

第一原理計算¹

— バンド理論の基礎 —

広島大学 大学院先端物質科学研究科 小口 多美夫²

1 はじめに

バンド理論は、固体結晶中の電子状態を記述するために量子力学の完成の後ほどなくしてその枠組のほとんどがつくられ、その基本的な事項に関わる研究論文の多くは1930年代、1940年代に既に見ることができる。しかしながら、そこで仮定される一電子近似の物理的妥当性や解釈に関する研究、さらには、具体的な物質系への応用は、その後の(i)基礎理論に関わる研究や(ii)計算手法の開発・改良、また、(iii)計算機能力の飛躍的発展により、ここ20有余年の間に急激な進展を見せている。特に、ここ10年ほど、多岐にわたる物質系に対してその物性を理解し、さらには予測する研究において、バンド理論は多くの成功を収めてきており、いわゆるバンド構造のみならず広く物性を対象とし、第一原理に立脚した計算という意味で**第一原理計算**とよばれてきている。また、ごく最近では一電子近似を超え多電子論的な枠組みと結合させる取り組みが積極的に始められている。一方、分子線エピタキシ装置による製膜技術や電子線リソグラフィのような微細加工技術等の実験技術の進歩により、原子スケールまで制御された材料合成が行われるようになり、量子効果を具現化し新たなデバイスの開発を狙った先進材料の研究が活発化している。ここでは、物質・材料設計の指針となる電子状態に関する情報が必要不可欠であり、第一原理計算への期待が高まってきている。

このような状況で、バンド理論に関係する教科書[1-3]がいくつか発刊され、大学院生・若手研究者はもとより物性物理学に関わる研究者もバンド理論の基礎を学習する機会が増えてきている。また、種々の第一原理計算コードを実際に利用して、第一原理計算の実習を行うワークショップも多数開催されている。ここでは、広く物性物理学を学修している修士課程の学生を念頭において、バンド理論のいくつかの基本事項とバンド計算手法の概略について解説を行なう。特に、理論の対象とする多電子系を一電子近似で取り扱うことの物理的意味や、結果として与えられる一電子方程式のもつ一般的な性質や関連する物理量について述べる。その方法としては教科書[1-3]の中に既に詳細な記述のある部分との重複をできるだけ避け、具体的な第一原理計算を進める上で重要な事項に焦点を当てる。

¹ 本稿は、第49回物性若手夏の学校での講義ノートの基礎導入部をまとめたものである。

² E-mail: oguchi@hiroshima-u.ac.jp

2 一電子近似

我々の興味は、多数の原子からなる結晶系における電子の状態を明らかにすることであり、その電子状態に基づいてその結晶系が呈する種々の物性を理解することである。従って、問題の対象は結晶の中の多数電子系（多電子系、もしくは N を多数として N 電子系ともよぶ）の状態である。ここで困難さを生むのは $N \sim 10^{23}$ という数の多さではなく、その電子がクーロン力により相互作用していることである。

バンド構造とは、多体的な電子が結晶において波数 $\mathbf{k}$ （もしくはそれと等価な運動量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ）とエネルギーがよく定義された形（準粒子状態）としてしばしば観測されることに基づいている。典型的な一電子的な状態は、相互作用していない多電子系の一般的な解として得られる。結晶中での一電子波動関数 $\psi_i^{\mathbf{k}}$ が満たす式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right\} \psi_i^{\mathbf{k}} = \varepsilon_i^{\mathbf{k}} \psi_i^{\mathbf{k}} \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 $\varepsilon_i^{\mathbf{k}}$ はその状態のエネルギー固有値であり、波数 $\mathbf{k}$ の連続関数としてのそれがまさにバンド構造をつくる。 v_{eff} は電子の感じる有効ポテンシャルで、その詳細は次節以降で述べるが、 v_{eff} は一電子波動関数 $\psi_i^{\mathbf{k}}$ もしくは $\psi_i^{\mathbf{k}}$ によりつくられる電子密度 $n(\mathbf{r})$ により表現されるので、一電子方程式 (1) はセルフコンシステントに解かれなければならない。

