時間依存密度汎関数理論の基礎

1　時間依存密度汎関数理論

時間依存密度汎関数理論（Time Dependent Density Functional Theory; TDDFT）
時間変化する電場や磁場中での多体系の性質を導く。励起エネルギー、周波数依存応答特性、光吸収スペクトルを得ることができる。

1.1　ルンゲ・グロスの定理

工事中

1.2　時間に依存した Kohn-Sham 方程式

時間に依存した Kohn-Sham 方程式を導く。
シュレーディンガー方程式は、次の作用

$$\mathscr{A} = \int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\mathscr{H}} | \Psi(t) \rangle \tag{1}$$

が停留値をとるような波動関数 $\Psi(t)$ が満たすべき方程式として導かれる。前節のルンゲ・グロスの定理より、波動関数と電子密度は一対一の関係がある。よって、$\mathscr{A}$ は電子密度 $n(\boldsymbol{r}, t)$ の汎関数とみることができる。

$$\mathscr{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi[n](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\mathscr{H}} | \Psi[n](t) \rangle \tag{2}$$

電子密度は、Euler 方程式

$$\frac{\delta \mathscr{A}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r}, t)} = 0 \tag{3}$$

を解くことで得られる。
$\mathscr{A}$ をいくつかの項に分解する。

$$\mathscr{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi[n](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{V_{ee}} | \Psi[n](t) \rangle - \int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi[n](t) | \hat{V} | \Psi[n](t) \rangle \tag{4}$$

作用 $\mathscr{A}[n]$ から外部ポテンシャルの項を取り除いた部分

$$\mathscr{B}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi[n](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{V_{ee}} | \Psi[n](t) \rangle \tag{5}$$

は、原子核からのポテンシャルや外場に依存せず、密度のみで決まる。外部ポテンシャルの項は

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi[n](t) | \hat{V} | \Psi[n](t) \rangle = \int_{t_0}^{t_1} dt \, \langle \Psi[n](t) | \sum_i v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_i, t) | \Psi[n](t) \rangle = \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}, t) v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}, t) \tag{6}$$

と変形される。

ここで、次のような仮想的な系を考える。この系では、電子が有効ポテンシャル $v_{\rm eff}(\boldsymbol{r},t)$ の中を運動し、互いに相互作用していない。しかし、電子密度については、相互作用している系の密度を与えるとするのである。

仮想系では、各電子は一電子軌道 $\phi_j(\boldsymbol{r},t)$ に収容され、$\phi_j(\boldsymbol{r},t)$ は方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_j(\boldsymbol{r},t) = \Big(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\rm eff}[n](\boldsymbol{r},t)\Big)\phi_j(\boldsymbol{r},t) \tag{7}$$

を解くことで得られる。この仮想系での全体の波動関数は $\phi_j(\boldsymbol{r},t)$ で作られるスレーター積

$$\Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\mathrm{det}[\phi_1(\mathrm{r_1,t})\phi_2(\mathrm{r_2,t})\ldots\phi_\mathrm{N}(\mathrm{r_N,t})] \tag{8}$$

である。したがって、電子密度は

$$\bar{n}(\boldsymbol{r},t) = \langle\Phi_s|\sum_i \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)|\Phi_s\rangle = \sum_i^N |\phi_i(\boldsymbol{r},t)|^2 \tag{9}$$

で与えられる。この $\bar{n}(\boldsymbol{r},t)$ が厳密な電子密度を与えるとするのである。

仮想系の運動エネルギーと時間微分の部分

$$\mathscr{B}_s[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt\,\langle\Phi[n](t)|i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}|\Phi[n](t)\rangle \tag{10}$$

は簡単に計算できて

$$\mathscr{B}_s[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt\sum_j\int d\boldsymbol{r}\phi_j^*(\boldsymbol{r},t)\Big(i\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2}\nabla^2\Big)\phi_j^*(\boldsymbol{r},t) = \int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r},t)v_{\rm eff}[n](\boldsymbol{r},t) \tag{11}$$

