

第一原理電子状態計算の基礎と応用

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の基礎と応用に関して講義を行う。固体における物質の凝集機構と電子状態から議論を始め、現実物質の物理・化学的性質の包括的な理解の枠組みを与える密度汎関数理論と線形応答理論の基本概念及びその定式化を解説する。また、密度汎関数理論の応用として、構造の安定性、反応座標解析、磁気特性、光との相互作用、内殻励起現象等に関して応用事例と共に議論する。第一原理計算プログラムOpenMXの簡単なチュートリアルも実施する。

講義スケジュール:

2021年8月開講 8回×80分

9月 3日(金)	第1回	13:00-14:20,	第2回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月10日(金)	第3回	13:00-14:20,	第4回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月17日(金)	第5回	13:00-14:20,	第6回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月24日(金)	第7回	13:00-14:20,	第8回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:00

講義2

- DOSの形状の支配因子
- DOSとグリーン関数の関係
- Recursion法
- モーメントとグリーン関数の関係
- Born-von Karmanの周期境界条件
- Blochの定理
- Brillouinゾーン
- 空格子近似とほとんど自由な電子の近似
- Phillips-Kleinman (PK) 法

DOSに基づく議論への注意

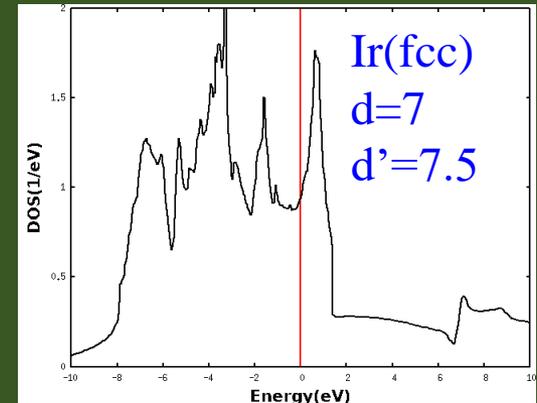
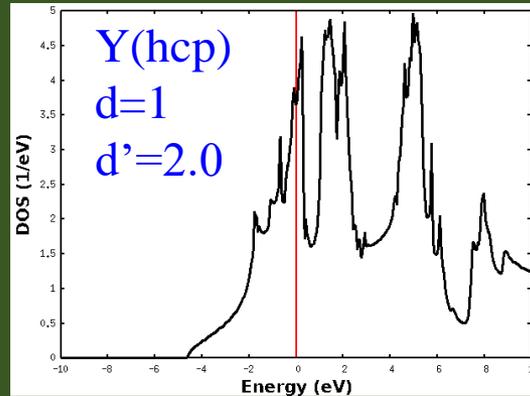
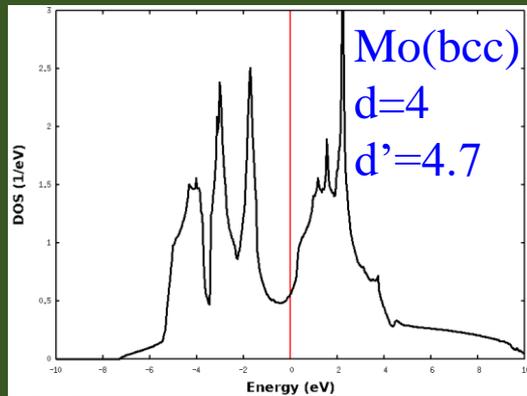
- 拡張FriedelモデルではDOSの形状とフェルミエネルギーの位置に基づき構造安定性を議論した。
- この取り扱いは密度汎関数理論におけるHarris汎関数の観点から近似的な取り扱いとして理解される。厳密な取り扱いではないが、様々な物理的描像が得られる。今後の講義で議論する。

$$E_{\text{DFT}} = E_{\text{band}} + E_{\text{dc}}$$

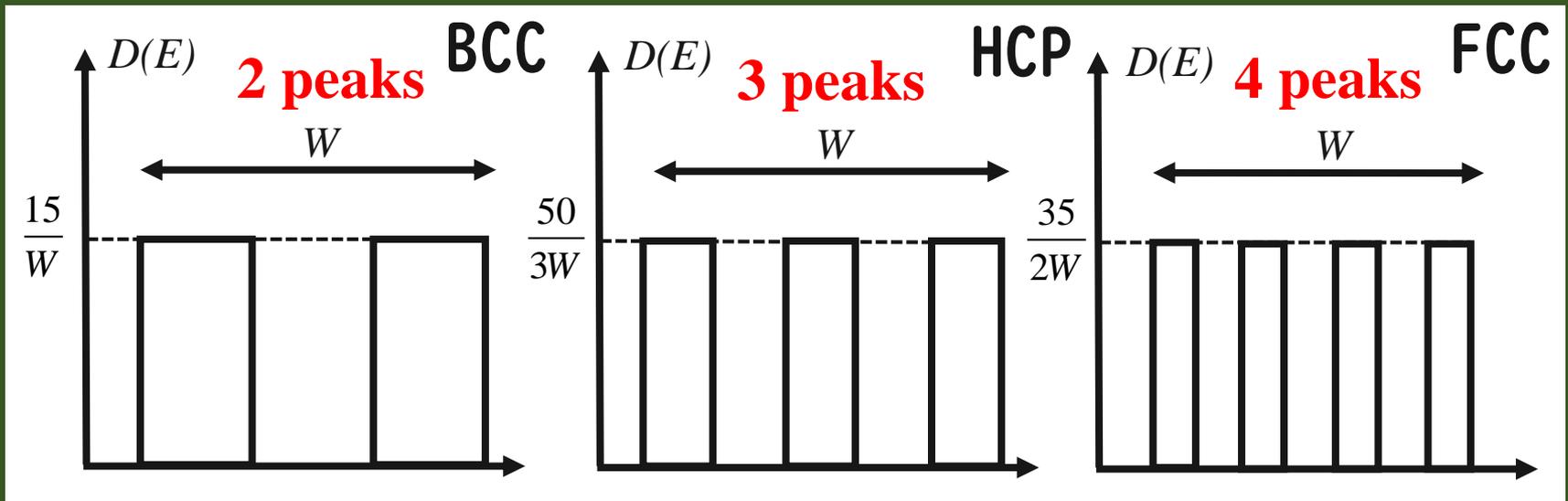
DFTによる全エネルギーはバンドエネルギーとdouble counting (dc) 項の和で書ける。

拡張Friedelモデル

DOSの形状はどのように決まっているのか？



dバンドのPDOSを以下の矩形型でモデル化



DOSとGreen関数の関係 #1

一体Green関数の虚部からDOSが得られる。

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \left(G(E + i0^+) \right)$$

0^+ は無限小の正の数である。

ここで

$$\hat{G}(Z)(Z\hat{I} - \hat{H}) = \hat{I} \quad \hat{G}(Z) = (Z\hat{I} - \hat{H})^{-1}$$

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} |\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu}| = \sum_{\nu} \frac{|\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu}|}{Z - \varepsilon_{\nu}}$$

Z は複素変数

$\hat{G}(z)$ の定義は確かに恒等関係式 $\hat{G}(Z)(Z\hat{I} - \hat{H}) = \hat{I}$ を満たしている。

$$\begin{aligned} \hat{G}(Z)(Z\hat{I} - \hat{H}) &= \left(\sum_{\nu} \frac{|\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu}|}{Z - \varepsilon_{\nu}} \right) \left(Z \sum_{\nu'} |\varphi_{\nu'}\rangle\langle\varphi_{\nu'}| - \sum_{\nu'} \varepsilon_{\nu'} |\varphi_{\nu'}\rangle\langle\varphi_{\nu'}| \right) \\ &= \left(\sum_{\nu} \frac{|\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu}|}{Z - \varepsilon_{\nu}} \right) \left(\sum_{\nu'} (Z - \varepsilon_{\nu'}) |\varphi_{\nu'}\rangle\langle\varphi_{\nu'}| \right) = \sum_{\nu} |\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu}| = \hat{I} \end{aligned}$$

DOSとGreen関数の関係 #2

$g(Z)$ の虚部に着目する。

$$g(Z) = \frac{1}{Z - \varepsilon_0} \longrightarrow \text{Im } g(E + i\eta) = \frac{1}{2i} \left(\frac{1}{Z - \varepsilon_0} - \frac{1}{Z^* - \varepsilon_0} \right)$$

ゆえに次式を得る。

$$\text{Im } g(E + i\eta) = \frac{-\eta}{(E - \varepsilon_0)^2 + \eta^2} = \frac{1}{2i} \left(\frac{1}{E - \varepsilon_0 + i\eta} - \frac{1}{E - \varepsilon_0 - i\eta} \right)$$

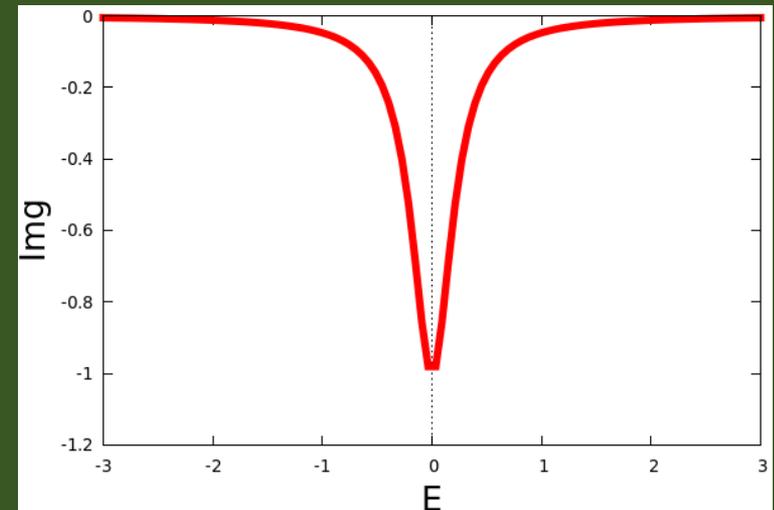
虚部を積分すれば、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im } g(E + i\eta) dE &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\eta}{(E - \varepsilon_0)^2 + \eta^2} dE \\ &= -\eta \left[\frac{1}{\eta} \tan^{-1} \left(\frac{E - \varepsilon_0}{\eta} \right) \right]_{-\infty}^{\infty} \\ &= -\pi \end{aligned}$$

したがって、次式が得られる。

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{-1}{\pi} \text{Im } g(E + i\eta) = \delta(E - \varepsilon_0)$$

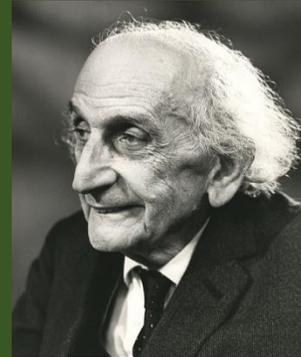
Img with $\eta = 0.05$.