(1) 式に現れる v_{eff} は、本来相互作用している多電子系を相互作用していない多電子系として取り扱う（一電子近似）ことにより記述される電子が有効的に感じるポテンシャルである。従って、 v_{eff} の表式は仮定する一電子近似に依って異なる。以下では、一電子近似の物理的意味と有効ポテンシャルの具体的な内容について概説する。

3 相互作用のない系の問題

上で簡単に述べたように、相互作用していない N 電子系の問題は一電子問題に帰着される。例えば、その N 電子系の全ハミルトニアンが、 i 番目の電子の座標を $\mathbf{r}_i$ 、電子の感じる外場ポテンシャルを $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ として

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right\} \quad (2)$$

と書けると、そのシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}_0 \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0 \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3)$$

を満たす N 電子波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は、それぞれの電子単一の座標だけによる関数の積として

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (4)$$

となり、その N 電子系のエネルギーは

$$E_0 = \int \Psi^* \mathcal{H}_0 \Psi d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (5)$$

となる。ここで、 ψ_i , ε_i は次の一電子方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

の解であり、規格直交条件

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (7)$$

を満たす。ここで、後の議論のために電子密度に対する演算子 $\hat{n}$ と $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ に関するその期待値、すなわち電子密度の表式を示しておく。

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (8)$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \hat{n} \Psi d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

また、(5) 式のうち運動エネルギー項を T_s と書いておく。

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right\} \psi_i d\mathbf{r} \quad (10)$$

以上の議論から分かることは、相互作用がなければ N に依らず問題は一電子の問題として解くことができるということである。

ところで、問題としているのは電子すなわちフェルミ粒子であるから $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は粒子の任意の置換に対して反対称性をもたなくてはならない。³ その反対称性は (4) 式では考慮されておらず、反対称性を考慮した N 電子波動関数は、一電子波動関数 ψ_i を用いてスレーター行列式として実現される。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

(11) 式は行列式の形をしていることから分かるように、2つ以上の ψ_i が同じ場合には恒等的に 0 となる。これはパウリの排他原理として知られている性質である。(11) 式の N 電子波動関数でも電子密度の表式は (9) 式と同じとなることに注意すべきである。

4 相互作用のある N 電子系と相互作用のない N 電子系の対応関係としての一電子近似

さて、本来の N 電子系のハミルトニアンには電子間のクーロン相互作用が含まれる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (12)$$

³ 電子はスピン 1/2 の自由度をもち、置換にはスピン座標も含まれる。本稿では、空間座標 $\mathbf{r}_i$ にスピン座標も含められているものと考え、スピンの自由度は表式として陽には書かないことにする。

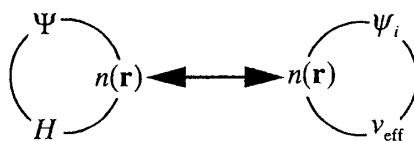


図 1: 相互作用のある N 電子系（左）と相互作用のない N 電子系（右）との電子密度 $n(\mathbf{r})$ を介した対応関係。

(11) 式を近似解として, (12) 式の期待値であるエネルギーを変分原理を用いて最小化する手続きがハートリー・フォック (HF) 近似である. HF 近似の詳細は種々の電子論の教科書に載っているので, 以下では密度汎関数理論における局所密度近似 (LDA) の説明を行なう.

