

平成26年新潟大学集中講義

物性理論特論

播磨 尚朝

神戸大学大学院理学研究科

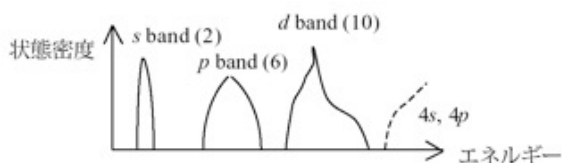
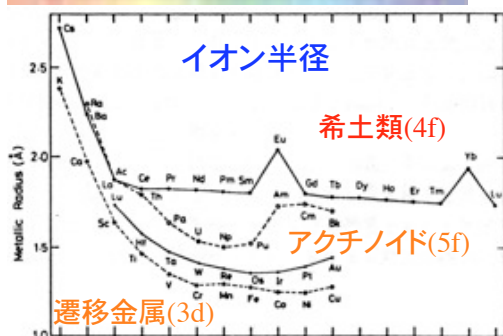
	8:30-10:00	10:15-11:45	12:55-14:25	14:40-16:10	16:25-17:55
6/11 (水)				○	○
6/12 (木)		○	○		○
6/13 (金)		○	○	○	

1

2

強相関電子系-d電子系とf電子系

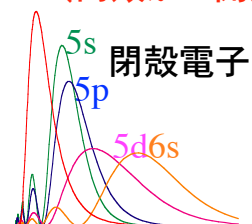
新奇的な超伝導や軌道秩序:混成V vs 原子内クーロン相互作用U



遷移金属のd電子(大きなV)

→酸化物で大きなU

4f(内殻かつ閉殻)



希土類の4f電子(大きなU)

→金属間化合物で大きなV

2

強相関電子系へのアプローチ

凝縮系（電子と原子核）の全系のハミルトニアン

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}$$

$$\mathbf{p}_i = -i\hbar \nabla_i, \mathbf{P}_n = -i\hbar \nabla_n$$

Born-Oppenheimer近似(断熱近似)

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i)$$

$$v_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}$$

一電子近似(局所密度近似)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

バンド計算
(結晶構造を反映)

モデル化

ハバードモデル
t-Jモデル
周期的アンダーソンモデル
...
(多体効果を反映)

・d 電子系遷移金属酸化物
単純なバンド構造

・f 電子系金属間化合物
複雑なバンド構造

講義内容

以下の項目に沿って講義する。バンド計算の論文を読むために必要最低限の事項に触れたのち、実際のバンド構造を紹介していく。計算法の詳細を理解することより、実際のバンド構造に触れた時にその結果を理解できるようにすることを目指す。

- (1) 序論 - 多体問題から一電子問題へ -
ハートリー・フォック近似を経て局所密度近似まで
- (2) 固体の電子状態の計算方法
格子の周期性/並進群とブロッホの定理
擬ポテンシャル法/マッフィン・ティン近似/APW法/LAPW法/FLAPW法
- (3) タイトバインディング法と簡単なバンド構造
結晶構造とs, p, d電子のバンド構造
- (4) 典型的なバンド構造
単純金属/イオン結晶/共有性結晶のバンド構造
遷移金属のバンド構造-銅銀金の違い
- (5) バンド構造の読み方
MgB2やNbSe2などを例にして
- (6) 局所密度近似の有効性とその限界
実際のフェルミ面研究から
- (7) f電子系化合物のバンド構造-強相関電子系の電子状態-
LDA+U法とその計算例

参考書

・一般

岩波講座 現代の物理学7 固体 構造と物性

山下次郎著「固体電子論」朝倉書店(1973)

和光信也著「固体の中の電子」講談社(1992)

小口多美夫著「バンド理論-物質科学の基礎として-」内田老鶴圃(1999)

藤原毅夫著「固体電子構造-物質設計の基礎-」朝倉書店(1999)

・群論

犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝著「応用群論」裳華房(1976)

G. バーンズ著、中村輝太郎・澤田昭勝共訳「物性物理学のための群論入門」培風館(1983)

柳瀬章著「空間群のプログラム」裳華房(1995)

柳瀬章著「ブリルアン・ゾーンとは」丸善(1997)



バンド計算の方法

5

- "正しい"バンド計算の論文の読み方 -

一粒子近似

X- α method

LDA (Local Density Approximation; Kohn & Sham 1965)

<- DFT (Density Functional Theory; Hohenberg & Kohn 1964)

LSDA (Local Spin Density Approximation)

1980~

SIC (Self Interaction Correction)

GWA (G-W Approximation)

GGA (Generalized Gradient Approximation)

LDA+U

ポテンシャルの形状

Pseud potential (擬ポテンシャル)
(全電子法)

MTA (Muffin-tin Approximation)

ASA (Atomic Sphere Approximation)

Full potential (No shape approximation)

basis functions (基底関数)

Plane Wave (平面波)

APW (Augmented Plane Wave; 補強された平面波)

LAPW (Linearised Augmented Plane Wave; 線形化された補強平面波)

LMTO (Linear Muffin-tin Orbital)

(線形化の方法: Andersen型, Takeda&Kubler型)

KKR (Korring, Kohn and Rostoker)

相対性理論の効果

scalar relativistic

full relativistic

scalar relativistic + spin-orbit
interaction

内殻電子の取り扱い (全電子法)

frozen core

relaxed core

multi windows (linear method)

local orbital

5

6

ab initio, but parameters (第一原理、でもパラメータが)

ab initio/first principle

- ・ 計算の方針が元素や結晶構造や物理的性質に依らない。
パラメータを用いない。
- ・ 量子力学の方程式を厳密に解いている訳ではない。
断熱近似、局所密度近似

数値計算上のパラメータ

基底関数の数 (LAPW; 固有値の10倍程度 < 3000, 擬ポテンシャル; < 20000)

BZ 積分 (既約ゾーン内のk点の数; super cell 1 ~ 300)

実験結果との比較や物性の予測

状態密度 <-> XPS, BIS, 電子比熱(γ), 磁気モーメント

フェルミ面 <-> dHvA, ARPES

電荷密度 <-> 電場勾配 (EFG, NQR)

全エネルギー <-> 安定性, 格子定数, 原子位置, 結晶構造, 磁気構造, フォノン振動数

6

断熱近似

凝縮系（電子と原子核）の全系のハミルトニアン

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}$$

$$\mathbf{P}_i = -i\hbar \nabla_i, \mathbf{P}_n = -i\hbar \nabla_n$$

$$H\Phi = \varepsilon\Phi$$

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) \phi(\mathbf{R}_1, \dots)$$

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}$$

$$H_{el} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = E(\mathbf{R}_1, \dots) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots)$$

$$\begin{aligned} H\Phi &= \left[H_{el} - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right] \Psi \phi \\ &= \Psi \left[E(\mathbf{R}_1, \dots) + -\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right] \phi \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \left\{ 2 \nabla_n \Psi \nabla_n \phi + \phi \nabla_n^2 \Psi \right\} \end{aligned}$$

<-無視する=Born-Oppenheimer近似（断熱近似）

$$\left[E(\mathbf{R}_1, \dots) + -\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right] \phi(\mathbf{R}_1, \dots) = \varepsilon \phi(\mathbf{R}_1, \dots)$$

原子単位系

	Hartree	Rydberg
\hbar	1	1
m	1	1/2
e^2	1	2
Bohr radius $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \sim 0.529177 \text{ \AA}$	1	1
cohesive energy of hydrogen atom $-E_H = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m} a_B^{-2} \sim 13.6058 \text{ eV}$	1/2	1

$$\begin{aligned} \text{Rydberg: } H_{el} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \\ &= -\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - 2 \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \end{aligned}$$

一電子近似

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{有効ポテンシャル中の相互作用のない粒子}$$

ハートリー近似

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i)$$

$$v_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad \text{ハートリー近似}$$

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

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \int \Psi^* H \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{ハートリー方程式}$$

$$v_i(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad i \text{ 番目の粒子に対するポテンシャル}$$

$$e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \approx e^2 \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad N \text{ が大きい時に自分自身からの寄与 (1/N) を無視する。}$$

ハートリー・フォック近似

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) \quad \text{波動関数の反対称性：パウリの原理：フェルミ統計}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{スレーター行列式}$$

ハートリー・フォック方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) - \left[e^2 \sum_{j=1(N)}^N \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

クーロン項

交換項

古典項

フォック項

ハートリー項

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{n}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

$$= \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{電子密度}$$

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad \text{一体の電子密度演算子}$$

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

クープマンズ(Koopmans)の定理

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{j=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &- \sum_{j=1(i \neq j)}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{j=1}^N \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \sum_{j=1(i \neq j)}^N \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \end{aligned} \quad \hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \quad \hat{g} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

$$\begin{aligned} E_N &= \int \Psi^* H \Psi d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^N \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \end{aligned} \quad \text{N電子系の全エネルギー}$$

$$E_{N-1} = \sum_{i=1(i \neq \ell)}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq \ell)}^N \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq \ell, j \neq \ell)}^N \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \quad \text{(N-1)電子系の全エネルギー}$$

$$\begin{aligned} E_{N-1} - E_N &= -\langle \ell | \hat{h} | \ell \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle i\ell | \hat{g} | i\ell \rangle + \langle \ell i | \hat{g} | \ell i \rangle] + \frac{1}{2} \sum_{i=1(i \neq \ell)}^N [\langle i\ell | \hat{g} | \ell i \rangle + \langle \ell i | \hat{g} | i\ell \rangle] \\ &= -\langle \ell | \hat{h} | \ell \rangle - \sum_{i=1}^N \langle i\ell | \hat{g} | i\ell \rangle + \sum_{i=1(i \neq \ell)}^N \langle i\ell | \hat{g} | \ell i \rangle \\ &= -\varepsilon_\ell \end{aligned} \quad \text{クープマンズの定理}$$

交換相互作用

$$\left[e^2 \sum_{j(\neq i)}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \left[e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] - \left[e^2 \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r})$$

$$\text{自己正孔密度} \quad n_i^H(\mathbf{r}) = -|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \int n_i^H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -1$$

$$\begin{aligned} - \left[e^2 \sum_{j=1(i \neq j)}^N \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_j(\mathbf{r}) &= + \left[e^2 \int \frac{n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ &= v_X^{(i)}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\text{交換ホール密度} \quad n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{j=1(i \neq j)}^N \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})}$$

$$\int n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1$$

スレーターの交換ポテンシャル

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$$

$$v_X^{(i)}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n_{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j \neq (i)}^N \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})} d\mathbf{r}'$$

$$\langle v_X \rangle = \sum_i \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})}{\sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})} \left\{ -e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j \neq (i)}^N \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \right\}$$

$$= -\sum_i \left[\frac{2e^2 k_F}{\pi \Omega} F\left(\frac{k_i}{k_F}\right) \right] \cdot \frac{1}{\sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})}$$

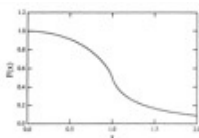
$$= -2 \cdot \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_0^{k_F} 4\pi k_i \cdot \left[\frac{2e^2 k_F}{\pi \Omega} F\left(\frac{k_i}{k_F}\right) \right] \cdot 3\pi^2 (k_F)^{-3}$$

$$= -\frac{6e^2}{\pi} k_F \int_0^1 x^2 F(x) dx$$

$$= -3e^2 \left[\frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\sim -1.477 e^2 [n(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \quad \text{スレーターの交換ポテンシャル}$$

$F(x)$: リントハルト (Lindhard) 関数



$$\langle v_X \rangle = \sum_i \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})}{\sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})} \cdot v_X^{(i)}(\mathbf{r})$$

$$\sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \frac{N}{\Omega} = \frac{1}{3\pi^2} (k_F)^3$$

$$N = n\Omega = 2 \cdot \frac{\Omega}{8\pi^2} \cdot \frac{4\pi}{3} (k_F)^3$$

$X \alpha$ ポテンシャル: $\alpha \sim 0.7$

$$v_{X\alpha}(\mathbf{r}) = \alpha \langle v_X(\mathbf{r}) \rangle$$

密度汎関数理論

Hohenberg P and Kohn W (1964) Phys. Rev. B 136 864
"Inhomogeneous electron gas"



The Nobel Prize in Chemistry 1998

"for his development of the density-functional theory"



Walter Kohn

1/2 of the prize
USA

University of California
Santa Barbara, CA, USA

b. 1923
(in Vienna, Austria)

$$H = T + U + V \quad T = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$$

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi, \hat{n}\Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{n}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi, V\Psi \rangle &= \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right] \Psi d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int \Psi^* \left[\int \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right] \Psi d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

密度汎関数理論II

[定理1]

基底状態が縮退していないとき、外場 $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると一意的に決まる。

(証明)

もし、同じ $n(\mathbf{r})$ を与える2種類の外場 $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ があつたとする。 $v(\mathbf{r})$ を含むハミルトニアンを H 、 $v'(\mathbf{r})$ を含むハミルトニアンを H' とし、

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H'\Psi' = E'\Psi'$$

であるとする。このとき、

$$E = (\Psi, H\Psi) < (\Psi', H'\Psi')$$

$$= (\Psi', (H' - V' + V)\Psi')$$

$$= E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

同様に

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

であるから、両辺を加えて、

$$E + E' < E + E'$$

となり、矛盾する。したがって、同じ $n(\mathbf{r})$ を与える $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ は存在しないことになる。すなわち、ある $n(\mathbf{r})$ に対して外場 $v(\mathbf{r})$ は一意的である。

$$\left(\begin{array}{c} v(\mathbf{r}) \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \end{array} \right) \Leftrightarrow n(\mathbf{r})$$

$$E_v[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$F[n(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + U)\Psi)$$

密度汎関数理論III

[定理2]

$E_v[n(\mathbf{r})]$ は正しい $n(\mathbf{r})$ に対して最少になる。

(証明)

$n(\mathbf{r})$ が $v(\mathbf{r})$ のもとでの、 $n'(\mathbf{r})$ が $v'(\mathbf{r})$ ($\neq v(\mathbf{r})$) のもとでのそれぞれの基底状態の電子密度で、波動関数がそれぞれ Ψ と Ψ' であれば

$$E_v[\Psi'] = (\Psi', H'\Psi') + (\Psi', (T + U)\Psi')$$

$$= \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n']$$

$$> E_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n]$$

である。

局所密度近似

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

電荷密度

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{局所密度近似}$$

全エネルギー

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

$$E_v[n] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int [\varepsilon_{xc}(n) - \mu_{xc}(n)]n(\mathbf{r}) + \mu N$$

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{電子数一定のもので変分をとる}$$

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [E_v[n(\mathbf{r})] - \mu (\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)] = 0$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0$$

この式から得られる電荷分布は、以下の一電子方程式から得られる電荷分布と等価である。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \\ &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) - \mu \end{aligned}$$

Kohn W. and Sham L.J. (1965) Phys. Rev. A **149** 1133
“Self-consistent equations including exchange and correlation effects”

コーン・シャム準位

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

この一電子方程式は、コーン・シャム (Kohn-Sham) 方程式と呼ばれ、一電子軌道エネルギー ε_i はコーン・シャム準位とも呼ばれる。しかし、密度汎関数理論においては、全電荷分布を求めるために便宜的に出てきたもので、物理的な意味はない。しかし、ここで使われた一電子軌道とは次の関係がある。

$$\text{ヤナック (Janak) の定理} \quad \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i$$

実際の計算で得られる ε_i は、**経験的に** 実験で得られる一電子準位とよい対応がつく事実があり、密度汎関数理論と離れて、実験と比べられる事が多い。

スレーター交換ポテンシャルとの関係

$$\begin{aligned} \langle V_x \rangle &\sim n^{\frac{1}{3}} \sim \frac{1}{r_s}; \quad \frac{4\pi}{3} r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{n} \\ \mu_x &= \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{2} \langle V_x \rangle n \right) = \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \end{aligned}$$

X α 法の $\alpha=2/3$ は密度汎関数法の一様密度で交換相互作用のみ考慮した事に対応する。

多くの場合、 ε_{xc} は一様電子ガスのものを用いる。一様電子ガスの ε_{xc} は量子モンテカルロシミュレーションの結果から与えられ、その結果を内挿した公式を用いる。

磁気的な状態を扱うために、スピン密度の汎関数とした局所スピン密度近似 (LSDA) も用いられている。

参考文献:

von Barth U. and Hedin L. (1972) *J.Phys.C: Sol. State Phys.* **5** 1629.
Gunnarsson O. and Lundqvist B.I. (1976) Phys. Rev. **B 13** 4274
Moruzzi V.L., Janak J.F. and Williams A.R. (1978) *Calculated electronic properties of metals*, Pergamon Press, New York.

