

相対論的第一原理による固体中の応力と その理論式の導出

山 上 浩 志*

要 旨

固体のフォノン分散は高温の熱伝導特性だけでなく、超伝導状態への転移などの数多くの物性に関連した重要な物理量である。フォノン分散の第一原理計算は海外で作成された商用計算コードで実行可能であるが、その計算のバンド理論がスピン・軌道相互作用(SOI) を含まないスカラーの相対論に基本していて、SOI を摂動論的な枠組みで取り扱っている。この研究ノートでは、重元素に対する第一原理的手法の拡張として、SOI を摂動論に寄らないスピン分極したディラック方程式を基礎にした相対論的フォノン分散の理論を構築することである。その基礎理論となる固体中の原子核に働く応力を導出して、その詳細をまとめたものである。

キーワード：重元素，電子構造，相対論，応力，フォノン

1 研究の背景と目的

固体はミクロな視点から電子と格子(原子核+コア電子)の構成要素から成り立っている。固体の電子構造は、密度汎関数法 [1] によるバンド理論から、実験結果と比較可能な精度で第一原理的に求めることができる。複雑系を含めた多種多様な物質における電子物性の予測データを提供できることから、今日では電子構造の主要な研究はその理論自体を研究するより商用の第一原理計算コードを使った応用研究に移行したと考えられる。

固体中の格子振動、つまりその量子化によるフォノン [2] は、エネルギーと波数の分散関係をもっていて、高温の熱伝導特性だけでなく超伝導転移などの数多くの物性に関わる重要な物理量である。中性子散乱実験から、フォノンの分散関係を直接的に観測できる一方で、バンド理論による第一原理計算からも定量的に求めることもできる。商用のバンド理論の中で代表的計算コードは、「VASP」と言われる「擬ポテンシャル法」と「Wien2k」という「フルポテンシャル線形補強された平面波(FLAPW)法」である。擬ポテンシャル法は価電子帯の電子構造のみが正確に計算できる方法であり、擬ポテンシャルの適用精度の範囲内で、複雑系への応用が容易であり、比較的原子番号の小さな原子から構成された物質で使用されている。一方、FLAPW 法は固体中のコア電子から価電子までのす

* 京都産業大学理学部

べて電子を自己無撞着に決定できる全電子系のバンド理論である。そのために、一般的に長い計算時間を要するが、原子の種類に寄らずに計算精度の高い計算結果が得られる。研究対象における系のサイズや構成原子の種類、および要求される計算の精度や計算時間に対応して、この2つのバンド理論が使い分けられている。

1960年代において、微視的な視点から非経験的擬ポテンシャルを用いたフォノン分散が研究されて、1989年に補強化された平面波(APW)法において固体中の構成原子に働く力を第一原理から定量計算できる理論がSolerとWilliams [3]によって初めて提案された。その後の1991年に異なった形式でYuら [4]が独立に定式化して、FLAPW法による実用的な計算が実行された。(この2つの理論は同等であることが後で示されることになる [3]。) フォノン分散の第一原理計算に必要な「原子の平衡位置からの変位に働く復元力」(原子の応力)の**定量的な計算精度は、波動関数の展開で使用する基底関数をもつ完備性に起因することが示された。**

FLAPW法では、APW法の概念を受け継ぎ、波動関数は原子まわりの領域で球面波的で、それ以外の原子間領域で平面波的な合成基底関数で定義する。そのことで、固体における全電子の空間分布を現実に近い形で表現している。それぞれの空間で定義された球面波と平面波を球面状の境界でなめらかに接続させることで、FLAPW法では基底関数の完備性による影響をバンドエネルギーで軽減させようとしている。密度汎関数法の満たす近似の範囲内で適切な平面波数を用いれば、許される高い精度のエネルギー分散が第一原理計算から達成できている。実際に、角度分解光電子分光法から測定されたバンド構造やフェルミ面などを定量的に解析することができる。一方、フォノン分散の第一原理計算では、力学的な原子の応力が変位に対するエネルギーの導関数で定義できるので、FLAPW法の基底関数において境界面上での接続の連続性を2次の導関数までさらに考慮する必要があることがわかる。FLAPW法の理論展開では、基底関数の高次の連続性を要請していないので、原子の応力の計算の中で通常のヘルマン・ファイマン(HF)力から非完備性に起因する付加的な力の寄与を取り除かなければならない。その付加的な力に、**運動エネルギーに依存した境界面上の不連続性の寄与が含まれている。**例えば、原子番号の小さなSiのフォノン分散において、付加的な力は波数の Γ 点での全応力に対して10%程度の寄与を与えていて、さらに重い原子ではさらに大きな寄与になっている。非完備性からの付加的な力は第一原理的なフォノン分散の計算精度に関わっていて、信頼できる理論データを得るための重要な因子である。

擬ポテンシャル法では、波動関数を固体の全空間で平面波の基底関数だけで表現しているので、2次の導関数の連続性が保たれている。しかし、有限個の平面波展開で固体の波動関数を収束させるためには、価電子状態だけが正確に得られるような擬ポテンシャルを作る必要があり、さらに原子番号の大きな重元素へ適用は概念的に困難になっていく傾向にある。

物質系の中で、Zn以上の重元素を含む電子構造に相対論的效果が現れる [5]。相対論的效果は相対論的量子力学のディラック方程式と非相対論的シュレーディンガー方程式の差として表される。その中で、スピン・軌道相互作用(SOI)は、全角運動量 j の状態間でエネルギー分裂をもたらす。例