密度汎関数理論 [4] は, 縮退のない N 電子系の基底状態が電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数⁴ であること, そのエネルギー汎関数 E が正しい電子密度 $n(\mathbf{r})$ に対して最小値をとること (変分原理), の 2 つの定理を与えている. しかしながら, そのエネルギー汎関数形は未知であり, そのままでは具体的に解くことができない. そこで登場するのが LDA [5] である. LDA とは, 密度が一様な電子ガスに対してはエネルギー汎関数とその密度だけで書き下すことができることから拡張して, 非一様な電子系でも後に述べる交換相関エネルギー項 E_{xc} が局所的な電子密度だけで決定されていると近似することからそうよばれている. LDA を用いると, 汎関数形の未知なる**相互作用のある** N 電子系と汎関数形の既知なる**相互作用のない** N 電子系が同じ電子密度をもつという条件により図 1 に示す対応関係が結ばれ, 相互作用のある N 電子系の電子状態の具体的な解法を可能にしている. すなわち, 相互作用のある電子系のエネルギー汎関数は, ある有効場 v_{eff} 中の電子密度 n をもつ相互作用のない電子系のエネルギー⁵ が (5) 式に従って

$$E_0 = T_s[n] + \int v_{\text{eff}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

と与えられることを用いて

$$E = T_s[n] + \int v_{\text{ext}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + U[n] + E_{xc}[n] \quad (14)$$

と形式的に書かれる. ここで, $T_s[n]$ は (10) 式で定義した相互作用のない電子系の運動エネルギーで, (9) 式により波動関数 ψ_i を介して電子密度 n で書けている. $U[n]$ は静電的な相互作用エネルギー

$$U[n] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (15)$$

そして, $E_{xc}[n]$ は多体相互作用に帰因するエネルギー⁶ で交換相関エネルギーとよばれ, 交換相関正孔 $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ と電子のクーロン相互作用という形で

$$E_{xc}[n] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (16)$$

⁴ 変数から変数へのマッピングを関数とよぶように, 関数から変数へのマッピングを拡張された関数という意味で汎関数とよぶ.

⁵ 通常, 全エネルギーとよぶ場合, 原子核間の静電的相互作用エネルギーがこれに加えられる. 断熱近似により原子核の運動と電子の運動が分離された後の原子核系に対するポテンシャル項 (断熱ポテンシャル) に相当する.

⁶ パウリの排他原理に基づく電子の交換に対する性質を反映した効果を交換相互作用, それ以外の多体的な相互作用を相関相互作用とよぶ. 交換相互作用はハートリー・フォック近似では厳密に取り入れられている.

と表される。結局、相互作用の効果はエネルギー表式としては、ある電子の周りをどの程度避けあって他の電子が分布するかを取込んだものであり、LDA ではそれは電子密度 n の一様電子ガスにおける電子の対相関関数を用いて近似表現される。

LDA が、非一様な電子密度をもつ現実の系でも種々の量をよく説明できることの理由については Gunnarsson らの研究 [6] が詳しい。そこで最も重要な点は、交換相関正孔の総数は LDA でも保たれ、(16) 式のエネルギーでは n_{xc} の詳細な関数形ではなくある座標 $\mathbf{r}$ の周りのその角度平均のみが効いていることである。特に磁性の問題では、同じスピンをもつ電子間に働く交換効果と主として反対スピンの電子間に働く相関効果の差が重要となるが、LDA で考慮されない非局所的な効果はこの両者において程よく打ち消し合っていると考えられている。

5 有効ポテンシャル

LDA [5] では、交換相関エネルギー (16) 式を一様電子ガスの交換相関エネルギー密度関数 $\varepsilon_{xc}(n)$ を用いて

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n) d\mathbf{r} \quad (17)$$

と近似したことに相当するので、(14) 式の電子密度に関する変分から一電子方程式が導出され、局所的な有効ポテンシャルは

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (18)$$

と与えられる。

(18) 式の右辺第 1 項 v_{ext} は通常、原子核のつくるクーロン場が構成し

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_{\nu} \frac{e^2 Z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}|} \quad (19)$$

である。ここで、 Z_{ν} , $\mathbf{R}_{\nu}$ は ν 番目の原子核のそれぞれ原子番号と位置座標である。第 2 項は電子密度による静電ポテンシャルを、第 3 項は交換相関ポテンシャル項

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{d(n\varepsilon_{xc}(n))}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (20)$$