となる。最後の等式は (7) を用いた。

$\mathscr{A}[n]$ は $\mathscr{B}_s[n]$ を用いて

$$\begin{aligned}\mathscr{A}[n] &= \mathscr{B}_s[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r},t)v_{\rm ext}(\boldsymbol{r},t) - \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}'\frac{n(\boldsymbol{r},t)n(\boldsymbol{r}',t)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \mathscr{A}_{\rm xc}[n]\\ &= \int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r},t)\big(v_{\rm eff}[n](\boldsymbol{r},t) - v_{\rm ext}[n](\boldsymbol{r},t)\big) - \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}'\frac{n(\boldsymbol{r},t)n(\boldsymbol{r}',t)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \mathscr{A}_{\rm xc}[n]\end{aligned} \tag{12}$$

ここで、$\mathscr{A}_{\rm xc}[n]$ は交換相関エネルギーに相当する部分で

$$\mathscr{A}_{\rm xc}[n] = \mathscr{B}_s[n] - \mathscr{B}[n] - \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}'\frac{n(\boldsymbol{r},t)n(\boldsymbol{r}',t)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{13}$$

である。$\mathscr{A}[n]$ の $n(\boldsymbol{r},t)$ に関する変分をとると

$$\delta\mathscr{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt\int d\boldsymbol{r}\delta n(\boldsymbol{r},t)\Big(v_{\rm eff}[n](\boldsymbol{r},t) - v_{\rm ext}[n](\boldsymbol{r},t) - \int d\boldsymbol{r}'\frac{n(\boldsymbol{r},t)n(\boldsymbol{r}',t)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \frac{\delta\mathscr{A}_{\rm xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r},t)}\Big) \tag{14}$$

となる。Euler 方程式より

$$v_{\rm eff}[n](\boldsymbol{r},t) = v_{\rm ext}[n](\boldsymbol{r},t) - \int d\boldsymbol{r}'\frac{n(\boldsymbol{r},t)n(\boldsymbol{r}',t)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \frac{\delta\mathscr{A}_{\rm xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r},t)} \tag{15}$$

となる。(7)、(9)、(15) が TDDFT における KS 方程式である。

1.3 TDDFT による応答関数の計算

励起状態のエネルギーの計算方法は、線形応答関数 (外場が変化したときに電子密度がどう変化するか) が系の励起エネルギーにおいて極を持つことに基づく。この計算には、密度に関する交換相関ポテンシャルの汎関数微分が必要。

以下のような外部ポテンシャルの中にある多体系を考える。

$$v_{\rm ext}(\boldsymbol{r},t)=\begin{cases}v_0(\boldsymbol{r}) & t\le t_0\\ v_0(\boldsymbol{r})+v_1(\boldsymbol{r},t) & t>t_0\end{cases}\tag{16}$$

線形応答理論によると、密度の応答は

$$\delta\langle\hat{n}\rangle(\boldsymbol{r},t)=\int_{t_0}^{t}dt'\int d\boldsymbol{r}'\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t')v_{\rm ext}(\boldsymbol{r}',t')\tag{17}$$

で与えられる。ここで $\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t')$ は密度応答関数であり、

$$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t')=i\,\langle\Psi_{\rm GS}|[\hat{n}_I(\boldsymbol{r}',t'),\hat{n}_I(\boldsymbol{r},t)]|\Psi_{\rm GS}\rangle\tag{18}$$

によって計算される。ここで $\hat{n}(\boldsymbol{r},t)$ は相互作用表示での密度演算子である。スペクトル表示では

$$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\sum_m\left\{\frac{\langle\Psi_{\rm GS}|\hat{n}(\boldsymbol{r})|\Psi_m\rangle\,\langle\Psi_m|\hat{n}(\boldsymbol{r}')|\Psi_{\rm GS}\rangle}{\omega-(E_m-E_0)+i\delta}-\frac{\langle\Psi_{\rm GS}|\hat{n}(\boldsymbol{r}')|\Psi_m\rangle\,\langle\Psi_m|\hat{n}(\boldsymbol{r})|\Psi_{\rm GS}\rangle}{\omega+(E_m-E_0)+i\delta}\right\}\tag{19}$$