えば、スピントロニクス材料でのスピンと電流の分離に応用され、実用面からも重要である。理論展開において、SOI はディラック方程式の相対論的運動エネルギー演算子から由来して、シュレーディンガー方程式に加えられたポテンシャルとして表現できる [6]。Wien2k などの多くの商用の計算コードは SOI ポテンシャルを取り除いたスカラーの相対論的方程式で基底関数を定義し、SOI ポテンシャルを波動関数の展開係数で取り扱う方法を取っている。理論的な厳密性を除いて、ディラック方程式を直接的に扱った完全な相対論的バンド理論と SOI ポテンシャルを摂動的に考慮した相対論的バンド理論との計算結果は、常磁性体のバンド構造で大きな違いが現れていないことが経験的にわかっている。しかし、FLAPW 法の形式でフォノン分散を相対論的な第一原理計算に拡張するためには、運動エネルギーに依存した境界面上の連続性の寄与を相対論的な運動エネルギー演算子で正しく取り扱う必要があり、従来のような SOI を摂動論的に扱うことが困難である。さらに、スピン・軌道分裂とスピン分裂が結合した磁性体への相対論的拡張には基底関数の完備性を注意して考慮しなければならない。

この研究ノートにおいて、重元素物質の相対論的フォノン分散、つまり原子の応力の理論式をディラック方程式に含まれる運動量演算子を近似なしで直接取り扱うことで導出する。さらなる拡張として、スピン・軌道分裂とスピン分裂が結合した金属磁性状態を第一原理計算するために、スピン分極した結合ディラック (SPCD) 方程式が満たす基底関数で応用する。SPCD 方程式は、国内外でいくつかの代表的なバンド理論で応用され、実装されている。FLAPW 法は材料計算科学の第一原理計算の中で計算精度の高い波数空間の理論であり、そのディラック型の相対論的スピン分極への拡張理論 (DLAPW 法) [7] が提案されている。さらに、原子的な局在軌道に対する実空間の新しい相対論的スピン分極のバンド理論として、線形補強化されたスレータ軌道 (DLASTO) 法を提案した [8]。DLASTO 法は、DLAPW 法の波数空間のバンド理論に対して相補的なバンド理論である。

現時点でも、フォノン分散の第一原理計算の応用研究が活発に行われている。商用の計算プログラムを用いて、現実の複雑な系に応用する研究があるが、未だに価電子帯を含めてすべての電子状態や波動関数を相対論的な量子状態に拡張した理論計算が行われていない。相対論的フォノン分散に関する基盤研究を完結させたい。これまで研究してきた理論式を研究ノートとしてここでまとめる。第 2 節では、常磁性状態の応力の計算式を導出し、その拡張として DLAPW 法への拡張を行う。相対論的な拡張を容易にするために、なるべく普遍的な形式で論理展開を進めた。

2 固体中の応力の導出

Yu ら [4] の論文では、非相対論的 FLAPW 法の理論式が示されている。この理論展開では運動演算子を明示しないで記述されているので、基本的な概念の変更なしで、相対論的な形式への拡張が可能である。この節では常磁性体での理論を展開する。

2.1 固体の全エネルギー

体積 V をもつ固体の全エネルギー E_t は、運動エネルギー演算子 $\hat{\mathbf{T}}$ 、価電子帯の波動関数 $\psi_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 、およびコア電子の波動関数 $\psi_i^\nu(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu)$ を用いて、密度汎関数法で以下のように定義できる：

$$\begin{aligned} E_t = & \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_\lambda^{\mathbf{k}} \int_V d\mathbf{r} \psi_\lambda^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{T}} \psi_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{i\nu} n_i^\nu \int_V d\mathbf{r} \psi_i^{\nu*}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu) \hat{\mathbf{T}} \psi_i^\nu(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu) \\ & + \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{\nu j} \int_V d\mathbf{r} \frac{Z_\nu \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu + \mathbf{R}_j|} \\ & + \frac{1}{2} N \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_j \frac{Z_\nu Z_{\nu'}}{|\boldsymbol{\tau}_\nu - \boldsymbol{\tau}_{\nu'} + \mathbf{R}_j|} . \end{aligned} \quad (1)$$

ただし、 $W_\lambda^{\mathbf{k}}$ は波数 \mathbf{k} とバンド指数 λ をもつ価電子帯の占有数を表し、 n_i^ν は単位胞内の番目の ν 原子 (原子番号 Z_ν) に属するコア電子の i 番目の軌道の占有数である。また、単位胞の原点からの Z_ν の原子の位置ベクトルを $\boldsymbol{\tau}_\nu$ で表している。(1) 式の右辺の第 3 項目の $\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は 1 電子あたりの交換相関エネルギーである。ここで注意することは、考えている固体は N 個の単位胞からできていて、 j 番目の並進ベクトル \mathbf{R}_j に対しても、その総数が N 個である。そのときの単位胞の体積 Ω は $\Omega = V/N$ で求められる。

(1) 式で使われている $\rho(\mathbf{r})$ は価電子とコア電子を含む全電子の電荷密度であり、価電子とコア電子の電荷密度をそれぞれ $\rho_v(\mathbf{r})$ と $\rho_c(\mathbf{r})$ とすると、対応する波動関数と占有数を使って書き直せば、

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_\lambda^{\mathbf{k}} |\psi_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 , \quad (2)$$

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{i\nu} n_i^\nu |\psi_i^{\nu*}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu)|^2 , \quad (3)$$

となるので、 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_v(\mathbf{r}) + \rho_c(\mathbf{r}) , \quad (4)$$

となる。したがって、(1) 式における第 1 項目と第 2 項目はそれぞれ価電子とコア電子の運動エネルギー、第 3 項目は交換相関エネルギー、第 4 項目、第 5 項目と第 6 項目はそれぞれ電子 - 電子間、原子核 - 電子間、および原子核 - 原子核間の静電エネルギーを表している。

予備計算として、(4) 式の電子密度の変分 $\delta\rho(\mathbf{r})$ に対する 1 次のエネルギー変化 δE_t は

$$\delta E_t = \delta E_t^{(r)} + (\delta E_t^{(r)})^* , \quad (5)$$

と書き下すことができる。ここで、 $\delta E_t^{(r)}$ は価電子とコア電子の波動関数の $\delta\psi(\mathbf{r})^*$ に対する寄与で、有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{\nu j} \frac{Z_\nu}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu + \mathbf{R}_j|} , \quad (6)$$