を表す。

6 セルフコンシステントな一電子方程式の解法

これで自己無撞着（セルフコンシステント）な一電子方程式を解く準備ができあがった。その計算の手順を図 2 に示す。まず、対象とする系の原子番号 $\{Z_{\nu}\}$ と原子位置 $\{\mathbf{R}_{\nu}\}$ を与える。つまり、構造を仮定する。すると、(19) 式により外場ポテンシャル⁷が決まる。計算のはじめに、電子

⁷ 外場ポテンシャルは正電荷のみの電荷分布によるポテンシャルなので、(19) 式の和は結晶系では収束しない。(18) 式の第 2 項の電子密度分布によるポテンシャル項と組合わせて実際には収束を得ることができる。

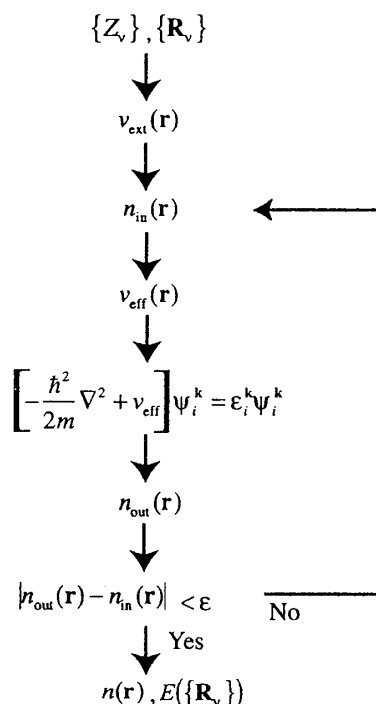


図 2: 一電子方程式における自己無撞着計算のループ構造.

密度に対する適当な初期関数 $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ を仮定する. 通常は原子密度関数の重ね合わせが用いられる. 電子密度が与えられれば, 有効ポテンシャルが (18) 式により計算でき, 一電子方程式 (1) が解かれ, (9) 式に従って電子密度 $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ が出力される. この $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ が初めに仮定した $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ と等しければセルフコンシステントに解が求められたことになるが通常は等しくならない. そこで, 新たに電子密度関数を作り直して $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ と $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ の差があるしきい値より小さくなるまでループをくり返す. 最も簡単な電子密度の更新の方法は前回の入力と出力を単純に混ぜ合わせることである.

$$n_{\text{in}}^{(j+1)}(\mathbf{r}) = (1 - c) \cdot n_{\text{in}}^{(j)}(\mathbf{r}) + c \cdot n_{\text{out}}^{(j)}(\mathbf{r}) \quad (21)$$

ここで, c は混ぜ合わせのパラメータで収束が速くなるように適当な値が選ばれる. こうして収束解が得られ, 仮定した構造に対する電子密度 $n(\mathbf{r})$ と全エネルギー $E(\{\mathbf{R}_v\})$ が求められたことになる.

7 一電子状態に関する基本的な性質

一電子方程式 (1) が与えられたとき, それを具体的な系に対して解く前に, その固有状態に関していくつかの基本的な性質を述べる.

結晶を特徴付ける性質は並進対称性である. すなわち, あるベクトル $\mathbf{T}$ の変位に対して一電子ハミルトニアン H は不変となる.

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = H(\mathbf{r}) \quad (22)$$

このベクトル $\mathbf{T}$ の集まりが格子ベクトルである。問題は、その波動関数の並進に対する性質であるが、波動関数の絶対値の2乗が電子の確率振幅であり、その確率振幅が並進操作に対して不変となる。

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (23)$$

すなわち、波動関数自身は並進操作に対して位相分だけ異なることになる。複数回の並進操作から、その位相が $\mathbf{T}$ に独立なベクトル $\mathbf{k}$ を用いて $\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}$ となると結論され

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \quad (24)$$

を得る。ここで、波数ベクトル $\mathbf{k}$ は結晶中の電子の状態を指定する量子数となり、(24) 式をブロッホの定理とよぶ。ブロッホの定理を満たす波動関数（ブロッホ関数）は、結晶の並進性をもつ関数 $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を用いて

