領域を通じて1より小さく、 r_s の単調減少関数である。1からのずれは小さく、最低アルカリ金属密度 $r_s=4, 5$ あたりでも7~8%程度である」(安原・逢坂,1987,1992)。この結論は、摂動論と変分法を合併した大規模な計算によっても確かめられている(高田, 1991)。すなわち、まず、長距離相関を取り入れたRPAの静的に遮蔽されたクーロン相互作用と短距離相関を扱う粒子粒子梯子型相互作用の間を適切に内挿して「有効相互作用」を定義する。この「有効相互作用」に関して展開されるGoldstoneエネルギーダイアグラムを、パウリ原理、f 総和則、自己エネルギーとバーテックス補正間のWardの諸恒等式に従い、重複を避けて次数を上げて正確に計算する。得られた基底エネルギー表式を極小にするように、「有効相互作用」における長短距離間の内挿を調整する変分パラメータを決める。金属密度領域において基底エネルギーを高精度に計算するためには、「有効相互作用」について4次までの展開で十分である。しかし、基底エネルギーの準粒子分布関数に関する汎関数微分である、準粒子のエネルギー、有効質量 m^* を金属密度領域において定性的、定量的に評価するためには、「有効相互作用」について6次までの展開、すなわち数千個ものダイアグラムの計算を必要とする。

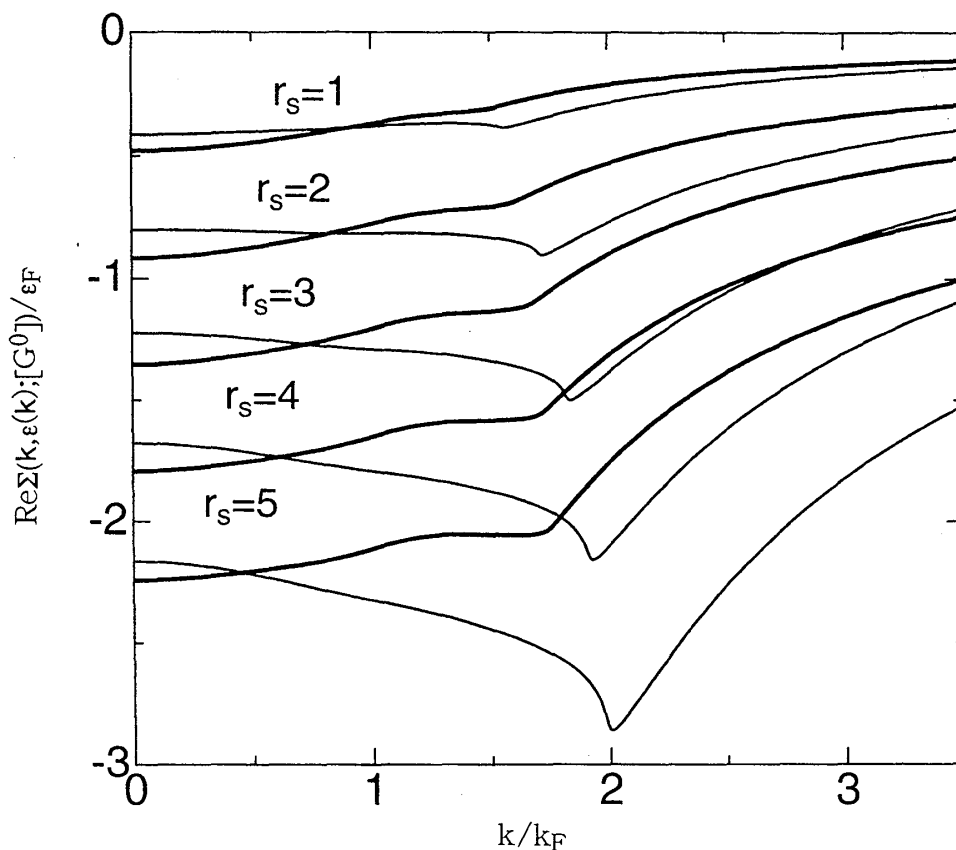


図1 $\Sigma(k, \epsilon(k); [G^0])$ の実部の k 依存性 太線は正確な計算結果を示す。比較のためGW近似の結果を細線で示してある。 $\Sigma(k, \epsilon(k); [G^0])$ はフェルミエネルギー ϵ_F の単位で表している。

金属密度領域において、準粒子エネルギーへの交換相関補正である $\Sigma(k, \epsilon(k); [G^0])$ の実部は、 $0 < k < k_F + k_c$ にわたって(k_c はプラズモンカットオフ波数)、ほぼ一定の小さい正勾配を示し、大雑把には $k = k_F$ での値で近似できる。一方、フェルミ準位からプラズマ振動エネルギー程度以上高い状態に相当する $k > k_F + k_c$ では、遮蔽効果が消失するため、ほぼ $-1/k$ のように零に漸近する(図1参照)。

準粒子のエネルギー分散 $E(k)$ に関するこれらの正確な知識は、「角度分解光電子分光実験の、終状態に対する自由電子近似に基づいた従来の解析から結論されたアルカリ金属の占有バンド幅の縮小は、見かけのもので本物でない」ことを論証した(安原ほか, 1999, 2000/高田, 2001)。

フェルミ流体論の基本的仮定、「電子液体と理想フェルミ気体の低励起状態間の1対1の対応関係」は無限次の多体摂動論によって形式的に証明されている(Nozieres, 1964)。しかし、この対応を特徴づける有効質量 m^* を全金属密度領域において正しく評価するためには、上記のように極めて複雑な繰り込みを必要とする。金属密度領域において、有効質量、および準粒子エネルギー $E(k)$ への交換相関効果を定性的、定量的に評価するためには、遮蔽されたクーロン相互作用 W に関する有限次の展開は無効であると言ってよい。現実の金属密度領域における電子液体中の相関はそれほど複雑でかつ強いのである。

5. 理論の判定基準として自己無撞着性

準粒子エネルギー $E(k)$ を決める際の自己無撞着性の問題は注意を要する。 W について一次の第一逐次近似解、 $E(k) = \epsilon(k) + \Sigma_{GW}(k, \epsilon(k); [G^0])$ 、および自己無撞着解、 $E(k) = \epsilon(k) + \Sigma_{GW}(k, E(k); [G])$ は高密度 $r_s \ll 1$ において、両方とも正しい結果に漸近する(ただし、第一逐次近似解は G の汎関数でないのでプラズモンと多対励起間の結合を適切に表現し得ない。そのため、 $k = k_F + k_c$ 付近に非物理的なくぼみを生ずることを別にすれば)。しかし、逐次近似解が金属密度領域で交換相関補正の誤った波数依存性に導くのは対照的に、自己無撞着解は $1 < r_s < 5.25$ においても、定性的に正しい結果を与える。これは自己エネルギー表式を構成する G がバーテックス $\Lambda[W]$ の欠如を補償するように、 r_s の増加に伴って自らを自己無撞着に調整するからである。しかし、この外見上の成功は、表式の構成要素 $W[G]$ の虚部が表わす、 q の小さい場合のプラズモンスペクトルに対して、破綻をもたらす。すなわち、誤った挙動に導く(Holm-U. von Barth, 1998)。従って、自己無撞着なGW近似は健

全ではない。つまり、 Σ の G の汎関数としての精巧な構造(バーテックス)を無視して(内的均衡を欠いて)、 G についての自己無撞着性を要請することは、物理的に正しい内容を保証しない。

自己無撞着性は、しばしば理論の正当性の判定基準として重視されがちであるが、この点に注意を要する。自己無撞着な理論でなくても、十分正確な結果が得られる。

自己無撞着なGW近似は、基底エネルギーに対する変分原理を満たし、有効質量について安定した結果を与えても、内容的に正しい物理を表わしていない。これは多体変分理論の油断ならない側面である。この意味で、 $\Phi[G]$ の W に関する低次の展開に基づいてHedinが導いた、一電子グリーン関数 G に対する自己無撞着な一連の方程式は、一次の自己無撞着なGW近似と同様に、金属密度領域では適切ではない。

Σ の G の汎関数として対称性の良い表式に基づいて、バーテックスを高次まで系統的に取り込んだ後に、 G についての自己無撞着性を課するのが正しい順序である。「遮蔽の適切な記述とパウリの原理の要請、すなわち汎関数微分 $\delta\Sigma/\delta G$ に直接項と対応する交換項が必ず対で存在する要請を両立させる」ためには、高次まで系統的にバーテックスを取り込むことが不可欠である。これは自己無撞着性の要請が真の意味で健全な役割を演ずる必要条件である。

ハートリー・フォック近似はパウリ原理を満たし、クーロンによる相関を完全に無視する自己無撞着な理論である。しかし、不均一系ではクーロンの効果をハートリー・フォック型の自己エネルギーとして無限次まで取り込んでいるという意味で、この近似は自己無撞着なのである。パウリ原理を満たし、遮蔽を始めクーロンによる相関を正しく扱うためには、正確なバーテックスが不可欠である。しかるのち自己無撞着性を要請すれば良い。つまり、自己エネルギーに関する自己無撞着性の要請はパウリの原理を満たすことを必要条件とする。元来摂動項の無限和によって表現される遮蔽を必要とする多電子系においては、中途半端にバーテックスを取る近似、あるいは中途半端な W 展開はパウリ原理を満たすことはできない。

もちろん、多体理論の核心部である粒子正孔既約相互作用 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ を厳密に扱うことは不可能である。しかし、 $I\sigma\sigma'(k, \epsilon; k', \epsilon')$ に対する積分方程式の構造の本質的様相を適切に把握して、対応する自己エネルギーについて自己無撞着性を要請すれば、定量的に十分に正確な結果が得られる。

6. Koopmansの定理

ハートリー・フォック理論は、電子間相互作用項を摂動として扱う場合の非摂動多電子波動関数の形式、すなわち一個のスレーター行列式を用いてハミルトニアン H の期待値を計算

し、それが極値を取るようにN個の占有軌道を最適化する変分法である。この変分から導かれる自己無撞着なハートリー・フォック電子方程式は、N個の占有軌道と無限個の非占有軌道を区分して完全関数系を決定する。しかし、N個の占有軌道はユニタリー変換の任意性の範囲内では決まらない。ユニタリー変換を行っても、スレーター行列式は大きさ1の位相因子が付け加わるだけである。すなわち、ユニタリー変換を行っても、全エネルギー、電荷分布などの期待値は同一である。それにもかかわらず、これらの任意な解の中で、正準方程式の解は特別な物理的解釈を持つ。すなわち「占有軌道エネルギーはこの近似でのイオン化エネルギー、非占有軌道エネルギーは電子親和力を意味する」(Koopmans, 1933)。

Koopmansによるこの解釈はハートリー・フォック近似に基づく分子軌道法において、フロンティア軌道論(福井謙一ら, 1952)として偉力を発揮した。すなわち、最高占有軌道(HOMO)、あるいは最低非占有軌道(LUMO)は、化学反応において重要な役割を演じている。フロンティア軌道としてのHOMO, LUMOの電子密度が分子中で最大である位置において化学反応が起ることが説明された。そればかりでなく、多電子系における準粒子のエネルギーの解釈において、相関を含む一般化されたKoopmansの定理へと発展し得たことも強調すべきである。