を用いて、

$$\begin{aligned} \delta E_t^{(r)} = & \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \int_V d\mathbf{r} \delta \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \{ \hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ & + \sum_{i\nu} n_i^{\nu} \int_V d\mathbf{r} \delta \psi_i^{\nu*}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) \{ \hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \} \psi_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) , \end{aligned} \quad (7)$$

である。ただし、(6) 式の $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャルで、

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r})} , \quad (8)$$

である。したがって、(5) 式の $(\delta E_t^{(r)})^*$ は $\delta\psi(\mathbf{r})$ の寄与を表していることになる。(5) 式の2つの項を独立として扱うことができるので、計算の便宜上、以下において $\delta\psi(\mathbf{r})^*$ の寄与、つまり $\delta E_t^{(r)}$ の項だけを記述することにする。

波動関数 $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と $\psi_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu})$ はそれぞれ単位胞で規格化されて、さらに(4) 式の電荷密度の体積 V での積分、つまり固体に存在する総電子数が一定であるあるという束縛条件の下で最小のエネルギーを計算するために、ラグランジュの未定乗数法から変分関数 I

$$I = E_t - \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} \int_V d\mathbf{r} |\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 - \sum_{i\nu} n_i^{\nu} \varepsilon_i^{\nu} \int_V d\mathbf{r} |\psi_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu})|^2 , \quad (9)$$

の停留値 $I = 0$ を求めると、 $\delta\psi(\mathbf{r})^*$ に対して

$$\begin{aligned} \delta I = & \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \int_V d\mathbf{r} \delta \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \{ \hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} \} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ & + \sum_{i\nu} n_i^{\nu} \int_V d\mathbf{r} \delta \psi_i^{\nu*}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) \{ \hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i^{\nu} \} \psi_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) = 0 , \end{aligned} \quad (10)$$

となる。それゆえに、価電子とコア電子に対するコーン・シャム方程式がそれぞれ

$$(\hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}))\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (11)$$

$$(\hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}))\psi_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) = \varepsilon_i^{\nu} \psi_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) , \quad (12)$$

となることを導ける。(9) 式において、 $\varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}}$ と ε_i^{ν} はそれぞれ価電子とコア電子に対するラグランジュの未定乗数として導入されているが、(11) 式と(12) 式から物理量としてそれぞれ価電子帯のバンドエネルギーとコア電子のエネルギー準位を意味している。

(11) 式の $\varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}}$ と(12) 式の ε_i^{ν} を使って、(1) 式の固体の全エネルギー E_t を単位胞の体積 Ω あたりのエネルギー $E_{\Omega} = E_t/N$ に書き直すと、

$$\begin{aligned} E_{\Omega} = & \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} + \sum_{i\nu} n_i^{\nu} \varepsilon_i^{\nu} + \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \\ & - \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_j \frac{Z_{\nu} Z_{\nu'}}{|\boldsymbol{\tau}_{\nu} - \boldsymbol{\tau}_{\nu'} + \mathbf{R}_j|} , \end{aligned} \quad (13)$$

となる。ただし、積分記号における Ω は単位胞内での体積積分を表している。この E_{Ω} は有限な値

であるので、実際の計算で扱うエネルギーの表式である。

2.2 原子核に働く応力

次に、単位胞内にある原子番号 Z_ν の原子に働く応力を導出してみる。力学の定義から、力は位置ベクトルに対するエネルギーの負の勾配で計算できるので、 Z_ν の原子の位置ベクトル $\boldsymbol{\tau}_\nu$ を $\delta\boldsymbol{\tau}_\nu$ だけ移動させたときの (13) 式の E_Ω の変化量を求める。まず、 E_Ω を (6) 式の $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を用いて交換相関ポテンシャルの代わりに書き直すと、

$$E_\Omega = \sum_{\lambda\mathbf{k}} W_\lambda^{\mathbf{k}} \varepsilon_\lambda^{\mathbf{k}} + \sum_{i\nu} n_i^\nu \varepsilon_i^\nu - \int_\Omega d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \int_\Omega d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} \int_\Omega d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \sum_\nu \int_V d\mathbf{r} \frac{Z_\nu \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\boldsymbol{\tau}_\nu|} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_j \frac{Z_\nu Z_{\nu'}}{|\boldsymbol{\tau}_\nu - \boldsymbol{\tau}_{\nu'} + \mathbf{R}_j|}, \quad (14)$$

となる。ここで、変形するとき体積積分の範囲を注意するべきである。

(14) 式において、 $\boldsymbol{\tau}_\nu$ にあらわに依存している最後からの 2 項だけを $\delta\boldsymbol{\tau}_\nu$ に対する 1 次の変化分まで計算すると、 $\boldsymbol{\tau}_\nu$ を中心としたテイラー展開から、

$$\delta \left[- \sum_\nu \int_V d\mathbf{r} \frac{Z_\nu \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\boldsymbol{\tau}_\nu|} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_j \frac{Z_\nu Z_{\nu'}}{|\boldsymbol{\tau}_\nu - \boldsymbol{\tau}_{\nu'} + \mathbf{R}_j|} \right] = -\mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu \cdot \delta\boldsymbol{\tau}_\nu, \quad (15)$$

と得ることができる。ここで、 $\mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu$ はヘルマン・ファイマン力と呼ばれている応力

$$\mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu = Z_\nu \frac{d}{d\boldsymbol{\tau}_\nu} \left[\int_V d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\boldsymbol{\tau}_\nu|} - \sum_{\nu'(\neq \nu)} \sum_j \frac{Z_{\nu'}}{|\boldsymbol{\tau}_\nu - \boldsymbol{\tau}_{\nu'} + \mathbf{R}_j|} \right], \quad (16)$$