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (25)$$

と表現できる。ブロッホ関数のこの表式は、平面波部分 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ が包絡関数となっていることを示している。

8 逆格子空間とブリュアンゾーン

まず、結晶の並進対称性を表す格子ベクトル $\mathbf{T}$ と次の関係をもつ $\mathbf{K}$ というベクトルを定義する。

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{T} = 2\pi I \quad (26)$$

ここで、 I は任意の整数である。 $\mathbf{K}$ は長さの逆数の次元をもつことから逆格子ベクトルとよばれる。この逆格子ベクトルを波数にもつ平面波の並進に対する性質を調べると、(26) 式より $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{T}} = 1$ であることを用いて

$$e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T})} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{T}} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (27)$$

となる。つまり、この平面波は並進に対して不変である。このことを用いると、結晶の並進性をもつ関数は一般に逆格子ベクトルを波数にもつ平面波で展開（フーリエ表現）できて

$$u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} u^{\mathbf{k}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (28)$$

となるから、ブロッホ波動関数 (25) は一般に

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} u^{\mathbf{k}}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (29)$$

と平面波展開により表現できることがわかる。

さて、この逆格子ベクトルだけ異なる2つの状態 $\psi^{\mathbf{k}}$, $\psi^{\mathbf{k} + \mathbf{K}}$ を考察してみる。両者に格子ベクトル $\mathbf{T}$ の並進操作を作用させてみると、ブロッホの定理から出てくる位相はそれぞれ $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$, $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{T}}$

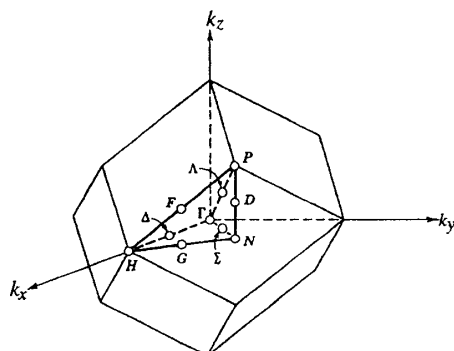


図 3: BCC 格子のブリュアンゾーン.

となり, (26) 式よりその位相は等しいことが分かる. つまり, 逆格子ベクトル分だけ異なる波数をもつ状態は同じ境界条件を満たし, 互いに独立ではない. このことから, 前に波数 $\mathbf{k}$ は結晶中の電子の量子力学的な状態を表す指数であると述べたが, 逆格子における単位胞内の波数だけを考慮すればよいことになる. なぜなら, 単位胞外の波数ベクトル $\mathbf{k}'$ は適当な逆格子ベクトル $\mathbf{K}$ を用いて単位胞内の波数ベクトル $\mathbf{k}$ に帰着できる $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ からである. この事実から, 波動関数の平面波展開 (29) 式に用いた係数は $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{K}) = u^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ と書いてもよいことが分かる. この逆格子の単位胞のことをブリュアン・ゾーンという. ちなみに, 実格子の単位胞の体積を Ω_0 とするとブリュアン・ゾーンの体積は $(2\pi)^3/\Omega_0$ である.

平面波ではなく, 各原子近傍に局在した軌道を用いてブロッホ関数を構築することもできる. たとえば, 格子ベクトル $\mathbf{T}$ で指定される単位胞内の原子位置 τ_ν に中心をもつ原子軌道 (AO) $\phi_{\nu lm}$ を用いて

$$\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\tau_\nu + \mathbf{T})} \phi_{\nu lm}(\mathbf{r} - \tau_\nu - \mathbf{T}) \quad (30)$$

とすると, この関数は実際ブロッホの定理 (24) を満たしていることが分かる. ここで, ν は原子種を, lm はそれぞれ軌道角運動量及びその z 成分の量子数を表す. これは原子軌道の線形結合という意味で, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 関数とよばれる.