7. ヴィリアル定理、分子結合および金属凝集に伴う電子密度の原子核近傍への収縮

ヴィリアル定理によれば、原子核および電子から成る任意の多電子系が、クーロン相互作用を通じて(外力を受けずに)、定常状態(平衡状態)を実現する際、系の全運動エネルギーTの2倍と全ポテンシャルエネルギーVの和は零に等しい($2T+V=0$)。ただし、原子核の座標の微小変化について系の全エネルギーは停留的であるとする。この定理から分子結合、固体凝集について一般的考察が可能である。定理は原子、および分子、固体に対して個別に成立する。従って、 $2\Delta T+\Delta V=0$ が成立する。結合、凝集エネルギーは $\Delta E = \Delta T+\Delta V$ で与えられ、当然負であるので、 $\Delta E = -\Delta T = \Delta V/2 < 0$ となる。つまり、結合、凝集に際して運動エネルギーは必ず増加($\Delta T > 0$)し、ポテンシャルエネルギーは減少($\Delta V < 0$)する。これはイオン性、共有性、金属性などに依らない普遍的関係である。近似的波動関数を用いる計算でも、波動関数中に長さをスケールする変分パラメーターを導入すれば、ヴィリアル定理は常に満たされる。しかし、正確な ΔT 、 $\Delta V/2$ が得られるわけではない。

多電子系に対する非制限ハートリー・フォック理論はヴィリアル定理を満たす。従って、正確な基底エネルギーとハートリー・フォック近似値の差として定義される相関エネルギーは、相関による運動エネルギーの増加量の負号、あるいは相関によるポテンシャルエネルギーの低下量の半分で表される。

Ruedenberg(1962)は、水素分子 H_2 における共有結合の量子力学的説明を最初に試みた

Heitler-London-杉浦の理論(1927)を注意深く批判検討した。水素分子の基底状態は1重項である。波動関数はスピン座標の交換に対して反対称なスピン関数部分と空間座標の交換に対して対称な空間部分の積から成る。この理論は波動関数の空間部分を以下のように近似する。水素分子中の2電子間には強い相関があると仮定して、各電子は別々の原子に所属するものとする。空間部分の波動関数は核間距離 R だけ離れた位置に中心をもつ2個の水素原子の1s軌道関数の積とその位置座標を交換した項の和によって近似する。すなわち、核間距離 R が十分大きく2個の水素原子に解離している状態で正確な波動関数の形を全ての R に適用する(重なり積分による規格化を行うが)。1s軌道関数のみを用いるという意味で摂動的な考えである。この理論では、いわゆる交換積分(ハミルトニアン期待値の諸々の項中で、交換項から生ずる部分)によって分子の主要な安定化が得られる。この理論から計算される結合エネルギーは、正確な理論値(あるいは実験値)4.747eVに対して、3.2eVである。平衡核間距離は正確な値1.40 a.u.に対してより大きく、1.65 a.u. と評価される。

しかし、この理論はヴィリアル定理を満たさないという意味で定性的に正しくない。ヴィリアル定理の結論とは反対に、ポテンシャルエネルギーを増加させ、運動エネルギーを低下させることによって、分子の安定化を図っている。近似的波動関数中の長さをスケールする変分パラメーターを導入し、ヴィリアル定理を満たすように修正すると、波動関数の変化に伴って、運動エネルギー T 、およびポテンシャルエネルギー V はそれぞれ大きく変化する。しかし、全エネルギー $E=T+V$ はわずか1.7%しか低下しない。

一方、核間距離 R だけ離れた2個の水素原子1s軌道の和から造られる結合軌道にスピン反平行な2電子が入る、分子軌道法的あるいは制限ハートリー・フォック的な波動関数は、二つの状態 $H^+ + H^-$ および $H + H$ の等比率の重ね合わせとなっている。核間距離 R が大きくなり二つの水素原子に解離する際、電子相関は重要な役割を演ずる。従って、制限ハートリー・フォックは解離状態の波動関数、およびエネルギーの双方を正しく表現しない。ちなみに、非制限ハートリー・フォックは正確な解離極限エネルギーを与えるが、その波動関数はこの極限での正しい形を与えない。

重要なのは平衡核間距離にある水素分子において、2電子間の相関がどの程度かを正しく理解することである。平衡核間距離での H_2 に対する、最小基底関数系の完全配置間相互作用(CI)の波動関数において、二つの状態 $H^+ + H^-$ および $H + H$ の確率振幅の比率は、0.114 : 1 程度である。この結果から、ハートリー・フォック近似とは異なり、平衡核間距離での水素分子では電子相関が強く、Heitler-London-杉浦近似がハートリー・フォック近似より真実に近いと考えられてきた。このCIは解離極限で正確な波動関数を与える。

H_2 から1個の電子を取り除いた H_2^+ は安定なイオンを形成する。これは1体問題である

ので正確に解ける。1 個の電子でも 2 個の陽子は結合するのである。その際交換力なるものは要らない。水素分子イオン H_2^+ では、平衡核間距離 $2.0a.u.$ 、結合エネルギー 2.79eV である。一方、高精度変分計算によれば、水素分子 H_2 では、平衡核間距離 $1.4a.u.$ 、結合エネルギー 4.75eV となる。2 電子による結合エネルギーは 1 電子の場合の 1.7 倍にもなる。 H_2^+ および H_2 に関して、運動エネルギー T 、ポテンシャルエネルギー V 、全エネルギー E のそれぞれの解離極限值からの差を、核間距離 R の関数として図示すれば、 H_2 には電子間クーロン斥力が存在するにもかかわらず、全く類似している(藤永 茂著「入門分子軌道法」参照)。ヴィリアル定理に従いながら、2 陽子の引力ポテンシャルからエネルギーの利得をできるかぎり得るという意味で、 H_2^+ および H_2 の結合の本質は同じである(H_2 では、2 電子は相互に避けて運動してはいるが)。上記の議論から、現実の水素分子中の 2 電子は、強い相関のため棲み分けて局在しているとは到底考えられない。平衡核間距離において、2 電子が各々の原子に局在し棲み分ければ、2 原子核の引力ポテンシャルからの利得が充分有効に得られない上に、運動エネルギーの低下も稼げないからである。

平衡核間距離での水素分子に対する、量子モンテカルロの計算(T. Cui および 高田康民からの私信)によれば、2 陽子を結ぶ直線の中点の垂直平面で空間を二分した場合、同じ半空間に 2 電子が同時に存在する確率と異なる半空間に 2 電子が存在する確率の比率は、Born-Oppenheimer 近似では、3 : 4 程度であると評価されている。この結果をどのように解釈すべきかについて問題は残っているにしても、注目すべき比率である。

Ruedenberg は、彼の考案したエネルギー区分法に基づいて、水素分子の結合エネルギーの内容を詳細に吟味した。彼は分子結合ばかりでなく金属凝集に際して、孤立原子の場合と比較して電子密度の原子核近傍への収縮が必ず生じて、この原子核近傍における電子密度の上昇がポテンシャルエネルギーの低下量 ΔV 、運動エネルギーの増加量 ΔT の定量的評価に不可欠であることを強調した。二つの水素原子が遠方から相互に近づくと、始めは各波動関数が相手の方に拡がって ΔT を減少させ、原子核ポテンシャルの深い部分にいた電子は浅い所に移動するので ΔV は逆に増加する(Heitler-London-杉浦近似と同じように)。これは接近の摂動論的な段階である。距離がさらに接近すると、二陽子間のクーロン斥力エネルギーが増加するので、孤立水素原子の場合に比較して、電子密度の各原子核の近傍への収縮が始まる。接近がさらに進んで分子の平衡核間距離に近づくと、電子密度の核近傍への収縮が一層進み、電子原子核間ポテンシャルエネルギーの低下によって、 ΔV は正から負へと符号を変えて核間距離 R の縮小とともに減少を続ける。一方、 ΔT は電子密度の核近傍への収縮が進むに伴って、負から正へと符号を変えて R の縮小とともに逆に増加を続ける。同時に二原子の中間部分における電子密度を、2 つの水素原子波動関数の重ね合わせよりも、高めることに

よって ΔT の低下を図る。平衡核間距離では、丁度 $d\Delta T/dR + d\Delta V/dR = 0$ となり、その結果 $2\Delta T + \Delta V = 0$ が成立して水素分子が形成される。

分子形成に伴う電子密度分布の必然的な変化、すなわち電子密度の原子核近傍への収縮は、摂動論の言葉で言えば、非摂動1s軌道にそれよりも10eVも高い2s, 2p励起軌道などを混ぜることに相当する。一般に分子は、構成原子の電子分布の重ね合わせとは、重要な点で異なる電子密度分布を示す。原子核近傍で異なるばかりでなく、十分遠方の電子密度分布は二つの原子核の全正電荷によるクーロン引力の影響を受けて減衰する。つまり、分子の波動関数の遠方における漸近形は構成原子の波動関数の重ね合わせでは表せない。従って、最小基底関数系の完全配置間相互作用(CI)の波動関数に含まれる、 $H^+ + H^-$ および $H + H$ の確率振幅の比率から、平衡核間距離での分子における電子相関を論ずること自体適切であるとは思えない。

分子の形成および金属の凝集に際して、電子密度の原子核近傍への収縮の程度は、利用し得る原子の非占有励起軌道、およびパウリの原理に従ってそれらを利用して分子結合、あるいは金属凝集に参与する価電子数に依存する。

8. フント則の解釈

原子の電子状態は、量子力学的効果とクーロン力による多体効果の間の微妙な均衡の結果として決められる。原子、分子の電子状態の計算には、ハートリー・フォック理論は適切な出発点である。これらの電子系は核の強いクーロン引力場の支配下にあるため、電子間クーロン斥力の効果のほとんどの部分は平均場近似で取り扱ってよい。原子、分子の相関エネルギーは全エネルギーの1%にも満たない。相関を考慮するために、ハートリー・フォック行列式の占有軌道を非占有軌道に置換して得られる行列式を用いて、多電子波動関数を展開する配置間相互作用(CI)を実施する際、行列式の選択に関してより洗練された諸方法が考案されてきた。

制限ハートリー・フォック理論による原子の計算は、実験と一致する電子配置および基底状態、すなわち最低エネルギー状態の全スピン角運動量 S 、および全軌道角運動量 L を全ての原子について再現する($Z=40$ のZrを唯一の例外として)。従って、首尾よくフントの経験則を説明したかに見える。

しかし、フント則を交換エネルギーの利得によるとする従来の説明は、ハートリー・フォック近似の段階ですら無効であることは、Boyd(1984)および他の化学者によって指摘されている。軽原子分子の低励起状態について実行された高精度の配置間相互作用(CI)の計算例を分析することにより、次のことが明らかになった。すなわち、3重項状態ではクーロン斥力に加えてパウリ排他律の強い影響のため電子は相互により隔てられるので、他の電子に