である。これにより、 $\delta\boldsymbol{\tau}_\nu$ に対する E_Ω の変化量 δE_Ω は

$$\delta E_\Omega = \sum_{\lambda\mathbf{k}} W_\lambda^{\mathbf{k}} \delta \varepsilon_\lambda^{\mathbf{k}} + \sum_{i\nu} n_i^\nu \delta \varepsilon_i^\nu - \int_\Omega d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu \cdot \delta\boldsymbol{\tau}_\nu, \quad (17)$$

となる。原子核に対する電子の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の変化は遮蔽効果で $\delta\boldsymbol{\tau}_\nu$ の 2 次以上の寄与であるので、(14) 式における $\rho(\mathbf{r})$ のみに依存する交換相関エネルギーと電子間のクーロンエネルギーからの寄与を無視できる。

以上から、原子核にかかる応力 \mathbf{F}^ν は

$$\mathbf{F}^\nu = -\frac{\delta E_\Omega}{\delta\boldsymbol{\tau}_\nu} = \mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu - \left[\sum_{\lambda\mathbf{k}} W_\lambda^{\mathbf{k}} \frac{\delta \varepsilon_\lambda^{\mathbf{k}}}{\delta\boldsymbol{\tau}_\nu} + \sum_{i\nu} n_i^\nu \frac{\delta \varepsilon_i^\nu}{\delta\boldsymbol{\tau}_\nu} - \int_\Omega d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\delta\boldsymbol{\tau}_\nu} \right], \quad (18)$$

となる。(18) 式における $\mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu$ 以外の項の導出には、固体の価電子とコア電子に依存するために、バンド理論の形式に対応した展開が必要である。次の章では、LAPW 法などの全電子系バンド理論

を想定した理論展開を行っていくことにする。

2.3 全電子系バンド理論への応用

固体の空間を原子まわりの球状の muffin-tin 領域(MT 領域)とその球間の領域(中間領域)の2つの空間に分けて、固体の電子構造を計算する全電子系のバンド理論への応用を考察する。MT 領域は原子核 Z_v を中心にした半径 a_v の球(原子球)で構成されていて、異なった原子球が重ならないようにそれぞれの球の半径が定められている。さらに、原子球内で十分に局在した電子軌道をコア電子と定義し、それ以外の高いエネルギーをもつ電子を価電子として定義する。電子構造計算における価電子は半径 a_v にも依存して、原子軌道における最外殻のみを価電子と一義的に定義していないことに注意すべきである。

上記の定義から、コア電子は原子核のまわりに局在した、低いエネルギー準位をもつ電子であり、さらに閉殻状態であるので、(12) 式におけるコア電子の有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は原子核まわりで球対称ポテンシャルに実質的に近似することができる。原子番号 Z_v の原子核を中心にした球対称ポテンシャルを $V_{\text{eff}}^\nu(r)$ と表すと、(12) 式のコア電子に対するコーン・シャム方程式が

$$(\hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}^\nu(r))\psi_i^\nu(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\nu \psi_i^\nu(\mathbf{r}), \quad (19)$$

と定量的に等しい。

まず、(18) 式の $\delta\varepsilon_i^\nu/\delta\tau_\nu$ の寄与を求めることにする。(19) 式から、位置ベクトル τ_ν で表されるコア電子のエネルギー準位 ε_i^ν の総和は

$$\sum_i n_i^\nu \varepsilon_i^\nu = \sum_i n_i^\nu \int_\Omega d\mathbf{r} \psi_i^{\nu*}(\mathbf{r})(\hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}^\nu(r))\psi_i^\nu(\mathbf{r}), \quad (20)$$

のように計算できる。ただし、コア電子はそれぞれの原子球の中で局在しているので、(20) 式の単位胞内での体積積分 Ω は Z_v の原子核を中心とした半径 a_v の原子球での体積積分と同等である。

$\delta\tau_\nu$ に対する1次の展開で、(20) 式の変化分は

$$\sum_i n_i^\nu \delta\varepsilon_i^\nu = \sum_i n_i^\nu \int_\Omega d\mathbf{r} \psi_i^{\nu*}(\mathbf{r})(\nabla V_{\text{eff}}^\nu(r) \cdot \delta\tau_\nu)\psi_i^\nu(\mathbf{r}) = \int_\Omega d\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r})(\nabla V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot \delta\tau_\nu), \quad (21)$$

と計算できる。(21) 式の右辺の項における $\nabla V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot \delta\tau_\nu$ は原子球の体積 Ω_ν 内にのみ存在して、つまり $\nabla V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot \delta\tau_\nu$ と同等の寄与であるので、書き換えをしてある。その空間依存性のおかげで、(3) 式のコア電子密度 $\rho_c(\mathbf{r})$ の中から原子核 Z_v のコア電子の密度の寄与だけを取り出したことと同じなので、(21) 式の右辺の最後の項のようにまとめられる。一方、 $\delta\tau_\nu$ に対する原子核 Z_v 以外のコア電子のエネルギー準位の変化は $\delta\tau_\nu$ による有効ポテンシャルの変化 $\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ から由来することを考慮して、 $\delta\tau_\nu$ に対する全コア電子のエネルギー準位の変化は

$$\sum_{i\nu} n_i^\nu \delta\varepsilon_i^\nu = \int_\Omega d\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r})\{\nabla V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot \delta\tau_\nu + \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\}, \quad (22)$$

と近似的に表せる。(18) 式の寄与として、 Z_v の原子まわりに存在するコア電子の応力 \mathbf{F}_c^ν は、(22) 式を代入することから、

$$\mathbf{F}_c^\nu = - \left[\sum_{i\nu} n_i^\nu \frac{\delta \varepsilon_i^\nu}{\delta \boldsymbol{\tau}_\nu} - \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r}) \frac{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\delta \boldsymbol{\tau}_\nu} \right] = - \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r}) \nabla_\nu V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) , \quad (23)$$

となる。ここで、勾配の計算が原子核 Z_v の位置を原点に取った座標で行うことを明示するために、 ∇_ν という下付 v を付けてある。これより、(18) 式は(23) 式を用いて、

$$\mathbf{F}^\nu = \mathbf{F}_{\text{HF}}^\nu + \mathbf{F}_c^\nu + \mathbf{F}_{\text{IBS}}^\nu , \quad (24)$$