で表される。汎関数微分で表すと

$$\chi(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')=\frac{\delta n(\boldsymbol{r},t)}{\delta v_{\rm ext}(\boldsymbol{r}',t')}\tag{20}$$

で与えられる。

有効一電子系のハミルトニアン

$$\hat{H}_0=\sum_i\epsilon_i\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_i\tag{21}$$

に対する密度応答関数を計算する。場の演算子を、一電子波動関数 $\phi_i(\boldsymbol{r})$ について展開した形で定義する：

$$\hat{\Psi}(\boldsymbol{r})\equiv\sum_i\hat{c}_i\phi_i(\boldsymbol{r})\tag{22}$$

$$\hat{\Psi}^\dagger(\boldsymbol{r})\equiv\sum_i\hat{c}_i^\dagger\phi_i^*(\boldsymbol{r})\tag{23}$$

$\phi_i(\boldsymbol{r})$ と ϵ_i は、Kohn-Sham の理論においてはそれぞれ Kohn-Sham 軌道と Kohn-Sham 固有値と読み替えればよい。密度演算子は

$$\hat{n}(\boldsymbol{r})\equiv\hat{\Psi}^\dagger(\boldsymbol{r})\hat{\Psi}(\boldsymbol{r})=\sum_i\sum_j\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_j\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\tag{24}$$

のように表すことができる。密度演算子の時間発展は

$$\hat{n}(\boldsymbol{r},t) = e^{i\hat{H}_0 t}\hat{n}(\boldsymbol{r})e^{-i\hat{H}_0 t} = \sum_i \sum_j e^{i\hat{H}_0 t}\hat{c}_i^\dagger e^{-i\hat{H}_0 t} e^{i\hat{H}_0 t}\hat{c}_j e^{-i\hat{H}_0 t}\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})$$
$$= \sum_i \sum_j \hat{c}_i^\dagger(t)\hat{c}_j(t)\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})$$
$$= \sum_i \sum_j \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j e^{i(\epsilon_i - \epsilon_j)t}\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r}) \tag{25}$$

と計算できる。ここで、生成消滅演算子の時間発展は

$$\hat{c}_i^\dagger(t) = e^{i\epsilon_i t}\hat{c}_i^\dagger(0) \tag{26}$$

$$\hat{c}_i(t) = e^{-i\epsilon_i t}\hat{c}_i(0) \tag{27}$$

で与えられることを用いた[1]。

$$\chi_s(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t') = -i\langle[\sum_{i,j}\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j e^{i(\epsilon_i-\epsilon_j)t}\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r}), \sum_{k,l}\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l e^{i(\epsilon_k-\epsilon_l)t'}\phi_k^*(\boldsymbol{r}')\phi_l(\boldsymbol{r}')]\rangle$$
$$= -i\sum_{i,j,k,l} e^{i(\epsilon_i-\epsilon_j)t}e^{i(\epsilon_k-\epsilon_l)t'}\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_k^*(\boldsymbol{r}')\phi_l(\boldsymbol{r}')\langle[\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_j, \hat{c}_k^\dagger\hat{c}_l]\rangle \tag{32}$$

恒等式

$$[AB,CD] = A\{B,C\}D - AC\{B,D\} + \{A,C\}DB - C\{A,D\}B \tag{33}$$

とフェルミオンの反交換関係を用いると

$$\langle[\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_j, \hat{c}_k^\dagger\hat{c}_l]\rangle = \langle\hat{c}_i^\dagger\{\hat{c}_j,\hat{c}_k^\dagger\}\hat{c}_l\rangle - \langle\hat{c}_k^\dagger\{\hat{c}_i^\dagger,\hat{c}_l\}\hat{c}_j\rangle = \langle\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_l\rangle\delta_{j,k} - \langle\hat{c}_k^\dagger\hat{c}_j\rangle\delta_{i,l} = f_i\delta_{i,l}\delta_{j,k} - f_j\delta_{k,j}\delta_{i,l} \tag{34}$$