よる核の遮蔽が弱まり、その結果波動関数が原子核へ向かって収縮する。この電子密度の収縮によって得られるポテンシャルエネルギーの利得が高スピン状態の安定化の原因である。その際、中性原子、分子に対しては、3重項状態の電子間のクーロン斥力エネルギーは1重項状態より却って増加する。これは1重項、3重項状態の双方について別々に成立するヴィリアル定理を考えれば当然の結果と言える。イオン状態に対しては、1重項状態の方がより高いクーロン斥力エネルギーを持つ傾向を示すが、3重項状態の全エネルギーの安定化が原子核電子間のポテンシャルエネルギーの利得によって支配されていることは変わらない。

このフント則の解釈は普遍的であると期待される。恐らく、より重い原子の基底状態についても適合するであろう。例えば、3d遷移金属原子の3d軌道にZとともに電子が次第に詰まる場合、3d電子の強い方向性のため、既に占有された3d軌道による原子核の遮蔽は不完全である。動径方向の節を欠き、しかも不完全に核を遮蔽する3d電子は、交換およびクーロン相関の影響の下で原子核からの引力をより感受する。その結果、3d遷移金属原子またはそれらのイオンでは、原子番号Zの増加に伴う原子の大きさの縮小の傾向は、より顕著である。Boydの解釈による安定化を図ることが十分期待される。周期律列をアルカリ金属原子から不活性気体へと移行すれば、原子の大きさは規則的に縮小する。また、Xe(原子番号Z=54)の大きさは H^- よりも小さい。これらの事実からも、核からの強い引力の支配下での相関の様相として、Boydによるフント則の解釈は納得がいく。

配置間相互作用(CI)は線形変分法である。励起状態による展開を無限次まで実行すれば、原理的には正確な多電子波動関数に到達する。しかし、この方法は電子数Nの増加に伴い、収束が非常に遅くなる。展開を有限項で打ち切れば、CIで計算される相関エネルギーは電子数Nに比例せず、Nが無限大の極限で相関エネルギーの1電子あたりの値が零になる。いわゆる大きさについての無矛盾性に違反する。実際的には、Arに相当する電子数18程度が適用限界である。CIに代わって、より重い原子の相関エネルギーを高精度で計算するためには、密度汎関数理論が有望であろう。ただし、LDAを超えた精巧な近似を発展させる必要がある。

量子力学の誕生の前年(1925)、原子スペクトルから経験的に発見されて以来、既に77年も経過しているにもかかわらず、未だにフント第一則は完全には解釈されていない。現在の電算機の処理能力を鑑みて、多体理論に基づく超高精度な計算手法が考案されても良いはずである。

9. 密度汎関数理論の功績

密度汎関数理論(DFT)によれば、(i)不均一多電子系の基底状態の電子密度 $n(r)$ は、系の外的ポテンシャル、および基底状態の波動関数とユニークな対応関係にある。その結果、静的

な多電子系の任意の観測量(全エネルギーを含む)は、その基底状態の電子密度 $n(r)$ の汎関数である。(ii)全エネルギー汎関数 $E[n(r)]$ は、系を特徴づける原子核からの外的なポテンシャルエネルギーとこれに独立な部分、すなわち全ての多電子系に普遍的(系に独立な)な、電子密度 $n(r)$ の汎関数 $F[n(r)]$ との和として表わされる。(iii) $E[n(r)]$ は正確な $n(r)$ に対して最小値を取り、その値は正確な基底エネルギーを与える。

この変分原理から、現実系と同一な $n(r)$ をもつ相互作用のない参照系(仮想的な系)を記述する自己無撞着な一電子方程式(Kohn-Sham方程式)が導かれる(Hohenberg-Kohn, 1964/Kohn-Sham, 1965)。すなわち、基底状態の多体問題は、原子核からのポテンシャル、古典的ハートリーポテンシャル、そして局所的な形の交換相関ポテンシャル $v_{xc}(r)$ から成る有効一電子ポテンシャル $V_s(r)$ を通じて結合する、自己無撞着な一組の一電子問題に厳密に還元される。DFTは多体問題に対する一電子近似ではない。

電子密度 $n(r)$ と結合する外的な電場ばかりでなく、電子スピン密度と結合する外的な磁場の下での基底エネルギーの変分理論、すなわちスピンに依存した形式への密度汎関数理論の拡張もなされている(U. von Barth-Hedin, 1972)。

バンド理論に基づく金属の電子構造の研究において、DFTは予想以上の成果を上げた。その成功の根源的な理由は、(i)DFTが本来一体問題形式の厳密な多体理論であると同時に、(ii)現実の不均一な金属を局所的に均一電子液体と見なして、その交換相関エネルギーの密度依存性の知識を交換相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[n(r)]$ の扱いに借用する(局所密度近似(LDA))が金属中の伝導電子にかなり適合しているからである。

1978年、Moruzzi-Janak-WilliamsはDFTに基づいて、 $Z=50$ までの32個の全金属の電子構造、すなわち、エネルギーバンド、状態密度、マフィンティン内部の全電子および価電子密度分布、フェルミ準位波動関数の電子密度分布、原子および金属の電子密度分布の差などを、三つの基本的近似 (i) $v_{xc}(r)$ への局所密度近似(LDA)、(ii)マフィンティン近似、(iii)相対論的効果の無視、を用いて系統的に計算した。

彼らの仕事はバンド理論に基づく金属研究において記念碑的である。LDAを超えDFTを発展させるためには、彼らの計算結果を詳細に検討吟味する必要がある。

単純金属、4d遷移金属について、bccかfccの結晶構造を仮定して、計算された凝集エネルギー、平衡核間隔(格子定数)、圧縮率の値は実験との非常に良い一致を示した。3d、4d遷移金属系列に見られる、 Z の増加に伴う凝集エネルギー、平衡核間隔、圧縮率の2次曲線的な振舞いは、フェルミ準位の上昇と共にd軌道は、結合的から反結合的へ性格を変え、遷移系列の中央付近で結合軌道は満ちて、その後反結合軌道が詰まり始めることに原因する。

彼らの計算は $Z=50$ までの金属中、Fe, Co, Niのみが強磁性を示すことを予測し、その発現機構を定量的に解明した。Fe, Co, Niに対して計算された常磁性帯磁率の増強因子は負また

は異常に大きく、これらの金属の強磁性状態への不安定性のための十分条件を示した。用いた帯磁率の表式は、バンド効果および交換相関効果をDFTの枠組みで正確に扱い、Stonerの強磁性出現の条件(1939)を精密化している(Vosko-Perdew, 1975/Gunnarsson, 1976)。

実際、Fe, Co, Niに対して実施されたスピン分極したエネルギーバンド計算は、強磁性状態がより低い基底エネルギーを持つことを示すとともに、実験とよく一致する磁気モーメント M の値を与えた。また、常磁性を仮定した3d遷移金属の平衡核間隔、圧縮率の計算に見られた実験値との不一致の多くは強磁性によって説明された。Fe, Co, Ni原子は周期律表の3d遷移系列の後半部に位置して、半分以上詰められた3d殻を持つ。3d軌道による原子核の遮蔽は軌道の強い方向性のため不完全であるため、 Z とともに3d軌道は核の方に引かれる。上記の原子の性質は金属の諸性質にも反映する。これらの金属の3dバンドの上半分は反結合状態から成る。3d軌道の不完全な核遮蔽のため、 Z とともに3d軌道の局在化がより顕著になる。その結果、Fe(bcc構造)ではフェルミ準位の状態密度 $N(\epsilon_F)$ は高く、同じfcc構造のCo, Niでは、 $N(\epsilon_F)$ は Z とともにより増加する。

フェルミ面上のスピン平行、反平行な電子間の相互作用の差、すなわち交換相互作用 J は強磁性への不安定性を決める重要因子である。電子液体の J は電子密度の減小関数である。ちなみに、 r_s とともに電子液体の J は増加するが、圧縮率に関して系が不安定性を示す臨界密度($r_s = 5.25$)より高密度側(均一電子液体モデルの適用範囲内)では、常磁性状態がより安定である。金属の密度は一般に Z と共に増加するので、 J は全体的には Z とともに減小傾向を示す。しかし、これらの3d遷移金属付近では、 Z とともに J が局所的に増加することが強磁性の発現に本質的である。3d遷移系列ではフェルミ準位が上昇するに従って、フェルミ準位波動関数は平面波的からより局在したd電子的へと性格を変える。後半のFe, Co, Niに対するフェルミ準位波動関数は、不完全な核遮蔽のためdバンド頂上付近で高度に局在化した反結合d軌道から主として構成される。 J の局所的増加は、 Z とともにフェルミ準位波動関数の電荷分布が、不完全な核遮蔽のため核の方へより局在化し、しかもその振幅が高くなることに原因する。

強磁性への不安定化は上記の $N(\epsilon_F)$ と J の相乗効果である。つまり、 $N(\epsilon_F)$ および J の双方が最大値を取る必要がある。結論として強磁性の発現は3dバンド頂上付近での不完全な核遮蔽によるフェルミ準位軌道の局在性に帰因する。

金属全般について、圧縮率の主要部分はマフィンティン球の隙間に分布する一様電子密度(全空間で定義される通常の r_s の値より幾分小さい値 r_s^*)に相当する均一電子液体の圧縮率の理論値を用いて解釈される。つまり、マフィンティン球内の電荷分布は圧縮されにくい。

r_s^* が増加するとともに、圧縮率 $\kappa^{-1} = \Omega \delta^2 E / \delta \Omega^2$ の値は減少する。全金属中 r_s^* の値の最も大きいアルカリ金属では圧縮率は最も小さく、他の金属と比べると、ほとんど零に近い値を示すと言ってよい。最低金属密度領域のアルカリ金属を超えて、等方的金属状態が $r_s^* > 5.25$ の領域に存続しない事実は、電子液体模型の示す圧縮率に関する不安定性 ($r_s > 5.25$) を反映するものと解釈しても良いであろう。

電子液体の圧縮率 κ^{-1} が零になれば (κ が発散すれば)、一電子スペクトル関数 $A(k, \epsilon)$ 、および動的構造因子 $S(q, \omega)$ の精巧な計算に際しても、自己エネルギーとバーテックス間の自己無撞着な汎関数関係は、もはやを維持されなくなる(高田康民)。

10. 局所密度近似の限界

均一電子液体の交換相関エネルギーの知識を借用するLDAは、その構成上、金属凝集に関与する価電子中、s電子、p電子に対してはかなり良い近似である。しかし、遷移金属の凝集に参与する4d電子、3d電子、そして原子芯の電子へと軌道の局在性が増すに従って、LDAの適用性、有効性は次第に失われる。幸いなことに、LDAの適用が最不適な原子芯は凝集に直接的には関与しない。原子芯のような離散的エネルギー準位の系に対して、LDAは交換エネルギーを10%以上過小評価し、逆に相関エネルギーを2倍以上過大評価する。これは、LDAによる交換項の扱いがハートリー項中の自己相互作用項を相殺し損ねること、および電子液体の相関エネルギーの大きさが密度とともに増加することに原因する(対数項に接続するように)。波動関数が系全体に均一に広がっている電子液体では、自己相互作用は無視できる。しかし、波動関数の局在性が増すと共に自己相互作用項の扱いは深刻な問題となる。