Recursion法

1. Lanczos変換によるHの三重対角化

$$H_{\text{TD}} = U^\dagger H U$$
$$H_{\text{TD}} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & \\ & \beta_2 & \ddots & \ddots \\ 0 & & \ddots & \alpha_N \end{pmatrix}$$



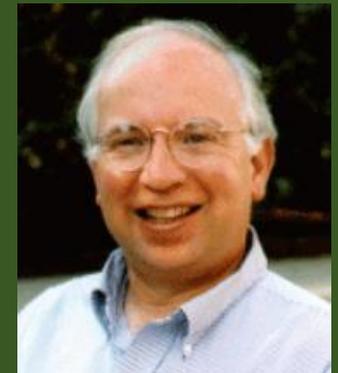
Cornelius Lanczos,
1893-1974

Quoted from <http://guettel.com/lanczos/>

2. 連分数によるGの計算

$$G_{00}^L(Z) = \frac{1}{Z - \alpha_0 - \frac{\beta_1^2}{Z - \alpha_1 - \frac{\beta_2^2}{Z - \alpha_2 - \frac{\beta_3^2}{\ddots}}}}$$

Roger Haydock



R. Haydock, Solid State Phys. 35, 216 (1980).

Quoted from
<https://physics.uoregon.edu/profile/haydock/>

Lanczos法の導出 #1

$H_{TD} = U^\dagger H U$ の両辺から U を掛けると

$$H \left\{ |u_0\rangle, |u_1\rangle, \dots, |u_N\rangle \right\} = \left\{ |u_0\rangle, |u_1\rangle, \dots, |u_N\rangle \right\} \times \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & \\ & \beta_2 & \ddots & \ddots \\ 0 & & \ddots & \alpha_N \end{pmatrix}$$

各カラムを明示的に書き下すと

$$H |u_0\rangle = |u_0\rangle \alpha_0 + |u_1\rangle \beta_1$$

$$H |u_1\rangle = |u_0\rangle \beta_1 + |u_1\rangle \alpha_1 + |u_2\rangle \beta_2$$

...

$$H |u_n\rangle = |u_{n-1}\rangle \beta_n + |u_n\rangle \alpha_n + |u_{n+1}\rangle \beta_{n+1}$$

これより三項間漸化式が得られる。 u_n と u_{n-1} から u_{n+1} が分かる。

$$|u_{n+1}\rangle \beta_{n+1} = H |u_n\rangle - |u_{n-1}\rangle \beta_n - |u_n\rangle \alpha_n$$

Lanczos法の導出 #2

したがって与えられた u_0 に対して、以下の繰り返し計算によって u_n を求めることが出来る。

Set $\langle u_n | = (1, 0, 0, \dots)$

Compute $H |u_n\rangle$

Compute $\alpha_n = \langle u_n | H |u_n\rangle$

Compute $|r_n\rangle = H |u_n\rangle - |u_{n-1}\rangle \beta_n - |u_n\rangle \alpha_n$

Compute $\beta_n = \sqrt{\langle r_n | r_n \rangle}$

Compute $|u_{n+1}\rangle = |r_n\rangle / \beta_n$

$$n := n + 1$$

LanczosアルゴリズムからGreen関数の計算 #1

三重対角化されたHを用いてグリーン関数の有用な表式が得られる。

$$G(Z) = (ZI - H_{TD})^{-1}$$

$$H_{TD} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & \\ & \beta_2 & \ddots & \ddots \\ 0 & & \ddots & \alpha_N \end{pmatrix}$$

Lanczos アルゴリズムから Green 関数の計算 #2

行列式は次式で漸化式で与えられる。

$$D_0 = \det(ZI - H_{TD}) = (Z - \alpha_0)A_{11} - \beta_1 A_{12}$$

$$A_{11} = D_1 \quad A_{12} = \beta_1 D_2 \quad \longrightarrow \quad D_0 = (Z - \alpha_0)D_1 - \beta_1^2 D_2$$

一般式が得られる。 $D_n = (Z - \alpha_n)D_{n+1} - \beta_{n+1}^2 D_{n+2}$

漸化関係を用いて、 D_n を繰り返し置き換える。

Laplace 展開として知られる。

最終的に連分数展開が得られる。

$$\begin{aligned} G_{00}^L(Z) &= \frac{D_1}{D_0} = \frac{D_1}{(Z - \alpha_0)D_1 - \beta_1^2 D_2} \\ &= \frac{1}{Z - \alpha_0 - \frac{\beta_1^2 D_2}{D_1}} \\ &= \frac{1}{Z - \alpha_0 - \frac{\beta_1^2 D_2}{(Z - \alpha_1)D_2 - \beta_2^2 D_3}} \end{aligned}$$

$$G_{00}^L(Z) = \frac{1}{Z - \alpha_0 - \frac{\beta_1^2}{Z - \alpha_1 - \frac{\beta_2^2}{Z - \alpha_2 - \frac{\beta_3^2}{\ddots}}}}$$

一次元鎖(最隣接強結合モデル)の場合

一次元鎖モデル: サイトエネルギー= ε , 飛び移り積分= t



$$\langle u_0 | = \langle \dots, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, \dots |$$

Lanczos過程

$$\alpha_0 = \varepsilon$$

$$\alpha_1 = \varepsilon$$

$$\langle r_0 | = \langle \dots, 0, 0, t, 0, t, 0, 0, \dots |$$

$$\langle r_1 | = \langle \dots, 0, t, 0, 0, 0, t, 0, \dots |$$

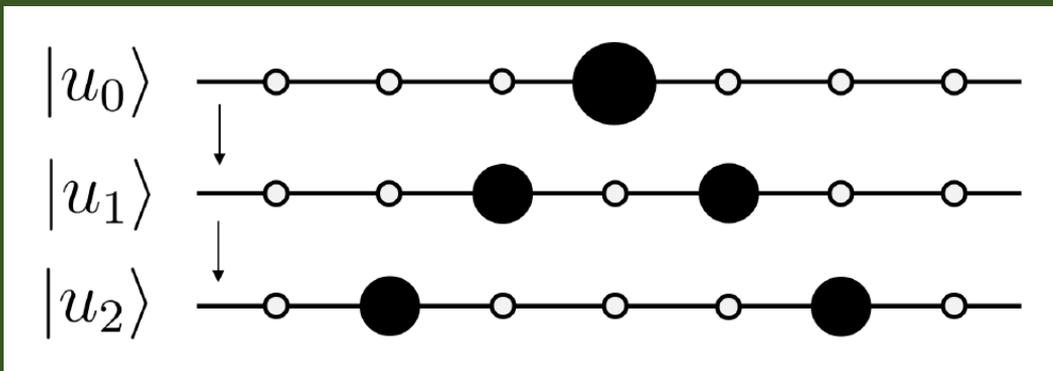
$$\beta_1 = \sqrt{2}t$$

$$\beta_2 = t$$

$$\langle u_1 | = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \dots, 0, 0, 1, 0, 1, 0, 0, \dots |$$

$$\langle u_2 | = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \dots, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, \dots |$$

Lanczos ベクトル



Green関数は次式となる

$$G_{00}(Z) = \frac{1}{\sqrt{(Z - \varepsilon)^2 - 4t^2}}$$

Lanczos係数、モーメントとDOSの関係

Lanczos係数はモーメントに関係付けられる。

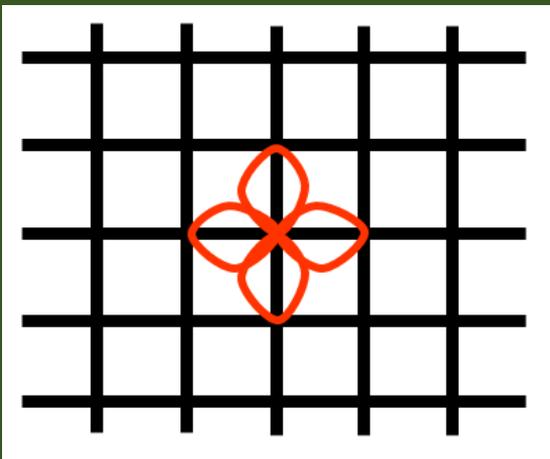
$$(\mu_1)_{00} = \alpha_0 \quad (\mu_2)_{00} = \alpha_0^2 + \beta_1^2 \quad (\mu_3)_{00} = \alpha_0^3 + 2\alpha_0\beta_1^2 + \alpha_1\beta_1^2$$

$$(\mu_4)_{00} = \alpha_1^4 + 3\alpha_0^2\beta_1^2 + 2\alpha_0\alpha_1\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_1^2 + \beta_1^2\beta_2^2 + \beta_1^4$$