となることがわかる。ここで、 $\mathbf{F}_{\text{IBS}}^\nu$ は価電子からの応力の寄与で、

$$\mathbf{F}_{\text{IBS}}^\nu = - \left[\sum_{\lambda \mathbf{k}} W_\lambda^\mathbf{k} \frac{\delta \varepsilon_\lambda^\mathbf{k}}{\delta \boldsymbol{\tau}_\nu} - \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_v(\mathbf{r}) \frac{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\delta \boldsymbol{\tau}_\nu} \right] , \quad (25)$$

である。

次に、(25) 式の $\mathbf{F}_{\text{IBS}}^\nu$ の計算式を導出をする。全電子系のバンド理論において、価電子帯の波動関数は並進ベクトルに対するポテンシャルの周期性からブロッホ関数で表される。そのために、ブロッホ関数における基底関数は固体の並進ベクトルから定義される逆格子 \mathbf{G} の関数でなければならない。具体的な基底関数の定義式はさまざまなバンド理論で異なるので、ここでは基底関数を $\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ という関数系で表しておくことにする。価電子の波動関数 $\psi_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{r})$ は基底関数 $\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{G}} \rangle$ を用いて、

$$\psi_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) , \quad (26)$$

と展開できる。(11) 式に(26) 式を代入して計算すると、展開係数 $C_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{G})$ は次のような固有値方程式を解くことから求められる：

$$\sum_{\mathbf{G}'} (H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \varepsilon_\lambda^\mathbf{k} O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}) C_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{G}') = 0 . \quad (27)$$

ここで、 $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ と $O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ は行列成分であり、

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} , \quad (28)$$

$$O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} , \quad (29)$$

である。下付の Ω は単位胞における体積積分を示している。

そこで、原子核 Z_v の位置ベクトル $\boldsymbol{\tau}_\nu$ に対して $\delta \boldsymbol{\tau}_\nu$ の変化を与えると、(27) 式は

$$\delta \varepsilon_\lambda^\mathbf{k} \sum_{\mathbf{G}'} O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{G}') = \sum_{\mathbf{G}'} (\delta H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \varepsilon_\lambda^\mathbf{k} \delta O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}) C_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{G}') , \quad (30)$$

となり、価電子の波動関数 $\psi_\lambda^\mathbf{k}(\mathbf{r})$ の規格化条件から、

$$\langle \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} \rangle_{\Omega} = 1 = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') , \quad (31)$$

の関係式があることを考慮すると, (30) 式から $\delta\tau_{\nu}$ に対する価電子のエネルギー変化 $\delta\varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}}$ は

$$\delta\varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) (\delta H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} \delta O_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}) C_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') , \quad (32)$$

と求められる。(32) 式の $\delta H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ の計算において, 基底関数 $\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ がすべての空間で連続関数であるが, その導関数も連続であるとは限らないので, (28) 式の $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ から ∇ を含む \hat{T} の演算の項を分けて書き直すと, (32) 式は (29) 式も使って,

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} = & \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) \{ \delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} + \langle \delta \phi_{\mathbf{G}} | V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} \\ & + \langle \phi_{\mathbf{G}} | V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \delta \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} + \langle \phi_{\mathbf{G}} | \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} \} C_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') , \end{aligned} \quad (33)$$

のように書き換えられる。定義上において, 基底関数 $\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ の導関数が原子球の境界上で不連続となる場合があり, さらに (32) 式の $\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega}$ の項は $\delta\tau_{\nu}$ に対する変化量であることに注意すれば, Z_{ν} の原子を取り囲む原子球 Ω_{ν} の境界上, つまり境界前後の球殻 $\delta\Omega_{\nu}$ の領域を詳細に考察しなければならない。

(33) 式の $\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega}$ の球殻内での寄与 $\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\delta\Omega_{\nu}}$ を $\delta\tau_{\nu}$ の 1 次項で展開すると,

$$\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\delta\Omega_{\nu}} = \left[\int_{\delta\Omega_{\nu}} d\mathbf{r} \nabla \{ \phi_{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) \hat{T} \phi_{\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) \} \right] \cdot \delta\tau_{\nu} , \quad (34)$$

と書くことができる。積分記号の $\delta\Omega_{\nu}$ は球殻内の体積積分を意味している。ガウスの公式より (34) 式の体積積分を面積積分に変換できて, その球殻の厚さが十分に薄いという極限では球面 S_{ν} 上での内側と表側の面積積分の寄与で表せる。つまり, 球面に対して垂直外向きを共通の法線ベクトルとすれば,

$$\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\delta\Omega_{\nu}} = \left[\int_{S_{\nu}} d\mathbf{S} \{ \phi_{\mathbf{G}}^{(\text{I})*}(\mathbf{r}) \hat{T} \phi_{\mathbf{G}'}^{(\text{I})}(\mathbf{r}) - \phi_{\mathbf{G}}^{\nu*}(\mathbf{r}) \hat{T} \phi_{\mathbf{G}'}^{\nu}(\mathbf{r}) \} \right] \cdot \delta\tau_{\nu} , \quad (35)$$

となる。ただし, $\phi_{\mathbf{G}}^{(\text{I})}(\mathbf{r})$ と $\phi_{\mathbf{G}}^{\nu}(\mathbf{r})$ はそれぞれ中間領域の基底関数と MT 領域の Z_{ν} の原子球内での基底関数を示している。

一方で, $\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega}$ の球殻を除いた残りの寄与 $\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega - \delta\Omega_{\nu}}$ は, その領域で $\phi_{\mathbf{G}}^{(\text{I})}(\mathbf{r})$ と $\phi_{\mathbf{G}}^{\nu}(\mathbf{r})$ がなめらかな連続関数であるので,

$$\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega - \delta\Omega_{\nu}} = \langle \delta \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega - \delta\Omega_{\nu}} + \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \delta \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega - \delta\Omega_{\nu}} , \quad (36)$$