凝集エネルギーは原子の個別集団と金属の基底エネルギーの差で定義される。その一原子あたりの大きさは、原子芯におけるLDAのもたらす誤差よりもずっと小さい。つまり、凝集エネルギーの評価は、原子と金属の双方に共通する原子芯からの大きな誤差の系統的な相殺を利用している。両者の間で誤差がよく相殺するように、原子の計算に用いるスピン分極したLDAは、分極が消える場合、金属の計算に用いるLDAに還元する。スピン分極したLDAによる原子の基底エネルギー計算値は、相関を含むはずなのに、ハートリー・フォック近似の値よりも系統的に高い。LDAによる交換の扱いが、自己相互作用項を相殺しないためである。元来、原子の相関エネルギーは全エネルギーの1%以下である。一電子あたりのその平均的な大きさは約75mRy程度で、 $r_s=3\sim 4$ 付近の金属密度での電子液体の相関エネルギーと同程度である。しかし、その交換エネルギーに対する比率は、金属密度の電子液体と比べて原子では一桁小さい。つまり、原子では相関以前に交換の正確な扱いが不可欠で

ある。一方、金属中で遍歴的ではあるが、かなりの局在性を保持する3dおよび4d電子でも、LDAによる交換エネルギーの過小評価と相関エネルギーの過大評価の間に相殺がある。これはLDAの適用に利している。

LDAで計算されたCuの3dバンドは、フェルミ準位下の高すぎる位置に現われる。それに応じて、Cuのフェルミ面の[111]方向のいわゆる neck 部分の断面積は、実験と比較して、約18%過大評価される。Znの3dバンドように局在化が増すと、この傾向はより著しくなる。3dバンドが高すぎる位置に計算される傾向は、LDAでは交換が自己相互作用を相殺しないことに原因すると思われる。

LDAによる3d遷移金属の凝集エネルギーの計算値は、実験値との深刻な不一致を示す。LDAは凝集エネルギーを系統的に過大評価する。磁気秩序を考慮した計算は不一致をさらに拡大する。1原子あたりの凝集エネルギーの大きさと比較して、原子、金属(1原子あたりの)いずれのエネルギー計算においても、ずっと大きな絶対誤差が存在する。しかし、凝集エネルギーの不一致の原因は、どちらかといえば、原子の計算にある。

また、LDAに頼る計算では、単純金属の原子核近傍における電子密度は、孤立原子の核近傍における電子密度と比較して低くなる。すなわち、Ruedenbergの強調した、

「金属の凝集に際して生ずる原子核近傍における価電子密度の上昇」を表現し損ねている。

元来、均一電子液体の交換相関エネルギーの知識を借用するLDAは、不均一な現実の多電子系において相関が電子密度分布 $n(r)$ の空間的变化を引き起こす様相を適切には記述できない。Moruzzi-Janak-Williams がLDAを賢明にも金属にのみ適用したのは、この近似の本質的性格を熟知していたからである。半導体に適用すれば、Siではエネルギーギャップを1/3程度に過小評価する。LDAはエネルギーギャップを零、すなわち半導体を金属として誤って評価してしまうことすら引き起こす。LDAによる半導体のエネルギーギャップの過小評価の主要な原因は、その局所的交換ポテンシャルが古典的ハートリーポテンシャル中の自己相互作用項を相殺できないからである。

11. 相対論的バンド計算と稀土類およびウラン化合物中の4f、5f軌道の遍歴性

原子番号 $Z=57$ から始まる稀土類系列、および $Z=89$ から始まるアクチナイド系列は、それぞれ4f、5f軌道電子を持つ。Ce($Z=58$)、U($Z=92$)などの金属化合物の電子的諸性質は4f、5f軌道によって特徴づけられる。その電子構造の研究には、原子番号が大きいと、一電子Dirac方程式に基づく相対論効果の本格的な取り扱いが不可欠である。これらの物質では、強い核引力場の最深部付近を運動するs電子の速度は光速に比較し得る程度に達する。そのため、相対論効果によって電子の質量は増加し、s軌道は核に向かって収縮する。このs電子密度の収縮は、4f、5f軌道電子に対する核引力場の遮蔽を増強する結果、これらの波動関数

は隣接原子間で多少重なりを持つほどに拡がり、遍歴的性格を帯びる。かくして、f電子は狭いバンドを形成し、フェルミ面の構成に参与する。長谷川 彰らは、LDAおよびマフィンティン近似を用いて、DFTの枠組みの中でDirac方程式を自己無撞着に解いて、4f電子の遍歴性を記述する相対論的バンド理論が、大貫惇睦らが多数のf電子化合物について実験的に観測したフェルミ面を系統的に良く説明することを示した。金属化合物中の5f電子はもちろん4f電子は、相対論効果のため、基底状態において遍歴的に成り得ることが論証された。フェルミ面の形状に関しては、かなりの成功を収めたが、多数のf電子系に見られる特徴的な性質、すなわち重い有効質量の定量的評価に関しては、その物理的起源の解明とともに未解決のままである。

12. Dyson方程式とKohn-Sham方程式の関連

Kohn-Sham方程式(KS)の解は準粒子のエネルギーと同一ではない。また、KS方程式から決められるフェルミ面は真のフェルミ面とは異なる(Mearns, 1988)。しかし、KS方程式はDyson方程式と同一な最高占有エネルギー準位(化学ポテンシャル μ)、および同一な電子密度 $n(r)$ を与える。そして、電子液体の研究結果から判断すれば、実際の金属の準粒子のエネルギー分散 $E(k)$ の決定においても、繰り込まれたグリーン関数 G と非摂動グリーン関数 G^0 の間で極の性質に本質的な変化が生じない限り、そして逆格子ベクトル K のマトリックスとして表示される自己エネルギー $\Sigma_{KK'}(k, \omega; [G])$ において、非対角要素の効果が小さければ、非局所性(波数依存性)と ω 依存性の間に著しい相殺が期待される。この場合、フェルミ準位からプラズマ振動エネルギー程度以上高くない場合、KS方程式の解は準粒子のエネルギーに対するかなり良い近似であると予測される。そしてDysonおよびKS方程式の解の波数依存性の差は、電子液体における準粒子の有効質量比 m^*/m の1からのずれ程度であろう。

一方、金属の準粒子エネルギー決定において、 $\Sigma_{KK'}(k, \omega; [G])$ の非対角要素の効果が本質的に重要な場合には、バンド効果とのからみから、どのような多体効果が生じ得るかは、解明されていない。特に、s,p,d,f電子の間など、性格の異なる電子間の混成からフェルミ面(あるいはエネルギーギャップ)が構成される場合、混成のため G と G^0 の間で極の性質に本質的な変化が起り得ることが十分期待される。

混成に起因する準粒子への多体効果は、単種の電子から成る電子液体の相関には全く見られない新しい様相を呈する可能性がある。この場合、1電子グリーン関数のくりこみ効果には、単種の電子から成る多電子系のくりこみ効果の他に、s,p,d,fなど性格の異なる軌道の混成による準粒子の再構成も自ずと含まれる。

Casida(1995)は、DysonおよびKS方程式の基盤である変分原理、 $\delta E[G]/\delta G(r, r', \omega)=0$ および $\delta E[n]/\delta n(r)=0$ の考察から、適切な近似を用いて「KS方程式の交換相関ポテンシャル

$v_{xc}(r)$ は、 $\Sigma(r,r',\omega;[G])$ を変分的に最適化した局所形である」と解釈している。従って、交換相関ポテンシャル $v_{xc}(r)$ は、 $n(r)$ の空間的变化を伴う多体効果に関する限り「混成に起因する準粒子エネルギーへの多体効果」を実質的にかなり良く表現すると期待される。

半導体のバンドギャップは $N+1$ 、および N 体系の基底エネルギーの差として定義される。従って、バンドギャップに関しては、Dyson方程式とKS方程式の解の関係が解明されている。密度汎関数理論における基底エネルギー $E[n(r)]$ の $n(r)$ についての汎関数微分は系の全粒子数 N が整数の所で不連続を示す($N-\delta$ および $N+\delta$ の極限で不連続)。 N 体系のKS方程式の最低非占有エネルギー準位と最高占有エネルギー準位の差で定義されるKSバンドギャップ E_g^{KS} とDyson方程式のバンドギャップ E_g は $E_g^{KS} + \Delta_{xc} = E_g$ の関係にある。ここで、 Δ_{xc} は交換・相関ポテンシャルの不連続を表わす。

ハートレー・フォック近似の段階で、Siのバンドギャップに関するDyson方程式とKS方程式の解の上記の関係が高精度で確かめられている。ハートレー・フォック基底エネルギー汎関数を、電子密度 $n(r)$ について変分して、対応するKS方程式導かれる。すなわち、KS軌道 $\psi_i^{KS}(r)$ で表現される交換エネルギー汎関数 $E_x[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ を用いれば、交換を正確に扱うことができる。その際、 $v_x(r) = \delta E_x[\{\psi_i^{KS}(r)\}] / \delta n(r)$ を $\delta E_x[\{\psi_i^{KS}(r)\}] / \delta \psi_i^{KS}(r)$ を通じて求める方法、いわゆるOptimized Effective Potential(OEP)の積分方程式を解く方法が確立している(T. Grabo et al, 2000)。このハートレー・フォック近似のKS版は、基底エネルギーを本来のハートレー・フォック近似の値より僅かに高く評価するが、 $n(r)$ については却ってより良い結果を与えるようである。この方法では、自己相互作用項が完全に相殺される。軌道に依存した相関エネルギー汎関数を扱うための良い出発点でもある。Dyson 方程式中の自己エネルギーとは異なって、密度汎関数理論では、相関が交換の非物理的挙動を相殺する様相は生じない。つまり、 $v_x(r)$ と $v_c(r)$ は独立に扱える。

Stadeleら(1997)のSiに対する詳細な計算によれば、 $E_g^{HFKS} + \Delta_x = E_g^{HF}$ の関係が3% 以内の誤差で成立する。注目すべきことに、交換を正確に扱うKS方程式で計算された半導体のバンドギャップ E_g^{HFKS} は自己相互作用が完全に除かれているため、LDAとは違って、実験値にかなり近い。一方、交換ポテンシャルの不連続 Δ_x の値は実験的バンドギャップ、あるいは E_g^{HFKS} の2倍程度の大きさである。そして、それらの和はハートレー・フォック理論で計算されたバンドギャップにほとんど等しい。これは相関ポテンシャルの不連続 Δ_c は Δ_x のほとんどの部分を相殺すべきことを意味する。

標準的多体理論では、交換項に遮蔽という長距離相関を取り入れることによって過大評価

されたバンドギャップが改善される。一方、密度汎関数理論では同じ物理は Δ_x と Δ_c の間の著しい相殺によって表現される。電子液体に対するDyson および KS方程式の解の比較との類似から、半導体についてもDyson方程式のバンドギャップは一般にKS方程式のバンドギャップより多少大きいであろう。すなわち、恐らく $\Delta_{xc} = \Delta_x + \Delta_c$ は小さいが、正であると推測される ($\Delta_{xc}/E_g < 1$)。つまり、金属、半導体いずれにも共通して、KS方程式はDyson方程式より占有非占有状態の境界付近で状態密度を多少過大評価する傾向を示す。以上の議論から、半導体のバンドギャップ E_g は、KS方程式のバンドギャップ E_g^{KS} によってかなり良く近似されると期待される。