n次のモーメントはHのn回の掛け算から定義する。

$$(\mu_n)_{00} = (H^n)_{00} = (UH_{TD}^n U^\dagger)_{00} = (H_{TD}^n)_{00}$$

二次のモーメントは長さ2の全ての経路の和である。



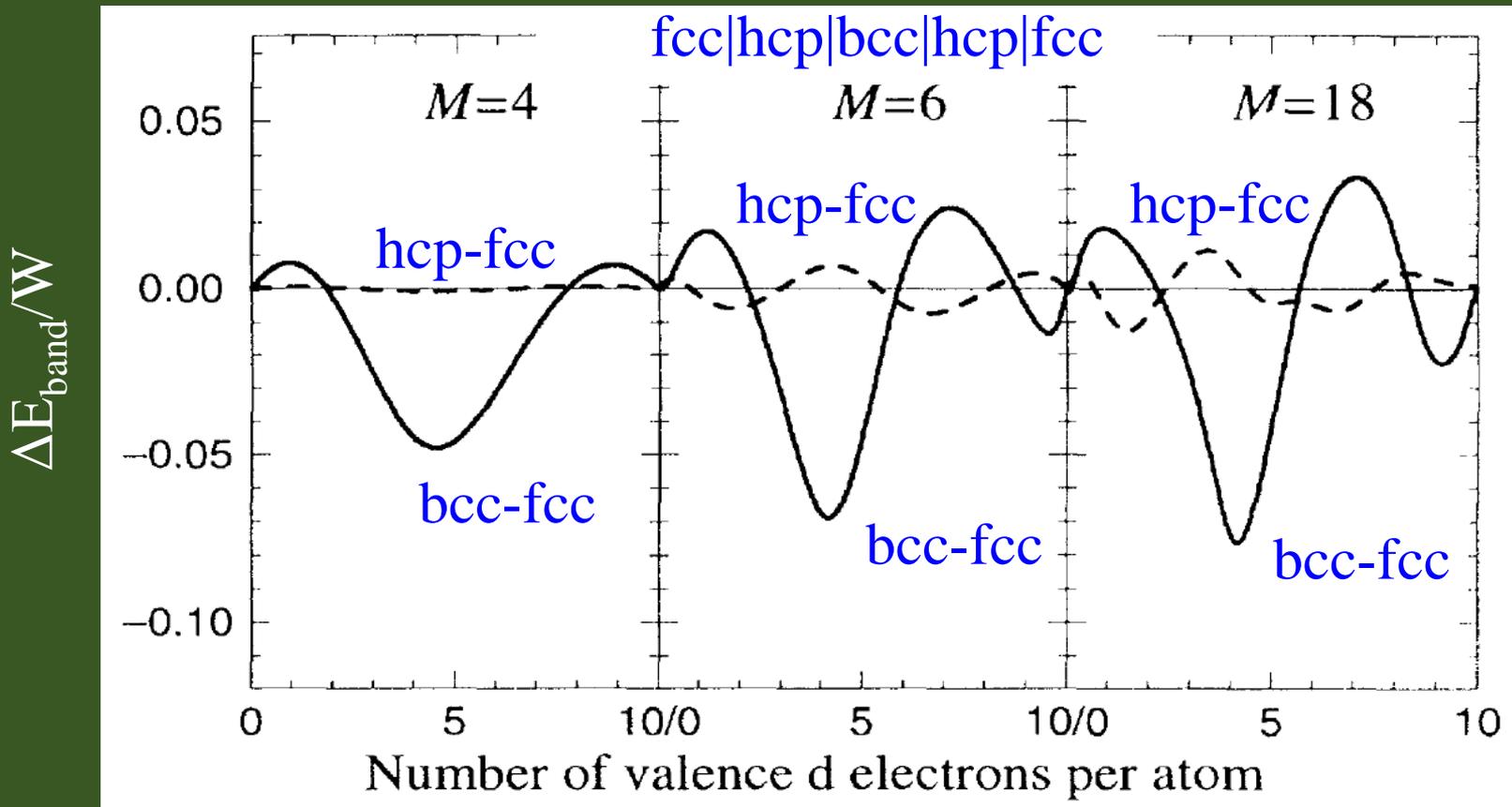
1次から4次のモーメントはDOSの形状と以下の様に関連付けられる。

- 1次モーメント: ~ 重心
- 2次モーメント: ~ 二乗平均幅 (バンド幅)
- 3次モーメント: ~ 歪み
- 4次モーメント: ~ 単峰性/双峰性

注意: 多軌道モデルの場合は複雑となる。

モーメントによる遷移金属の構造傾向の解析

有限のモーメントから評価されたTBモデル(d軌道のみを含む)の構造エネルギー差。6次(M=6)モーメント(第三隣接)まで含めると構造特性が再現されている。



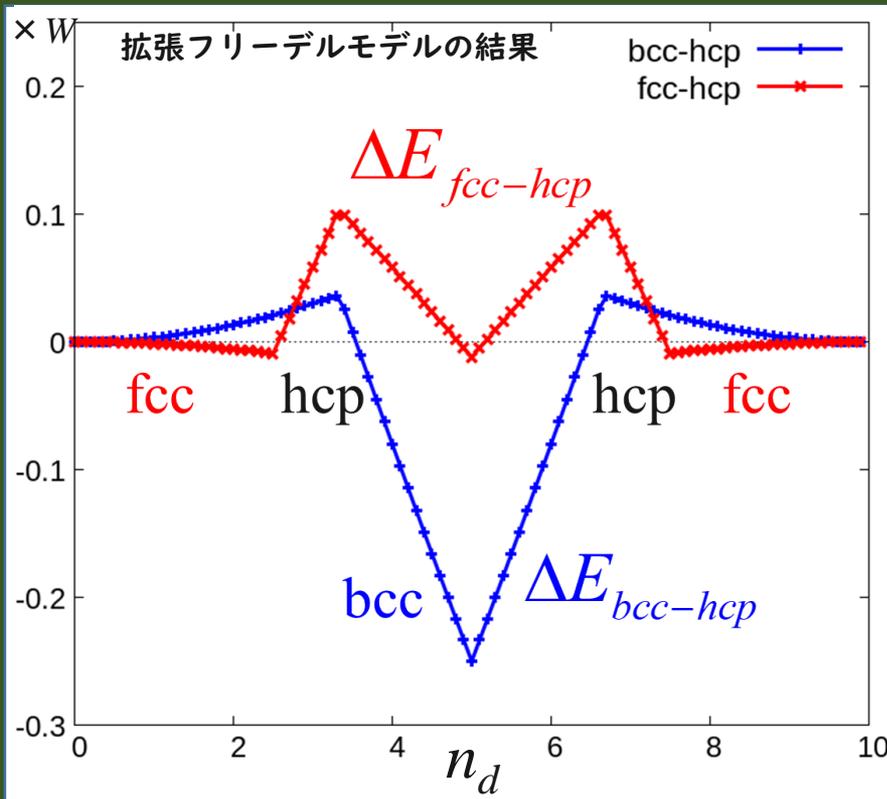
M. Aoki, Phys. Rev. Lett. 71, 3842 (1993).

モーメントの定理

モーメントの定理

F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann,
J. Phys. Chem. of Solids 32, 285 (1971).

二つの構造において、もし最初の m 次のモーメントまでが等しいならば、 ΔE は少なくとも $(m-1)$ 個のゼロ点を持つ ($0 < \text{占有数} < \text{最大値}$)。



BCCとHCPのエネルギー差は2つのゼロ点を持つ。3次モーメントまで等しい。4次モーメント(第二隣接)がエネルギー差をもたらす。

FCCとHCPのエネルギー差は4つのゼロ点を持つ。5次モーメントまで等しい。それゆえ6次モーメント(第三隣接)がエネルギー差をもたらす。

4次モーメントの比較

BCCとFCC (HCP)の差異 \Leftrightarrow 4次のモーメント

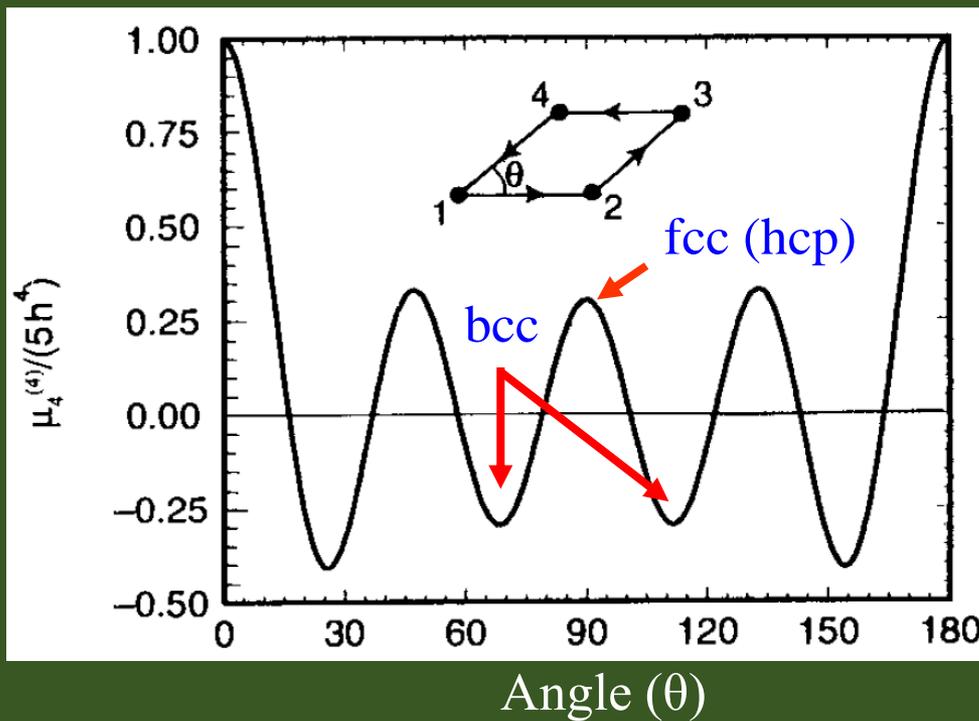
$$\mu_4^{(4)} = \text{Tr}(H_{12}H_{23}H_{34}H_{41})$$

$$\mu_4^{(4)} = \frac{5h^4}{5792} (1757 - 60460x^2 + 327870x^4 - 563500x^6 + 300125x^8)$$

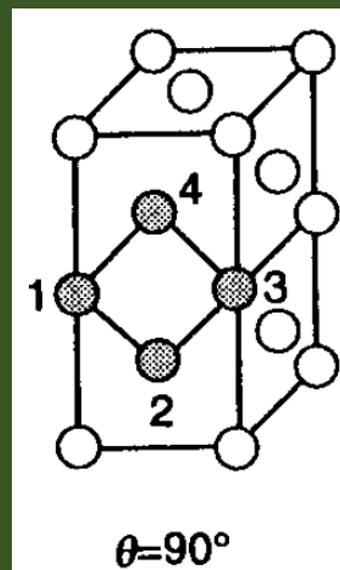
$$x = \cos \theta$$

$$h^4 = (dd\sigma^4 + 2dd\pi^4 + 2dd\delta^4) / 5$$

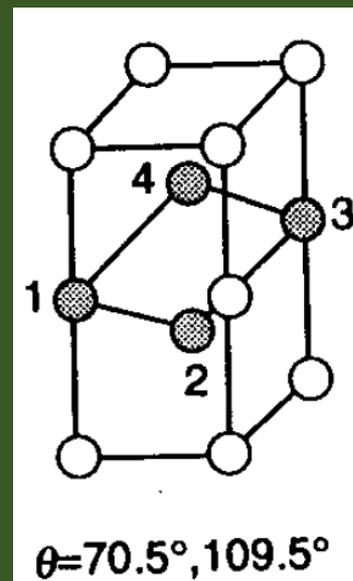
$$dd\sigma : dd\pi : dd\delta = -6 : 4 : -1$$



fcc (hcp)



bcc



負の4次モーメントがBCC構造における大きな二こぶ構造を生み出す。

遷移金属合金の安定性: Miedema 則

遷移金属による二元合金の生成エネルギー ΔH は次式で近似的に推定できる。

$\Delta\phi$: 仕事関数の差, Δn : Wigner-Seitzセルの境界での電子密度の差, P と Q はパラメーター

$$\Delta H = -P(\Delta\phi)^2 + Q(\Delta n^{1/3})^2$$

Friedelモデルと二次モーメント近似の範囲で、次式の生成エネルギーを導出できる。

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_s$$

$$\Delta H_0 / W = -\frac{1}{80}(\Delta N)^2 - \frac{1}{4}\Delta N(\Delta C / W)$$

最初の二項: Virtual crystal 近似

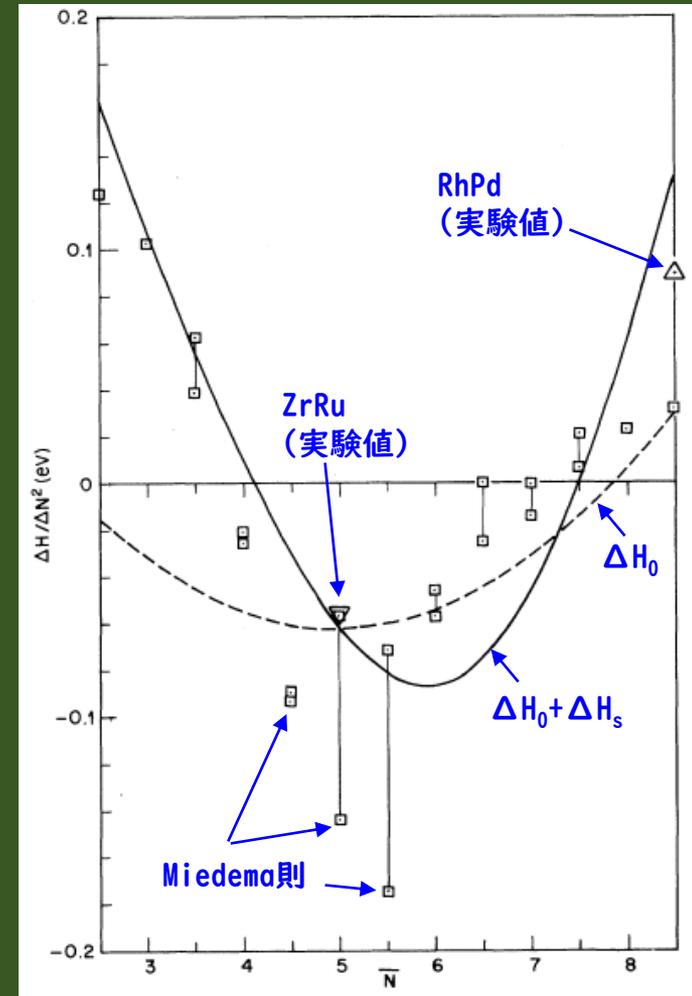
$$-\frac{3}{40}\bar{N}(10 - \bar{N})(\Delta C / W)^2$$