ここで、$f_i = \langle c_i^\dagger c_i\rangle$ はフェルミ分布関数である。これより

$$\chi_s(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t') = -i\sum_{i,j,k,l} e^{i(\epsilon_i-\epsilon_j)t}e^{i(\epsilon_k-\epsilon_l)t'}\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_k^*(\boldsymbol{r}')\phi_l(\boldsymbol{r}')(f_i\delta_{i,l}\delta_{j,k} - f_j\delta_{k,j}\delta_{i,l})$$
$$= -i\sum_{i,j} e^{i(\epsilon_i-\epsilon_j)(t-t')}(f_i - f_j)\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')\phi_i(\boldsymbol{r}') \tag{35}$$

---

[1] ハミルトニアン $\hat{H}_0 = \sum_i \epsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$ で与えられる消滅演算子の相互作用表示 $\hat{c}_i(t) = e^{i\hat{H}_0 t}\hat{c}_i e^{-i\hat{H}_0 t}$ を時間微分すると

$$i\frac{d\hat{c}_i(t)}{dt} = e^{i\hat{H}_0 t}[\hat{c}_i, \hat{H}_0]e^{-i\hat{H}_0 t} \tag{28}$$

交換子の部分は、フェルミオンの反交換関係を用いて

$$[\hat{c}_i, \hat{H}_0] = \sum_j [c_i, \epsilon_j \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j] = \sum_j \epsilon_j[\hat{c}_i, \hat{c}_j^\dagger\hat{c}_j] = \sum_j \epsilon_j\left(\{\hat{c}_i,\hat{c}_j^\dagger\}\hat{c}_j - \hat{c}_j^\dagger\{\hat{c}_i,\hat{c}_j\}\right) = \epsilon_i\hat{c}_i \tag{29}$$

と計算される。(28) より

$$\frac{d\hat{c}_i(t)}{dt} = -i\epsilon_i\hat{c}_i(t) \tag{30}$$

となるので、積分して

$$\hat{c}_i(t) = e^{-i\epsilon_i t}\hat{c}_i \tag{31}$$

が得られる。$c_i^\dagger(t)$ の方も全く同様のやり方で計算できる。

のよう密度の応答が計算できた。フーリエ変換は

$$
\begin{aligned}
\chi_s(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) &= \int_0^\infty dt \chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t)e^{i\omega t} \\
&= -\sum_{i,j}\int_0^\infty dt i e^{i(\omega+\epsilon_i-\epsilon_j)t-\delta t}(f_i-f_j)\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')\phi_i(\boldsymbol{r}') \\
&= \sum_{i,j}(f_i-f_j)\frac{\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')\phi_i(\boldsymbol{r}')}{\omega+\epsilon_i-\epsilon_j+i\delta}
\end{aligned} \tag{36}
$$

となる。

$$
\chi_s(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t') = \frac{\delta n(\boldsymbol{r},t)}{\delta v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r}',t')} \tag{37}
$$

求めたい応答関数 $\chi(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')$ は

$$
\chi(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t') = \frac{\delta n(\boldsymbol{r},t)}{\delta v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}',t')} = \int d\boldsymbol{x}\int d\tau \frac{\delta n(\boldsymbol{r},t)}{\delta v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{x},\tau)}\frac{\delta v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{x},\tau)}{\delta v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}',t')} \tag{38}
$$

付録

■ 線形応答理論

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \tag{39}$$

相互作用表示の波動関数

$$|\Psi_I(t)\rangle = e^{i\hat{H}_0 t}|\Psi(t)\rangle \tag{40}$$

両辺を時間で微分すると、以下の方程式が得られる：

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_I(t)\rangle = \hat{H}'_I(t)|\Psi_I(t)\rangle \tag{41}$$