この他、GGA (generalized gradient approximation)、SIC (self-interaction correction)、orbital-polarization correction、LDA+U、exact exchange などの計算が行われている。いずれにしても、本来のDFTの精神に忠実に全エネルギーや全電荷密度のみを実験と比較する場合と、一電子軌道エネルギーを積極的に実験と比較する場合では、考え方に大きな違いがある。

固体の電子の方程式

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}$$

$$\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i, \mathbf{P}_n = -i\hbar\nabla_n$$

原子核は止まっていると仮定（断熱近似）して、
多電子の状態も一電子の組み合わせで表わす（一電子近似）

$$H\psi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r})$$

$V(\mathbf{r})$: 電子間の相互作用なども近似して考慮した一電子ポテンシャル

19

19

よし、解けた！？

$$H = \begin{pmatrix} H_{0,0} & \cdots & H_{0,j} & \cdots & H_{0,M} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ H_{i,0} & \ddots & H_{i,j} & \ddots & H_{i,M} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ H_{M,0} & \cdots & H_{M,j} & \cdots & H_{M,M} \end{pmatrix}$$

M の大きさ：

(原子の数 $N \sim 10^{23}$) \times (原子当りの電子数 $Z \sim 1 \sim 100$)

10^{24} 次元行列の対角化

キロバイト (kB)	2^{10}	10^3
メガバイト (MB)	2^{20}	10^6
ギガバイト (GB)	2^{30}	10^9
テラバイト (TB)	2^{40}	10^{12}
ペタバイト (PB)	2^{50}	10^{15}
エクサバイト (EB)	2^{60}	10^{18}
ゼタバイト (ZB)	2^{70}	10^{21}
ヨタバイト (YB)	2^{80}	10^{24}

20

20

10²⁴の大きさ

テニスボール：直径約6.7cm

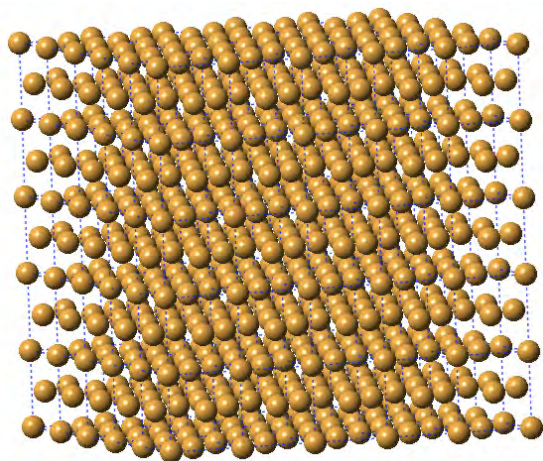
$6.7\text{cm} \times 10^8 = 6.7\text{m} \times 10^6 = 6.7\text{km} \times 10^3 \sim$ 地球の半径(6378.137 km)



21

21

結晶の規則性



結晶は周期的に並んでいる
=並進対称性を持っている

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

ハミルトニアンは並進操作と可換

$$[H, T(\mathbf{a})] = 0$$

並進操作の演算子に対して、
波動関数はハミルトニアンと
同時に対角化される

22

22

並進対称性

$$T(\mathbf{a})\psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \lambda_{\mathbf{a}}\psi_j(\mathbf{r})$$

$$|\psi_j(\mathbf{r})|^2 = |\psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a})|^2 = |\lambda_{\mathbf{a}}|^2 |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad |\lambda_{\mathbf{a}}|^2 = 1$$

$$T(\mathbf{a}')T(\mathbf{a})\psi_j(\mathbf{r}) = T(\mathbf{a}')\lambda_{\mathbf{a}}\psi_j(\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{a}}\psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a}') = \lambda_{\mathbf{a}}\lambda_{\mathbf{a}'}\psi_j(\mathbf{r})$$

$$T(\mathbf{a} + \mathbf{a}')\psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a} + \mathbf{a}') = \lambda_{\mathbf{a} + \mathbf{a}'}\psi_j(\mathbf{r})$$

$$T(\mathbf{a}')T(\mathbf{a}) = T(\mathbf{a})T(\mathbf{a}') = T(\mathbf{a} + \mathbf{a}')$$

$$\lambda_{\mathbf{a}}\lambda_{\mathbf{a}'} = \lambda_{\mathbf{a}'}\lambda_{\mathbf{a}} = \lambda_{\mathbf{a} + \mathbf{a}'}$$

23

23

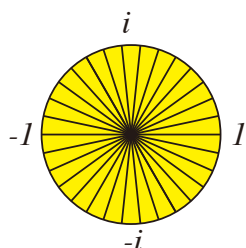
周期的境界条件

$$T(N\mathbf{a})\psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r} + N\mathbf{a})\psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r})$$

$$\lambda_{\mathbf{a}}^N \psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r})$$

$$\lambda_{N\mathbf{a}}\psi_j(\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{a}}^N \psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r})$$

$$\lambda_{\mathbf{a}}^N = 1 \quad \lambda_{\mathbf{a}} \text{ は } 1 \text{ の } N \text{ 乗根!} \quad e^{2\pi(i/N)i} \quad -\frac{N}{2} < i \leq \frac{N}{2} \quad i \text{ は } N \text{ 個ある}$$



$$\lambda_{\mathbf{a}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \quad -\pi < \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \leq \pi$$

24

24

ブロッホの定理

(格子点の数 $M \sim 10^{23}$) \times (格子点当りの電子数 $Z \sim 1 \sim 100$)だけある
電子の波動関数は、 \mathbf{k} で区別される M 種類の関数に分類される。
それぞれの関数は以下の性質を持つ。

$$\psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \psi_j(\mathbf{r})$$

または、

$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ ただし、 } u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$ を並進群の既約表現という。

25

25

これを使うと、

$$\begin{aligned} \int \psi_{j'}^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})^* V(\mathbf{r}) \psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{j'}^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})^* V(\mathbf{r}) u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_n (e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{a}})^n \int_{cell} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{j'}^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})^* V(\mathbf{r}) u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

1の N 乗根をすべて足す

$$1 + \omega + \omega^2 + \omega^3 + \dots + \omega^{(N-1)} = \frac{1 - \omega^N}{1 - \omega} = 0$$

$\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ だと消えてしまう

26

26

御利益

$j=1, \dots, NZ$ 個の関数を、 \mathbf{k} で分類される N 種類の組に分ける
 Z 個の関数に対する行列を $\mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}}$ で表わすと、

$$H = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}'} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}''} \end{pmatrix}$$

$M=(NZ)$ 次元の行列の対角化が、 N 個の Z 次元の行列の対角化に変わった
 エネルギーと並進操作は同時に対角化できる。

27

27

だけど、

$$H = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}'} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\mu,\nu}^{\mathbf{k}''} \end{pmatrix}$$

Z 次元の対角化はともかく、 $N=10^{23}$ 回も対角化をするのは、大変です。

N がとても大きい時には、固有値 $\varepsilon_n^{\mathbf{k}}$ は連続関数 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ と見なせる。
 たかだか数百程度の \mathbf{k} について対角化して、あとは連続につなげば良い。

28

28

ブロッホの定理-並進群と既約表現-

一電子方程式
$$H\psi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r})$$

ポテンシャルは並進対称性を持ち、 $T(\mathbf{R})V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$

ハミルトニアンは並進操作と可換 $[H, T(\mathbf{R})] = 0$

$\lambda_{\mathbf{R}}$ は並進 \mathbf{R} の固有値

$$T(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda_{\mathbf{R}}\psi_j(\mathbf{r})$$

$$|\psi_j(\mathbf{r})|^2 = |\psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\lambda_{\mathbf{R}}|^2 |\psi_j(\mathbf{r})|^2$$

$$|\lambda_{\mathbf{R}}| = 1$$

$$\begin{aligned} T(\mathbf{R}')T(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}) &= \psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') \\ &= \lambda_{\mathbf{R}}\lambda_{\mathbf{R}'}\psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

並進操作は可換

$$T(\mathbf{R}')T(\mathbf{R}) = T(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$$

$$\begin{aligned} T(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\psi_j(\mathbf{r}) &= \psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') \\ &= \lambda_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}\psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

固有値 (既約表現の指標)

右の様にかける

$$0 \leq \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} < 2\pi$$

$$\lambda_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

$$\psi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}\psi_j(\mathbf{r})$$

\mathbf{k} は既約表現のラベルであり保存量

格子点が N 個ある時、 \mathbf{k} も N 個ある。

ブロッホの定理

$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Bloch F. (1929) *Z. Physik* **52** 555

ブロッホの定理の御利益

結晶中に N 個の格子点があり、格子点毎に Z 個の電子があるとする。全電子数は $M=NZ$ 個である。
 N は 10^{23} 程度であり、 Z は1からせいぜい1,000程度である。

$$H\psi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r})$$

一電子方程式といえども、 10^{23} 個程度の方程式を解かねばならない。

しかし、ブロッホの定理を使って、基底関数を書き換えると、

$$\psi_j(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1j} & \dots & H_{1M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{j1} & \dots & H_{jj} & \dots & H_{jM} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{M1} & \dots & H_{Mj} & \dots & H_{MM} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} H_{jj}^0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{jj}^{\mathbf{k}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{jj}^{\mathbf{k}} \end{pmatrix}$$

$M=NZ$ 次元の行列が、 N 個 (\mathbf{k} の数) の Z 次元の行列にブロック対角化される。

とは言え、すべての \mathbf{k} に関して固有値を求めることは実際上不可能である。

しかし、 N が無限大の時に ε_j は \mathbf{k} の連続関数なので、有限の \mathbf{k} に対してのみ Z 次元の行列の計算を行えばよい。

$$(\mathbf{k}\text{点のサンプリング数}) = (\text{周期的境界条件を課す格子点の数})$$

擬ポテンシャル法

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi^k(\mathbf{r}) = \varepsilon^k\psi^k(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v_a(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\mathbf{r})\right]\Phi^k(\mathbf{r}) = \varepsilon^k\Phi^k(\mathbf{r})$$

$$\Phi^k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \phi^{k+\mathbf{K}}(\mathbf{r})\alpha^{k+\mathbf{K}}$$

$$W(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R}} [v_a(\mathbf{r}-\mathbf{R})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}-\mathbf{R},\mathbf{r}'-\mathbf{R})]$$

$$v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}-\mathbf{R},\mathbf{r}'-\mathbf{R}) = \sum_{nlm} |nlm\rangle \mathbf{R} \langle F_{nlm}|$$

$\langle F_{nlm}|$ は任意の関数

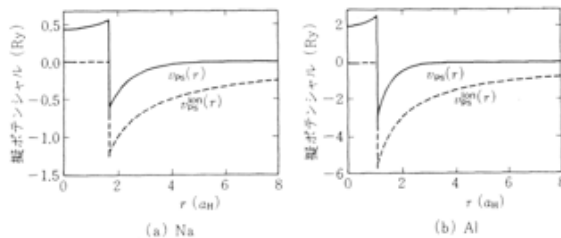
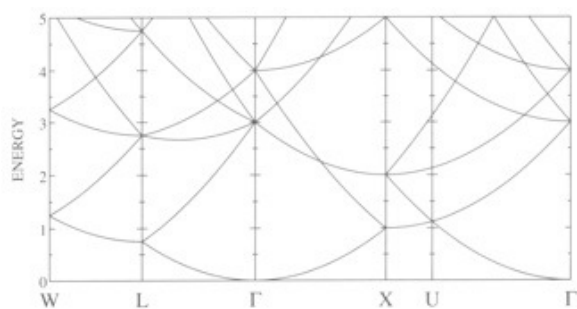


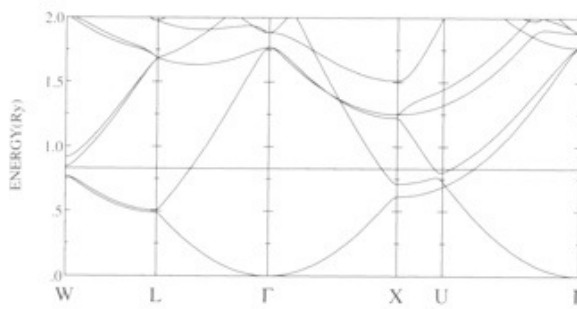
図 1-6 破線は Ashcroft の空内殻ポテンシャル、 r_s はイオン芯の半径。実線は(1.45)式の $v_{\mathbf{p}}(q)$ を逆 Fourier 変換して、実空間での $v_{\mathbf{p}}(r)$ としたもの。(a) Na, (b) Al.

擬ポテンシャル法は、価電子の波動関数が原子核より遠い処で同じ振る舞いをする、ノード（節）のない波動関数を与えるポテンシャルを与える方法で、一電子波動関数としては平面波を用いることが多い。擬ポテンシャルは原子核近傍の強い引力ポテンシャルが弱められる。NaやAlなどの元素の価電子は（原子核より遠い処では）実際に平面波である。

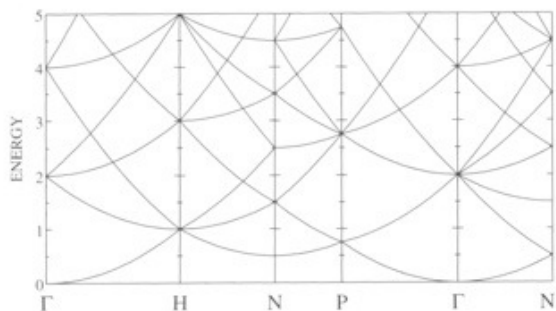
平面波的なバンド構造 (Al, Na)



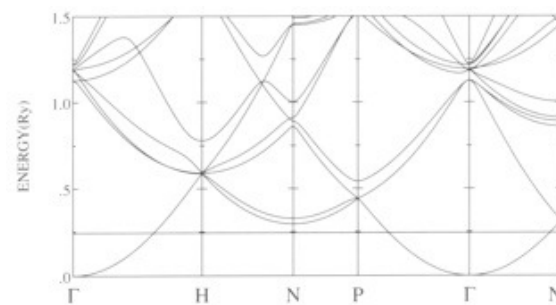
空格子バンド構造 (FCC)



Alのバンド構造



空格子バンド構造 (BCC)



Naのバンド構造

マッフィン・ティン (muffin-tin; MT) 近似

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), & |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < S \\ v_{MTZ}, & \text{interstitial} \end{cases}$$

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E \right] R_l(r; E) = 0$$

$$\int_0^S R_l^2(r; E) r^2 dr = 1$$

$$\int Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$L_l(E) = \frac{R_l(r; E)}{R_l'(r; E)} = \frac{d}{dr} \ln R_l(r; E) \Big|_{r=S}$$

$$R_l(r; E) = A \left[j_l(\kappa r) - \tan \eta_l(E) \cdot n_l(\kappa r) \right] \\ \sim \frac{1}{r} \sin \left(\kappa r - \frac{l\pi}{2} + \eta_l(E) \right)$$

$$\cot \eta_l(E) = \frac{n_l(\kappa S) L_l(E) - \kappa n_l'(\kappa S)}{j_l(\kappa S) L_l(E) - \kappa j_l'(\kappa S)}$$

$$j_l(x) \sim \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{l\pi}{2} \right)$$

$$n_l(x) \sim -\frac{1}{x} \cos \left(x - \frac{l\pi}{2} \right)$$

マッフィン・ティン近似では、原子核近傍のポテンシャルの効果は、一定の半径の球の境界における波動関数の対数微分の値のみに現われることを用いる。

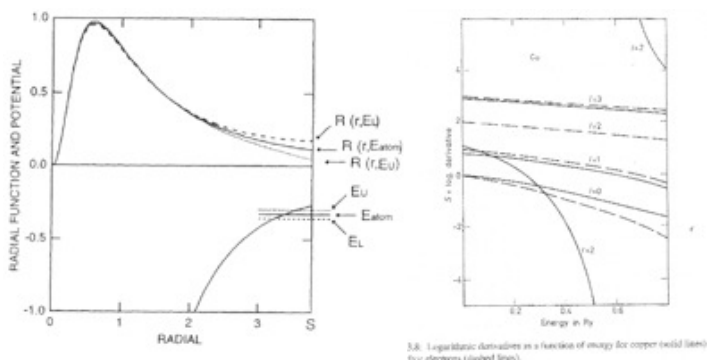


図 6.2: ポテンシャルと動径関数の模式図。

APW法

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_l^l j_l(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}})$$

$$\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_l^l a_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} R_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|; E) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}) \text{ for } (|\mathbf{r}-\mathbf{R}| \leq S)$$

$$a_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = 4\pi j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{K}|S) R_l(S; E) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{K}})$$

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) C_i^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$$

$$\det \left\| \langle \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} | H - E | \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}'} \rangle \right\| = 0$$

$$\nabla u = \nabla_i + (\nabla u_o - \nabla u_i) \theta(r-S)$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$$

$$\nabla^2 u = \nabla^2 u_i + (\nabla^2 u_o - \nabla^2 u_i) \theta(r-S) + (\nabla u_o - \nabla u_i)_n \delta(r-S)$$

$$\int_{S-\varepsilon < r < S+\varepsilon} \nabla^2 u d\mathbf{r} = \int_S (\nabla u_o - \nabla u_i) \cdot d\mathbf{S}$$

$$\langle \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} | H - E | \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}'} \rangle$$

$$= N \int_{r < S} [\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}]^* (H - E) \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} d\mathbf{r} + \frac{1}{\Omega} \int_{\text{interstitial}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} (-\nabla^2 - E) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ + N \int_S [\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}]^* [(\nabla \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}})_{S-\varepsilon} - (\nabla \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}})_{S+\varepsilon}] \cdot d\mathbf{S}$$