第三項: バンド幅の二次モーメント近似

$$\Delta H_s / W = -\frac{1}{24}(5 - \bar{N})\Delta N(\Delta V / \bar{V})$$

最終項: 体積変化項

これはMiedema則の微視的理論を与えている。

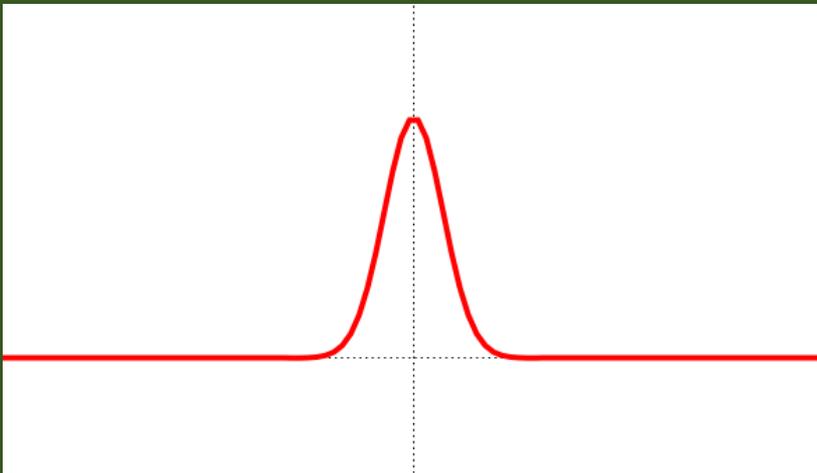


質問時間

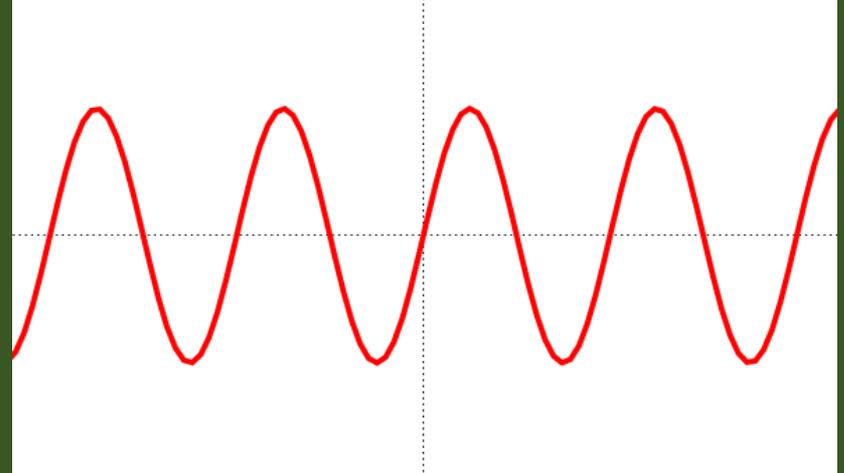
局在描像と平面波描像

議論する物理に応じて局在描像と平面波描像が選択できる。両者は表裏一体の関係にあり、数学的には unitary 変換で変換可能である。

局在描像



平面波描像



Wannier関数 ϕ は Bloch関数 ψ の unitary 変換から得られる。

$$|\phi_v\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} dk \sum_m^{\text{occ}} U_{\mu\nu} |\psi_{\mu k}\rangle \exp(-ik \cdot R)$$

バンドギャップ
を有する場合

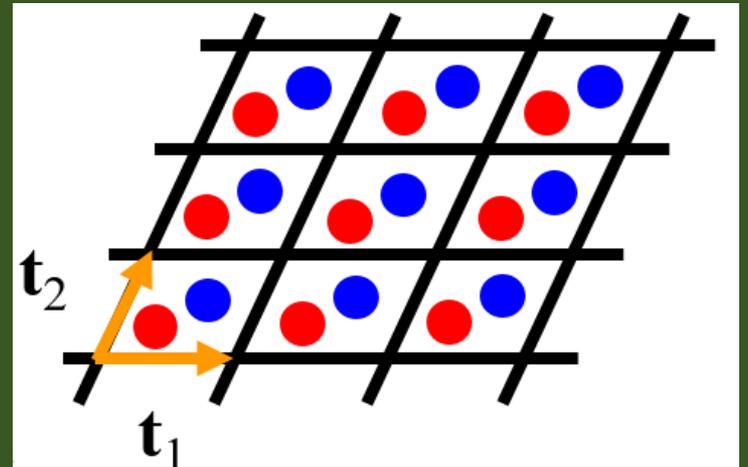
周期系

並進ベクトル

$$\mathbf{T}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3$$

ポテンシャルは並進対称性を持つ。

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = V(\mathbf{r})$$



並進対称性から、次の関係式
が得られる。

周期ポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{G}_m) e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}$$

$$V(\mathbf{G}_m) = \frac{1}{\Omega} \int_{r \in \Omega} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}^3$$

逆格子ベクトル

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3$$

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{t}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\mathbf{g}_i = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{t}_j \times \mathbf{t}_k)$$

$$\Omega = \mathbf{t}_1 \cdot (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3)$$

Born-von Karmanの周期境界条件

ポテンシャルの周期性に加えて、Born-von Karman条件によりスーパーセルに対して波動関数の周期性を導入する。

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n^{(s)}) = \varphi(\mathbf{r})$$



$$\mathbf{t}_1^{(s)} = N_1 \mathbf{t}_1 \quad \mathbf{t}_2^{(s)} = N_2 \mathbf{t}_2 \quad \mathbf{t}_3^{(s)} = N_3 \mathbf{t}_3 \quad \mathbf{T}_1^{(s)} = N_1 \mathbf{t}_1^{(s)} + N_2 \mathbf{t}_2^{(s)} + N_3 \mathbf{t}_3^{(s)}$$

平面波を考えて $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, \mathbf{k} -ベクトルに対する条件が得られる。

$$\mathbf{k} = \alpha_1 \mathbf{g}_1 + \alpha_2 \mathbf{g}_2 + \alpha_3 \mathbf{g}_3$$

ここで n_i は整数である。

$$\alpha_i = \frac{n_i}{N_i}$$

$$N = N_1 N_2 N_3$$

Ω : ポテンシャル周期に対する
ユニットセルの体積

Blochの定理

平面波 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ に対して、次の関係式が得られる。

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{2}\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad V(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{G}_m)\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}(\mathbf{r})$$

ゆえに、ポテンシャル V により $\phi_{\mathbf{k}}$ は $\{\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}\}$ と混合することが分かるので、波数ベクトル \mathbf{k} に対する固有状態は次式で表すことが出来る。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m a_m(\mathbf{k})\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

任意の結晶格子の並進ベクトル \mathbf{T}_n に対して、次式を得る。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = \sum_m a_m(\mathbf{k})\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = \left[\frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_m a_m(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n}$$

したがって、Blochの定理が得られる。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Brillouinゾーン #1

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m'} a_{m'}(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{m'}}(\mathbf{r})$ をシュレディンガー方程式に代入

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

さらに $\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}^*(\mathbf{r})$ を左辺から掛け算し、空間 $\mathbf{r} \in N\Omega$ で積分すると、

$$Ha(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) \quad H_{mm'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} - \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{mm'}$$

変数変換を行うと

$$V_{mm'} = V(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'})$$

$$\mathbf{G}_p = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n$$

次式が得られる。

$$\mathbf{G}_{p'} = \mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_n$$

$$H_{pp'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k}' - \mathbf{G}_p|^2 \delta_{pp'} + V_{pp'}$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}_n$$

それゆえ、固有値の並進対称性が得られる。

$$\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{G}_n)$$

ν はバンドインデックス

Brillouinゾーン #2

$\varepsilon(k)$ の周期性のため、第一Brillouinゾーン(Wigner-Seitzセル)を考えれば十分である。第一Brillouinゾーンは隣接する逆格子点をつなぐ線の垂直二等分面から構成される。

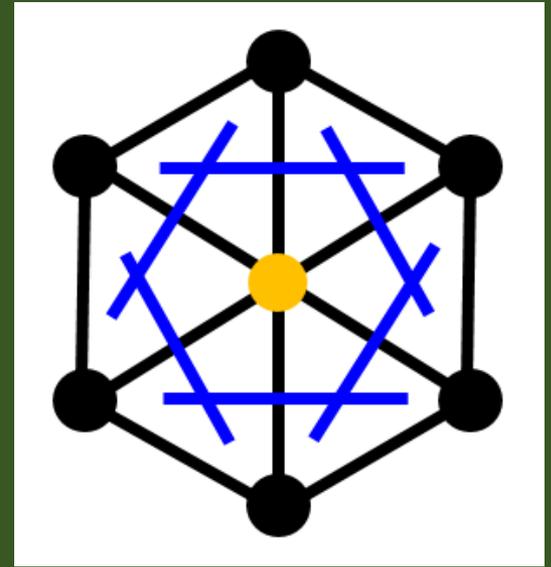
Brillouinゾーンの体積:

$$\Omega_B = \mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)$$

逆格子空間における各Bloch状態の体積は次式で与えられる。

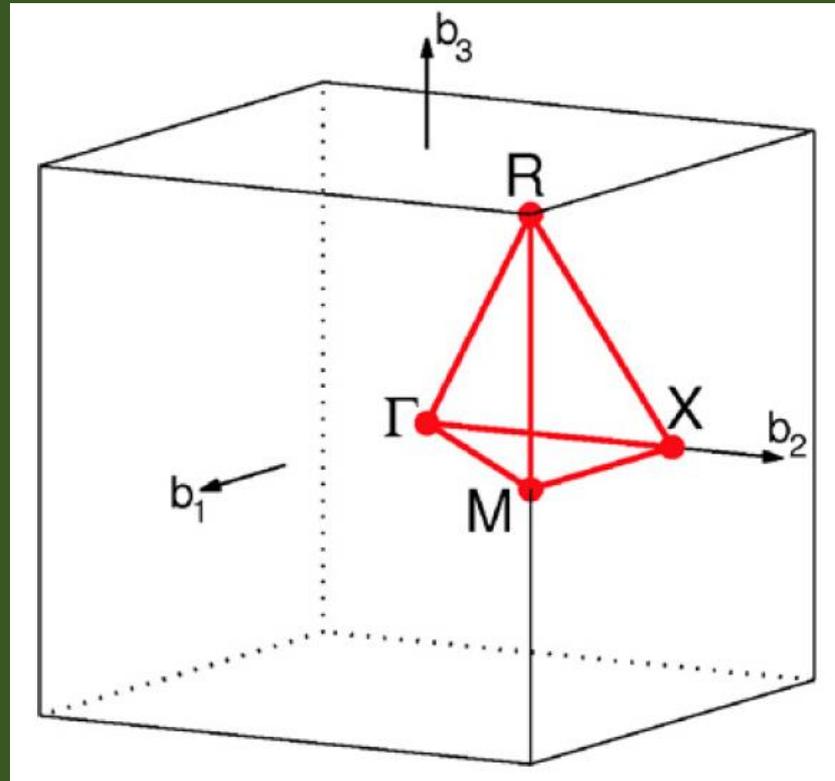
$$\Delta\Omega_B = \frac{\mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}{N_1 N_2 N_3}$$