13. 軌道に依存する交換相関エネルギー汎関数に基づく密度汎関数理論

DFTに基づくエネルギーバンド理論において、当面する最重要な課題はLDAを超えて、より精度のよい交換相関の取り扱いを発展させ、いわゆる強相関電子系の電子構造の解明に寄与することである。この目的のために、われわれが考案した「軌道に依存する相関エネルギー汎関数に基づくバンド計算の方式」を以下で概略する(安原・樋口, 2001)。前記の軌道に依存する交換エネルギー汎関数とともに用いれば、原子、および固体の交換相関の計算精度は格段に向上すると期待される。いわゆる強相関電子系の電子構造を解釈する可能性との関連で、この軌道に依存する相関エネルギー汎関数の諸性質を述べる。これは、「 $n(r)$ の空間的变化に関連して生ずる、準粒子エネルギーへの多体効果は、Dyson方程式に依らずとも $v_{xc}(r)$ を通じてかなり良く近似される」という前提に基づいている。

DFTにおける基底エネルギー E の区分から始める。まず、運動エネルギー T を、現実系と同一な $n(r)$ を持つ相互作用のない参照系の運動エネルギー T_s と相関に必然的に伴う運動エネルギーの増加量 T_c に分離する。原子核電子間のポテンシャルエネルギー U は通常の形のままである。電子間斥力エネルギーは、交換相関のためハートリーエネルギー E_H より低下する。その低下量に T_c を加えて部分的に相殺し、実質的な低下量を交換相関エネルギー E_{xc} として定義する。すなわち、 $E = T_s + U + E_H + E_{xc}$ となる。 $E_H + E_{xc}$ の正確な表式は、 E_H の表式中のクーロンポテンシャル $e^2/|r-r'|$ に、結合定数 e^2 に関して平均した対相関関数 $g(r,r')$ を乗じて与えられる(J. Harris and R. O. Jones, 1974)。 $g(r,r')$ は通常の対相関関数と同様な挙動を示す。短距離では1より小さく、距離とともに増加して電子間平均距離付近で1をわずかに超えて、非常になだらかなピークを持ってから1に漸近する。短距離における $g(r,r')$ の1からのずれは、 T_c の効果を含んでいるため、本来の対相関関数と比較すれば縮小している。二電子の位置 r, r' が双方とも原子核の近傍にあり、 $g(r,r')$ が1より有意に小さい値を持つような領域を考える。そこでは、短距離相関のため核の遮蔽はハートリー近似よりも弱めら

れる。その結果、 $T_S + U + E_H$ を最小にするハートリー近似の電子密度分布 $n(r)$ と比較して、交換相関を取り入れて計算された $n(r)$ は原子核近傍でより上昇する。つまり、交換相関は電子間斥力エネルギーを減少させるばかりでなく、 E の中で唯一負である U をより低下させるように $n(r)$ の空間的变化をもたらす、それに応じて T_S を増加させるけれども、 E を全体的に低下させる。

一方、電子液体における相関は、電子密度の均一性を保持する。相関は運動エネルギーを増加させる($T_c > 0$)。 T_c を加えて得られる、相関による電子間斥力エネルギーの正味の低下量が相関エネルギーとなる。電子液体の交換相関エネルギーの知識を借用するLDAは、現実の不均一多電子系の相関が $n(r)$ の空間的变化をもたらす様相を適切には記述できない。LDAの計算結果の検討から判明したように、局在性の強い軌道間の交換の正確な扱いはそれ自身重要であるばかりでなく、相関を正確に取り込むための不可欠な前提である。

元来、多電子波動関数の反対称性から出現する交換エネルギー E_x は、ハートリーエネルギー E_H と対等に扱うべきである。両者とも、クーロン相互作用に関してあらわに一次である。同様に、二次以上の全ての寄与である相関エネルギーの扱いに関しても、直接項と対応する交換項に分離して扱えば、物理的に均衡のとれた表式となる。まず、KS軌道に関する、電子間クーロン相互作用について2次の摂動を考える。これは直接項と対応する交換項から成る。直接項は、電子液体の場合と同様に、金属に対して発散する。しかし、高次の全ての摂動項からの寄与を、2次の直接、交換両項中の片方のクーロン相互作用 $v(r) = e^2/r$ を有効相互作用 $v_{\text{eff}}(r)$ で置き換えることによって取り込むことが形式上可能である。実際、このような $v_{\text{eff}}(r)$ を電子液体について正確に定義することができる。つまり、 $v_{\text{eff}}(r)$ は2次の摂動を超えた全ての長、中、短距離相関を表わす量である。われわれは金属密度領域での電子液体について、高精度の相関エネルギーを与える $v_{\text{eff}}(r)$ を求めた(一電子あたり0.5mRy程度の誤差の範囲内で)。長距離相関の記述に適切なRPAと短距離相関の記述に本質的な粒子粒子梯子型相互作用の無限系列を、対応する交換効果を自己無撞着に含めるように、内挿する方法に基づいて、われわれは $v_{\text{eff}}(r)$ を数値評価した。相関の影響を受けて、 $v_{\text{eff}}(r)$ は全ての r に対してクーロン相互作用 $v(r)$ より減少する。長距離では遮蔽のため最も減少する。短距離での減少も重要である。電子間の相互回避が最も困難な中間距離では最も減少されない。

われわれは軌道に依存する相関エネルギー汎関数の表式として、KS軌道、KS一電子エネルギーから計算された、2次の直接および交換摂動項に類似した形を採用する。ただし、これらの2項中に現われる有効相互作用については、電子液体の有効相互作用 $v_{\text{eff}}(r)$ を借用する。電子液体で行った $v_{\text{eff}}(r)$ を求める手続きを、平面波の代わりにKS軌道を用いて行え

ば、全てが軌道に依存した相関エネルギー汎関数の表式を得ることが可能である。

$E_c[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ から相関ポテンシャル $v_c(r)$ を求めるには、 $v_x(r)$ の場合と同様にOEPの積分方程式を解けばよい。ただし、この場合 $v_{eff}(r)$ の $n(r)$ に関する汎関数微分も必要である。これについては、近似 $\delta v_{eff}(r')/\delta n(r)=dv_{eff}(r)/dn\delta(r-r')$ を用いる。電子液体から借用する物理量 $v_{eff}(r)$ および $dv_{eff}(r)/dn$ を評価する際、採用すべき電子密度は、「金属の圧縮率の値の主要部分は、マフィンティン球の隙間の一様電子密度に相当する電子液体の圧縮率によって良く近似できる」事実を活用する。まずLDAで計算されたマフィンティン球の隙間の密度パラメーター r_s^* を出発値とする。次に逐次法によって、得られた $v_c(r)$ から計算されたマフィンティン球の隙間の一様電子密度の値がインプットとアウトプットで一致するように自己無撞着に r_s^* を決める。

上記の $E_x[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ 、および $E_c[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ に基づくDFTの諸性質をまとめる。

(i) E_c は、金属中のほとんど自由な電子の相関エネルギーはもちろん、強く束縛されているが遍歴的な電子の相関エネルギーの定量的評価にも有効である。正確な交換エネルギーはもちろん、格段に精度の良い相関エネルギーの評価が、原子および金属(半導体にも)の双方について期待できる。 E_c は直接項と対応する交換項から成るので、高次の自己相互作用も自動的に相殺される。均一な極限でLDAに還元する。 E_c の直接項は E_H の大きさを、 E_c の交換項は E_x の大きさを、それぞれ均衡良く減少させる効果を示す。従って、相関が $n(r)$ の空間的变化をいかに生ぜしめるかという点で、相関の物理的意味合いは明瞭である。

Ruedenbergの強調した、孤立原子と比較した場合の、金属における電子密度分布の原子核近傍での上昇が記述され得ると期待される。

電子液体の $v_{eff}(r)$ の計算とともに得られる、結合定数に関して平均した、スピンの依存する対相関関数 $g\sigma\sigma'(r)$ の挙動は、パウリの原理 $g\sigma\sigma(0)=0$ を満たし、全ての距離 r についても十分正確である。

金属密度領域での電子液体の相関エネルギーの約70%はクーロン孔の形成から生ずる。残りの約30%は、クーロン斥力の影響でフェルミ孔が短距離でより深くなる効果から生ずる(この割合は高密度極限では50%!)。相関エネルギーの成分に関する上記の比率は、現実の金属において凝集に参与する性格の異なる全ての電子の間の相関エネルギーについても成立すると十分期待される。

(ii) われわれの理論は、 $E_x[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ および $E_c[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ に基づく、高度に自己無撞着なDFTである。占有、および非占有軌道の汎関数である $E_c[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ は、 $E_x[\{\psi_i^{KS}(r)\}]$ のみ含むハートリー・フォックのKS版とは、本質的に異なった一電子エネルギースペクトル

を、特にフェルミ準位近傍(あるいはエネルギーギャップ付近)で与える可能性を持つ。2次の摂動項類似の E_c 表式において、エネルギー分母の小さい領域からの寄与に着目すれば、

「フェルミ準位近傍における性格の異なる軌道間の強い混成によって一電子軌道を再構成し、状態密度を増加させて相関エネルギーの利得を稼ぎ得る」ことが予測される。このフェルミ準位の極く近傍の状態密度の増加による E_c の低下の程度は、同時に起る占有バンドエネルギーの増加との均衡で、全エネルギーの表式が最も安定化するように決められる。これは、単種の電子から成る電子液体には存在しない相関の新しい様相であり、軌道に依存した相関エネルギー汎関数によって始めて記述できる。いわゆる重い電子系では、伝導電子とf電子は上記の相関効果によって強く混成して、フェルミ準位の極く近傍の状態密度を異常に高めているものと推察される。

(iii)高度に自己無撞着な計算を実行する上での多くの技術的な諸問題が予想される。OEPの積分方程式を精度良く解いて、正確な $v_x(r)$ および $v_c(r)$ を求めることが肝心である。原子核近傍からマフィンティン球の半径にわたって、 $v_x(r)$ および $v_c(r)$ の挙動はLDAの場合とは有意に異なってくるはずである。

(iv)上記の理論のスピン分極した場合への拡張も可能である。

14. GW近似は金属には無効である

準粒子を正確に記述するDyson方程式を追求する正統的方法は、自己エネルギーの非局所性およびエネルギー変数依存性、逆格子ベクトルに関するマトリックス性、複素数の固有値、準粒子波動関数の非直交性など、取り扱い困難な諸問題を伴う。これらを簡略化して、GW近似は金属のエネルギーバンド計算に用いられている。しかし、GW近似は金属密度領域の電子液体に対して、定性的に正しい自己エネルギー補正の波数依存性を与えない。このようなGW近似を現実の金属に適用しても、信頼できる結果は到底期待できない。自己無撞着なGWも健全な近似ではない。パウリの原理を満たし、交換相関を正確に取り入れる自己無撞着な計算を目指すためには、Gの汎関数として対称性の良い自己エネルギーの表式を現実の金属に適用し、パーテックスを高次まで系統的に考慮する必要がある。

