電子ラマン散乱における動的構造因子

Masaru Okada

October 24, 2025

無摂動のハミルトニアンを H_0 とし、有効摂動ハミルトニアン H' は

$$\begin{aligned} H' &= -e\frac{4\pi n(\vec{q},\omega)}{q^2}e^{-i\omega t}\sum_{\vec{k},\sigma}\gamma_{\vec{k}}c^{\dagger}_{\vec{k}+\vec{q}\sigma}c_{\vec{p}\sigma} \\ &= -e\phi(\vec{q},\omega)e^{-i\omega t}\tilde{\rho}^{\dagger}_{\vec{q}} \end{aligned} \tag{1}$$

とする。

ここで $\phi(\vec{q},\omega) = \dfrac{4\pi n_t(\vec{q},\omega)}{q^2}$ は、電荷 $n(\vec{q},\omega)$ によって誘起されるポテンシャルを表す。

全ハミルトニアンを $H = H_0 + H'$ としたとき、電子ラマン散乱実験によって次の差分が得られる。$\Delta\tilde{\rho}_{\vec{q}} = \langle\tilde{\rho}_{\vec{q}}\rangle_H - \langle\tilde{\rho}_{\vec{q}}\rangle_{H_0}$

これは外力 $F(t) = e\phi(\vec{q},\omega)e^{-i\omega t}$ を用いて次のように表される。

$$\Delta\tilde{\rho}_{\vec{q}} = -\int_{-\infty}^{t}dt'F(t')\chi^{(R)}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}}(t-t') \tag{2}$$

ここで $\chi^{(R)}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}}$ は（遅延部分の）応答関数としばしば呼ばれ、線形応答の範囲において R. Kubo によって示され、久保公式と呼ばれている。

$$\chi^{(R)}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}}(t) = -i\theta(t)\big\langle[\tilde{\rho}_{\vec{q}}(t),\tilde{\rho}^{\dagger}_{\vec{q}}]\big\rangle \tag{3}$$

ここで、熱平均 $\langle\cdots\rangle$ は、熱力学ポテンシャル Ω と $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ を満たす正規直交ベクトル $\big\{|n\rangle\big\}$ を用いて展開できる。

$$\begin{aligned} \big\langle[\tilde{\rho}_{\vec{q}}(t),\tilde{\rho}^{\dagger}_{\vec{q}}]\big\rangle &= \mathrm{Tr}\Big[e^{\beta(\Omega-H)}\big(e^{iHt}\tilde{\rho}_{\vec{q}}e^{-iHt}\tilde{\rho}^{\dagger}_{\vec{q}} - \tilde{\rho}^{\dagger}_{\vec{q}}e^{iHt}\tilde{\rho}_{\vec{q}}e^{-iHt}\big)\Big] \\ &= e^{\beta\Omega}\sum_{m,n}e^{i(\beta E_n - E_m)t}\big|\langle n|\tilde{\rho}_{\vec{q}}|m\rangle\big|^2\Big(e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}\quad\Big) \end{aligned} \tag{4}$$

フーリエ変換すると、これは次のように書くこともできる。

$$\chi^{(R)}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}}(\vec{q},\omega) = -i\int_{0}^{\infty}dt\ \big\langle[\tilde{\rho}_{\vec{q}}(t),\tilde{\rho}^{\dagger}_{\vec{q}}]\big\rangle \tag{5}$$

一般に、ボルン近似において、散乱確率は動的構造因子に比例する。

$$S(\vec{q},\omega) = e^{\beta\Omega}\sum_{m,n}e^{-\beta E_n}\big|\langle n|\rho_{\vec{q}}|m\rangle\big|^2\delta(E_n - E_m + \omega) \tag{6}$$

$\chi^{(R)}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}}$ と動的構造因子の対応から、以下のように電子ラマン動的構造因子 $\tilde{S}(\vec{q},\omega)$ を定義すればよい。

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\vec{q},\omega) &= e^{\beta\Omega}\sum_{m,n}e^{-\beta E_n}\big|\langle n|\tilde{\rho}_{\vec{q}}|m\rangle\big|^2\delta(E_n - E_m + \omega) \\ &= -\frac{1+\coth(\beta\omega/2)}{2\pi}\mathrm{Im}\chi^{(R)}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}}(\vec{q},\omega) \end{aligned} \tag{7}$$