それゆえ、第一Brillouinゾーン内には N ($= \Omega_B / \Delta\Omega_B = N_1 N_2 N_3$) 個のBloch状態がある。



立方晶の第一Brillouin域

立方晶



$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

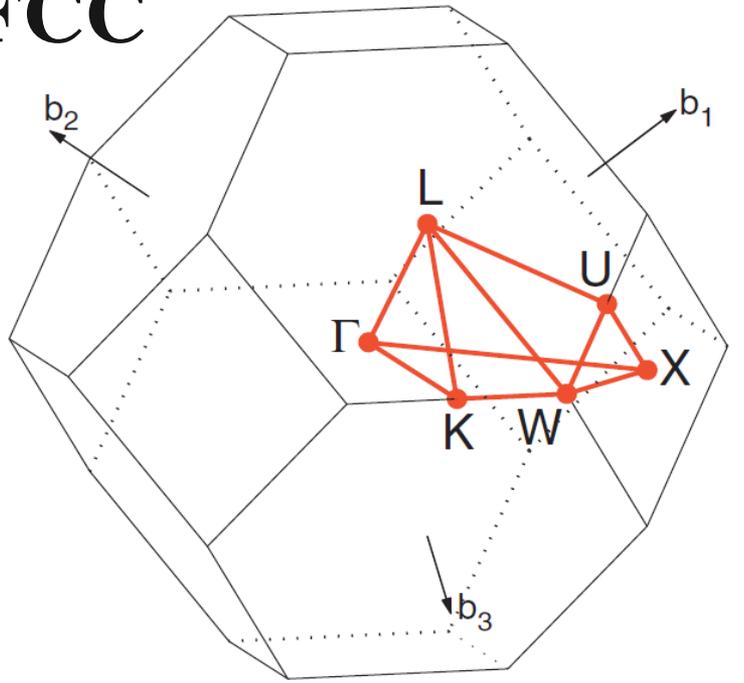
$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

Symmetry \mathbf{k} -points of CUB lattice.

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	Γ	1/2	1/2	1/2	R
1/2	1/2	0	M	0	1/2	0	X

FCCの第一Brillouin域

FCC



Conventional lattice

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

Primitive lattice

$$\mathbf{a}_1 = (0, a/2, a/2)$$

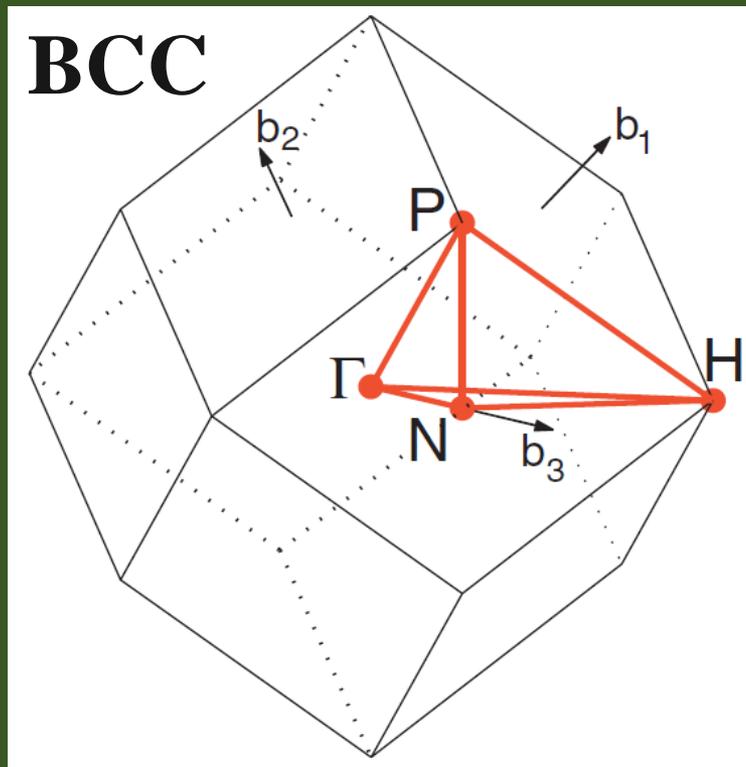
$$\mathbf{a}_2 = (a/2, 0, a/2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, 0)$$

Symmetry \mathbf{k} -points of FCC lattice.

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	Γ	5/8	1/4	5/8	U
3/8	3/8	3/4	K	1/2	1/4	3/4	W
1/2	1/2	1/2	L	1/2	0	1/2	X

BCCの第一Brillouin域



Conventional lattice

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

Primitive lattice

$$\mathbf{a}_1 = (-a/2, a/2, a/2)$$

$$\mathbf{a}_2 = (a/2, -a/2, a/2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, -a/2)$$

Symmetry \mathbf{k} -points of BCC lattice.

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	Γ	1/4	1/4	1/4	P
1/2	-1/2	1/2	H	0	0	1/2	N

空格子近似

$V=0$ とするが、周期性は保持する。

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} - \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{mm'}$$

$$V_{mm'} = 0$$



自由電子モデル

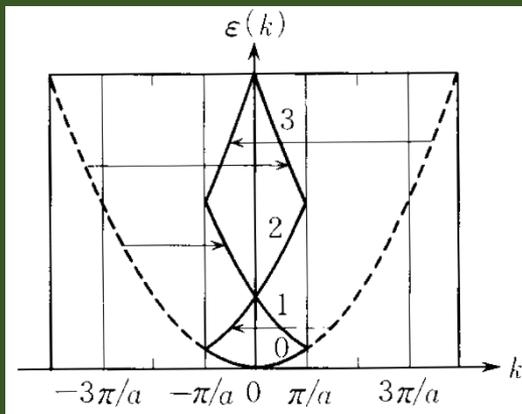
$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} - \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'}$$

周期性を考えているので、固有エネルギーには並進対称性がある。

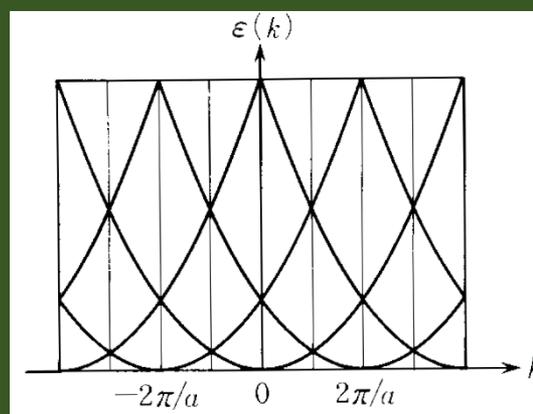
$$\varepsilon_v(\mathbf{k}) = \varepsilon_v(\mathbf{k} - \mathbf{G}_n)$$