ブリュアン・ゾーン内の $\mathbf{k}$ 点をいちいちその座標で表すのでは面倒臭いし, その点がブリュアン・ゾーンのどの辺りにあるのかが分かりにくい. そこで, 歴史的に, ブリュアン・ゾーンでの代表的な $\mathbf{k}$ 点にはそれぞれの格子系ごとに名前がつけられている. 次に述べるように, 波動関数のもつ対称性に関する性質は $\mathbf{k}$ 点に依存するので, 対称性から同じ仲間 (同じ $\mathbf{k}$ 群) の点には同じ名称が用いられている. 図 3, 図 4 にそれぞれ体心立方 (BCC) 格子, 面心立方 (FCC) 格子のブリュアン・ゾーンと慣習として用いられている $\mathbf{k}$ 点の名称を示す. BCC や FCC でもそうであるが, 原点はどの格子系でも通常 Γ 点とよばれている. 同じ座標でも格子系が異なるとよび方が異なることがしばしばある. BCC 格子, FCC 格子, 六方細密 (HCP) 格子などでの $(2\pi/a)(x, 0, 0)$ は同じく Δ 点 (もしくは Δ 線) とよばれている一方で, Δ 線の Γ 点とは反対の端 $(2\pi/a)(1, 0, 0)$ は BCC では H 点, FCC では X 点となっている. 種々の格子系に対するブリュアン・ゾーンと $\mathbf{k}$ 点の名称, さらに対称性に関する情報は, スレーターの教科書 [7] の巻末付録 3 が詳しい.

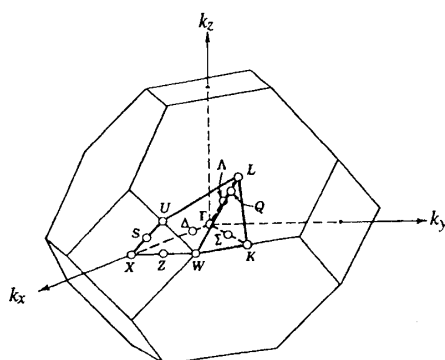


図 4: FCC 格子のブリュアンゾーン.

9 状態密度

あるバンドを占める電子の数は、単位胞あたりそれぞれのスピンについてブリュアン・ゾーン全部で1であり、ブリュアン・ゾーンの体積が $(2\pi)^3/\Omega_0$ であることから、ブリュアンゾーンの単位体積あたりの状態数は、 $\Omega_0/(2\pi)^3$ となる。従って、あるエネルギー ε までに占められている状態数は

$$N(\varepsilon) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \sum_i \int \Theta(\varepsilon - \varepsilon_i^{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \quad (31)$$

で与えられる。ここで、 $\Theta(x)$ は $x > 0$ のとき1で $x < 0$ のとき0の階段関数である。バンド理論で興味ある量はあるエネルギー範囲にある状態数で、 ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ にある状態数は状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いて $D(\varepsilon)d\varepsilon = N(\varepsilon + d\varepsilon) - N(\varepsilon)$ と表されるので (31) 式より $D(\varepsilon)$ は

$$D(\varepsilon) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \sum_i \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \quad (32)$$

と計算される。ここで、デルタ関数と階段関数の関係 $\delta(x) = (d\Theta(x)/dx)$ を用いた。

(7) 式のように波動関数は1に規格化されているので、波動関数が適当な完全系 $\{\phi_n\}$ で展開

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_n C_{ni}^{\mathbf{k}} \quad (33)$$

されているとすると、状態密度 (32) 式は

$$D(\varepsilon) = \sum_n D_n(\varepsilon) \quad (34)$$

$$D_n(\varepsilon) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \sum_i \int |C_{ni}^{\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \quad (35)$$

のように完全系への射影としての部分状態密度 $D_n(\varepsilon)$ に分解される。 $\{\phi_n\}$ の角度成分として球面調和関数を仮定したとすると、状態を各原子の周りの球面波に分けて表現したことになる。図5に非磁性 Cr の全状態密度及び原子周りの半径 $1\text{\AA}$ の球内の球面波に射影した部分状態密度を示す。 d 波部分状態密度を見ると、それが全状態密度の大部分を占めていることから d 状態は $1\text{\AA}$ 程度の