Slater J.C. (1937) Phys.Rev. **51** 847

Loucks T.L. (1967) *Augmented plane wave method*, Benjamin, New York

$$\langle \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} | H - E | \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \rangle = \{ |\mathbf{k}+\mathbf{K}|^2 - E \} \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \Gamma_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{APW}$$

$$\Gamma_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{APW} = \frac{4\pi S^2}{\Omega_0} \{ (\mathbf{k}+\mathbf{K}') \cdot (\mathbf{k}+\mathbf{K}) - E \} \frac{j_l(|\mathbf{K}'-\mathbf{K}|S)}{|\mathbf{K}'-\mathbf{K}|}$$

$$+ \frac{4\pi S^2}{\Omega_0} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l \left[\frac{(\hat{\mathbf{k}}+\hat{\mathbf{K}})' \cdot (\hat{\mathbf{k}}+\hat{\mathbf{K}})}{|\mathbf{k}+\mathbf{K}'| |\mathbf{k}+\mathbf{K}|} \right] j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{K}'|S) j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{K}|S) L_l(E)$$

$$P_l(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}')$$

APW法は見通しがよく解りやすいが、実際の計算はエネルギーの関数として行列を計算して、行列式のゼロ点を探すことになる。この方法は、大きな系（単位胞に多くの電子がある系）やせまいバンド幅のバンドがある系には不向きである。

LAPW法

Andersen型

$$R_i(r; E) \approx R_i(r; E_i) + (E - E_i) \dot{R}_i(r; E_i)$$

$$\dot{R}_i(r; E_i) = \left. \frac{dR_i(r; E_i)}{dE} \right|_{E=E_i}$$

$$\int_0^S R_i(r; E_i) \dot{R}_i(r; E_i) r^2 dr = 0$$

Takeda-Kubler型

$$R_i(r; E) \approx a_1^i R_i(r; E_1^i) + a_2^i R_i(r; E_2^i)$$

$$\det \|H_{ij} - E O_{ij}\| = 0$$

$$H_{ij} = H_{ij}^{out} + H_{ij}^{in}$$

$$H_{ij}^{out} = \int_{out} e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} [-\nabla^2 + V_0] e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$H_{ij}^{in} = \int_{in} \varphi_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2 + V(\mathbf{r})] \varphi_{\mathbf{k}_j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= (4\pi)^2 e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_n} \sum_m Y_m(\hat{\mathbf{k}}_i) Y_m^*(\hat{\mathbf{k}}_j) \times$$

$$\left(E_i^1 a_{i1}^{1*} a_{i1}^1 + E_i^2 a_{i1}^{2*} a_{i1}^2 \int R_i^1 R_i^2 dr + E_i^1 a_{i1}^{2*} a_{i1}^1 \int R_i^2 R_i^1 dr + E_i^2 a_{i1}^{2*} a_{i1}^2 \right)$$

$$O_{ij} = \int_{cell} \varphi_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}_j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Anderson O.K. (1975) Phys. Rev. **B 12** 3060
 Takeda T. and Kubler J., (1979) J. Phys. F: Metal Phys. **9** 661
 Skriver H.L. (1984) *The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure*, Springer-Verlag, Berlin

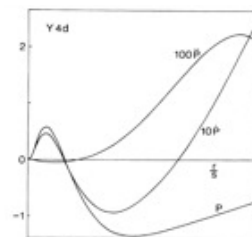


FIG. 1. 4d energy derivative functions with $E_i = -3$ for yttrium. $P = s^2/r^6$, $\tilde{P} = s^2 \tilde{P}/r^8$, and $\tilde{P} = s^2 \tilde{P}/r^8$.

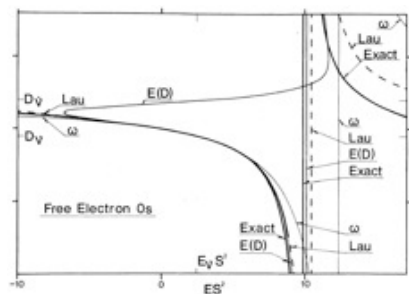


FIG. 2. Estimates of the first branch ($l=0$) of the logarithmic derivative functions for a free s electron. The estimate $\omega(3,7)$ is correct to second order in $Z - Z_c$, while $E(D)$ (3,15) and Lau (3,18) are correct to third order. The potential parameters are given in the second column of Table 1.

FLAPW法

MT球内: 非球対称性の効果

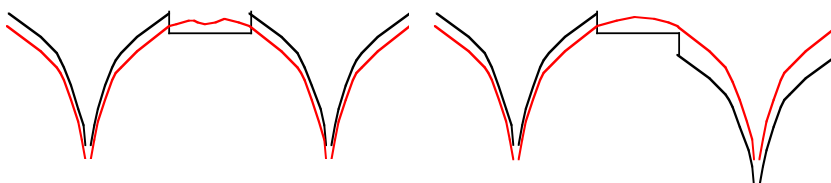
$$V(\mathbf{r}) = \sum_l v(r) \sum_m c_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \\ = V_{l=0}(r) + V_{l \neq 0}(\mathbf{r})$$

MT球外: フーリエ成分

$$V_{out}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_i} v_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}}$$

ポテンシャルの連続性:

MT近似では原子位置のエネルギー原点はマードルングポテンシャルで計算にしている。



差がない場合

差がある場合

Singh David J. (1994) *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* Kluwer Academic Publisher
 Weinert M. (1981) J. Math. Phys. **22** (11) 2433
 "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type method"

tight-binding model: LCAO法

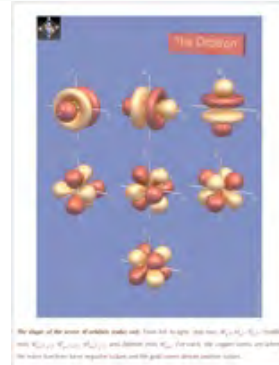
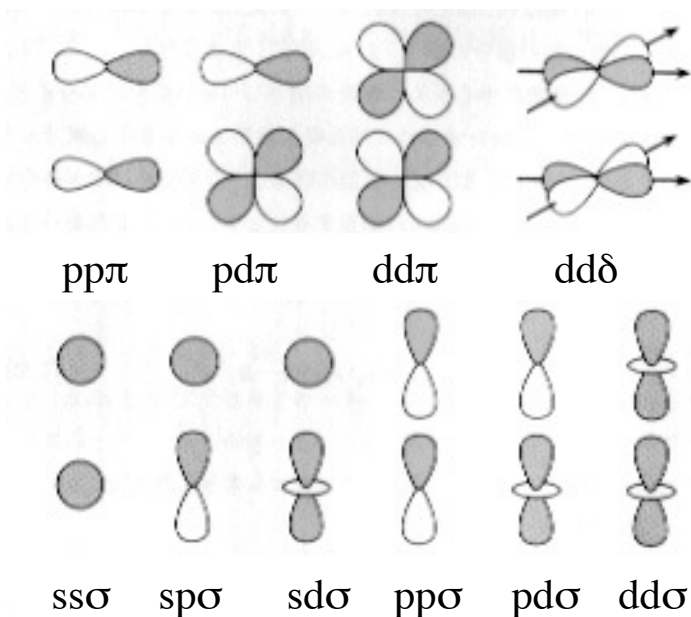
$$\begin{aligned}
 H_{at}\phi_j(\mathbf{r}) &= E_j\phi_j(\mathbf{r}) \\
 \psi_{j,k}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T}) \\
 H &= H_{at} + \{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\} \\
 H\psi_{j,k}(\mathbf{r}) &= E_k\psi_{j,k}(\mathbf{r}) \\
 H_{at}\sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T}) + \{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\}\sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T}) &= E_k\sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T}) \\
 \int \phi_j^*(\mathbf{r})H_{at}\sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T})d^3\mathbf{r} \\
 + \int \phi_j^*(\mathbf{r})\{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\}\sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T})d^3\mathbf{r} \\
 = \int \phi_j^*(\mathbf{r})E_k\sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{T})d^3\mathbf{r}
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{T} = \pm a\mathbf{e}_1, \pm b\mathbf{e}_2, \pm c\mathbf{e}_3$$

$$\begin{aligned}
 E_j + \int \phi_j^*(\mathbf{r})\{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\}\phi_j(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 + (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) \int \phi_j^*(\mathbf{r})\{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\}\phi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1)d^3\mathbf{r} \\
 + (e^{ik_y b} + e^{-ik_y b}) \int \phi_j^*(\mathbf{r})\{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\}\phi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a}_2)d^3\mathbf{r} \\
 + (e^{ik_z c} + e^{-ik_z c}) \int \phi_j^*(\mathbf{r})\{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\}\phi_j(\mathbf{r} + \mathbf{a}_3)d^3\mathbf{r} \\
 = E_k
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} \\
 Y_1^{\pm 1} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^+ + Y_1^-) &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{xy}{r^2} \\
 \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_1^+ - Y_1^-) &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{yz}{r^2} \\
 Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(\frac{3z^2 - r^2}{r^2}\right) \\
 Y_2^{\pm 1} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^+ + Y_2^-) &= -\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xz}{r^2} \\
 \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_2^+ - Y_2^-) &= -\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2} \\
 Y_2^{\pm 2} &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^+ + Y_2^-) &= -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi = -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) = -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{(x^2 - y^2)}{r^2} \\
 \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_2^+ - Y_2^-) &= -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi = -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta(2\sin\varphi\cos\varphi) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2}
 \end{aligned}$$

2中心積分



Slater-Koster の表

TABLE I. Energy integrals for crystal in terms of two-center integrals.

$E_{s,s}$	$(ss\sigma)$	
$E_{s,x}$	$l(sp\sigma)$	
$E_{x,x}$	$l^2(p\sigma) + (1-l^2)(p\pi)$	
$E_{x,y}$	$lm(p\sigma) - lm(p\pi)$	
$E_{x,z}$	$ln(p\sigma) - ln(p\pi)$	
$E_{s,xy}$	$\sqrt{3}lm(sd\sigma)$	
E_{s,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)(sd\sigma)$	
$E_{s,3x^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](sd\sigma)$	
$E_{s,xy}$	$\sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1-2l^2)(pd\pi)$	
$E_{x,yz}$	$\sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$	
$E_{x,zz}$	$\sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1-2l^2)(pd\pi)$	
E_{x,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2-m^2)(pd\sigma) + l(1-l^2+m^2)(pd\pi)$	
E_{y,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2-m^2)(pd\sigma) - m(1+l^2-m^2)(pd\pi)$	
E_{s,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2-m^2)(pd\sigma) - n(l^2-m^2)(pd\pi)$	
$E_{s,3x^2-r^2}$	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$	
$E_{y,3x^2-r^2}$	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$	
$E_{x,3x^2-r^2}$	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2+m^2)(pd\pi)$	
$E_{xy,xy}$	$3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2+m^2-4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2+l^2m^2)(dd\delta)$	
$E_{x,yz}$	$3lm^2n(dd\sigma) + ln(1-4m^2)(dd\pi) + ln(m^2-1)(dd\delta)$	
$E_{xy,zz}$	$3l^2mn(dd\sigma) + mn(1-4l^2)(dd\pi) + mn(l^2-1)(dd\delta)$	
E_{xy,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}lm(l^2-m^2)(dd\sigma) + 2lm(n^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2-m^2)(dd\delta)$	
E_{y,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}mn(l^2-m^2)(dd\sigma) - mn[1+2(l^2-m^2)](dd\pi) + mn[1+\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$	
E_{xx,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}nl(l^2-m^2)(dd\sigma) + nl[1-2(l^2-m^2)](dd\pi) - nl[1-\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$	
$E_{xy,3x^2-r^2}$	$\sqrt{3}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1+n^2)(dd\delta)$	
$E_{y,3x^2-r^2}$	$\sqrt{3}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}mn(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2+m^2)(dd\delta)$	
$E_{xx,3x^2-r^2}$	$\sqrt{3}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}ln(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2+m^2)(dd\delta)$	
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}(l^2-m^2)^2(dd\sigma) + [l^2+m^2 - (l^2-m^2)^2](dd\pi) + [n^2 + \frac{1}{2}(l^2-m^2)^2](dd\delta)$	
$E_{x^2-y^2,3x^2-r^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}(1+n^2)(l^2-m^2)(dd\delta)$	
$E_{3x^2-r^2,3x^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]^2(dd\sigma) + 3n^2(l^2+m^2)(dd\pi) + \frac{3}{2}(l^2+m^2)^2(dd\delta)$	

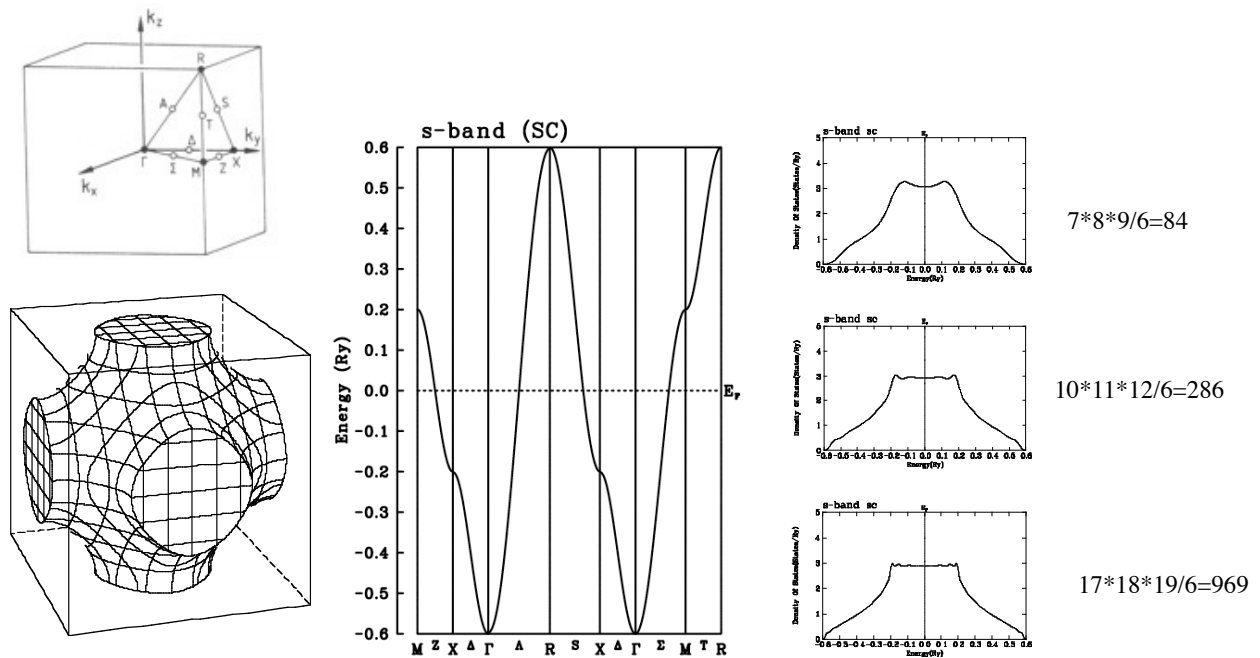
Slater J.C. and Koster G.F. (1954) Phys. Rev. **94** 1498
 Takegahara K., Aoki Y. and Yanase A. (1980) J. Phys. C: Solid St. Phys. **13** 583

Slater-Koster の表 (続き)

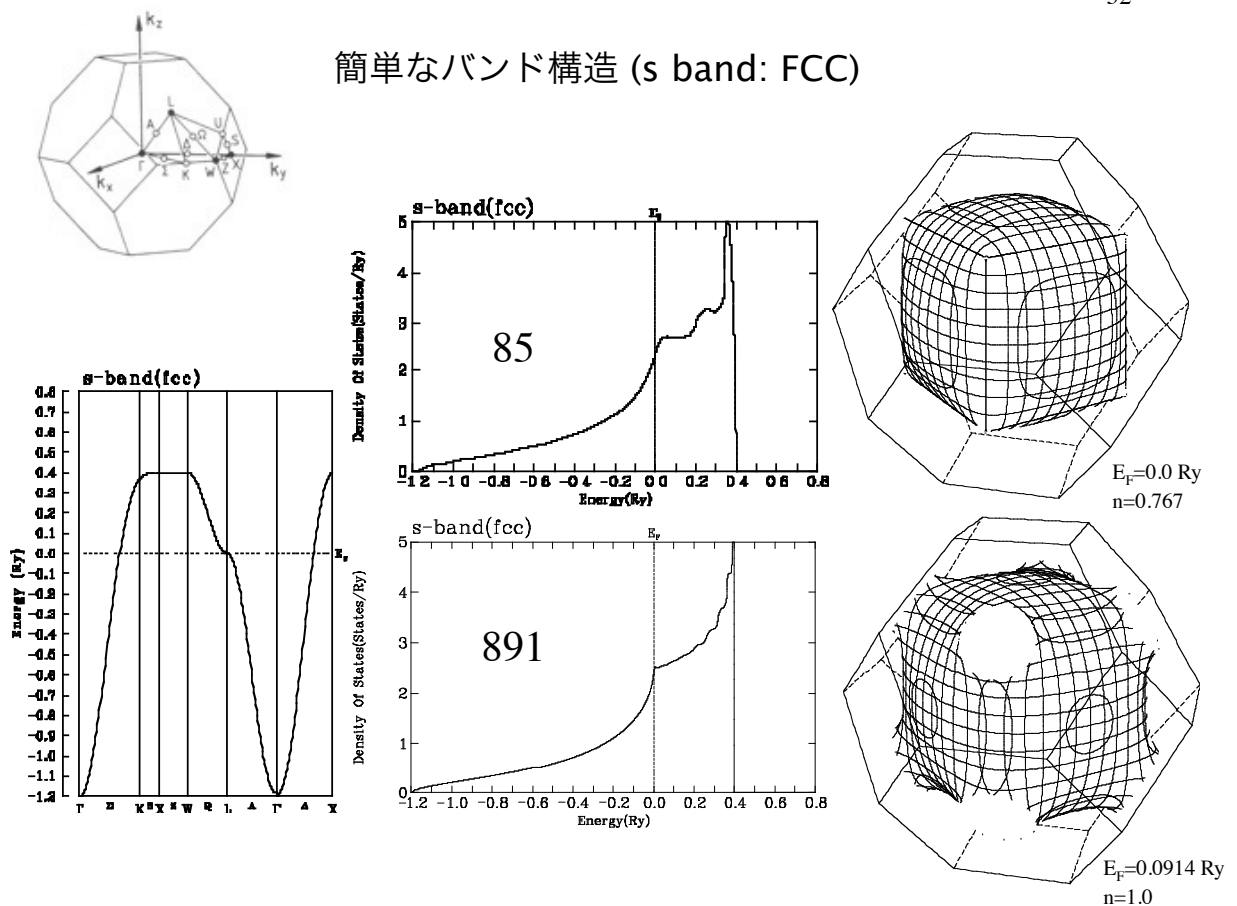
TABLE III. Matrix components of energy for simple cubic crystals, two-center approximation.

