

はじめに

現実の物質の性質を解き明かすためには、物理の基本法則である多体系の量子力学に基づく複雑な方程式を解く必要がある。しかも、扱わなければならない原子数が増えると、この方程式はさらに複雑になり、簡単には解くことができない。そこで、何らかの近似を導入することが必要になる。近似を導入するにしても、計算結果を実験結果に合わせるようなパラメータの導入は極力避けたい。そのような一切のパラメータを必要としない精密理論計算のことを第一原理計算という。本書ではこの第一原理計算に話を限り、すべての物質現象を支配する根本的な理論方程式や計算手法とはどのようなものか、という壮大なテーマを掲げて、それについて紙数の許す限り詳細に紹介していくことを試みた。

複雑な方程式を何とかして取り扱いやすい見かけの粒子に対する有効方程式に焼き直すことも肝要である。このような独立粒子描像としての現象の捉え方は我々の考え方の基本をなし、限界にもなっている。独立粒子描像に基づく第一原理計算手法として Hartree-Fock 近似が有名であるが、今日では密度汎関数理論に基づく Kohn-Sham 理論が標準的計算手法として広く用いられている。量子化学分野では多体波動関数を直接求める配置間相互作用と呼ばれる計算手法も用いられているが、独立粒子描像にマップするために自然スピン軌道という概念が導入される。さらに、多体摂動論の Green 関数を用いた準粒子理論によれば、光電子分光の実験とタイアップして、始状態と終状態の 1 電子分の差が準粒子と定義され、その独立粒子描像の下でスペクトル計算が可能となる。

著者らは、この準粒子理論を任意の電子励起固有状態を初期状態とする一般の場合に拡張した「拡張準粒子理論」を提案し、その理論の有効性を実証してきた。さらに、この拡張準粒子理論と厳密な拡張 Kohn-Sham 理論の間に存在する関係を解き明かした。本書は、これらの研究成果を含め、多数の原子から

なる現実の物質を量子多体系として、いかに正確に取り扱うかという問題に焦点を絞り、現実の物質材料の諸特性を予測するための第一原理計算の理論的基礎と方法論を解説する。紙数の関係で内容を絞ったため、それぞれの手法の計算量や $O(N)$ 法、群論、非線形応答、化学反応、経路積分、量子モンテカルロ法などについての記述は省略した。これらについては他書を参照して頂きたい。

対象とする読者は理工系の学部3年生以上で、大学院生はもちろんであるが、一般の研究者の方々にも是非読んで頂きたい。本書の内容を理解するには、量子力学の教科書レベルから固体物理の初歩レベルの知識が必要になる。そのために、第1章では、本書を読むための背景と導入を述べる。第2章では、Hartree-Fock 近似からスタートする量子化学的計算手法と密度汎関数理論の大きな2つの流れについて詳しく紹介する。第3章では周期系の取り扱い方や1電子波動関数の表現方法について解説し、第一原理分子動力学法や非断熱過程のダイナミクスの取り扱い方法について説明する。第4章では摂動論や線形応答理論により、電子の応答とスペクトルを計算する方法を紹介する。第5章では独立粒子描像として任意の電子励起固有状態に適用可能な拡張準粒子理論について紹介する。準粒子理論は一般的には多体摂動論の Green 関数法で定式化されるが、ここでは Brillouin-Wigner の摂動論を用いて重要な関係式を導く。第6章はまとめと展望とし、拡張準粒子理論の時間依存密度行列の満たす方程式から任意の励起固有状態を扱える厳密な拡張 Kohn-Sham 理論を導出する。付録 A に第2量子化の方法を、付録 B に入手可能ないくつかの第一原理計算ソフトを紹介する。

最後に、これまでお世話になった多くの方々へ感謝の意を表したい。特に、私の研究室で助教を勤めて頂いた小野頌太氏や博士課程を修了されていった方々を含む学生のみなさん、そして共同研究者のみなさまの貢献は、本書を執筆するうえで大変有益であった。彼らの貢献がなければ本書は書けなかったので、この場を借りてお礼を述べたい。本シリーズの編者である旧友の須藤彰三先生には本書の執筆を勧めた下さったうえにとても丁寧な査読をして頂き、本書の構成や内容に関するとても有意義なコメントを頂いた。須藤先生と共立出版編集部に厚く御礼申し上げます。