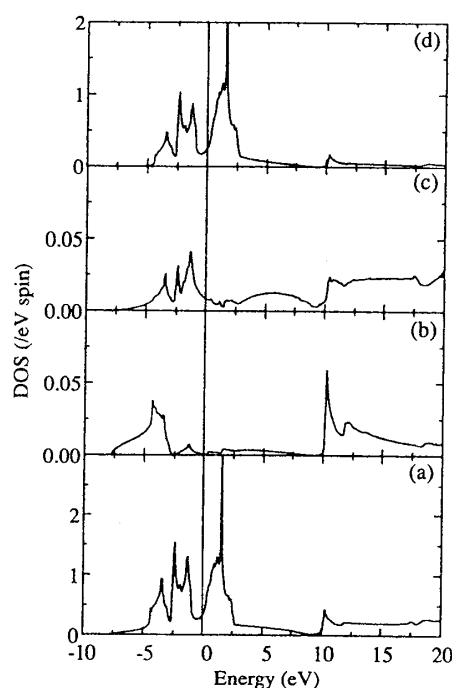


図 5: 非磁性 BCC-Cr の状態密度: (a) 全状態密度, (b) s 波部分状態密度, (c) p 波部分状態密度, (d) d 波部分状態密度. フェルミ準位がエネルギーの原点にとられている.

範囲によく局在していることが読み取れる. 一方, s 状態や p 状態はその密度が d と比べてたいへん小さい. フェルミ準位まで足しあげた sp 電子数は約 1 個程度になるので sp 電子はその多くが $1\text{\AA}$ の外 (格子間領域) に分布していることが分かる. バンドの底 ($-8 \sim -5\text{eV}$) では s 波が支配的で, 自由電子的⁸ であることが分かるが, d バンドのエネルギー領域 ($-4 \sim +2.5\text{eV}$) では d との混成 (状態の混ざり) のために自由電子の様子とは大きな変化を示す. 磁性では d 電子が本質的で s 電子のそのような振舞いの重要性があまり認識されていないが, 核磁気共鳴やメスバウアー分光で観測される超微細構造場はまさにその s 状態密度を反映したものである.

10 バンド計算法いろいろ

一電子方程式が (1) 式のように与えられれば, あとは具体的な結晶系に対していかにその式を解くかが問題となる. そのバンド計算手法に関しては, その時代とともに多くの提案がなされ, また改良が加えられていった. 個々の計算手法の説明は他書 [2, 3, 9] に譲るとして, ここではおおまかな計算手法の発展の歴史と相互の関係について述べよう.

一電子方程式 (1) は二階の偏微分方程式であるから, 原理的には空間を適切なメッシュに分割し実空間での差分方程式として解くことができる. しかしながら, 結晶の波動関数はブロッホ関数となるので (29) 式のように平面波基底関数で表現したり, 結晶はもともと構成する原子の集まりであるから (30) 式のように LCAO 基底関数で表現することが一電子状態の物理的な描像を

⁸ 自由電子では, 状態密度 $D(\epsilon)$ は $(\epsilon - \epsilon_0)^{1/2}$ のように振舞う.