(s/s)	$s_0 + 2(ss\sigma)_1(\cos\xi + \cos\eta + \cos\zeta) + 4(ss\sigma)_2(\cos\xi \cos\eta + \cos\xi \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta) + 8(ss\sigma)_3 \cos\xi \cos\eta \cos\zeta$
(s/x)	$2i(sp\sigma)_1 \sin\xi + 2\sqrt{2}i(sp\sigma)_2(\sin\xi \cos\eta + \sin\xi \cos\zeta) + (8/\sqrt{3})i(sp\sigma)_3 \sin\xi \cos\eta \cos\zeta$
(s/xy)	$-2\sqrt{3}(sp\sigma)_2 \sin\xi \sin\eta - (8/\sqrt{3})(sd\sigma)_3 \sin\xi \sin\eta \cos\zeta$
(s/x^2-y^2)	$\sqrt{3}(sd\sigma)_1(\cos\xi - \cos\eta) + \sqrt{3}(sd\sigma)_2 \cos\xi \cos\zeta - \cos\eta \cos\zeta$
$(s/3x^2-r^2)$	$(sd\sigma)_1(-\cos\xi - \cos\eta + 2 \cos\zeta) + (sd\sigma)_2(-2 \cos\xi \cos\eta + \cos\xi \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta)$
(x/x)	$p_0 + 2(p\pi\sigma)_1 \cos\xi + 2(p\pi\sigma)_2(\cos\eta + \cos\zeta) + 2(p\pi\sigma)_3(\cos\xi \cos\eta + \cos\xi \cos\zeta) + 2(p\pi\sigma)_4(\cos\xi \cos\eta + \cos\xi \cos\zeta + 2 \cos\eta \cos\zeta) + [(8/3)(p\pi\sigma)_5 + (16/3)(p\pi\sigma)_6] \cos\xi \cos\eta \cos\zeta$
(x/y)	$-2[(p\pi\sigma)_2 - (p\pi\sigma)_4] \sin\xi \sin\eta - (8/3)[(p\pi\sigma)_3 - (p\pi\sigma)_5] \sin\xi \sin\eta \cos\zeta$
(x/xy)	$2i(p\pi\sigma)_1 \sin\eta + (\sqrt{6})i(p\pi\sigma)_2 \cos\xi \sin\eta + 2\sqrt{2}i(p\pi\sigma)_3 \sin\eta \cos\zeta + [(8/3)(p\pi\sigma)_5 + (8/3\sqrt{3})(p\pi\sigma)_6]i \cos\xi \sin\eta \cos\zeta$
(x/yz)	$[-(8/3)(p\pi\sigma)_5 + (16/3\sqrt{3})(p\pi\sigma)_6]i \sin\xi \sin\eta \sin\zeta$
(x/x^2-y^2)	$\sqrt{3}(p\pi\sigma)_1 \sin\xi - (3/2)^{1/2}(p\pi\sigma)_2 i \sin\xi \cos\zeta + 2\sqrt{2}(p\pi\sigma)_3 i[\sin\xi \cos\eta + \frac{1}{2} \sin\xi \cos\zeta] + (8/\sqrt{3})(p\pi\sigma)_4 i \sin\xi \cos\eta \cos\zeta$
$(x/3x^2-r^2)$	$-(p\pi\sigma)_1 i \sin\xi + \sqrt{2}(p\pi\sigma)_2 i[\sin\xi \cos\eta - \frac{1}{2} \sin\xi \cos\zeta] - (\sqrt{6})(p\pi\sigma)_3 i \sin\xi \cos\zeta - (8/3)(p\pi\sigma)_4 i \sin\xi \cos\eta \cos\zeta$
$(x/3x^2-r^2)$	$2i(p\pi\sigma)_1 \sin\zeta + [(1/\sqrt{2})(p\pi\sigma)_2 + (\sqrt{6})(p\pi\sigma)_3]i[\cos\xi \sin\zeta + \cos\eta \sin\zeta] + (16/3)(p\pi\sigma)_4 i \cos\xi \cos\eta \sin\zeta$
(xy/xy)	$d_0 + 2(dd\pi)_1(\cos\xi + \cos\eta) + 2(dd\delta)_1 \cos\xi + 3(dd\sigma)_2 \cos\xi \cos\eta + 2(dd\pi)_2(\cos\xi \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta) + (dd\delta)_2(\cos\xi \cos\eta + 2 \cos\xi \cos\zeta + 2 \cos\eta \cos\zeta) + [(8/3)(dd\sigma)_3 + (16/9)(dd\pi)_4 + (32/9)(dd\delta)_5] \cos\xi \cos\eta \cos\zeta$
(xy/xz)	$2[-(dd\pi)_2 + (dd\delta)_2] \sin\eta \sin\zeta + [-(8/3)(dd\sigma)_3 + (8/9)(dd\pi)_4 + (16/9)(dd\delta)_5] \cos\xi \sin\eta \sin\zeta$
(xy/x^2-y^2)	zero
$(xy/3x^2-r^2)$	$\sqrt{3}[(dd\sigma)_2 - (dd\delta)_2] \sin\xi \sin\eta + (16/3\sqrt{3})[(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3] \sin\xi \sin\eta \cos\zeta$
(xz/x^2-y^2)	$-3[(dd\sigma)_2 - (dd\delta)_2] \sin\xi \sin\zeta - (8/3)[(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3] \sin\xi \cos\eta \sin\zeta$
$(xz/3x^2-r^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}[-(dd\sigma)_2 + (dd\delta)_2] \sin\xi \sin\zeta - (8/3\sqrt{3})[(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3] \sin\xi \cos\eta \sin\zeta$
(x^2-y^2/x^2-y^2)	$d_0 + \frac{3}{2}(dd\sigma)_1(\cos\xi + \cos\eta) + (dd\delta)_1(\frac{1}{2} \cos\xi + \frac{1}{2} \cos\eta + 2 \cos\zeta) + 4(dd\pi)_2 \cos\xi \cos\eta + [\frac{1}{2}(dd\sigma)_2 + (dd\pi)_2 + (9/4)(dd\delta)_2] \cos\xi \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta + [(16/3)(dd\pi)_3 + (8/3)(dd\delta)_5] \cos\xi \cos\eta \cos\zeta$
$(3x^2-r^2/3x^2-r^2)$	$d_0 + (dd\sigma)_1(\frac{1}{2} \cos\xi + \frac{1}{2} \cos\eta + 2 \cos\zeta) + \frac{3}{2}(dd\delta)_1(\cos\xi + \cos\eta) + (dd\sigma)_2(\cos\xi \cos\eta + \frac{1}{2} \cos\xi \cos\zeta + \frac{1}{2} \cos\eta \cos\zeta) + 3(dd\pi)_2(\cos\xi \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta) + 3(dd\delta)_2(\cos\xi \cos\eta + \frac{1}{2} \cos\xi \cos\zeta + \frac{1}{2} \cos\eta \cos\zeta) + [(16/3)(dd\pi)_3 + (8/3)(dd\delta)_5] \cos\xi \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2-y^2/3x^2-r^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}[-(dd\sigma)_1 + (dd\delta)_1](\cos\xi - \cos\eta) + [\frac{1}{2}\sqrt{3}(dd\sigma)_2 - \sqrt{3}(dd\pi)_2 + \frac{3}{2}\sqrt{3}(dd\delta)_2] \cos\xi \cos\zeta - \cos\eta \cos\zeta$

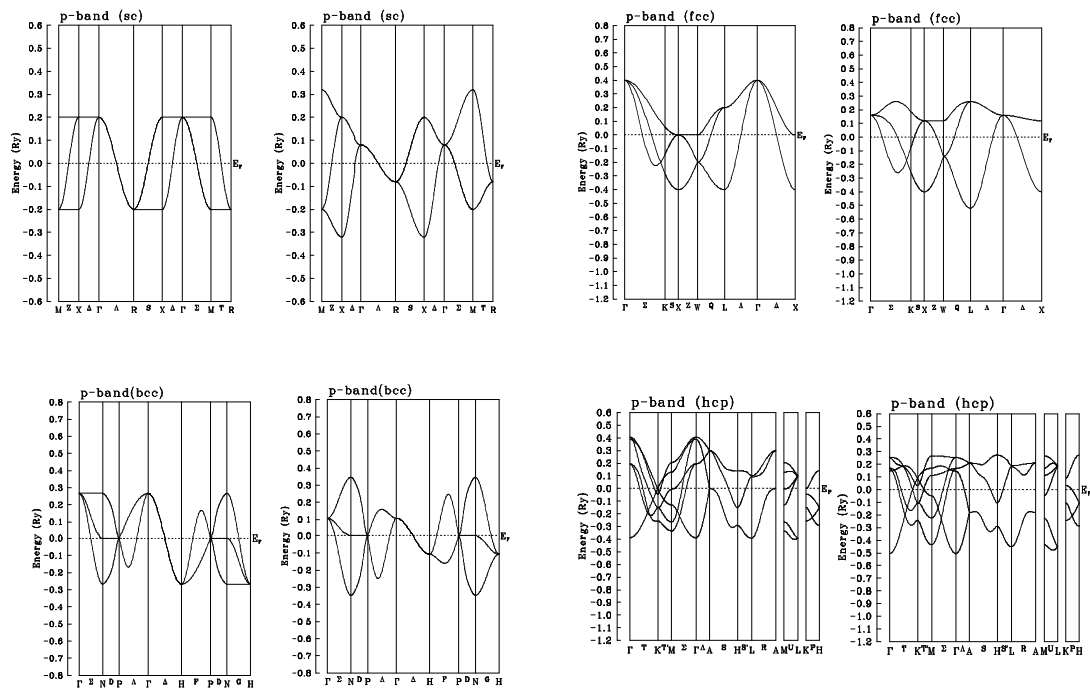
簡単なバンド構造 (s band: SC)



簡単なバンド構造 (s band: FCC)

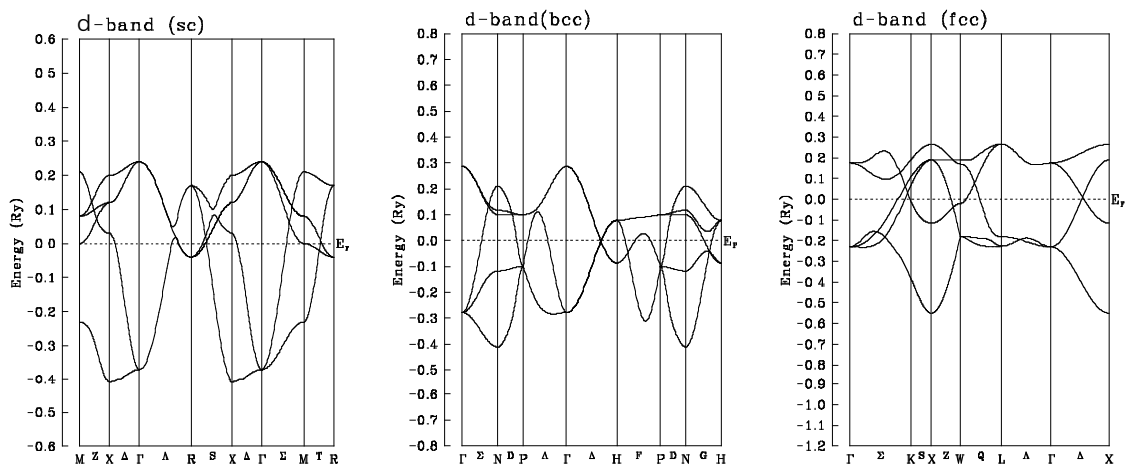


簡単なバンド構造 (p band)



45

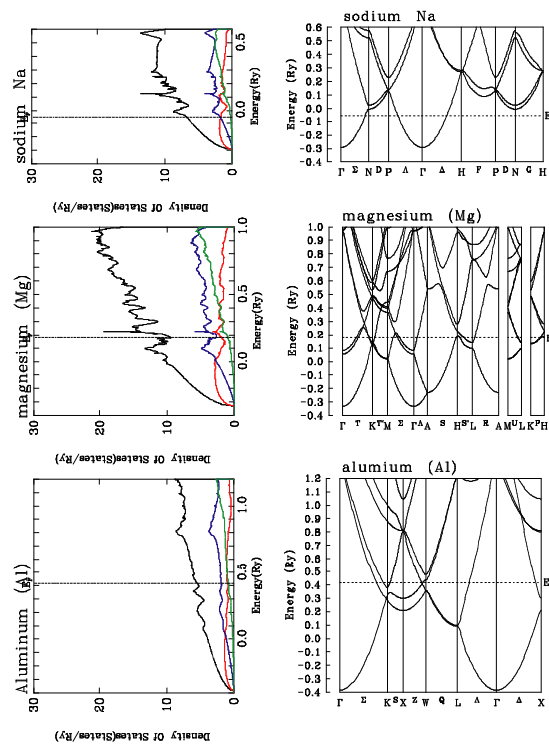
簡単なバンド構造 (d band)