金属密度領域における電子液体の自己エネルギー補正の定性的に正しい波数依存性および有効質量の情報を、スピン平行な電子間の非局所的ポテンシャル(交換ポテンシャルに類似した)の形にまとめた、Wについて高次(無限次)の効果を含むハートリー・フォック類似の自己無撞着な方程式が提案されている(安原・高田, 1991)。この方程式に基づいて、実際にNaのエネルギーバンドの計算が実行されている(石原ほか, 2001)。電子液体と同様に交換相関効果のため、Naの占有バンド幅は多少広がる。スピン平行な電子間の非局所的ポテンシャルのフェルミ面の歪みへの影響は認められない。

一方、エネルギーギャップのある半導体、絶縁体に対しては、自己無撞着なGW近似、および $\Phi[G]$ を W に関して展開する方法に基づいてHedinが導いた G に対する自己無撞着な一連の方程式は、それほど悪くないと思われる。半導体では、エネルギーギャップが存在するため、金属の場合と異なり(静的)誘電関数が長波長の極限でも発散せず有限の値を持つからである。従って、半導体におけるハートリー・フォック近似に対する分極効果の定量的評価は、 W に関する展開によって、かなり良く記述されると期待される(パウリ原理は満たされないが)。

15. バンド理論は破綻しているか？

結晶の周期的ポテンシャル中を伝播する一電子問題では、波動関数は自由電子の波動関数、 $\Omega^{-1/2}\exp(ikr)$ を結晶の周期をもつ関数 $u_k(r)$ で変調したものとなる。通常波動関数は、結晶格子の基本並進ベクトルに対する逆格子の基本ベクトルから定義される k 空間内の単位胞、すなわち第一Brillouin帯内に変域をもつ波数ベクトル k によって分類される。結晶の任意の格子ベクトル R だけ位置 r を移動すると、波動関数はもとの関数に位相因子 $\exp(ikR)$ が付け加わる。一つの k に対して、無限個のエネルギー固有値 $E_n(k)$ が存在し、その順番は整数 n で指定される。 $E_n(k)$ は第一Brillouin帯内で連続的に変化して、各整数 n に対してエネルギー・バンドをつくる(Bloch, 1928)。

エネルギーが十分低く、固体の凝集に非常に少ししか関与しない電子のエネルギー・バンドにおいても、 $E_n(k)$ の波数依存性、すなわちエネルギーバンド幅は非常にわずかながらも必ず存在する。結晶中である限り、電子の波動関数が完全に局在し隣接する原子との重なりが皆無ではあり得ないからである。占有バンドに属する整数 n および波数 k に依存して、電子が結晶中を伝播する速度にかなりの差があっても、結晶の周期性の下では、電子の波動関数は全て結晶全体に広がるブロッホ関数となる。一方、不純物などにより、結晶の周期性を乱す不規則性が生じて、それがある程度を超える場合に電子の波動関数が局在化する現象は、アンダーソン局在(1958)としてよく知られている。

上記のブロッホの定理に基づいて、A. H. Wilson (1931, 1936)は金属、半導体、絶縁体の分類を論じた。第一Brillouin帯内の k 点の総数は単位体積あたりの結晶中の単位胞の総数 N に等しい。スピン自由度を含めて一つのバンドに収容可能な電子数は $2N$ である。すなわち、一つのバンドについて結晶の単位胞あたり2個の電子状態が存在する。

フェルミ統計に従って一番下のバンドの最低準位から電子を順に詰めた場合、最高占有準位がバンドの途中にあれば金属となり、最高占有バンドを電子が丁度満たして、上のバンドとの間にギャップを残せば絶縁体、ギャップが小さければ半導体である。結晶の単位胞あたりの電子数が奇数の場合、電子はエネルギー・バンドを部分的にしか満たさないの、基

基底状態は必ず金属となる。すなわち、系は無限小のエネルギーで励起する。一方、結晶の単位胞あたりの電子数が偶数の場合、最上占有バンドは電子によって丁度詰められ満たされる。さらに上のバンドと重なり合わず、エネルギーギャップが存在すれば、基底状態は半導体か絶縁体となる。上のバンドと重なり合っていれば、下のバンドに全ての電子を詰めて一杯にしないで、部分的に上のバンドに入った方がエネルギー的に有利で金属となる。

しかし、1937頃、3d遷移金属酸化物、 MnO , FeO , CoO , NiO の示す絶縁性は、結晶構造が全てNaCl型であることから、上記の分類法に適合しないことが指摘された。以来、これらの遷移金属酸化物、およびいわゆる強相関電子系では、強い電子相関のためバンド理論は破綻していると広く信じられるようになった。その代わり、一電子模型であるバンド計算では取り入れられない電子相関に起因して、電子が各々の原子に棲み別けて絶縁体状態を実現するという考え、いわゆるMott絶縁体なる概念が広く受け入れられるようになった。

このMott絶縁体は、Heitler-London型の絶縁体とも呼ばれている。そして、これらの遷移金属酸化物全てが示す反強磁性については、P.W. Andersonの超交換相互作用による解釈が広く受け入れられている。

果たしてバンド理論は本当に破綻しているのだろうか？ この問題についてのSlaterの見解、J. Kublerの見解および共同研究者のLSD(スピン分極したLDA)による計算結果、さらにはLSDA+U(1991)、SIC-LSD(1990,1995)による計算結果などから判断すれば、LSDAを超えてDFTの交換相関エネルギー汎関数、および $v_{xc}(r)$ をより正確に取り扱えば、恐らくほとんどの場合「バンド理論は破綻しない」と思われる。

(i)金属、半導体、絶縁体は、ヴィリアル定理に従って凝集している。固体の凝集は、 H_2 が2個のHに解離する際に相関が決定的な役割を演ずる状況とはかなり異なっている。バンド計算は、初期の段階では、ハートリー・フォック・スレーターの自己無撞着な一電子方程式にその理論的基盤を置いていた。この方程式は電子間のクーロン相互作用効果の主要部分を平均場近似の形で取り込み、交換項の困難性をスレーター流に解決している。

一方、密度汎関数理論(DFT)は多電子系の基底状態に対する、自己無撞着な一電子問題形式の厳密な多体理論である。決して一電子近似ではない。交換相関エネルギー汎関数、および局所的な交換相関ポテンシャル $v_{xc}(r)$ が正確であれば、KS方程式に対してWilsonの理論を適用することにより、金属、半導体、絶縁体の分類が可能である。

(ii)次にスレーターの見解を要約する(J.C. Slater, *The Self-consistent Field for Molecules and Solids* Vol 4, McGraw-Hill, 1974, page 232)。反強磁性の結晶 MnO では、磁気秩序に伴う2倍の周期性の発生に伴ってBrillouin帯が半分になって、フェルミ面のところにバンドギャップを持つ絶縁体となり得る。 NiO は、 MnO より分子あたり3個多い電子を持ち、それらは3dの下向きスピン状態に入ると期待される。 NiO のエネルギーバ

ンドがMnOと同じであるとすれば、これらの電子は部分的に伝導帯を満たして、金属になるはずである。しかし、実際は絶縁体である。反強磁性状態でのNiOについてのバンド計算(T. M. Wilson, 1968)において、NiO結晶中の3dの下向きスピン状態は、結晶場(配位子場)の効果の影響を受けて、エネルギーの低い3重に縮退した t_{2g} バンドとエネルギーの高い2重に縮退した e_g バンドに分離する。NiOのバンド構造の詳細は、配位子場とスピン分極の組み合わせによって、理解されるべきである。3dのスピン下向き t_{2g} バンドに3個の電子を詰めて、より高い3dのスピン下向き e_g バンドとの間にエネルギーギャップを保持すれば、NiOの反強磁性相の絶縁性は理解し得る。

FeO, CoOの絶縁性も、NiO場合と同様にギャップの存在によって説明されなければならない。FeO, CoO結晶の歪みは、NiO場合とは異なっていることが知られている。従って、FeO, CoOのバンド構造はNiOの場合と異なり、ギャップの存在が期待され得る。

$T > T_N$ (ネール温度)において存続するNiOの絶縁性は、結晶の菱面体的な歪みが消失するので、別の説明を要する。常磁性温度領域 $T > T_N$ (ネール温度)でのNiOの結晶には、非常に高温でない限り個々のイオンにスピン分極が存続している。 $T > T_N$ では、Mottらが主張する強い電子相関に起因して局在軌道が生ずるのではなく、結晶中でイオンから次のイオンへ移行する際の交換ポテンシャルの揺動に起因して局在軌道が生ずる。 $T > T_N$ では、通常の伝導帯は存在せず、フェルミ準位付近では、全てこの型の軌道で局在化している。 $T > T_N$ でのFeO, CoOの絶縁性の存続もNiOと同様であろう。

Fe, Co, Niの強磁性金属においても、 $T > T_c$ (キュリー温度)では、同様な状況が生じていて磁性を担う3dの軌道は局在化して、もはや伝導には寄与しないであろう。

周期的ポテンシャルに対する自己無撞着な場の問題を解くならば、一電子問題はブロッホ関数に導かれざるを得ない。局在軌道が生ずるのは、ポテンシャルの周期性を乱す不規則性が存在する場合に限られる。 $T > T_N$ での常磁性状態は、さまざまなイオンの磁気モーメントの揺動する方向に依存して、交換ポテンシャルが揺動するため生ずる周期性の乱れに原因する。以上がスレーターのモット絶縁体に対する見解の要旨である。

(iii) 次にJ. Kublerが、この問題に関する共同研究者との一連の論文で述べている見解、およびLSDを用いた数値計算の結果を述べる。MnOは、問題の遷移金属酸化物中で最も簡単である。dバンドの交換分裂がdバンドの幅より大きく、 Mn^{++} イオンの5個の価電子とともにMnOを絶縁体に行っている。実験で磁化が観測されている[111]方向の反強磁性スピン構造をとる場合のみ、MnOは絶縁体である。原子内のポテンシャルエネルギーは原子間の運動エネルギーと大きさが同程度で、一般に信じられているほど大きくない。NiOでは、MnOとは異なり、絶縁体になるためには二つの独立なエネルギーギャップを必

要とする。一つはMnOに対して述べた交換分裂である。もう一つは、遷移金属陽イオンを囲む8面体の酸素原子ケージが引き起こす配位子場による分裂で、3dのスピン下向き状態 t_{2g} バンドと e_g バンドの間にギャップを生じさせる。しかし、FeO, CoOの絶縁性については、MnO, NiOのように定性的半定量的説明がつかない。このため、バンド理論はFeO, CoOの絶縁性を決して説明できず、MnO, NiOの場合の部分的成功も単なる偶然であると思われるようになった。しかし、見過されてきた重要な点は、FeO, CoOにおけるかなり大きなunquenched orbital angular momentumの存在である。これは、3dのスピン下向き t_{2g} バンドにおけるpopulation imbalanceが原子内の交換相互作用によって誘起されることを意味する。FeO, CoOは、 t_{2g} バンド中のpopulation imbalanceに関して不安定となり、フェルミ準位にギャップを開く可能性がある。unquenched orbital angular momentumを適切に取り扱うためには、LSDを超える必要がある。FeO, CoOについての困難性は、密度汎関数理論に基づくバンド理論自身にあるのではなく、LSDにあることをJ. Kublerをよび共同研究者は主張している。彼らのバンド計算から評価された配位子場による分裂は観測値とかなりよく一致する。この分裂の要因は酸素のp軌道と遷移金属のd軌道間の共有結合的相互作用の効果である。