となる。(35) 式と (36) 式の結果から $\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega}$ は

$$\delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega} = \delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\delta\Omega_{\nu}} + \delta \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{T} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle_{\Omega - \delta\Omega_{\nu}} , \quad (37)$$

であることを考慮して、(26)式の価電子の波動関数 $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を再び使って書き戻すと、最終的には(33)式は

$$\delta\varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} = \langle \delta\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \hat{H} - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} \rangle_{\Omega} + \langle \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \hat{H} - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \delta\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} \rangle_{\Omega} + \langle \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} | \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} \rangle_{\Omega} + \mathbf{D}_{\lambda}^{\mathbf{k}} \cdot \delta\boldsymbol{\tau}_{\nu}, \quad (38)$$

のようにまとめられる。ただし、 \hat{H} はハミルトニアンで、 $\hat{H} = \hat{T} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ であり、 $\mathbf{D}_{\lambda}^{\mathbf{k}}$ は(35)式から由来して、

$$\mathbf{D}_{\lambda}^{\mathbf{k}} = \int_{S_{\nu}^{+}} d\mathbf{S} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \hat{T} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \int_{S_{\nu}^{-}} d\mathbf{S} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \hat{T} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (39)$$

と定義する。ただし、 S_{ν}^{+} と S_{ν}^{-} は Ω_{ν} の原子球の球面上の外側と内側の領域、つまり中間領域とMT領域での面積積分を示している。再び注意しておくことは面積積分は共通の法線ベクトルを使っていることである。

以上より、(25)式に(38)式を代入し、 $\rho_{\nu}(\mathbf{r})$ が(2)式であることから、 $\mathbf{F}_{\text{IBS}}^{\nu}$ は

$$\mathbf{F}_{\text{IBS}}^{\nu} = - \sum_{\lambda\mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \left[\left\langle \frac{\delta\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}}{\delta\boldsymbol{\tau}_{\nu}} \left| \hat{H} - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} \right| \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} \right\rangle_{\Omega} + \left\langle \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}} \left| \hat{H} - \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} \right| \frac{\delta\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}}{\delta\boldsymbol{\tau}_{\nu}} \right\rangle_{\Omega} + \mathbf{D}_{\lambda}^{\mathbf{k}} \right], \quad (40)$$

と書き下せる。ハミルトニアン \hat{H} とそれに対応するブロッホ関数 $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の基底関数を設定すれば、原子核 Z_{ν} にかかる応力の計算式を具体的に導出できる。

3 相対論的スピン分極 LAPW 法への拡張

この章では、相対論的スピン分極 LAPW (DLAPW) 法を(40)式に適応して、その応力の計算式を導出してみる。(11)式と(12)式でのコーン・シャム方程式などで使われている運動エネルギー演算子 \hat{T} は、相対論的量子力学の形式で

$$\hat{T} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + m_0 c^2 (\beta - I), \quad (41)$$

と表すことができ、さらに(6)式の有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は内部磁場による相対論的スピン分極項を最後の項に加えて

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{\nu j} \frac{Z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu} + \mathbf{R}_j|} + \beta \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (42)$$

と置き換わる。ただし、(41)式の c は光の速さ、 $\hat{\mathbf{p}}$ は運動量演算子、 m_0 は静止質量であり、 $\boldsymbol{\alpha}$, β , および I は標準的なディラックの4×4行列である。(42)式の最後の項のは4×4のパウリ行列であり、内部磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ は交換相関エネルギーから

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\partial [n(\mathbf{r})\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})}, \quad (43)$$

として定義できる。ただし、 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ は磁化密度で、

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \beta \Sigma \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (44)$$

である。コア電子は閉殻であるために磁化密度に対するコア電子の寄与は無視できるくらい小さいので、ここでは無視することにする。さらに、(13) 式の単位胞あたりの全エネルギー E_{Ω} は(42)式のように有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ に相対論的スピン分極項が付け加わったために、

$$\begin{aligned} E_{\Omega} = & \sum_{\lambda \mathbf{k}} W_{\lambda}^{\mathbf{k}} \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{k}} + \sum_{i\nu} n_i^{\nu} \varepsilon_i^{\nu} + \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \int_{\Omega} d\mathbf{r} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \\ & - \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_j \frac{Z_{\nu} Z_{\nu'}}{|\boldsymbol{\tau}_{\nu} - \boldsymbol{\tau}_{\nu'} + \mathbf{R}_j|}, \end{aligned} \quad (45)$$

のように書き換えられる。しかし、原子核 Z_{ν} の位置ベクトルに $\delta \boldsymbol{\tau}_{\nu}$ を加えると、その1次の変化量 δE_{Ω} は、(45) の磁化密度を含む項も電荷密度と同じように2次の寄与であるので、(17) 式と同じくなり、変わらない。したがって、原子核にかかる応力 \mathbf{F}^{ν} の計算式は(18) 式と同じ形であることがわかる。ただし、固体の価電子のバンドエネルギーやコア電子のエネルギー準位が常磁性状態と違ってスピン分裂して、さらに波動関数も異なっているので、計算値は必ずしも同じくならない。

次に、DLAPW 法における基底関数の正確な関数形をここでは記載しないで、理論展開に必要な実空間の関数形だけを取り上げて説明することにする。もし DLAPW 法の正確な基底関数を知りたいならば、論文 [7] を参照してもらいた。

中間領域における基底関数は、相対論的平面波 [9] であり、

$$\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \chi^{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(m), \quad (46)$$

と書くことができる。 $\chi^{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(m)$ は、ここでは詳細な関数形は示さないが、相対論的4成分のスピン関数を表し、 m はスピン量子数 $m = \pm \frac{1}{2}$ である。