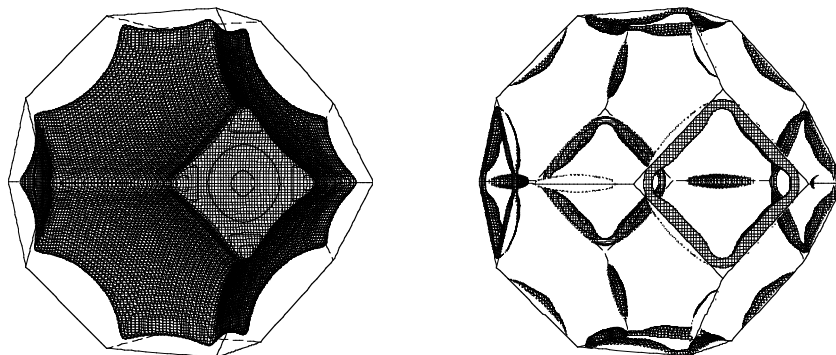
46

Na, Mg, Al

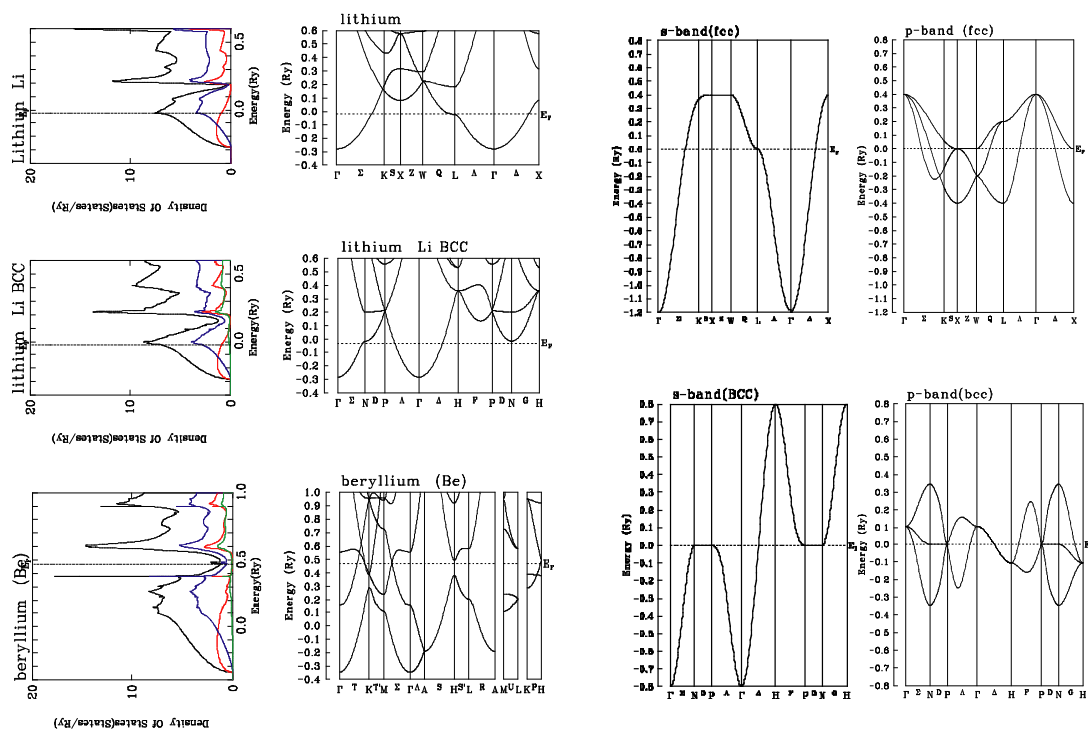
H
Li Be B
Na Mg Al



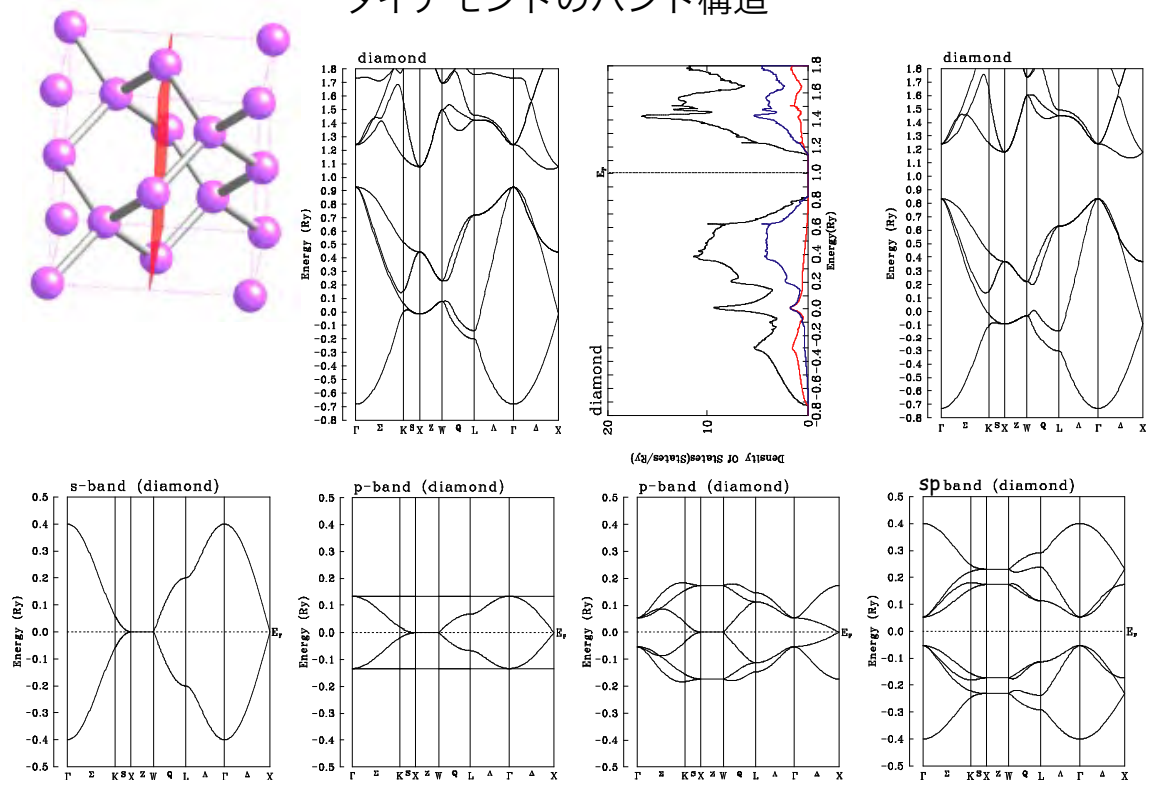
Al: Fermi surface



Li, Be

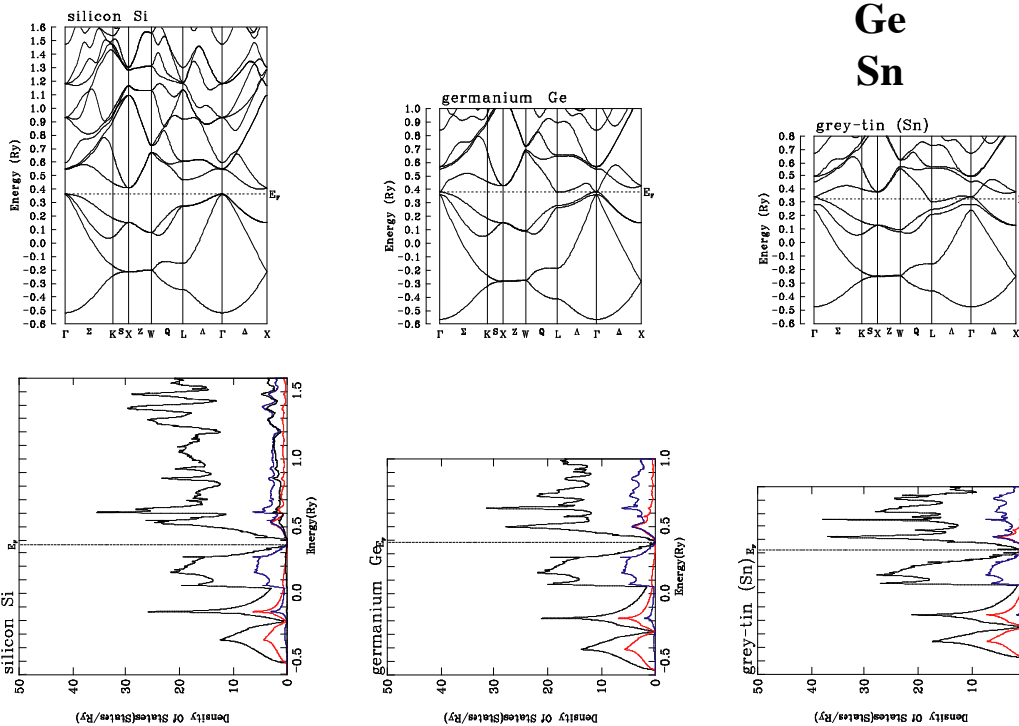


ダイヤモンドのバンド構造



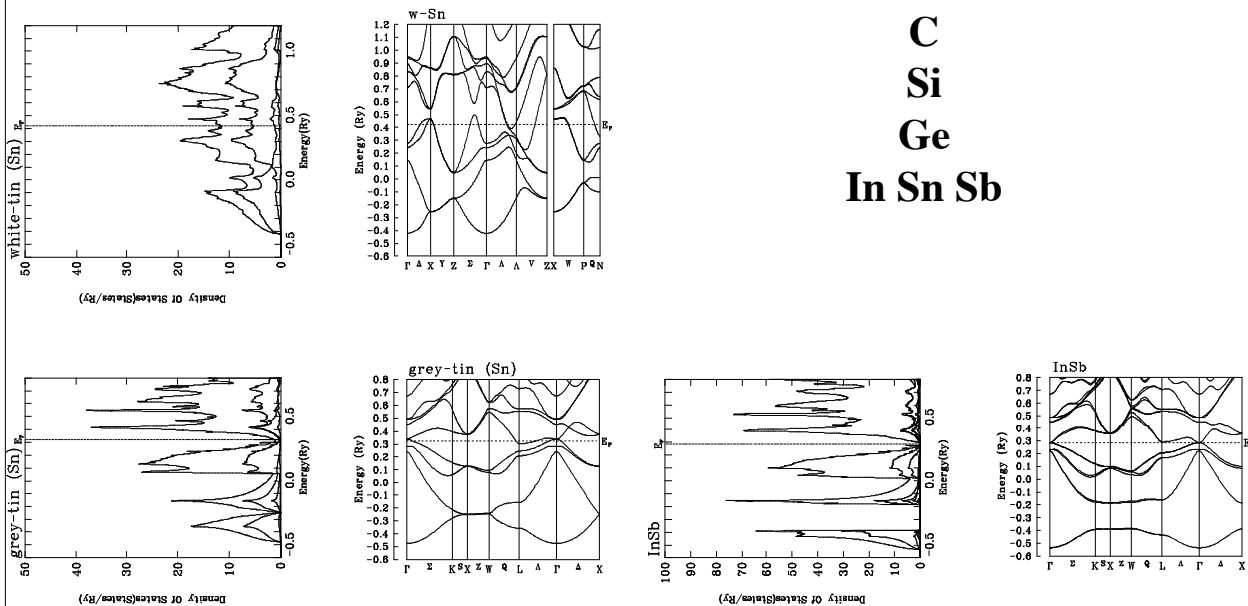
ダイヤモンド構造のバンド構造

C
Si
Ge
Sn



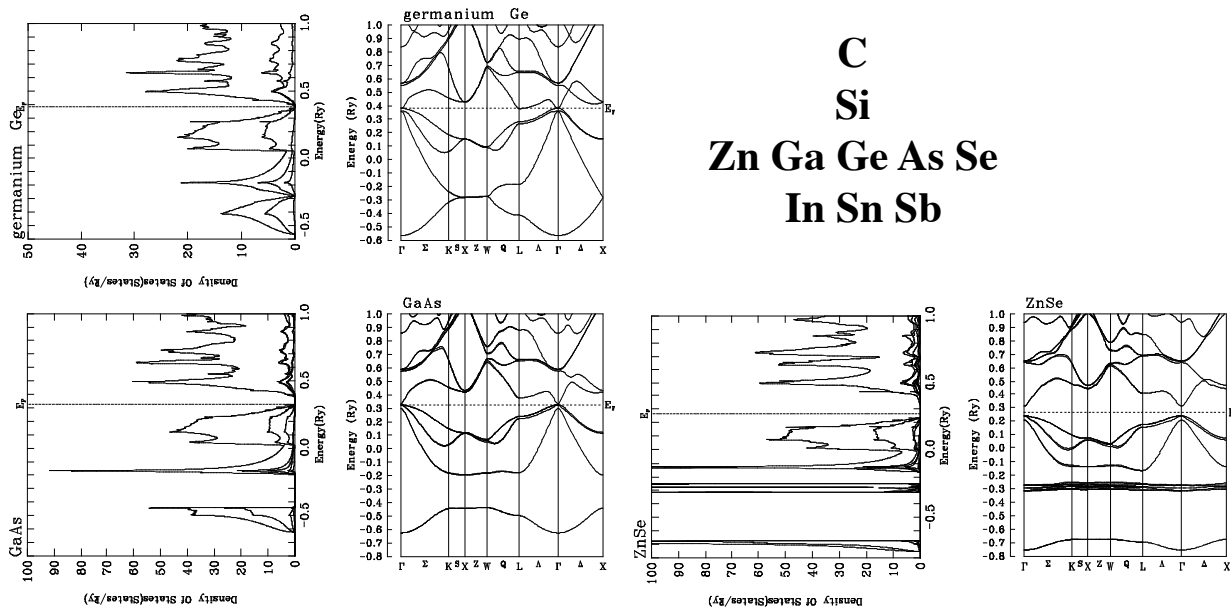
Sn vs InSb

C
Si
Ge
In Sn Sb

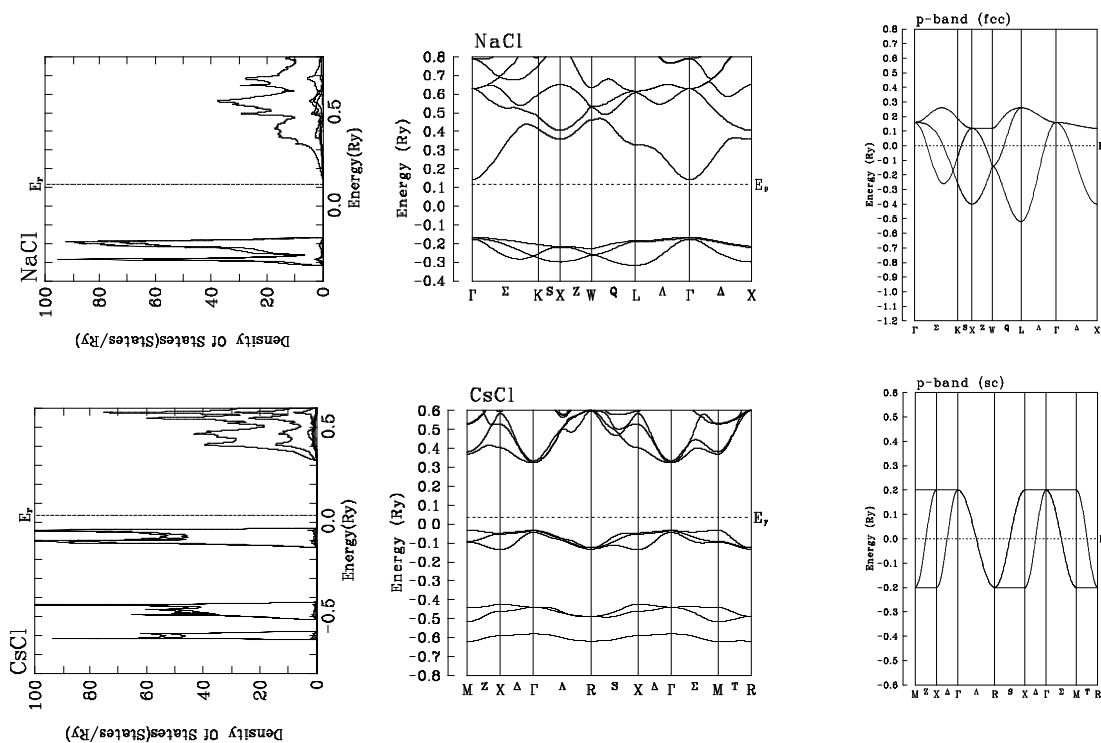


Ge, GaAs, ZnSe

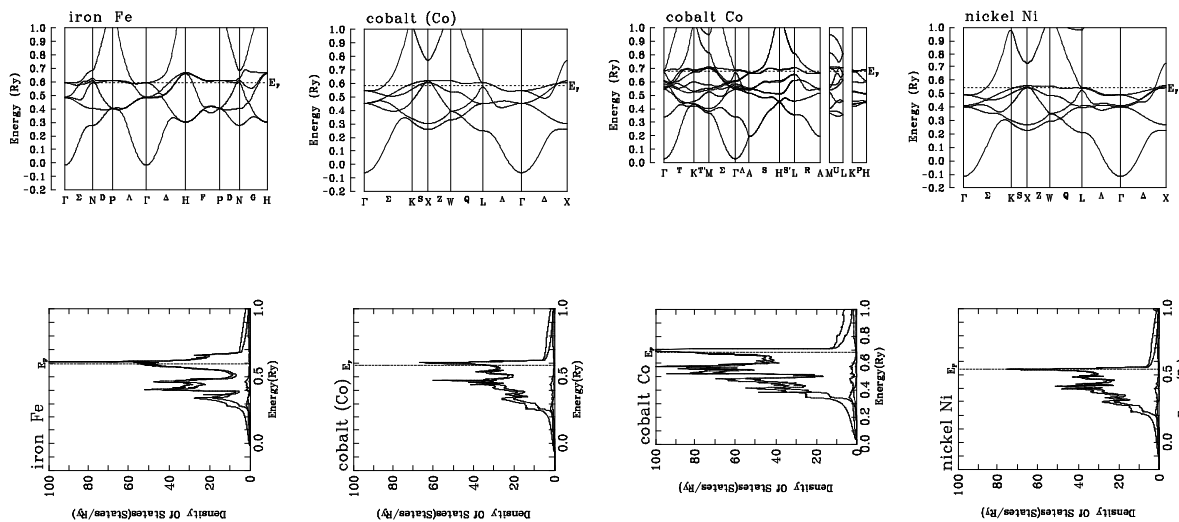
C
Si
Zn Ga Ge As Se
In Sn Sb



NaCl, CsCl



3d金属のバンド



Noble metals: Cu, Ag and Au

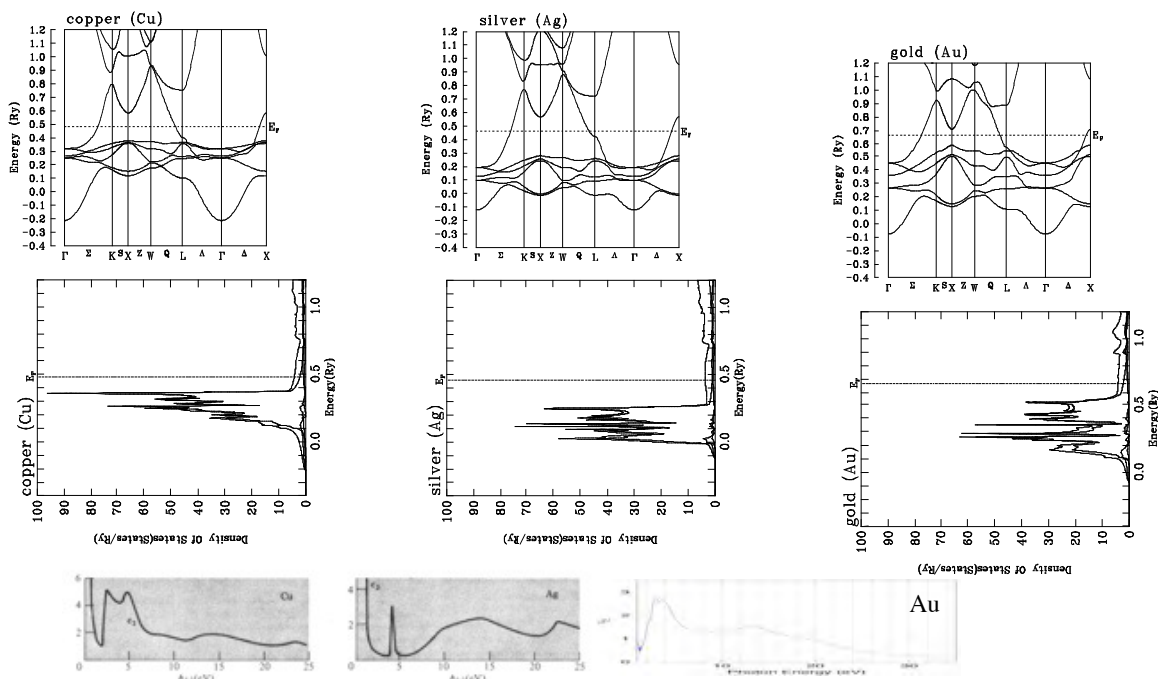
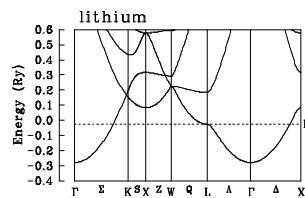
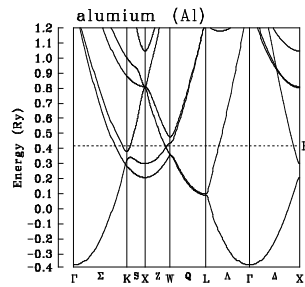
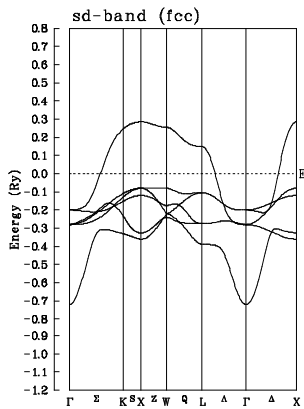
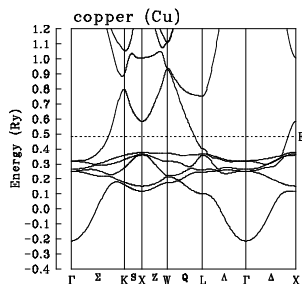


Figure 15.12
The imaginary part of the dielectric constant, $\epsilon_2(\omega) = \text{Im } \epsilon(\omega)$ vs. $\hbar\omega$, as deduced from reflectivity measurements. (H. Ehrenreich and H. R. Philipp, *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962).) Note the characteristic free electron behavior ($1/\omega^2$) below about 2 eV in copper and below about 4 eV in silver. The onset of interband absorption is quite apparent.