バンド描像は、MnO, FeO, CoO, NiOの光吸収、トンネル分光、ネール温度 T_N のような励起状態の諸性質をもよく説明できる。フェルミ準位周辺のd電子およびd空孔のエネルギー位置は、遷移金属酸化物に対するMott-Hubbard的な描像とバンド描像を識別する。Mott-Hubbard的な描像では、これらの励起は荷電しているため、少なくとも5～6 eVのエネルギーを持つ。一方、バンド描像では、これらの励起は中性であるため、エネルギーは小さく1 eV以下である。彼らのバンド計算は、これらの遷移金属酸化物の系列において、 T_N がMnO($T_N=122\text{K}$)からNiO($T_N=523\text{K}$)へと急速に増加する事実を、定量的に説明できる。一方、Andersonの超交換相互作用による評価では、実験値との間に大きな隔たりが残る。

(iii) LSDを改良する試みとして実行されたLSDA+U(1991)、SIC-LSD(1990, 1995)による計算結果は、本当の意味でLSDを超えた近似であるとはいえないけれども、MnO, FeO, CoO, NiO全てのバンドギャップおよび磁気モーメントの大きさに対して、実験値と十分比較され得る数値を与えている。

(iv) 破綻しているのは、DFTに基づくバンド理論そのものではなく、現在広く用いられているLDAおよびその改良形なのである。J. Kublerは、遷移金属酸化物に関する共著者とのいくつかの論文の中で、この点を一貫して強調している。J. Kublerからの最近の私信によれば、問題の核心はHubbardのUに相当する効果を密度汎関数理論の枠組みで、いかに正確に取り込むかにある。

われわれが提案した軌道に依存する相関エネルギー汎関数においては、このHubbardの

Uについての多体効果が、原子間の相互作用による多体効果とともに、より精巧な形で取り込まれていることを、ここで強調したい。Hubbard模型に基づくNiの強磁性出現の条件に関連して、金森順次郎(1963)は短距離型ポテンシャルを通じて相互作用する希薄フェルミガス模型の多体理論を応用して、原子内相互作用Uは、多体効果の影響を受けて実質的に減少されることを指摘した(短距離型ポテンシャルで相互作用する希薄フェルミガス模型では、粒子粒子梯子型相互作用の無限系列が基底エネルギーの主要な寄与を与える。多電子系との相違に関しては、参考文献の注釈を参照されたい)。この多体効果はわれわれの理論に含まれている。すなわち、軌道に依存する相関エネルギー汎関数には、本来のクーロン相互作用による原子間および原子内の長、中、短距離相関が、有効相互作用 $v_{\text{eff}}(r)$ を通じて精巧に取り扱われている。軌道に依存する相関エネルギー汎関数の直接項は、クーロンポテンシャルの短距離部分からのハートリーエネルギー汎関数への寄与を減少させる効果を示す。

分子化学では、電子の波動関数が分子全体に広がる非局所模型、つまり分子軌道法が、分子の方向性を説明するため考案された局所的模型(Paulingのsp混成軌道)より、スペクトルの実験結果との対応においても、勝れていることは既に判明している。

固体の電子構造の決定において、結晶の周期性を反映するブロッホの定理は、想像される「相関による電子の局在性」よりも本質的である。結論として、「密度汎関数理論に基づく現在のバンド理論は、 E_{xc} および $v_{\text{xc}}(r)$ が充分正確なものに改良されれば、破綻していない」と確信できるほど十分な物理的根拠がある。

16. あとがき

『物性理論は、実験事実と物理的洞察に基づいて、物理現象の本質を記述すると期待される、できるだけ簡単な模型ハミルトニアンを造り、理想的にはその厳密解、一般には良い近似解を追求する方法をもって、物理現象を理解するものである』。このような認識が、大多数の物性理論家の頭に棲み着いているように思える。実際、固体電子論の発展における輝かしい成果の大部分は、この方法によって、成し遂げられてきたことは言うまでもない。

しかし、数個のパラメーターを含む有効ハミルトニアンを解くことが、物性を理解する唯一の方法であるという考えに虜われ過ぎると、物性現象の現実(研究者のコミュニティの現実ではない!)が、しっかりと見えなくなる恐れがある。先に紹介したように、1970年代半ば当時のIBMの最速の電算機を用いてMoruzzi-Janak-Williamsは、DFTに基づきかつLDAに頼り、原子番号 $Z=50$ までの元素が凝集して造る32個の金属の中で、Fe, Co, Niのみが強磁性を示す事実を計算で確かめ、その発現機構を明解に説明している。数個のパラメーターを含む有効ハミルトニアンでは、たとえ解析的に解けたとしても、その状況を記述できるとは思えない。DFTの偉力を数値計算によって最初に実証した彼らの仕事は、W. Kohnの

ノーベル賞を支えていると言えよう。

量子力学の創設期以来、固体電子論の基礎のほぼ40%もの部分を一人で築き上げたといわれるスレーターは、固体の電子的諸性質を研究するための諸々の概念を、その素材である原子、分子の研究から出発して創造した。

しかし、現在では、研究の歴史をたどり基本的な理解を深める余裕すらなく、まず模型ハミルトニアンが、諸々の簡単化に対する批判的な検討もなく、若い物性理論の研究者にあてがわれているように見える。原子から成る固体の示す現実の物性諸現象とそれらを理論的に研究するための模型の間の乖離を感じずる余裕もなく、基本的諸問題の飽くことなき追求や気合いのこもった激しい討論も始めから断念して、実体の空虚な流行標語(電子相関、強相関物理などもその典型)を振りかざし、日本の物性理論のコミュニティの中で派手に活躍(?)するのをもって、物性理論屋の理想としているかに見える。

以上は、20才代の始め多体問題に憧れて、東北の辺境の地で「金属密度領域における電子液体の相関の諸様相」を一生研究し続けた変わり者が、停年まで1年余を残して、密かに(?)抱いているひがみと偏見に満ちた感想である。ドンキホーテと呼ばれても、私は声を大にして言いたい。『スレーターに戻れ』と。そして『クーロンに戻れ』と。

スレーター(1900年生まれ)の50才代後半期以降に、活発な発展が始まり多数出版された多体問題の論文に対して、彼がいかに強い関心を寄せていたかを知って欲しい。現在ではスレーターの時代と比較にならぬほど、計算機の処理能力が発達したのである。できる限り基礎的立場から未解決の諸問題に対して飽くことなく再考を重ね、既に完成している多体理論に基づいて、相関の実体に肉迫する精巧な理論を構築し、計算機を十分活用できる時代なのである。

最後にA. Huxleyの次の言葉を紹介したい。

『真理は異端に始まって迷信に終わる』

謝辞

新関駒二郎氏には、原稿を読んで頂き、多数の貴重なコメントを頂きました。感謝いたします。須藤彰三氏には、私のへたな文章に目を通して頂きいくつかの貴重なコメントを頂きました。感謝いたします。樋口雅彦氏が私の研究室(物性理論 II)に在任した5年間は、大変有意義な研究ができました。感謝いたします。また、最初原稿を閲読して下さった「物性研究」の編集委員の方には、いくつもの貴重なコメントを頂き、大変助かりました。有難うございます。

参考文献

固体電子論の古典的名著の一部

A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, Cambridge University Press, First Edition 1936, Second Edition 1953.

J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol 1, McGraw-Hill, 1963.

J.C. Slater, *The Self-consistent Field for Molecules and Solids*, Vol 4, McGraw-Hill, 1974.

J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* 2nd edition, Cambridge University Press, 1971; 山下次郎・長谷川彰訳 第2版「固体物性論の基礎」丸善、1976.

原子、分子に関して

K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).

藤永 茂著「分子軌道法」岩波書店 1980.

藤永 茂著「入門分子軌道法」講談社サイエンティフィク 1990.

藤永 茂著 量子力学による化学結合の解明「物理学の20世紀」朝日選書 1999.

K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962).

石黒英一、*日本物理学会誌* **29**, 412 (1974).

A. ザボ、N.S. オストランド著、大野・阪井・望月訳「新しい量子化学 上下」東京大学出版会 1987.

分子化学講座2「分子理論と分子計算」樋口治郎編 共立出版 1986.

K. Niizeki, *The Recent Development in Understanding the Periodic Table of Elements in Rationale of Beings*(Festschrift in Honor of Gyo Takeda), edited by K. Ishikawa, Y. Kawazoe, H. Matsuzaki and K. Takahashi, World Scientific 1986.

この論文は、原子軌道の最も基本的な諸性質に基づいて、分子、固体の電子論的諸性質を簡潔に概観している。

- I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Second Edition
Springer-Verlag 1986.
- B.C. Webster著、小林・松沢訳「原子と分子」化学同人 1993.
- M. A. Buijse and E. J. Baerends, Fermi Holes and Coulomb Holes in *Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids*, edited by D. E. Ellis
Kluwer Academic Publishers 1995.

電子液体、多体理論の初期の研究

- W. Macke, Z. Naturforsch. **5a**, 192 (1950).
- D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **82**, 625 (1951).
- D. Pines and D. Bohm, Phys. Rev. **85**, 338 (1952).
- D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **92**, 609 (1953).
- D. Pines, Phys. Rev. **92**, 626 (1953).
- J. Hubbard, Proc. Roy. Soc.(London), **A240**, 539 (1957); **A243**, 336 (1957).
- P. Nozieres and D. Pines, Phys. Rev. **111**, 442 (1958).
- P. Nozieres and D. Pines, Il Nuovo Cimento, [X] **9**, 470 (1958).
- M. Gell-Mann and K. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- M. Gell-Mann, Phys. Rev. **106**, 369 (1957).
- D. F. Dubois, Ann. Phys. (N.Y.) **7**, 174 (1959); **8**, 24 (1959).
- J. M. Luttinger and J.C. Ward, Phys. Rev. **118**, 1417 (1960).
- J. M. Luttinger, Phys. Rev. **119**, 1153 (1960); Phys. Rev. **121**, 942 (1961)
- A. Klein, Phys. Rev. **121**, 950, 957 (1961).

多体問題論文選集(電子液体、多体理論の初期の研究)

- D. Pines, *The Many-Body Problem*, Benjamin 1962.

多体問題教科書

- D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, Addison-Wesley 1963.
- A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Prentice-Hall 1963.
- P. Nozieres, *Theory of Interacting Fermi Systems*, Benjamin 1964.
- A. L. Fetter and J.W. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, New York 1971.

P. W. Anderson, *Basic Notion of Condensed Matter Physics*,

Benjamin/Cummings 1984.

G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, 3rd ed. Kluwer/Plenum 2000.

