# 固体電子論研究室（石井研究室）

固体電子論とは、量子力学や統計力学に基づいて固体中の電子状態を分析し、物質の性質を解明する理論である。

この研究室では、コンピュータを用いた数値計算によって固体中の相互作用する多電子系を解析し、様々な物質の電子構造と物理的性質の研究を行っている。

以下では電子構造の解析に用いる基礎的な考え方について説明する。

目次


1. 相互作用のある電子と核の基礎方程式
2. 凝縮物質におけるCoulomb相互作用
3. カと応力の定理
4. 独立電子近似
5. 交換と相関


## 1. 相互作用のある電子と核の基礎方程式

相互作用をしている多電子系を考える上での基礎的な方程式

多数の電子と核からなる系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

で与えられる。小文字の添え字は電子、大文字の添え字は核を表す。上式の相互作用の項は一般にとても複雑な構造となっている。

核は電子と比較して質量が大きく静止しているとみなせる。(Born-Oppenheimer近似)よって核の運動エネルギーを無視すると系のエネルギーは

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II}$$

となる。ここで$\hat{T}$は電子の運動エネルギーを、$\hat{V}_{ext}$は電子に働く核によるポテンシャルを、$\hat{V}_{int}$は電子間相互作用を表し、それぞれ

$$\hat{T} = \sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 \ , \ \hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|), \hat{V}_{int} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|r_i - r_j|}$$

である。（$Hartree$原子単位を用いた。)また$E_{II}$は核間の古典的な相互作用や電子状態には影響しない項を含んでいる。

$Hartree$原子単位では$\hbar, m_e, e$を全て1とする

系の全エネルギーはハミルトニアンの期待値であり、その時固有状態は鞍点をとるのでLagrangeの未定乗数法より

$$\delta\left[\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E(\langle\Psi|\Psi\rangle - 1)\right] = 0$$

$\langle\Psi|$の変分をとることで

$$\langle\delta\Psi|\hat{H} - E|\Psi\rangle = 0$$

を得るがこの式は取りうる$\langle\delta\Psi|$全てについて成り立たなければならないので、状態$|\Psi\rangle$が時間によらないSchrödinger方程式を満たすときだけ成り立つ。

## 2. 凝縮物質におけるCoulomb相互作用

たくさんの粒子が集まっている凝縮物質では遠距離相互作用は打ち消しあう

ハミルトニアンの期待値のうち、古典的なCoulombエネルギーの項$E^{cc}$は

$$E^{cc} = E_{Hartree} + \int d^3r V_{ext}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) + E_{II}$$

と表される。ここで$E_{Hartree}$は電荷密度を$n(\boldsymbol{r})$としたときの古典的な電子間のエネルギーで

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2}\int d^3r d^3r' \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$$

である。$E^{cc}$を評価することは定量的な電子構造計算の本質的な部分である。

以上より全エネルギーの表式は

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \left( \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree} \right) + E^{cc}$$

と変形できる。第二項から全ての長距離相互作用は相殺され、短距離的なものだけが交換と相関の効果として現れる。またこの項は密度汎関数論で交換相関エネルギー$E_{xc}$と定義される。

## 3．力と応力の定理

力の位置がわかると力とエネルギーがわかり、核に働く力をみつもることができる

系を記述するパラメータ、核の位置$R_I$に共役な力は常に

$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I}$

と書ける。

全エネルギーに対する一般的な表式から

$$-\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_I} \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial R_I} \right\rangle \approx -\left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \middle| \Psi \right\rangle$$

となる。

更に エネルギーの形を変えると、力は電子密度 n と他の核のみに依存する。

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\int d^3x \, \mathrm{n(r)} \frac{\partial V_{ext}(\boldsymbol{r})}{\partial R_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_I}$$