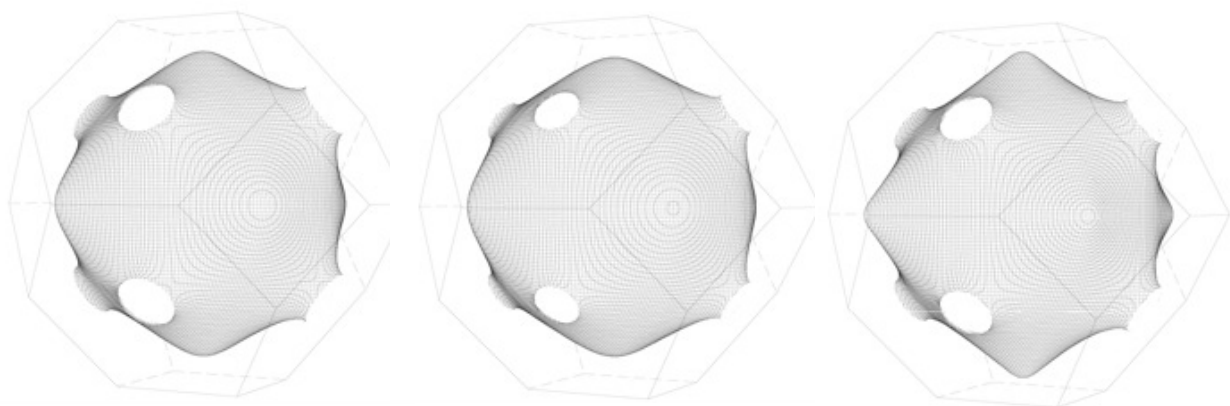
After H Okamura

Cuのバンド構造の成り立ち



	E	s	p	d	f	out
19 L 2 2	2.0965	0	64	0	13	22
17 L 6 2	2.0775	0	64	0	13	22
15 L 6 2	2.0364	0	2	0	35	61
13 L 5 2	.7534	43	0	38	0	17
11 L 6 2	.4029	0	53	0	0	45
9 L 1 2	.3657	0	0	99	0	0
7 L 5 2	.3578	0	0	99	0	0
5 L 5 2	.2617	0	0	96	0	3
3 L 1 2	.2465	0	0	96	0	3
1 L 5 2	.1015	15	0	69	0	15

Noble metals: Fermi surface



	calculation		experiment	
	F(10 ³⁰ e)			
a	belly	neck	belly/neck	belly/neck
Cu 3.615A	5.75015	0.24542	23.43	27
Ag 4.086A	4.54252	0.12073	37.63	51
Au 4.078A	4.45382	0.16445	27.08	29

de Haas van Alphen effect

Lifshitz-Kosevich formula

$$\bar{\Omega} = \left(\frac{e}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} \frac{\beta H^{5/2} V}{\pi^2 (A'')^{1/2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T R_D R_s}{p^{5/2}} \cos \left[2\pi p \left(\frac{F}{H} + \gamma \right) \right]$$

where

$$F = \frac{c\hbar}{2\pi e} A \quad A: \text{extremal area}$$

$$\beta = \frac{e\hbar}{m_e c} \quad \text{Bohr magneton}$$

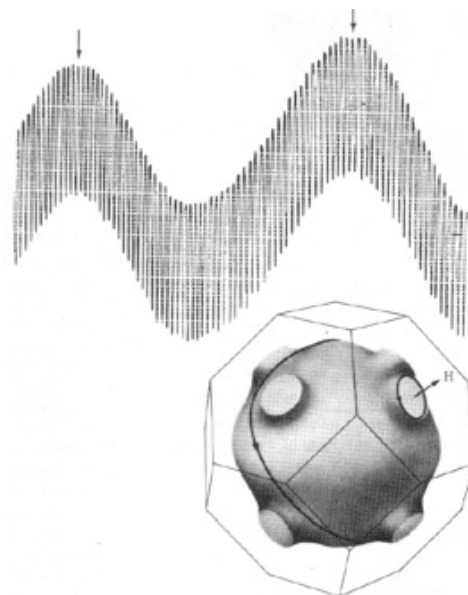
$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} \right) \propto A \quad \text{cyclotron mass}$$

$$A'' = \left| \frac{\partial^2 A}{\partial k^2} \right| \propto A^3 \quad \text{curvature factor}$$

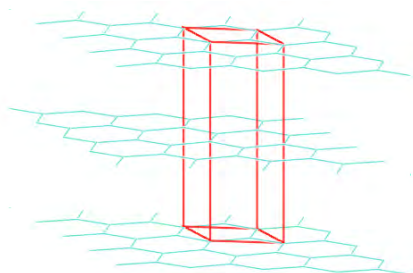
$$R_T = \frac{2\pi^2 p k T / \beta H}{\sinh(2\pi^2 p k T / \beta H)} \quad \text{reduction factor}$$

$$R_D = \exp(-2\pi^2 p k T_D / \beta H) \quad \text{Dingle factor}$$

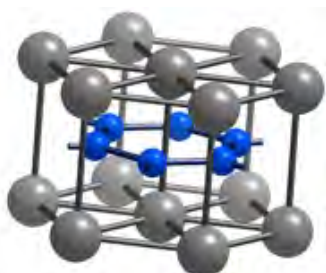
$$R_s = \cos(\frac{1}{2} p \pi g m_c / m_0) \quad \text{spin factor}$$



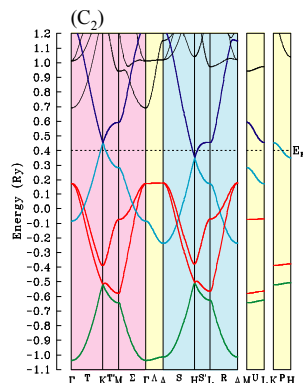
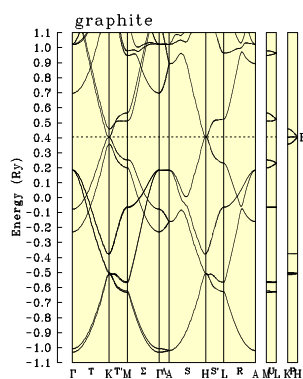
graphite and C₂



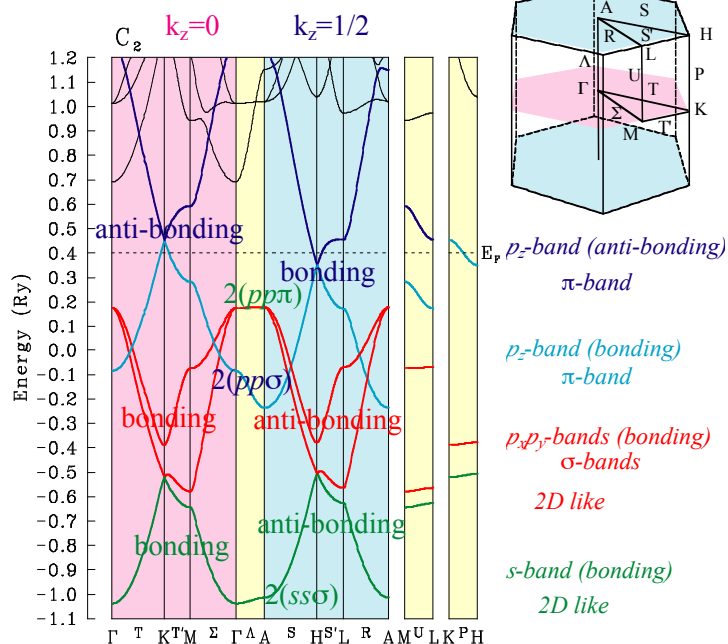
graphite



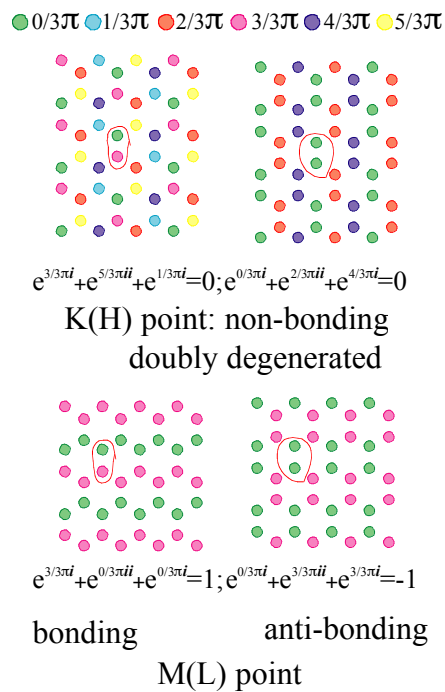
MgB₂



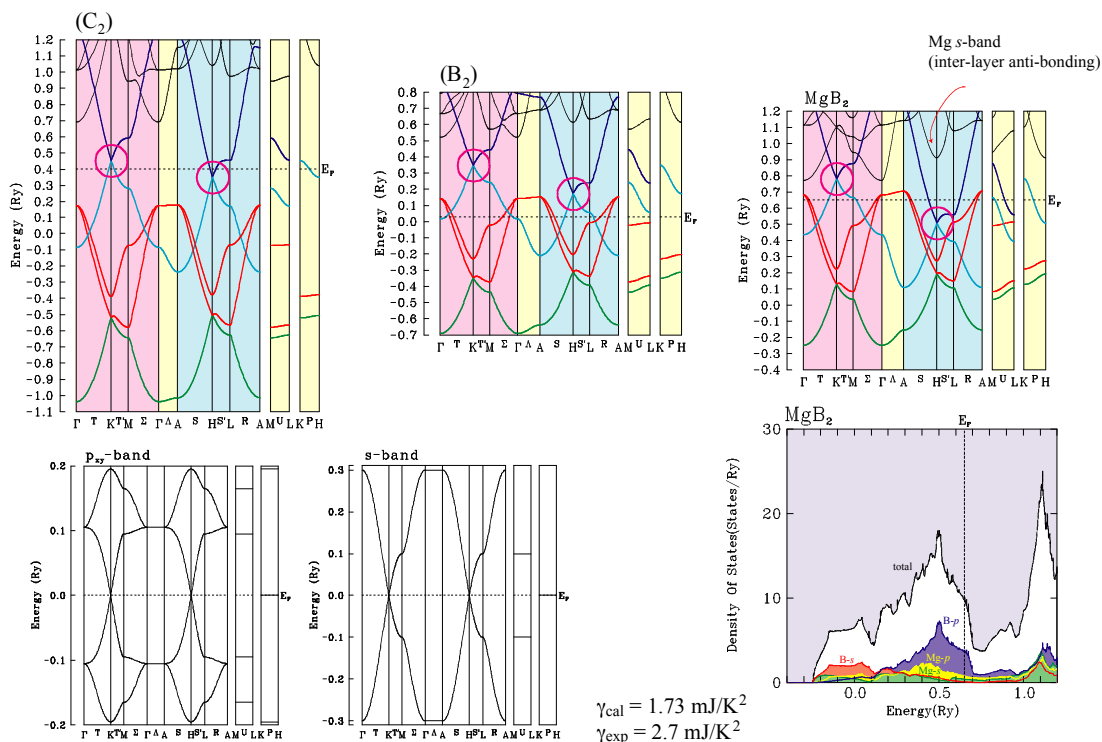
orbitals in C₂



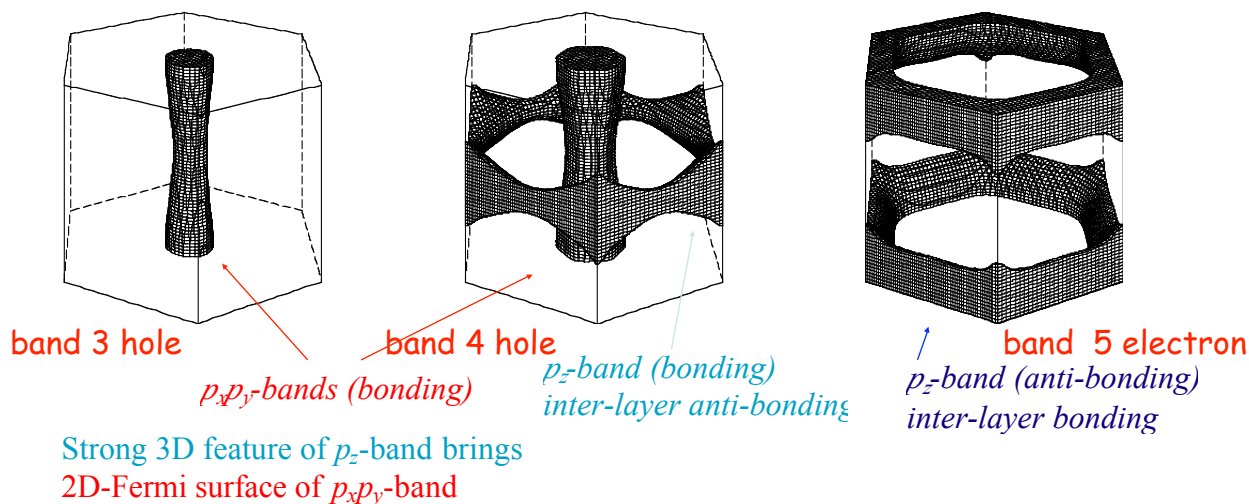
p_z -band in layer



C₂ - B₂ - MgB₂



MgB₂: Fermi surface



Harima H (2002) Physica C **378-381** 18-24.

Table 2
The calculated dHvA frequencies F in unit of Tesla and the cyclotron masses in unit of free electron mass m_0 .