クーロンポテンシャルによる短距離相関に関して

水素原子の基底状態の波動関数は、 $r=0$ の極限で、 $(d\psi_{1s}(r)/dr)/\psi_{1s}(r)=-1/a_0$ となる(a_0 はボーア半径)。この関係はカスプの条件と呼ばれ、クーロンポテンシャルの短距離での特異性に原因する。任意の多電子波動関数においても、1電子が原子核に接近する場合、あるいはスピン反平行な2電子が相互に接近する極限で、多電子波動関数の勾配とその値の比を小さい半径の球面上で平均すれば、類似の関係が成立する。多電子系において2電子間のカスプの条件を満たし、かつ電子間平均距離程度以下での短距離相関を適切に記述するためには、多体摂動論の言葉で言えば、粒子粒子梯子型相互作用の無限系列が本質的である。電子間平均距離より短距離では、遮蔽効果は重要ではない。 W の代わりに裸のクーロン相互作用を用いて梯子型相互作用を評価してよい。電子液体に対する裸のクーロンによる粒子粒子梯子型相互作用は、全ての摂動項の全ての部分からの寄与の中で、静的構造因子 $S(q)$ の q が大きい場合の支配的な漸近形 $O(q^{-4})$ に寄与する唯一の型である。また、粒子粒子間でやりとりする運動量移行の大きさには制限がなく、零から無限大まで可能であるため、クーロン相互作用の異なるフーリエ成分間の混合がこの無限系列では最も完全であるという性質で特徴づけられる。RPAと対照的なこれらの性質が、短距離相関の適切な記述を可能にしている。剛体球ポテンシャルのような短距離型の相互作用をするフェルミ気体の多体理論では、この型の摂動無限系列は、密度の希薄な極限で基底エネルギーに対して主要な寄与を与える(Fetter and Walecka 参照)。一方、多電子系ではどのような状況でも、この型が基底エネルギーの主要な部分となることはない。クーロン相互作用の長、中距離部分も重要な寄与をする。

T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).

W. A. Bingel, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 54 (1967).

K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land and A. Sjoelander, *Phys. Rev.* **176**, 589 (1968).

H. Yasuhara, *Solid State. Commun.* **11**, 1481 (1972); *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 361 (1974); *Physica* **78**, 420 (1974).

H. Yasuhara and Y. Kawazoe, *Physica* **A85**, 416 (1976).

M. Horiuchi, T. Endo, H. Yasuhara, *Physica* **A255**, 48 (1998).

J.C. Kimball, *Phys. Rev.* **A7**, 1648 (1973); *J. Phys.* **A8**, 1513 (1975).

A. K. Rajagopal, J.C. Kimball and M. Banerjee, *Phys. Rev.* **B18**, 2339 (1978).

G. Niklasson, Phys. Rev. **B10**, 3052 (1974).

D. N. Lowy and G. E. Brown, Phys. Rev. **B12**, 2138 (1975).

電子液体の総合報告、基底エネルギーの評価など

L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics*, **23**, 1 (1969).

D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

L.J. Lantto, Phys. Rev. **B22**, 1380 (1980).

J. G. Zabolitzky, Phys. Rev. **B22**, 2353 (1980).

K. S. Singwi and M. P. Tosi, *Solid State Physics*, **36**, 177 (1981).

S. Ichimaru, Rev. Mod. Phys. **54**, 1017 (1982).

一丸節夫著「強結合電子ガスの多体問題」物理学最前線 共立出版 1983.

H. Suehiro, Y. Ousaka and H. Yasuhara, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 4247 (1986);

ibid., **19**, 4263 (1986); *ibid.*, **21**, 4045 (1988).

Y. Takada, Phys. Rev. **A 28**, 2417 (1983); Phys. Rev. **B 35**, 6923 (1987).

T. Endo, M. Horiuchi, Y. Takada and H. Yasuhara, Phys. Rev. **B59**, 7367 (1999).

遠藤孝徳、堀内雅史、高田康民、安原洋「物性研究」**67-6**(1997-3).

準粒子の有効質量、リノマリゼーション定数、エネルギー分散、準粒子間相互作用など

L. Hedin, Phys. Rev. **A139**, 796 (1965).

T. M. Rice, Ann. Phys.(N.Y.) **31**, 100 (1965).

H. Yasuhara and Y. Ousaka, Solid State. Commun. **64**, 673 (1987).

H. Yasuhara and Y. Ousaka, Int. J. Mod. Phys. **B6**, 3089 (1992).

Y. Takada, Phys. Rev. **B 43**, 5979 (1991).

H. Yasuhara and Y. Takada, Phys. Rev. **B 43**, 7200 (1991).

Y. Takada and H. Yasuhara, Phys. Rev. **B 44**, 7879 (1991).

Y. Takada, Phys. Rev. **B52**, 12708 (1995); Int. J. Mod. Phys. **B15**, 2595 (2001).

H. Yasuhara, S. Yoshinaga and M. Higuchi, Phys. Rev. Lett. **83**, 3250 (1999).

Y. Takada, Phys. Rev. Lett. **87**, 226402 (2001).

T. Ishihara, H. Yamagami, and H. Yasuhara, J. Phys. Soc. Jpn **70**, 3613 (2001).

B. Holm and U. von Barth, Phys. Rev. **B57**, 2108 (1998).

Y. Takada and H. Yasuhara, Phys. Rev. Lett.

金属密度領域における電子液体の相関の諸様相に関する解説

安原 洋、渡部三雄、日本物理学会誌 **33**, 576 (1978).

安原 洋、逢坂雄美、固体物理 **24**, 667 (1989).

安原 洋、樋口雅彦、吉永 尚、日本物理学会誌 **55**, 607 (2000).

フント則の解釈に関して

E. R. Davidson, J. Chem. Phys. **42**, 4199 (1965).

J. Katriel and R. Pauncz, Adv. Quantum Chem. **10**, 143 (1977).

R. J. Boyd, Nature **310**, 480 (1984).

K. V. Darvesh, P. D. Fricker and R. J. Boyd, J. Chem. Phys. **94**, 3480 (1990).

K. V. Darvesh, P. D. Fricker and R. J. Boyd, Chem. Phys. **157**, 99 (1991).

金属強磁性理論

J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).

Y. Nagaoka, Solid State Commum. **3**, 409 (1965); Phys. Rev. **147**, 392 (1966).

H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **75**, 4678 (1995); 田崎晴明、固体物理、**31**, 173 (1996).

密度汎関数理論に基づく代表的な計算例(LDA、非相対論、および相対論的な取り扱い)

V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon 1978.

Y. Onuki and A. Hasegawa, Chapter 135 Fermi Surfaces of Intermetallic Compounds in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. **20** edited by K.A. Gschneider, Jr and L. Eyring, Elsevier Science B.V. 1995.

大貫惇睦、長谷川 彰、日本物理学会誌 **46**, 571 (1991).

密度汎関数理論に基づく静的帯磁率の正確な表式

S. H. Vosko and J. P. Perdew, Can. J. Phys. **53**, 1385 (1975).

O. Gunnarsson, J. Phys. F: Metal Phys. **6**, 587 (1976).

密度汎関数理論、および軌道に依存する交換相関エネルギー汎関数

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).

- J. Harris and R. O. Jones, J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 1170 (1974).
 D. Mearns, Phys. Rev. **B38**, 5906 (1988).
 D. Mearns and W. Kohn, Phys. Rev. **B39**, 10669 (1989).
Theory of The Inhomogeneous Electron Gas, edited by S. Lundqvist and N. H. March, Plenum Press, New York and London 1983.
 R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
 R. M. Dreizler and E. K.U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer 1990.
 M. E. Casida, Phys. Rev. **A51**, 2005 (1995).
 T. Kotani, Phys. Rev. Lett. **74**, 2989 (1995).
 M. Stadele, J. A. Majewski, P. Vogl and A. Goeling, Phys. Rev. Lett. **79**, 2089(1997).
 T. Grabo, T. Kreibich, S. Kurth and E. K.U. Gross, Orbital Functionals in Density Functional Theory: The Optimized Effective Potential Method in *Strong Coulomb Correlation in Electronic Structure Calculations*, edited by V.I. Anisimov, Gordon and Breach Science Publishers 2000.
 H. Yasuhara and M. Higuchi, Phys. Rev. **B64**, 233108 (2001).

Mott絶縁体に関して

- N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London Ser. A **62**, 416 (1949).
 N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis 1974.
 P.W. Anderson, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1963), Vol. **14**, p. 99.
 T. M. Wilson, Int. J. Quantum Chem. **2S**, 269 (1968); **3S**, 757 (1970); J. Appl. Phys. **40**, 1588 (1969).
 L.F. Mattheiss, Phys. Rev. **B5**, 290,306 (1972).
 B.H.Brandow, Adv. Phys. **26**, 651 (1977).
 S. Wakoh, J. Phys. F **7**, L15 (1977).
 O.K. Andersen, H. L. Skriver, H. Nohl, and B. Johansson, Pure Appl. Chem. **52**, 93 (1979).
 J. Yamashita and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3506 (1983).
 T. Oguchi, K. Terakura, and A.R. Williams, Phys. Rev. B **28**, 6443 (1983); J. Appl. Phys. **55**, 2318 (1984).
 K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi and J. Kubler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984).

- K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams and J. Kubler, Phys. Rev. **B30**, 4734 (1984).
J. Kubler and A. R. Williams, J. Magn. & Magn. Mater. **54-57**, 603 (1986).
A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. **B44**, 943 (1991).
M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. **B51**, 1477 (1995).
M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).

固体電子論、電子相関に関する主な和書

- 金森順次郎著「磁性」培風館 1969.
金森順次郎著 固体の諸様相「量子物理学の展望 上」江沢・恒籐編 岩波書店 1977.
沢田克郎著 現代科学選書「多体問題」岩波書店 1971.
山下次郎著「固体電子論」朝倉書店 1974.
岩波講座 現代物理学の基礎 7「物性 I」岩波書店 1973.
芳田 奎著「磁性」岩波書店 1991.
川畑有郷著、パリティ物理学コース「電子相関」丸善 1992.
「物理学辞典」改訂版 培風館 1992.
和光信也著「コンピュータでみる固体の中の電子 - バンド計算の基礎と応用 -」
講談社サイエンティフィク 1992.
柳瀬 章著「空間群のプログラム TSPACE フロッピーディスクつき」裳華房 1992.
金森順次郎、米沢富美子、川村清、寺倉清之著、岩波講座 現代物理学の基礎 7
「固体 構造と物性」岩波書店 1994.
山田耕作著、岩波講座 現代物理学の基礎 16「電子相関」岩波書店 1994.
斯波弘行著、パリティ物理学コース「固体の電子論」丸善 1996.
石原 明著、和達三樹監訳「電子液体 電子強相関系の物理とその応用」
シュプリンガー・フェアラーク東京 1996.
伊達宗行監修、福山秀敏、山田耕作、安藤恒也編「大学院物性物理 2 強相関電子系」
講談社サイエンティフィク 1997.
上田和夫、大貫惇睦著 物理学選書 23「重い電子系の物理」裳華房 1998.
藤原毅夫著「固体電子構造 - 物質設計の基礎 -」朝倉書店 1999.
草部浩一、青木秀夫著 多体電子論 第 I 巻「強磁性」東京大学出版会 1999.
高田康民著 朝倉物理学大系 9「多体問題」朝倉書店 1999.
斯波弘行著、新物理学選書「電子相関の物理」岩波書店 2001.