一次元自由電子モデル

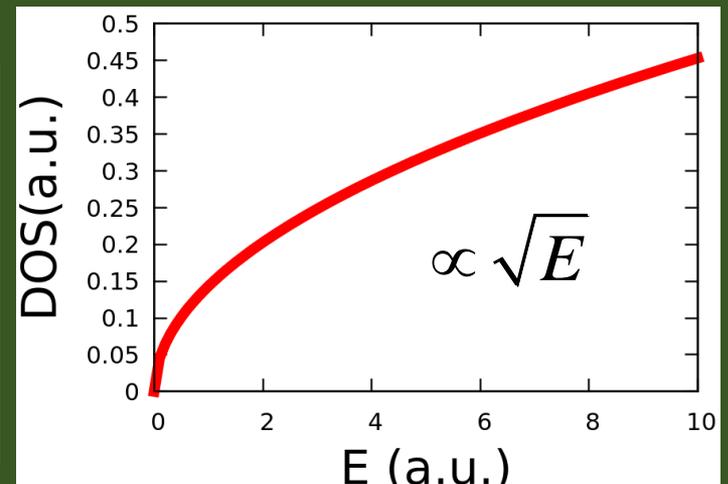
還元ゾーン形式



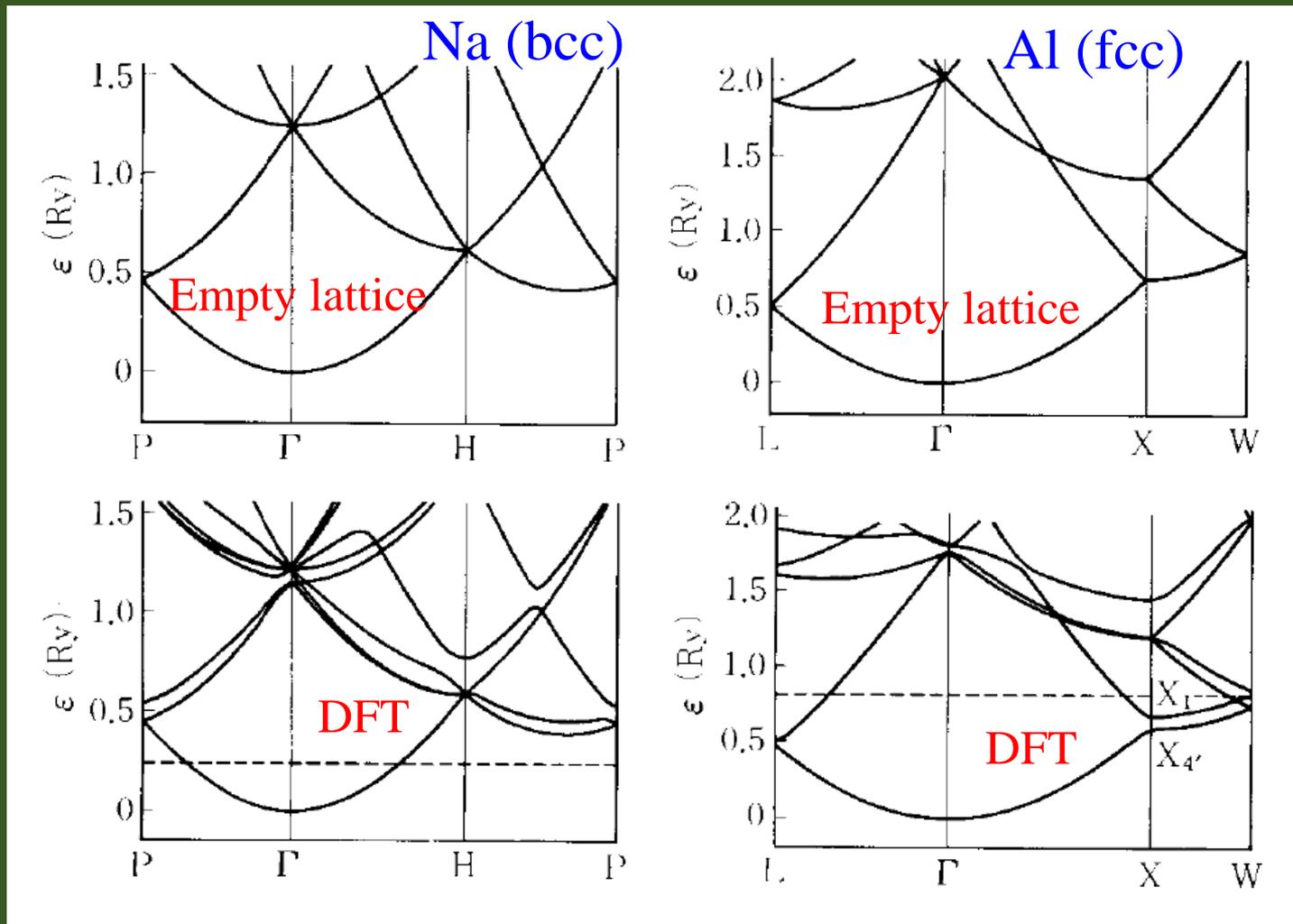
周期ゾーン形式



3次元自由電子のDOS



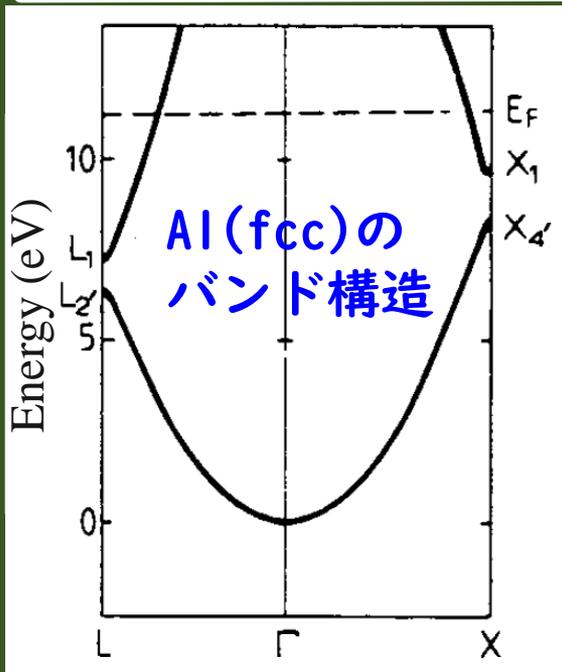
空格子近似とDFT計算の比較



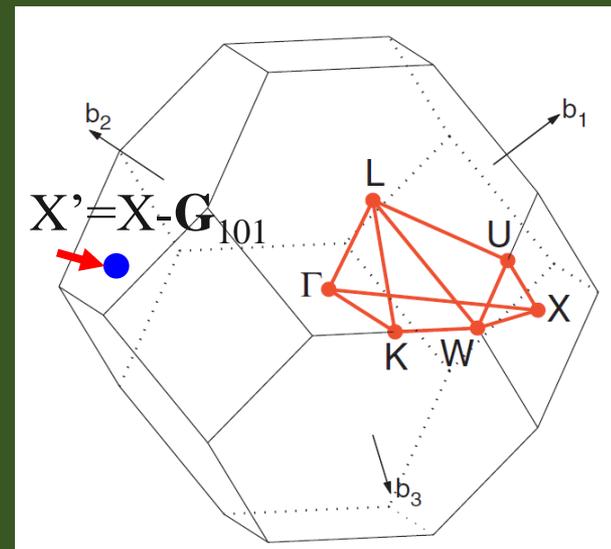
固体 - 構造
と物性、金森
等、岩波書店

空格子近似はDFT計算の結果をよく再現。NaやAlのバンド構造はほとんど自由な電子として理解される。両者の差はゾーン境界付近で生じている。

ほとんど自由な電子の近似



$X_{4'}$ はp的状態であり、
 X_1 はs的である。



Γ からX点上のk経路上の二つの低エネルギーバンドは二つの平面波により良く近似できる(二波近似と呼ばれる)。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m a_m(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) \simeq a_{000}(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + a_{101}(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{101}}(\mathbf{r})$$

XとX' 点の二つの平面波は Γ 点からの距離が等価で同じ運動エネルギーを持っている。そのため、摂動論からの帰結としてX点において両者は強く混成する。これがゾーン境界でギャップが開く理由である。

二波近似

二波近似の下、次の固有値方程式が得られる。

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}k^2 - E & V(101) \\ V(101) & \frac{1}{2}|\mathbf{k} - \mathbf{G}_{101}|^2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{000}(\mathbf{k}) \\ a_{101}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0$$

固有値は次式で与えられる。

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(A + B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(A - B)^2 + 4V(101)^2}$$
$$A = 1/2k^2 \quad B = 1/2|\mathbf{k} - \mathbf{G}_{101}|^2$$

X点において $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}_{101}| = |-\mathbf{k}|$ であることに注意し、次式を得る。

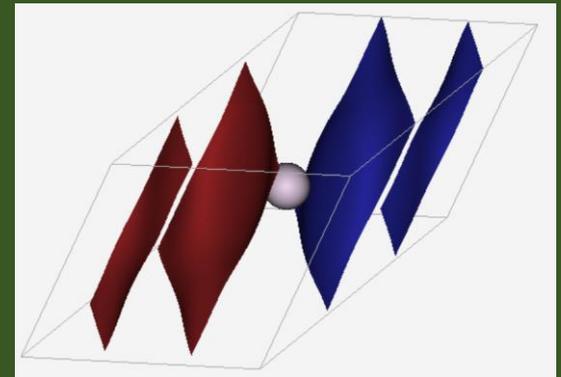
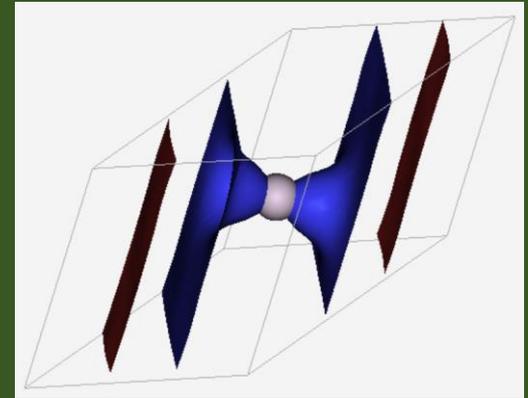
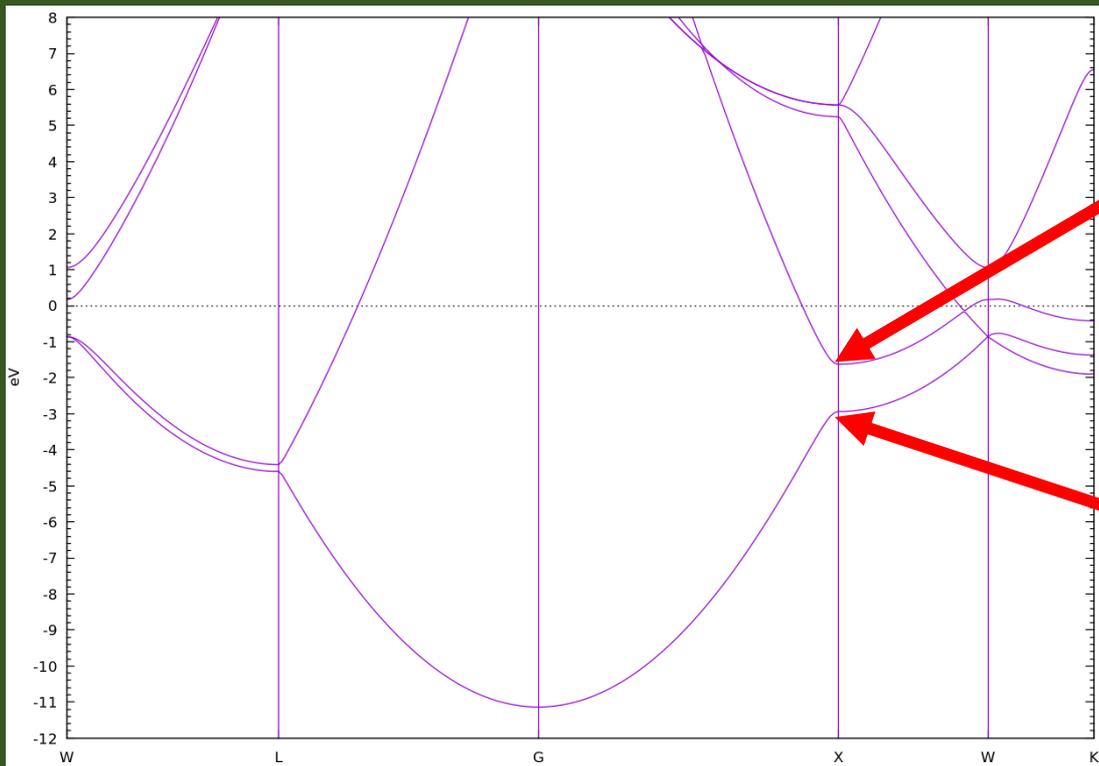
$$E_X^\pm = 1/2k^2 \pm V(101) \quad \psi_X^+ = \frac{2}{\sqrt{2N\Omega}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \psi_X^- = \frac{2}{\sqrt{2N\Omega}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

それゆえ、X点でのエネルギーギャップは $2V(101)$ である。実験ギャップは1.68 eV (Levinson et al., PRB 27, 727)。したがって $V(101) = 0.84$ eV. **$V(101)$ は正でかつなぜそんなに小さいのか?**

fcc AlのX点での波動関数

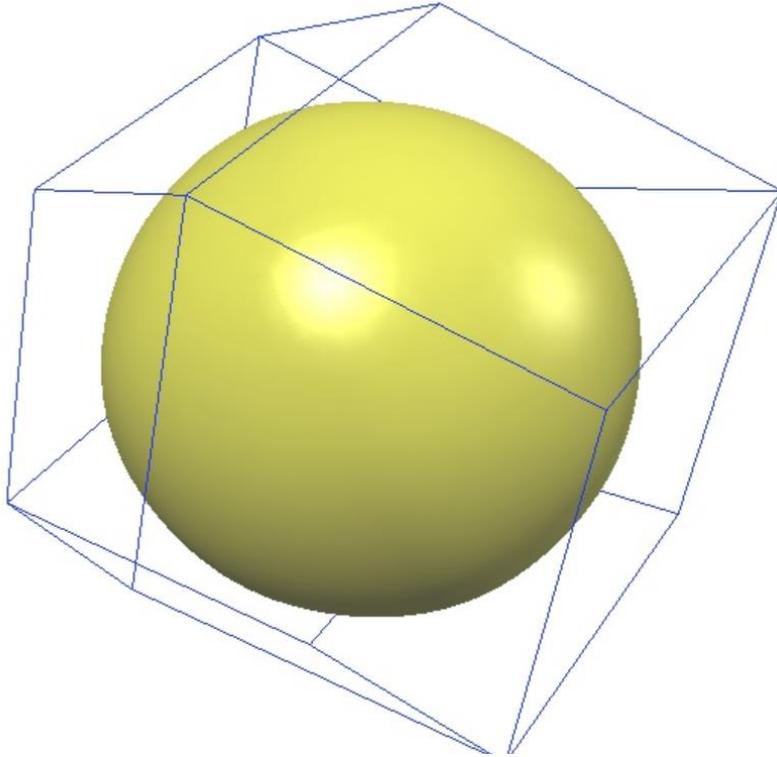
DFT-GGA計算による結果

cos的な波動関数が上に来ており、有効相互作用エネルギーは正であることが分かる。



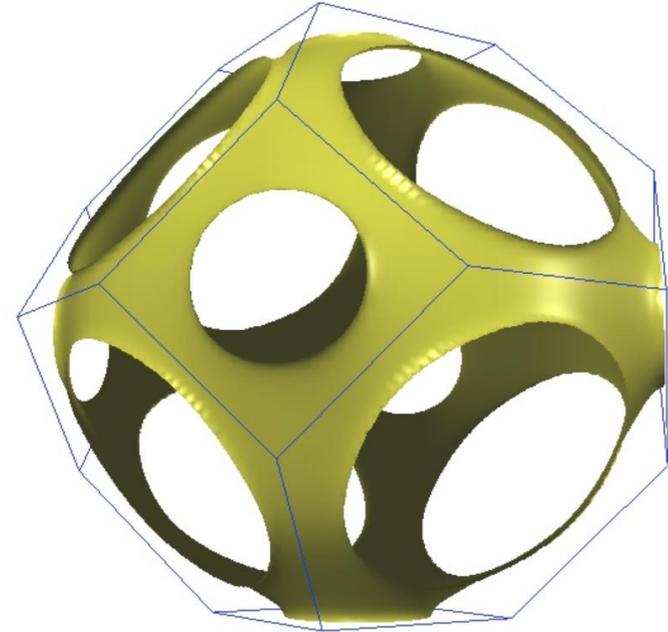
KとCaのフェルミ面

K (bcc)