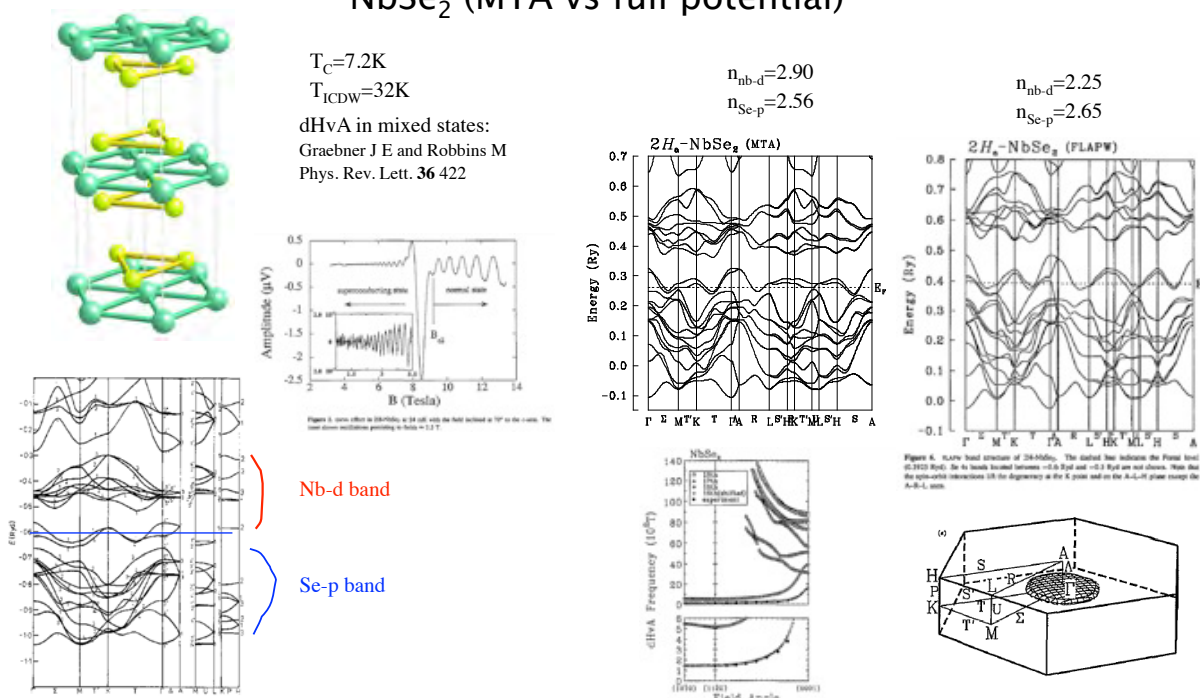
	3rd σ -band		4th σ -band		4th π -band		5th π -band	
	F [T]	$m^*(m_0)$	F [T]	$m^*(m_0)$	F [T]	$m^*(m_0)$	F [T]	$m^*(m_0)$
H (0001)	1.872	0.30	3.535	0.62	34.922	1.86	31.324	1.01
	878	0.24	1.889	0.51				
H (1010)					9.486	1.00	16.449	1.00
					324	0.29	3.311	0.37
H (1120)					4.300	0.58	2.881	0.32
					439	0.24	2.524	0.32

dHvA: Carrington A *et al.* LT23

Table 1
Summary of results for both samples (A and B) along with results of band-structure calculations (Th) [6].
 $\lambda_{exp} = m_{exp}^{II} / m_{band} - 1$ and $\Delta F = F_{Th} - F_{exp}^{II}$

Orbit	F_{exp}^A [T]	F_{exp}^B [T]	F_{Th} [T]	ΔF [T]	F^I [Å]	m_{exp}^{II} [m_0]	m_{band} [m_0]	λ_{exp}	λ_{Th}
1	535	546	728	+180	380	0.553	0.241	1.29	1.24
2	1530	1533	1756	+221	580	0.648	0.312	1.08	1.25
3	2688	2685	2889	+205	580	0.441	0.315	0.40	0.47

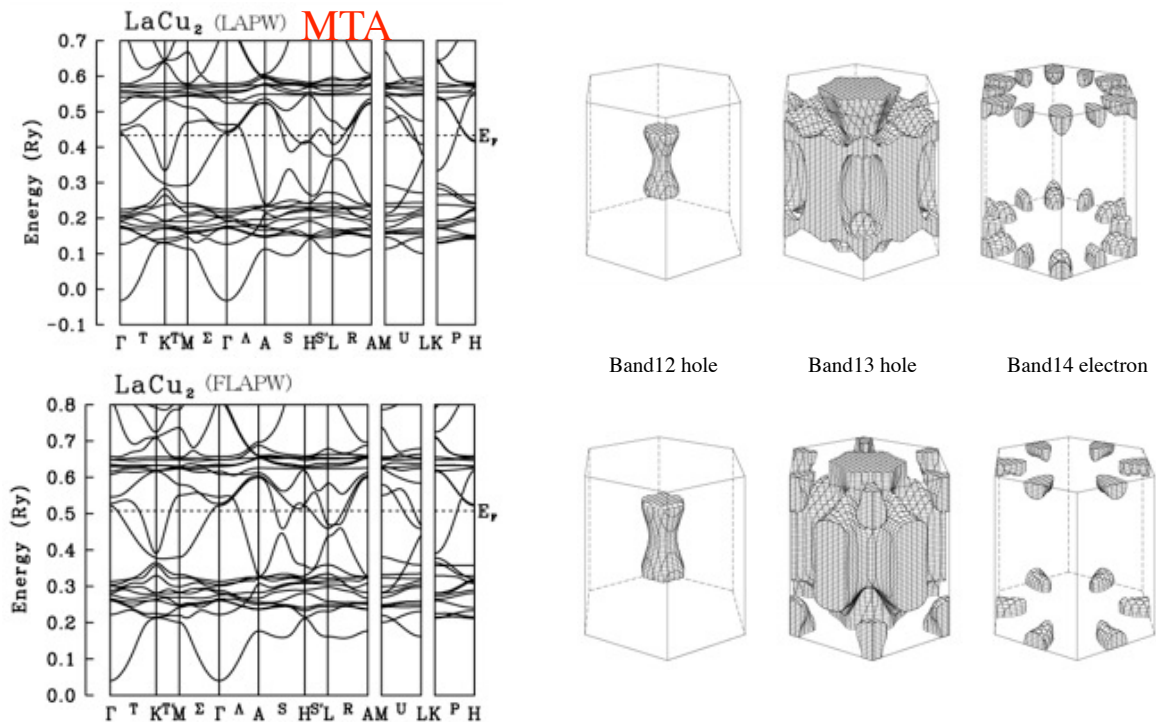
NbSe₂ (MTA vs full potential)



Wexler G and Woolley A M
(1976) J Phys C **9** 1185.
non self-consistent, MTA

Corcoran R *et al.* (1994)
J. of Physics; Condens. Matter **6** 4479

LaCu₂: band structure and Fermi surface



LaCu₂: dHvA

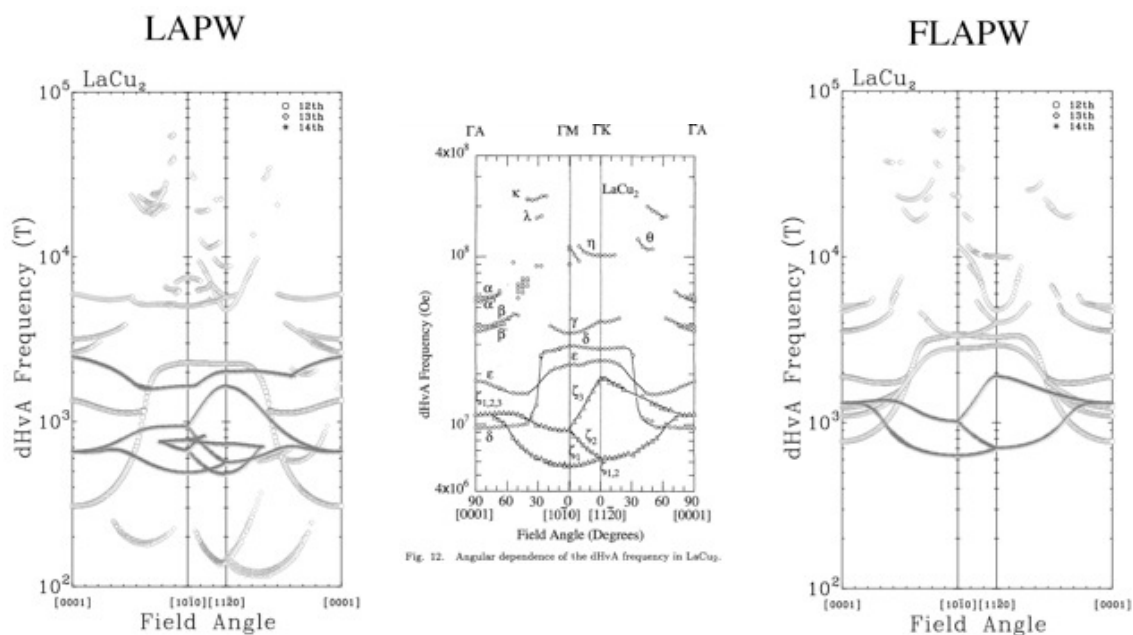


Fig. 12. Angular dependence of the dHvA frequency in LaCu₂.

LaGa₂: dHvA

Electronic Structure and Fermi Surface of LaGa₂

Hisatomo HARIMA and Akira YANASE

APW-MT

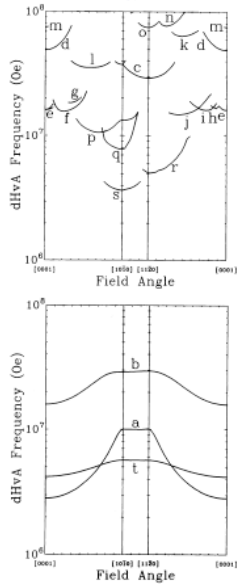


Fig. 8. Angular dependence of the calculated extremal cross-sectional areas of the Fermi surface from the 3rd and the 4th bands.

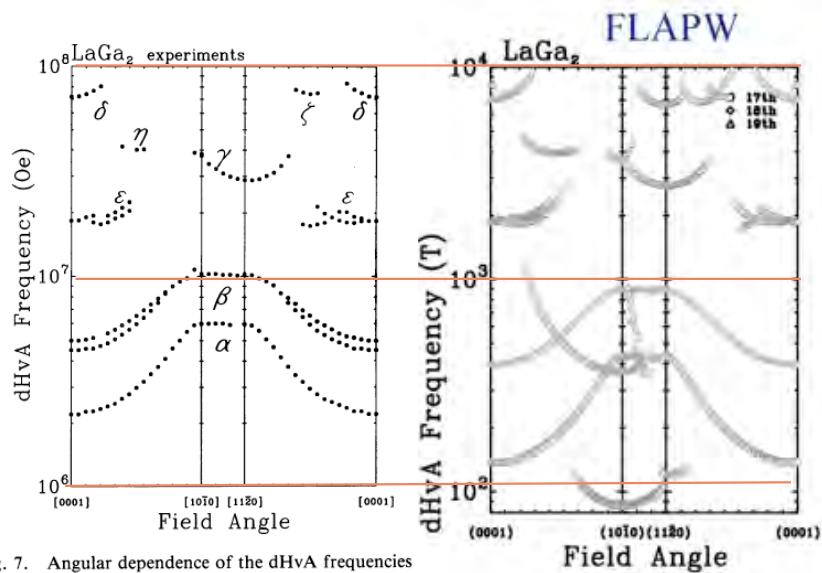
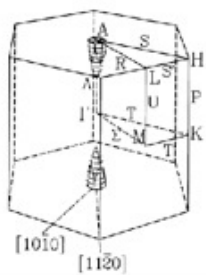


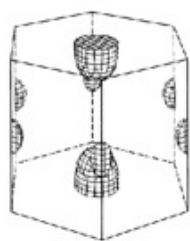
Fig. 7. Angular dependence of the dHvA frequencies for LaGa₂ measured by Sakamoto *et al.*

LaGa₂: Fermi surface

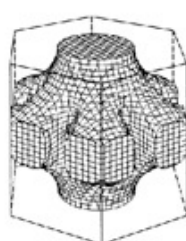
APW-MT



band 3 hole

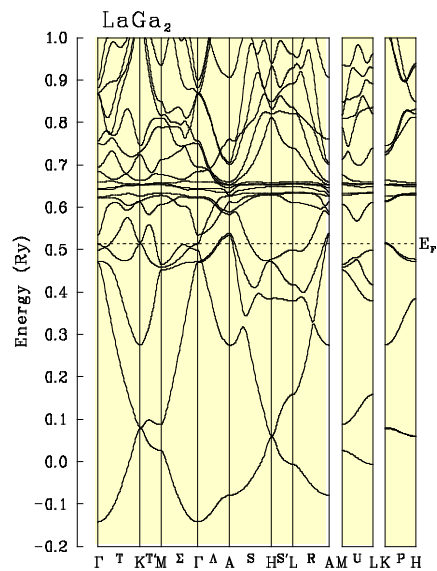
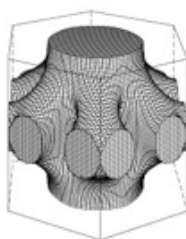
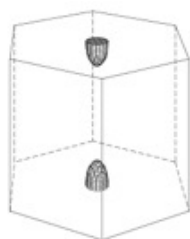


band 4 hole

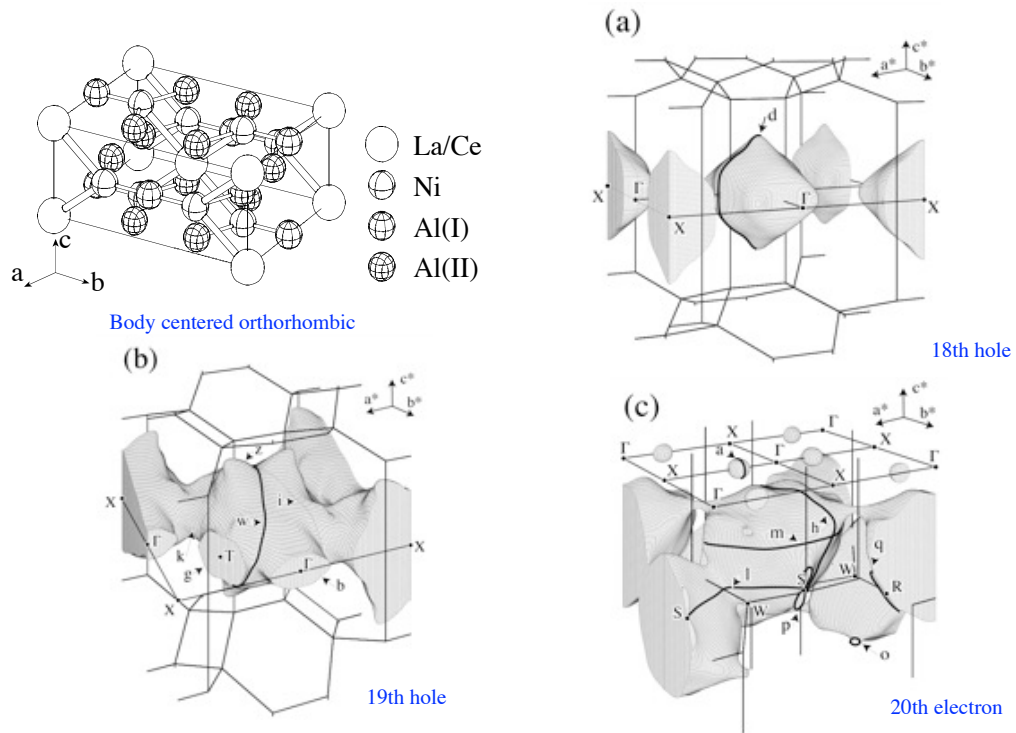


band 4 electron

FLAPW



LaNi₂Al₅: Fermi surface



LaNi₂Al₅: dHvA

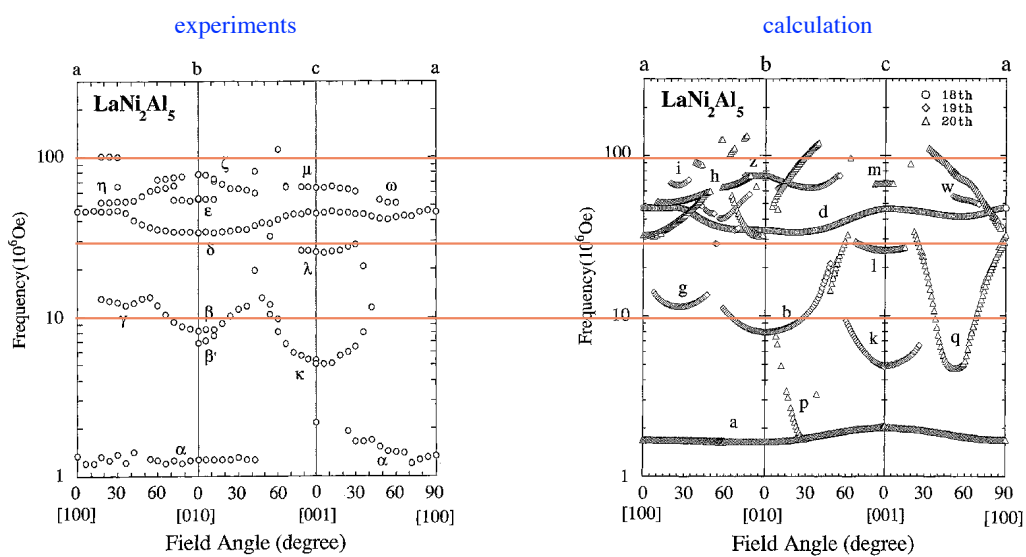
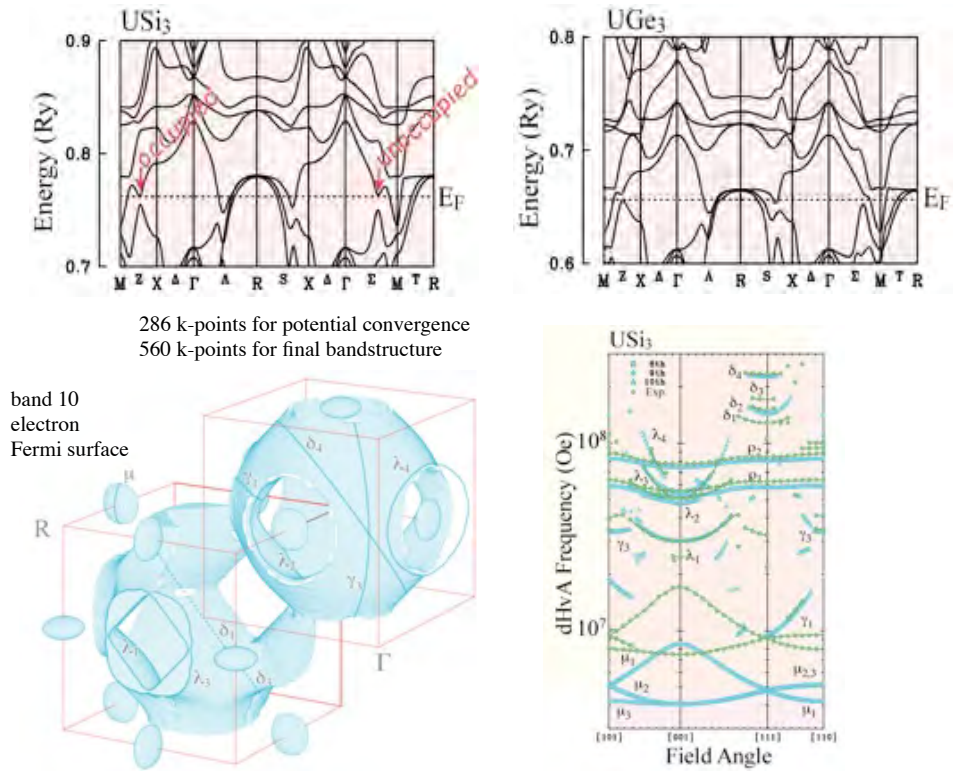