上式の右辺は核の電荷と電子による電場との積が等しいことが示されている。→ **Feynmanの静電定理**

力の定理の表式には電子の波動関数が厳密に固有状態でなければならないという欠点がある

## 一般化されたカの定理と結合定数積分

力を求めるだけでなく、様々なことを求めることができる

ハミルトニアンに含まれるパラメータλに関するエネルギーの微分は波動関数についての変分的性質を使って計算できる
この考え方は**相互作用している多体系の密度汎関数を作るときに役立つ**

一般的な表式は

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \middle| \Psi_\lambda \right\rangle \quad , \quad \Delta E = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \middle| \Psi_\lambda \right\rangle$$

で与えられる。

密度汎関数がわかると電子状態がわかり、物質の性質がわかる

## 応力定理（一般化されたビリアル定理）

物体の変形にも応用できる

平衡状態にある系のおいて応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ は

$\sigma_{\alpha\beta}=\frac{1}{\Omega}\frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}$　　（$\epsilon_{\alpha\beta}$:ひずみ）　(式中のαとβは直交座標系の座標軸)

となる。ひずみは空間のスケーリング$r_\alpha \to (\delta_{\alpha\beta}+\epsilon_{\alpha\beta})\, r_\beta$　と定義される。波動関数をすべての粒子座標や核の位置でスケーリングすると、応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ が求まる。

$$\sigma_{\alpha\beta}=-\left\langle\Psi\middle|\sum_k\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_{k\alpha}\nabla_{k\beta}-\frac{1}{2}\sum_{k'\neq k}\frac{(x_{k'k})_\alpha(x_{kk'})_\beta}{x_{kk'}}\left(\frac{d}{dx_{kk'}}\hat{V}\right)\middle|\Psi\right\rangle$$

上式は一般的な結果で、**平衡状態ですべての粒子が２体の中心力で相互作用しているのであればどんなエネルギーでも成り立つ。**

応力：物体が外から力を受けた時、物体の内部に発生する力

テンソル：線形的な量または線形的な幾何概念を一般化したもの

## 4. 独立電子近似

電子がたくさんあるとき、それぞれが互いに力を与え合っていると考えると大変なので、その代わりになりそうなものを導入してみる。

①相互作用のない電子近似

相互作用の効果をいくらか取り入れた有効ポテンシャルを使う。

相互作用のない電子に対する計算ではすべて次のSchrödinger型の方程式

$$\hat{H}_{eff}\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V_{eff}^\sigma(r)\right]\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})$$

を考える。この式の$V_{eff}^\sigma$が有効ポテンシャルである。
ここでFermi-Dirac分布$f_i^\sigma$というものを使うと演算子$\hat{O}$の期待値は

$$\langle\hat{O}\rangle=\sum_{i,\sigma}f_i^\sigma\langle\psi_i^\sigma|\hat{O}|\psi_i^\sigma\rangle$$

と表される。

Fermi-Dirac分布は１つのエネルギー準位にいくつの粒子が入るかを表したもの。
サイコロをイメージするとわかりやすい。
１の目が出る確率1/6
２の目が出る確率1/6
⋮
？の目→エネルギー準位
確率→粒子の数

②Hartree-Fock 近似

Coulomb相互作用による相関は無視し、エネルギーにこの相互作用を取り入れる。

電子は反対称性を持つ粒子なので二つの電子の場所を入れ替えると波動関数の符号が変わる。これを行列式で表すと

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_1(\boldsymbol{x}_2) & \cdots\\ \phi_2(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots\\ \vdots & \vdots & \ddots\end{vmatrix}$$

となる。ここからエネルギーの期待値$(E)=\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle$を計算すると

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle=\sum_{i,\sigma}\int d\boldsymbol{r}\,\psi_i^{\sigma*}(\boldsymbol{r})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+V_{ext}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})+E_{II}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{i,j,\sigma,\sigma'}\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\,\psi_i^{\sigma*}(\boldsymbol{r})\psi_j^{\sigma'*}(\boldsymbol{r}')\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})\psi_j^{\sigma'}(\boldsymbol{r}')$$
$$-\frac{1}{2}\sum_{i,j,\sigma}\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\,\psi_i^{\sigma*}(\boldsymbol{r})\psi_j^{\sigma*}(\boldsymbol{r}')\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\psi_j^\sigma(\boldsymbol{r})\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r}')$$