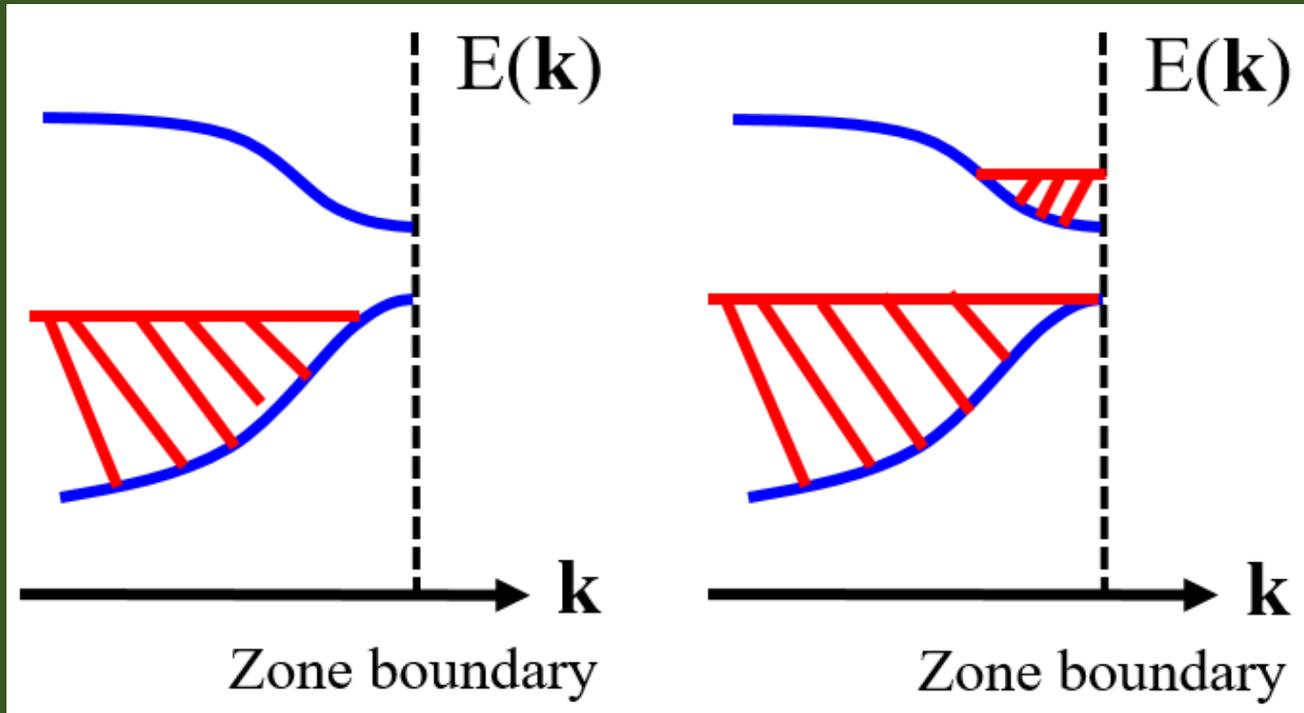
Kは一つの価電子を持ち、フェルミ面はゾーン境界には到達していない。

Ca (fcc)



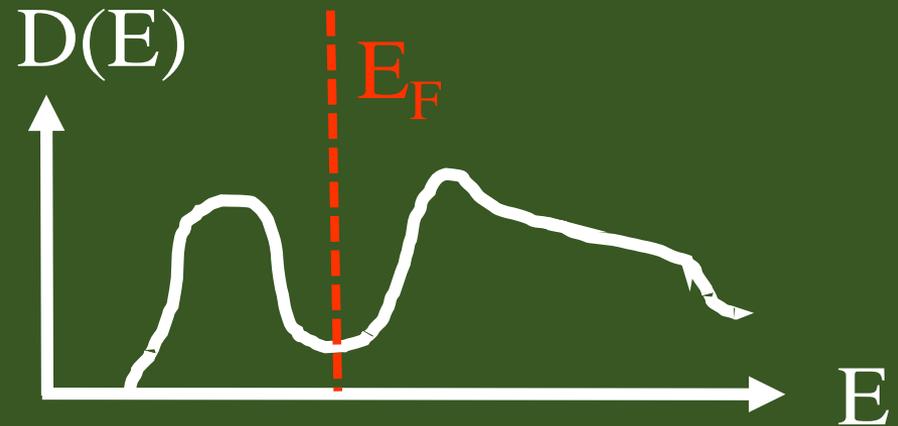
Caは二つの価電子を持ち、フェルミ面はゾーン境界に到達している。

ゾーン境界付近の電子占有

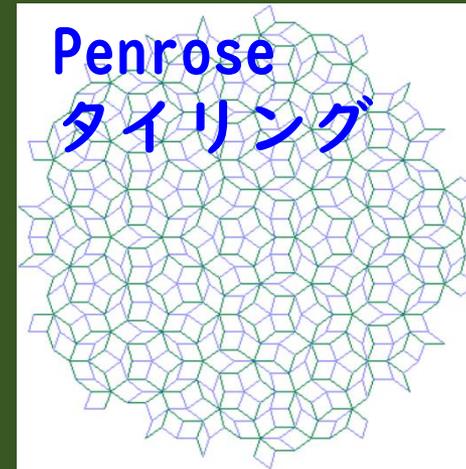
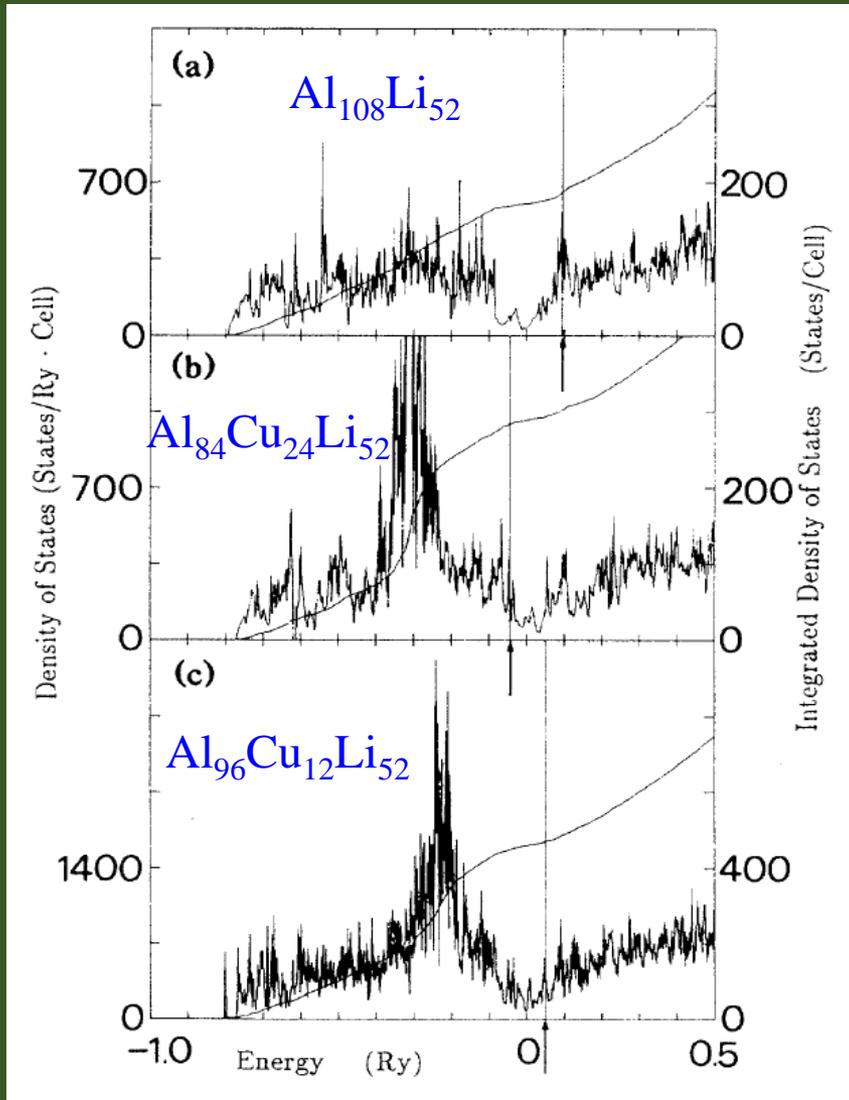


ギャップの上の
状態への占有は
エネルギー的に
得をしない。

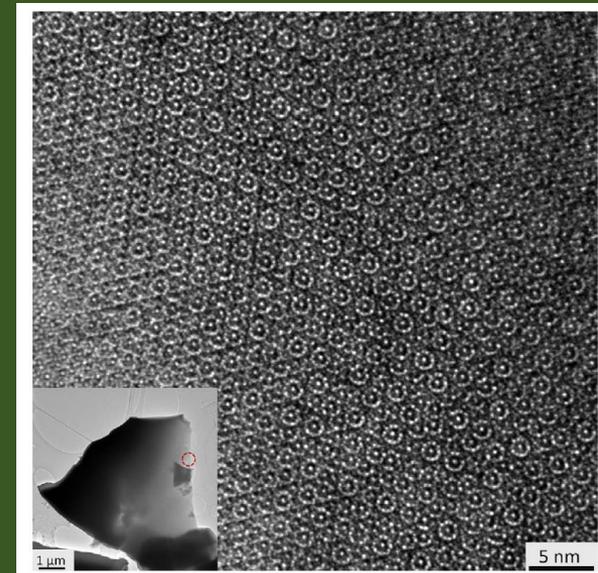
つまり、DOSのへこみ部分
にフェルミエネルギーを調
整することでエネルギー的
に得する。遷移金属の凝集
機構と類似している。



準結晶における擬ギャップ



https://en.wikipedia.org/wiki/Penrose_tiling



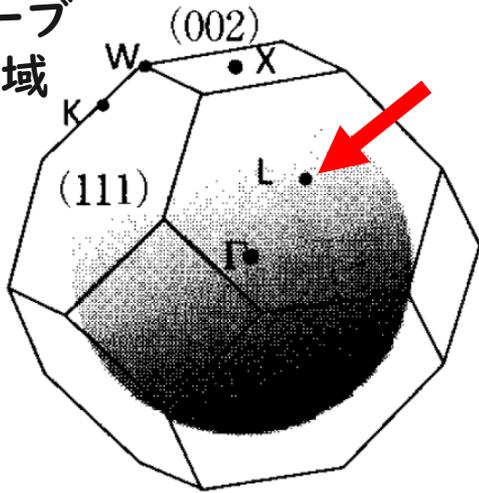
TEM image of $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$

Fujiwara and Yokokawa, PRL 66, 333(1991).