ここで、$\hat{H}'_I(t)$ は $\hat{H}'(t)$ の相互作用表示である。

$$\hat{H}'_I(t) = e^{i\hat{H}_0 t}\hat{H}'(t)e^{-i\hat{H}_0 t} \tag{42}$$

よって

$$|\Psi_I(t)\rangle = |\Psi_I(t_0)\rangle - i\int_{t_0}^{t} dt'\hat{H}'_I(t')|\Psi_I(t_0)\rangle - \int_{t_0}^{t} dt'\hat{H}'_I(t')\int_{t_0}^{t'} dt''\hat{H}'_I(t'')|\Psi_I(t_0)\rangle + ... \tag{43}$$

と展開できる。物理量 $\hat{O}$ の $|\Psi_I(t)\rangle$ に関する期待値は、摂動の一次までとると

$$\langle\hat{O}\rangle \equiv \langle\Psi_I(t)|\hat{O}_I(t)|\Psi_I(t)\rangle \approx \langle\Psi_I(t_0)|\hat{O}_I(t)|\Psi_I(t_0)\rangle + i\int_{t_0}^{t} dt'\,\langle\Psi_I(t_0)|[\hat{H}'_I(t'),\hat{O}_I(t)]|\Psi_I(t_0)\rangle \tag{44}$$

よって、物理量 $\hat{O}$ の揺らぎは

$$\delta\langle\hat{O}\rangle = i\int_{t_0}^{t} dt'\,\langle\Psi_I(t_0)|[\hat{H}'_I(t'),\hat{O}_I(t)]|\Psi_I(t_0)\rangle \tag{45}$$

となる。

密度 $\hat{n}(\boldsymbol{r})$ が次の外場によって変化する状況を考える：

$$H'(t) = \int d\boldsymbol{r}\hat{n}(\boldsymbol{r})v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t) \tag{46}$$

相互作用表示においては

$$H'_I(t) = \int d\boldsymbol{r}\hat{n}_I(\boldsymbol{r},t)v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t) \tag{47}$$

である。$t \le t_0$ においては基底状態 $|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle$ にあったとする。(45) の式より

$$\delta\langle\hat{n}\rangle(\boldsymbol{r},t) = \int_{t_0}^{t} dt'\int d\boldsymbol{r}'\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t')v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}',t') \tag{48}$$

ここで、$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t')$ は密度応答関数であり

$$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t') = i\langle\Psi_{\mathrm{GS}}|[\hat{n}_I(\boldsymbol{r}',t'),\hat{n}_I(\boldsymbol{r},t)]|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle \tag{49}$$

で表される。この式をもう少し変形してみよう。

$$
\begin{aligned}
\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t') &= i\sum_m \Big(\langle \Psi_{\mathrm{GS}}|\hat{n}_I(\boldsymbol{r}',t')|\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|\hat{n}_I(\boldsymbol{r},t)|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle - \langle \Psi_{\mathrm{GS}}|\hat{n}_I(\boldsymbol{r},t)|\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|\hat{n}_I(\boldsymbol{r}',t')|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle \Big) \\
&= i\sum_m \Big(e^{i(E_m-E_0)(t-t')} \langle \Psi_{\mathrm{GS}}|\hat{n}_I(\boldsymbol{r}')|\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|\hat{n}_I(\boldsymbol{r})|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle \\
&\qquad - e^{-i(E_m-E_0)(t-t')} \langle \Psi_{\mathrm{GS}}|\hat{n}_I(\boldsymbol{r})|\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|\hat{n}_I(\boldsymbol{r}')|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle \Big)
\end{aligned} \tag{50}
$$

このように、基準時間の取り方に依らない。

時間についてフーリエ変換すると

$$
\begin{aligned}
\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) &= \int_0^\infty dt e^{i\omega t}\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t) \\
&= \sum_m \left\{ \frac{\langle \Psi_{\mathrm{GS}}|\hat{n}(\boldsymbol{r})|\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|\hat{n}(\boldsymbol{r}')|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle}{\omega-(E_m-E_0)+i\delta} - \frac{\langle \Psi_{\mathrm{GS}}|\hat{n}(\boldsymbol{r}')|\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|\hat{n}(\boldsymbol{r})|\Psi_{\mathrm{GS}}\rangle}{\omega+(E_m-E_0)+i\delta} \right\}
\end{aligned} \tag{51}
$$