一方、MT 領域における基底関数は、(46) 式の相対論的平面波を補強する形で、(41) 式の相対論的運動エネルギー演算子と(42) 式の球対称ポテンシャル $V_{\text{eff}}^{\nu}(r)$ をもつ(19) 式に対応するコーン・シャム方程式(スピン分極したディラック方程式)

$$(\hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}^{\nu}(r)) u_i^{\nu}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\nu} u_i^{\nu}(\mathbf{r}), \quad (47)$$

の波動関数 $u_i^{\nu}(\mathbf{r})$ とそのエネルギー導関数 $\dot{u}_i^{\nu}(\mathbf{r}) = \partial u_i^{\nu}(\mathbf{r}) / \partial \epsilon_i^{\nu}$ で展開して、原子番号 Z_{ν} を中心に半径 a_{ν} の原子球内で

$$\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}) = \sum_i [a_i^{\nu}(\mathbf{G}, m) u_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu}) + b_i^{\nu}(\mathbf{G}, m) \dot{u}_i^{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\nu})], \quad (48)$$

のように定義される。(48) 式の ϵ_i^{ν} は線形化法における固定エネルギーである。ここで使われている下付の i は相対論的な量子状態の総称名で、角運動量 ℓ 、全角運動量の z 成分 μ とスピン状態に対

応する $\alpha = \pm \frac{1}{2}$ の3つの量子状態で表されていることを意味している。エネルギー導関数 $\dot{u}_i^\nu(\mathbf{r})$ の方程式は、(47) 式から、

$$(\hat{\mathbf{T}} + V_{\text{eff}}^\nu(r))\dot{u}_i^\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\nu \dot{u}_i^\nu(\mathbf{r}) + u_i^\nu(\mathbf{r}), \quad (49)$$

と導かれ、この微分方程式を解くことで、エネルギー導関数が得られる。(48) 式における展開係数 $a_i^\nu(\mathbf{G}, m)$ と $b_i^\nu(\mathbf{G}, m)$ は原子核 Z_ν を中心した半径 a_ν の原子球の境界面上で中間領域の基底関数 (46) 式と接続させることから決められる。そのために、この2つの係数は両方とも位相因子 $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\boldsymbol{\tau}_\nu}$ に比例する関数である。

価電子の相対論的波動関数 $\psi_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は (46) 式と (48) 式の基底関数 $\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r})$ を用いて、

$$\psi_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} C_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, m) \phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}), \quad (50)$$

と表せる。(50) 式を用いて、DLAPW 法による (40) 式の \mathbf{F}_{IBS} を導くには、 $\partial\psi_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})/\partial\boldsymbol{\tau}_\nu$ 、つまり $\partial\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r})/\partial\boldsymbol{\tau}_\nu$ の計算が必要である。まず、中間領域の基底関数に関しては、原子核 Z_ν の中心からの座標を \mathbf{r}_ν とすると、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_\nu + \boldsymbol{\tau}_\nu$ であるので、

$$\frac{\partial\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r})}{\partial\boldsymbol{\tau}_\nu} = i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}), \quad (51)$$

である。一方、MT 領域に関しては、(48) 式の展開係数 $a_i^\nu(\mathbf{G}, m)$ と $b_i^\nu(\mathbf{G}, m)$ は位相因子の依存性により (51) 式の基底関数と同様な関係を示し、例えば $a_i^\nu(\mathbf{G}, m)$ は明らかに

$$\frac{\partial a_i^\nu(\mathbf{G}, m)}{\partial\boldsymbol{\tau}_\nu} = i(\mathbf{k} + \mathbf{G})a_i^\nu(\mathbf{G}, m), \quad (52)$$

の関係式をもっている。(48) 式の $u_i^\nu(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu)$ の $\delta\boldsymbol{\tau}_\nu$ の変化量は

$$\frac{\partial u_i^\nu(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu)}{\partial\boldsymbol{\tau}_\nu} = -\frac{\partial u_i^\nu(\mathbf{r}_\nu)}{\partial\mathbf{r}_\nu} = -\nabla_\nu u_i^\nu(\mathbf{r}_\nu), \quad (53)$$

となり、 $\dot{u}_i^\nu(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\nu)$ についても同様な関係を持っている。したがって、中間領域の基底関数について、

$$\frac{\partial\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r})}{\partial\boldsymbol{\tau}_\nu} = i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}) - \nabla_\nu\phi_{\mathbf{G}}^m(\mathbf{r}), \quad (54)$$

となることが導き出せる。(50) 式、(51) 式、および (54) 式から、(40) 式は

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{IBS}} = & - \sum_{\mathbf{k}\lambda} W_\lambda^{\mathbf{k}} \left[i \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \sum_{m, m'} C_\lambda^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}, m) C_\lambda^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}', m') \langle \phi_{\mathbf{G}}^m | \hat{H} - \epsilon_\lambda^{\mathbf{k}} | \phi_{\mathbf{G}'}^{m'} \rangle_\Omega \right. \\ & \left. - \langle \nabla_\nu \psi_\lambda^{\mathbf{k}} | \hat{H} - \epsilon_\lambda^{\mathbf{k}} | \psi_\lambda^{\mathbf{k}} \rangle_{\Omega_\nu} - \langle \psi_\lambda^{\mathbf{k}} | \hat{H} - \epsilon_\lambda^{\mathbf{k}} | \nabla_\nu \psi_\lambda^{\mathbf{k}} \rangle_{\Omega_\nu} + \mathbf{D}_\lambda^{\mathbf{k}} \right], \end{aligned} \quad (55)$$