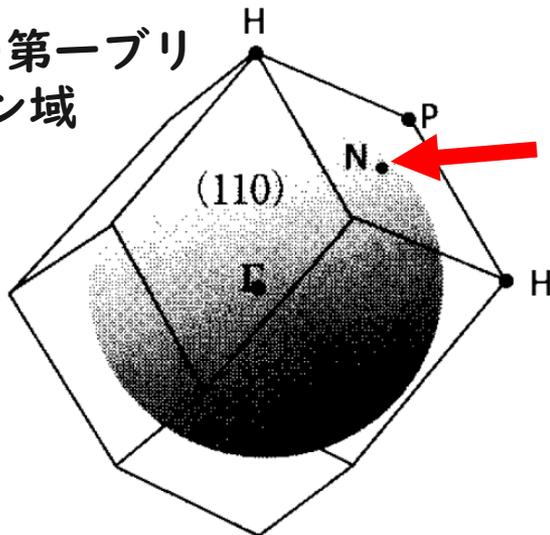
L. Bindi et al., Sci. Rep. 5, 9111 (2015).

Hume-Rothery電子化合物

FCCの第一ブリルアン域

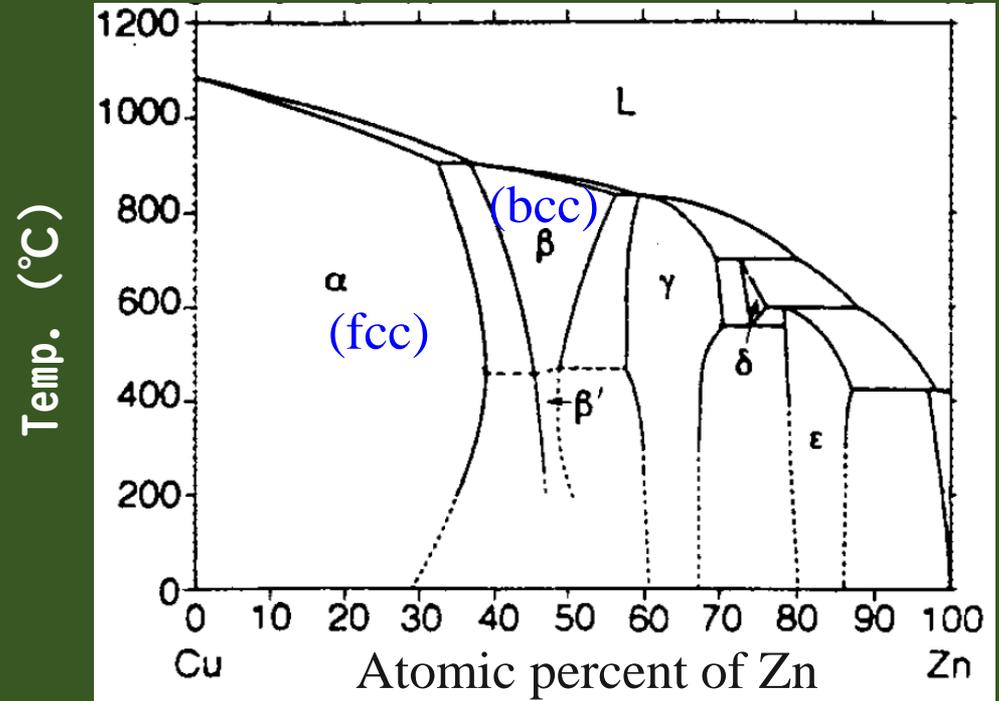


BCCの第一ブリルアン域



Cu-Zn金属間化合物の相図

T.B. Massalski (Ed. in Chief), Binary alloy phase diagrams, Vol. 1.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio.



価電子数(4s) Cu: 1, Zn: 2

$$\text{FCC: } e/a = \frac{\sqrt{3}\pi}{4} = 1.36$$

$$\text{BCC: } e/a = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} = 1.48$$

L点に接するフェルミ球内の電子数(e)/原子数(a)比

N点に接するフェルミ球内の電子数(e)/原子数(a)比

直交化平面波法: OPW(Orthogonalized Plane Wave)法

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad \begin{array}{l} i = C, V \\ c: \text{内殻電子} \\ v: \text{価電子} \end{array}$$

$|\psi_c\rangle$ は事前知っているとする。

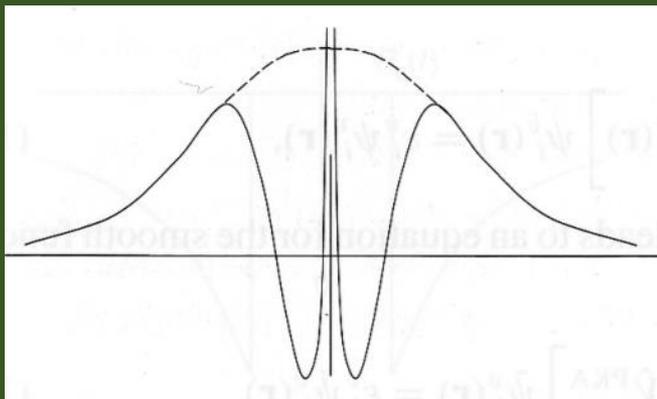
$|PW, \mathbf{k}\rangle = c \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を $|\psi_c\rangle$ に直交化する。

$$|OPW, \mathbf{k}\rangle = |PW, \mathbf{k}\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle$$

確かに $|OPW\rangle$ は内殻軌道に直交している。

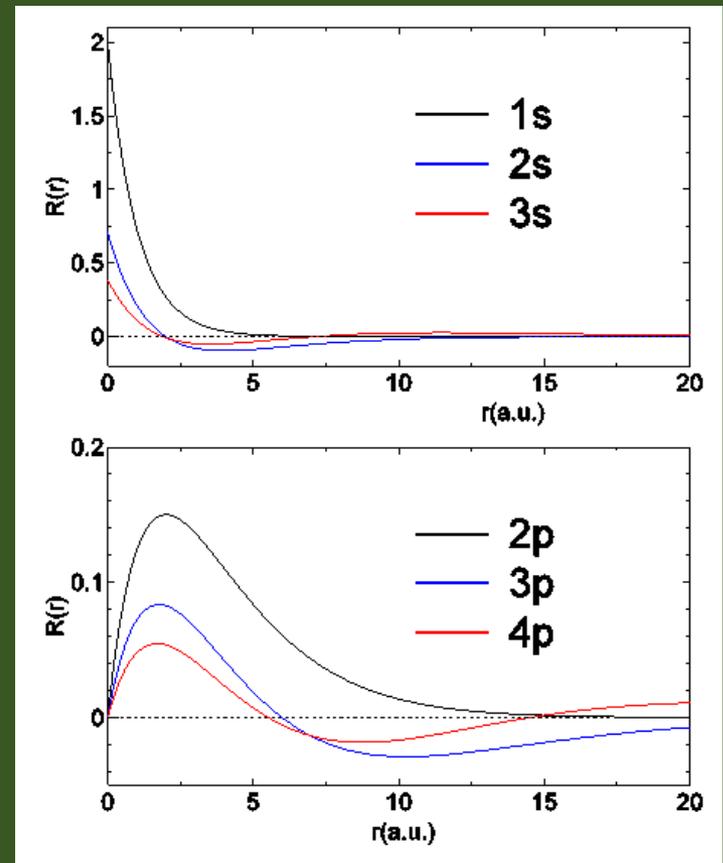
$$\begin{aligned} \langle \psi_c | OPW, \mathbf{k}\rangle &= \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle - \sum_c \langle \psi_c | \psi_c\rangle \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle \\ &= \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle - \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle = 0 \end{aligned}$$

このOPWを基底関数として用いることで基底関数の数を低減できる。



C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

価電子軌道は内殻軌道との直交性のため、核近傍で節を持つ。



Phillips-Kleinman (PK) 法

Phys. Rev. 116, 287 (1959).

波動関数の滑らかな成分

$$|\phi\rangle = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} |PW, \mathbf{G}\rangle$$

内殻軌道に直交化

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle$$

シュレディンガー方程式に $|\Psi\rangle$ を代入 $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

$$\begin{aligned} \text{左辺} \quad \hat{H}|\Psi\rangle &= \hat{H}|\phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle & \text{右辺} \quad E|\Psi\rangle &= E|\phi\rangle - \sum_c E|\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle \\ &\simeq \hat{H}|\phi\rangle - \sum_c E_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle \end{aligned}$$

左辺と右辺を等号で結ぶことで、 $\left(\hat{H} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \right) |\phi\rangle = E|\phi\rangle$

上式は新しい見方を提供する。 $|\phi\rangle$ は下記の有効ポテンシャルを感じている。

$$\hat{v}_{\text{eff}} = \hat{v}_{\text{ext}} + \sum_c \underline{(E - E_c)} |\psi_c\rangle \langle \psi_c |$$

価電子に対して正

V_{eff} は v_{ext} より浅い。

V_{eff} の特徴

1. 非局所ポテンシャル
2. エネルギー依存

二波近似 with PK法

PK法による有効ポテンシャルに対して

$$\hat{v}_{\text{eff}} = \hat{v}_{\text{ext}} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

二波近似の固有値問題を解く。

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}k^2 - E & V_{\text{eff}} \\ (V_{\text{eff}})^* & \frac{1}{2}|\mathbf{k} - \mathbf{G}_{101}|^2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$V_{\text{eff}} = V(101) + \sum_c (E_X - E_c) \langle \phi_{\mathbf{k}} | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \phi_{\mathbf{k} - \mathbf{G}_{101}} \rangle$$

E_X はX点でのギャップの中心である。

したがってX点でのギャップは次式で与えられる。

$$E_X^+ - E_X^- = 2 \left| \underbrace{V(101)}_{\text{負}} + \sum_c \underbrace{(E_X - E_c) \langle \phi_{\mathbf{k}} | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \phi_{\mathbf{k} - \mathbf{G}_{101}} \rangle}_{\text{正}} \right|$$

価電子と内核電子との直交性のため、ポテンシャルは実効的に浅くなり、結果としてポテンシャルは弱く見える。

まとめ

DOSの形状と局所構造の関係はモーメントを通して結び付けられる。さらに周期系を導入し、Blochの定理とほとんど自由な電子の近似を議論した。PK法は擬ポテンシャル法の最も初期のアイデアを与えている。

- DOSの形状の支配因子
- DOSとグリーン関数の関係
- Recursion法
- モーメントとグリーン関数の関係
- Born-von Karmanの周期境界条件
- Blochの定理
- Brillouinゾーン
- 空格子近似とほとんど自由な電子の近似
- Phillips-Kleinman (PK) 法

質問時間