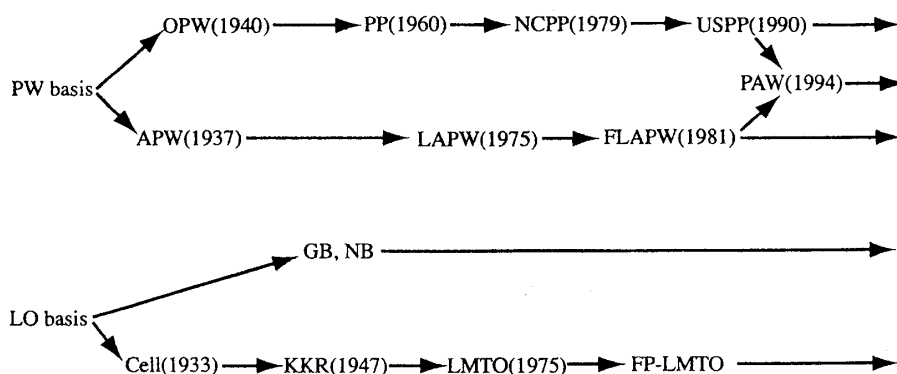


図 6: 基底関数展開により分類したバンド計算手法の歴史的関係図. PW: Plane Wave, OPW: Orthogonalized PW, PP: Pseudo-potential, NCPP: Norm-conserving PP, USPP: Ultra-soft PP, PAW: Projector Augmentation Wave, APW: Augmented PW, LAPW: Linearized APW, FLAPW: Full-potential LAPW, LO: Local Orbital, GB: Gaussian Basis, NB: Numerical Basis, KKR: Korringa-Kohn-Rostoker, LMTO: Linearized Muffin Tin Orbital, FP-LMTO: Full-potential LMTO.

得るのに適しており、また数値計算を容易にすることから歴史的にはそのような基底関数展開法がバンド計算法の流れをつくってきた。⁹ 図 6 に平面波基底関数と局在基底関数で分類したバンド計算手法の歴史的流れを示す。平面波基底関数そのままを用いる流れが、直交化された平面波 (OPW) 法 [10] から擬ポテンシャル (PP) 法 [11] への流れを作っている。現状では第一原理的に擬ポテンシャルを構成するノルム保存擬ポテンシャル (NCPP) 法 [12]、ノルムを保存しない代わりに電荷の保存を補償する電荷分布を導入し擬ポテンシャルの応用を広めたウルトラソフト擬ポテンシャル (USPP) 法 [13] が広く用いられている。平面波を AO 的な関数で補強する基底は、補強された平面波 (APW) 法 [14] からスタートし、線形法 [15] による LAPW 法、フルポテンシャル法への拡張による FLAPW 法 [16] と展開し精度と効率の高い手法となっている。ごく最近、USPP 法と FLAPW 法を橋渡しする方法として位置付けられる射影補強波 (PAW) 法 [17] が提案されている。一方、局在基底を用いるものでは、いわゆる LCAO の流れとして AO としてガウス基底 (GB) を用いるもの、数値基底 (NB) を用いるものがある。基底の変分の自由度を拡張させる平面波との混合基底の手法も広く用いられている。セル法の流れは原子の周りに定義された部分波が周期境界条件でどのような固有解をもつのかという問題として解法が与えられている。Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 法 [18] は自由電子のグリーン関数が原子ポテンシャルにより散乱される記述からたいへん計算効率のよい手法を与えている。そこに線形法 [15] を適応したのが LMTO 法であり、そこで通常仮定される原子球近似 (ASA) の短所を克服するために、フルポテンシャル法への拡張 (FP-LMTO 法) も提案されている。

⁹ 計算手法における最近の動向を見ると、オーダー N 法や並列処理に適した計算手法として、実空間での解法の提案や応用例がいくつか報告されている。

参考文献

- [1] 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 固体 ―構造と物性 (岩波講座 現代の物理学 第7巻), (岩波書店, 1997) .
- [2] 藤原毅夫, 固体電子構造 ―物質設計の基礎―, (朝倉書店, 1999) .
- [3] 小口多美夫, バンド理論, (内田老鶴圃, 1999) .
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [5] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- [6] O. Gunnarsson, M. Jonson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [7] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. **2** (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [8] 柳瀬章: 空間群のプログラム (裳華房, 1995).
- [9] D.J. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer, 1994).
- [10] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [11] M.L. Cohen, V. Heine and D. Weaire, *Solid State Physics*, Vol. **24** ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, 1970).
- [12] D.R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1981); G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [13] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [14] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [15] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975); D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F, Metal Phys. **5**, 2041 (1975).
- [16] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [17] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [18] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947); W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).