が得られて、これをまとめると下の式になる。

$$\hat{H}_{eff}^i\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V_{eff}^{i,\sigma}(r)\right]\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma(\boldsymbol{r})$$

## 5 交換と相関

多体系を考えるのは難しいので,2 体分布関数を考える。これは交換正孔を記述することにも役立つ

相互作用は常に電子対に関係していることから２体相関関数を考えれば多くの性質を決めるのには十分である. 位置 $\mathbf{r}$ にスピン状態が $\sigma$ の電子と位置 $\mathbf{r}'$ にスピン状態が $\sigma'$ の電子が同時に存在する結合確率である２体分布関数 $n^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ は

$$n^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=N(N-1)\int d\mathbf{x}_3\cdots d\mathbf{x}_N\left(\int d\xi d\xi'\Psi^*((\mathbf{r},\xi),(\mathbf{r}',\xi'),\mathbf{x}_3,\mathbf{x}_4,\ldots,\mathbf{x}_N)\alpha_\sigma(\xi)\alpha_{\sigma'}(\xi')\right)$$
$$\times\left(\int d\eta d\eta'\alpha_\sigma^*(\eta)\alpha_{\sigma'}^*(\eta')\Psi((\mathbf{r},\eta),(\mathbf{r}',\eta'),\mathbf{x}_3,\mathbf{x}_4,\ldots,\mathbf{x}_N)\right)$$

で与えられる. 相関のない粒子に対してはこの結合確率は電子１個ずつの確率の積であるから, 相関を測る尺度は $n^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')-n^\sigma(\mathbf{r})n^{\sigma'}(\mathbf{r}')$ となり,

$$n^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=n^\sigma(\mathbf{r})\{n^{\sigma'}(\mathbf{r}')+\Delta n^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}\qquad(1)$$

により無相関からのずれとして $\Delta n^{\sigma\sigma'}$ が定義される.

## Hartree-Fock 近似における交換

交換相互作用によって，あるスピンを持つ電子の周囲では同じ向きのスピンの電子の存在確率が小さくなる．これによって電子の周囲に仮想的に存在する正孔を交換正孔という．この交換正孔を 2 体分布関数で記述してみる．

Hartree-Fock 近似は Pauli の排他律による相関以外はすべての相関を無視している．もし 1 電子のスピン軌道 $\phi_i(\mathbf{x}_j) = \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}_j)\alpha_{\sigma}(\xi_j)$ が規格直交であれば，2 体分布関数は容易に求めることができ，

$$n_{HFA}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{2!}\sum_{ij}\int d\xi d\xi' \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r},\xi) & \phi_i(\mathbf{r}',\xi') \\ \phi_j(\mathbf{r},\xi) & \phi_j(\mathbf{r}',\xi') \end{vmatrix}^* \alpha_{\sigma}(\xi)\alpha_{\sigma'}(\xi') \times \int d\eta d\eta' \alpha_{\sigma}^*(\eta)\alpha_{\sigma'}^*(\eta') \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r},\eta) & \phi_i(\mathbf{r}',\eta') \\ \phi_j(\mathbf{r},\eta) & \phi_j(\mathbf{r}',\eta') \end{vmatrix}$$

となる．そして交換正孔は簡単に

$$\Delta n_{HFA}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \Delta n_x^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\delta_{\sigma\sigma'}\frac{\left|\sum_i \psi_i^{\sigma *}(\mathbf{r})\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}')\right|^2}{n^{\sigma}(\mathbf{r})} \tag{2}$$

と書くことができる．(1) と (2) 式から 1 個の電子の周りの交換正孔には同じスピンをもつ電子のみが寄与していること，当然のことながら同じスピンをもつ電子を同じ場所 $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ で見つける確率は 0 だということが言える．