となることがわかる。

4 考察と今後の展望

この研究ノートでは、全電子系バンド理論における相対論的なフォノン分散を第一原理計算できるように、それに関わる原子核に働く応力の一般理論を展開して、DLAPW 法における応力の理論式の導出し、その詳細をまとめた。現実の物質系に適用して、第一原理計算を遂行するためには、(55) 式の $\langle \phi_{\mathbf{G}}^m | \hat{H} - \epsilon_{\lambda}^k | \phi_{\mathbf{G}'}^{m'} \rangle_{\Omega}$, $\langle \nabla_{\nu} \psi_{\lambda}^k | \hat{H} - \epsilon_{\lambda}^k | \psi_{\lambda}^k \rangle_{\Omega_{\nu}}$, $\langle \psi_{\lambda}^k | \hat{H} - \epsilon_{\lambda}^k | \nabla_{\nu} \psi_{\lambda}^k \rangle_{\Omega_{\nu}}$ の3つの行列成分と \mathbf{D}_{λ}^k の計算式を DLAPW 法の基底関数を用いて具体的に求めればよいだけである。ここでは、さらに詳細な表式を記載しないでおくことにする。

その代わりに、相対論的な拡張や導出に必要な注意事項を明記しておく。(47) 式のスピン分極したディラック方程式による相対論的な拡張では、運動エネルギー演算子やそれに伴う基底関数の量子状態が異なるが、(39) 式の \mathbf{D}_{λ}^k や (55) 式の \mathbf{F}_{IBS} の計算式は非相対論的な表式と形式的な変更がない。MT 領域と中間領域との境界上での波動関数の完備性に関する補正はどちらの場合も対応する運動エネルギー演算子だけで得られているためである。しかし、SOI を摂動論で取り扱った相対論的な拡張では、LAPW 法などの全電子系バンド理論によるバンドエネルギーは波動関数の展開係数 $C_{\lambda}^k(\mathbf{G})$ で SOI の分裂効果を定量的に取り込めるが、原子核に働く応力の計算精度を左右する波動関数の完備性に関する補正項は同じ理論展開で得られるかは必ずしも保証できない。理論自体のさらなる拡張が必要になるだろう。一方で、擬ポテンシャル法では結晶の全空間でなめらかな基底関数で展開しているので、波動関数の完備性に関する補正項の問題は生じないので、コア電子を取り除き、価電子状態のみを再現できる相対論的擬ポテンシャルが定義できれば、相対論的フォノン分散計算がこれまでと同様な形式で可能である。

ここで、応力における相対論的補正を解析的に考察するために、(23) 式のコア電子の応力 \mathbf{F}_c^{ν} を水素様原子で見積もってみる。 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ の動径ポテンシャルを $-Ze^2/4\pi r$ に置き換え、相対論的動径関数の解析関数を使って計算すると、非相対論によるコア電子の応力と比較して、相対論に変えることで $\Delta \mathbf{F}_c$ だけの变化(相対論的補正)が、解析関数の形で、

$$\Delta \mathbf{F}_c \approx -\frac{3Ze^2}{16\pi} \left(\frac{2Z}{a_B} \right)^2 (Z\alpha)^2 \mathbf{e}_r, \quad (56)$$

と与えられる [10]。ただし、 a_B はボーア半径、 α は微細構造因子、 \mathbf{e}_r は動径方向の単位ベクトルである。コア電子の応力における相対論的補正は、動径方向に対して負の値なので、原子核方向に向いた力であることがわかる。これはエネルギーの相対論的補正項が負の値であることから、波動関数の分布は原子核の方向に収縮することと対応している。一方で、 $\Delta \mathbf{F}_c$ の大きさは c^{-2} の大きさにエネルギーの相対論的補正と同等であるが、 Z^5 に比例するので、エネルギーの変化 Z^4 よりも大きな相対論的補正であることがわかる。実際の計算では、電子間のクーロン相互作用による遮蔽効果が含まれるので、 $\Delta \mathbf{F}_c$ の値は小さくなるが、 s 電子のような原子核の近傍に電子分布があるコア電子に対してかなりの変化をもたらすことが定性的にわかる。

この研究ノートで示したように、相対論的フォノン分散の理論を導出できたので、今後の研究課題

として、現実系への第一原理計算を実行できるプログラム開発を行い、その有用性を検証していきたい。

謝辞

本研究ノートは京都産業大学総合学術研究所の研究資金の援助により得られた成果であるので、ここで謝意を示す。また、水素様原子による重元素の計算結果は 2022 年度卒業の山本樹氏との特別研究で得られたもので、ここに明記しておく。

[引用文献]

- 1 W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** A1133.
- 2 C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, Eight Edition* (John Wiley & Sons) (2005) p89.
- 3 J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. **B 40** (1989) 1560-1564; **47** (1993) 6784-6786.
- 4 R. Yu, D. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. **B 43** (1991) 6411-6422.
- 5 Desclaux J P and Freeman A J 1984 *Handbook on Physics and Chemistry of the Actinide, edited by Freeman A J and Lander G H* (Elsevier) p1
- 6 Sakurai J J 1967 *Advanced Quantum Mechanics* (Addison-Wesley) p107.
- 7 H. Yamagami, Phys. Rev. **B61** (2000) 6246.
- 8 H. Yamagami and Y. Kitawaki, Electronic Structure **3** (2021) 034003.
- 9 M. Rose, *Relativistic Electron Theory* (Addison-Wesley) (1961) p 68.
- 10 山本樹, *LAPW 法による第一原理的フォノン分散理論の重元素への拡張(卒業論文)* (2022) p11.

令和 5 年 5 月 29 日

First Principles of relativistic forces in solids and derivation of its theoretical expressions

Hiroshi YAMAGAMI

Abstract

Phonon dispersion in solids is an important physical quantity relevant not only to high-temperature thermal properties but also to many other physical properties, such as superconducting transitions. First-principles calculations of phonon dispersion can be performed by commercial codes written abroad, but the basic band theory of the calculations relies on scalar relativity without spin-orbit interactions (SOI) , and thus treats the SOI in a perturbation-theoretic framework. In this research note, we attempt to extend the rst-principles approach to heavy elements and develop a theory of relativistic phonon dispersion based on the spin-polarized Dirac equation free from perturbative treatment of the SOI. The theoretical equation for the stress on nuclei in solids, as a basic theory, is summarized as a research note.

Keywords : heavy elements, electronic structure, relativity, stress, phonon