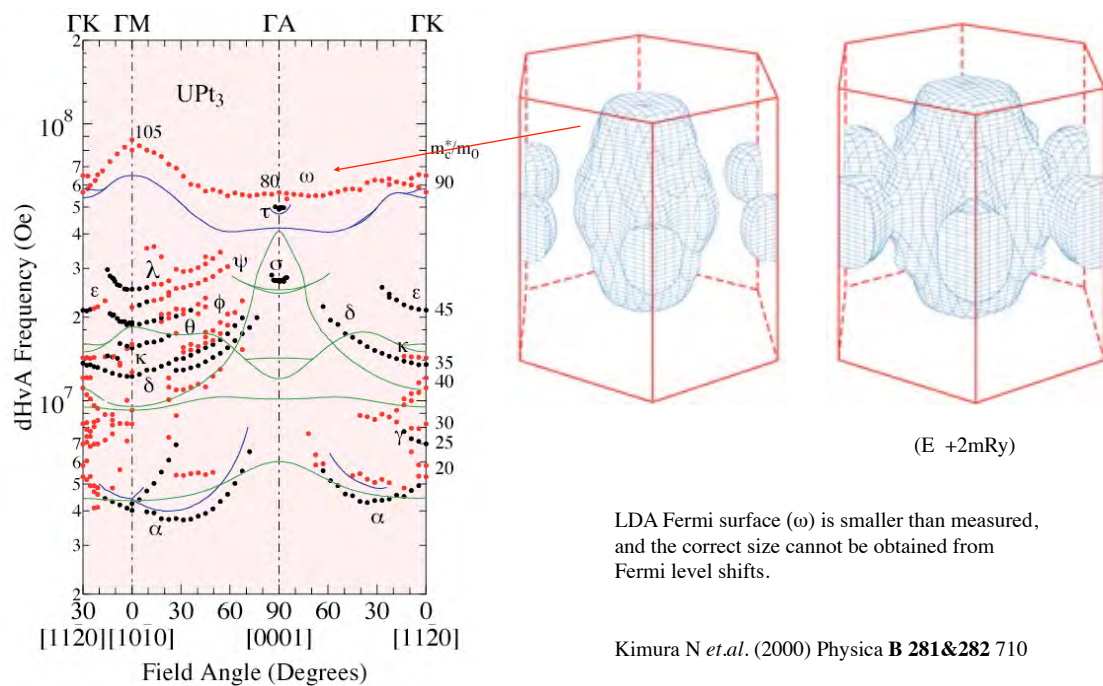
Fig. 6. Measured angular dependence of the de Haas-van Alphen frequencies for LaNi₂Al₅.

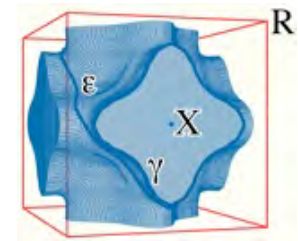
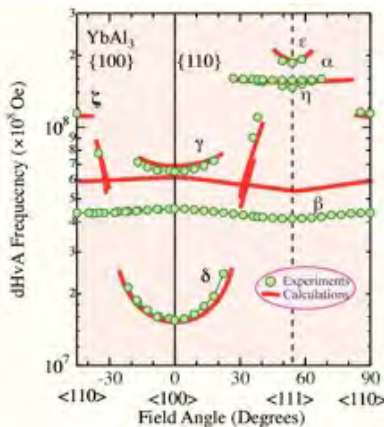
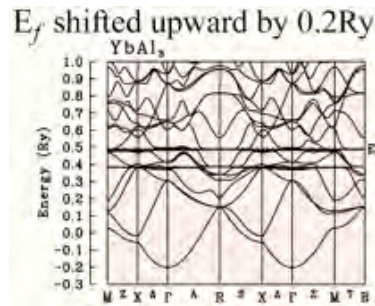
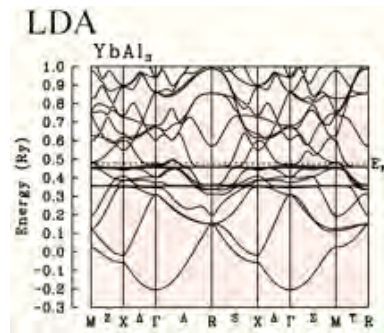
Fig. 11. Calculated angular dependence of the de Haas-van Alphen frequencies for LaNi₂Al₅.

f-electron system I: USi₃

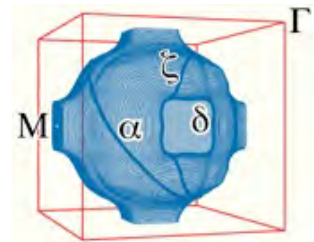


f-electron system II: UPt₃

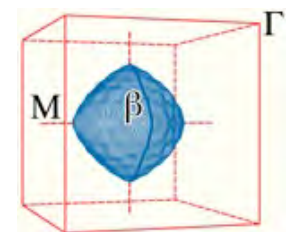


f-electron system III: YbAl₃

band13 hole



band13 electron



band14 electron

modified E_f can describe
Fermi surface well

Ebihara T *et al.* (2000) J. Phys. Soc. Jpn. **69** 895

LDA+U method for f-electron system

In the LDA+U method

(see. for example, V.I. Anisimov *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 767) ,
an orbital-dependent one-particle potential depends on

the density matrix $n_{m,m'}^\sigma$,

where m (m') and s designate the orbital and spin, respectively.

In the system where spin and orbital are coupled

(the spin-orbit interaction is involved),

the density matrix must be written in the form $n_{m,m'}^{\sigma,\sigma'}$,

even for non-magnetic system.

Then an effective Hamiltonian is

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{LSDA}} + \sum_{\substack{m,m' \\ \sigma,\sigma'}} |iml m\sigma\rangle V_{mm'}^{\sigma\sigma'} \langle iml m'\sigma' |$$

$$V_{mm'}^{\sigma\sigma'} = \sum_m \{ \langle m, m' | V_{ee} | m', m'' \rangle n_{m'' m''}^{-\sigma, -\sigma'} + \langle m, m' | V_{ee} | m', m'' \rangle n_{m'' m''}^{\sigma, \sigma'} - \langle m, m' | V_{ee} | m'' m'' \rangle n_{m'' m''}^{\sigma, \sigma'} \}$$

$$-U \left(N - \frac{1}{2} \right) + J \left(N^\sigma - \frac{1}{2} \right)$$

$$N^\sigma = \text{Tr} (n_{m,m'}^{\sigma,\sigma})$$

$$N = N^\uparrow + N^\downarrow$$

U, J : screened Coulomb and exchange parameters

The orbital flip components are basically included
in a full potential, so we can take only $F_0=U$ as a parameter.

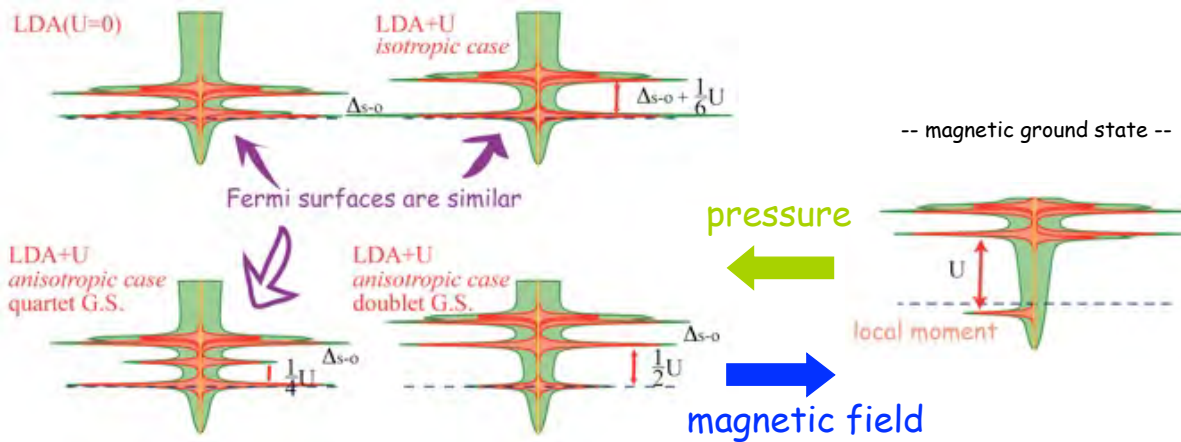
Then, in the non-magnetic case, we simply add

$$V_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U \left(\frac{1}{2} - n_{m',m}^{\sigma',\sigma} \right)$$

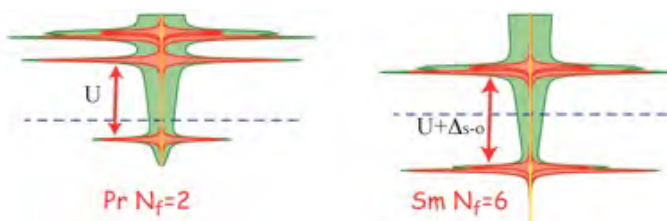
to the spin-orbit hamiltonian in the second variational
procedure.

LDA+U法を使えば...

Ce(Yb) case -- non-magnetic ground states --

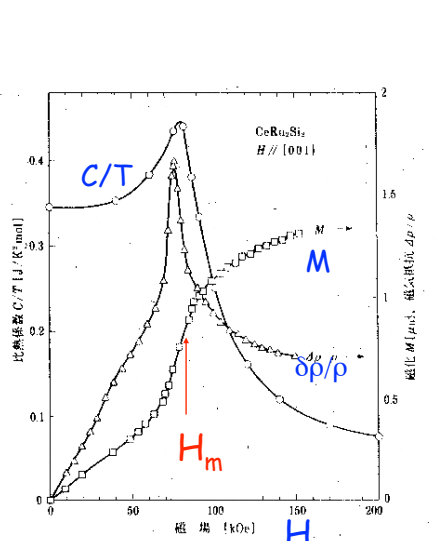


Pr or Sm case -- singlet ground states --

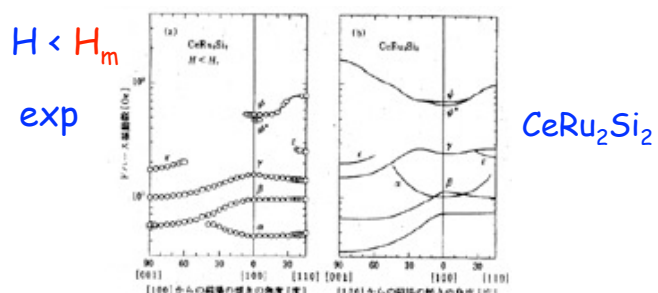


metamagnetic transition with the same U

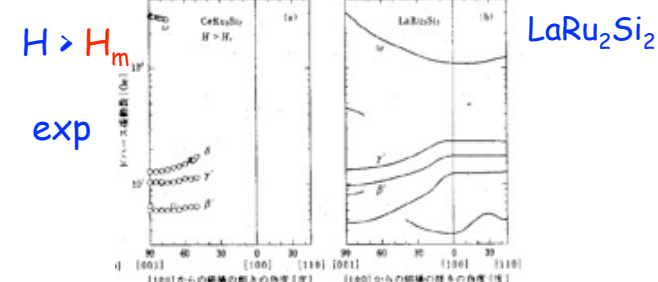
CeRu₂Si₂のメタ磁性



6-23 図 CeRu₂Si₂ の磁化、磁気抵抗および比熱係数の磁場依存性 (J. M. Mignot, *et al.*, J. Magn. & Magn. Mater. 76 & 77 (1988) 97; H. P. van der Meulen, *et al.*, Phys. Rev. B44 (1991) 811; A. K. Atbesard, *et al.*, Physica



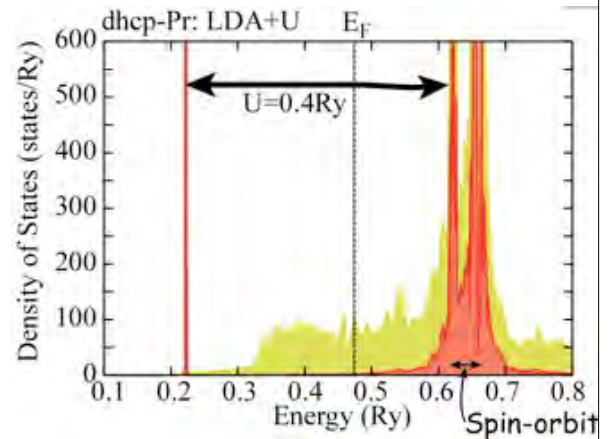
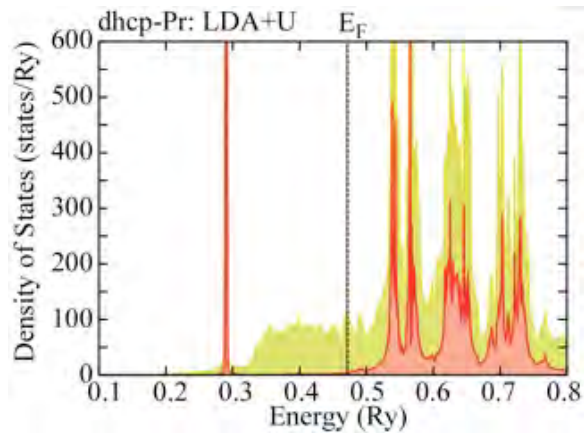
6-27 図 メタ磁性相の CeRu₂Si₂ のフェルミ面数値の角度依存性. (a) 実験と (b) 導電電子モデルに基づくバンド理論の結果 (H. Aoki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2118; J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3157; M. Takashita, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1998) 515; H. Yamagami and A. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 592, 61 (1992) 2388.)



6-28 図 メタ磁性相の CeRu₂Si₂ のフェルミ面数値の角度依存性. (a) 実験と (b) LaRu₂Si₂ のバンド理論の結果 (H. Aoki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2118; J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3157; M. Takashita, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1998) 515; H. Yamagami and A. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 592, 61 (1992) 2388.)

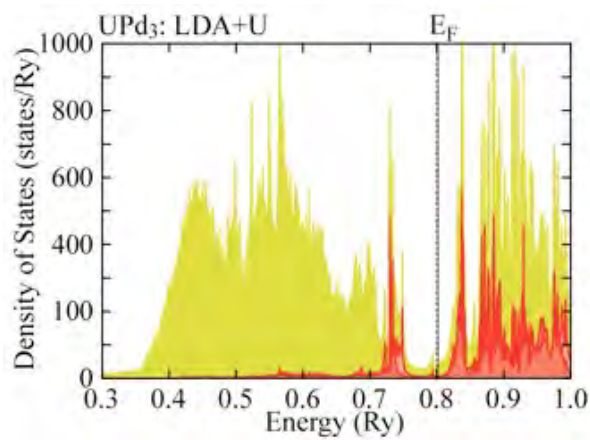
Pr metal

occupied state:
 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|j=5/2, j_z=1/2\rangle + |5/2, -1/2\rangle)$
 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|5/2, 1/2\rangle - |5/2, -1/2\rangle)$

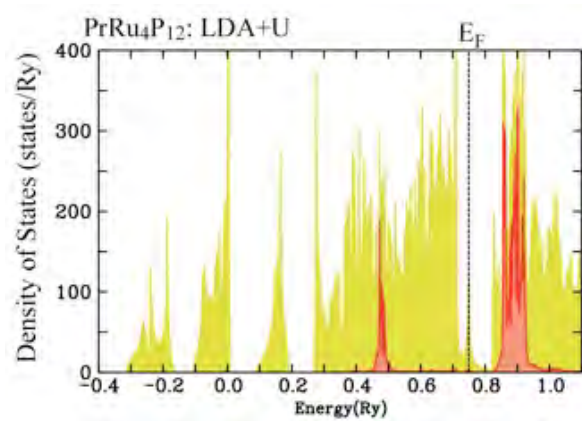


$V_l(l \neq 0)$ neglected

77

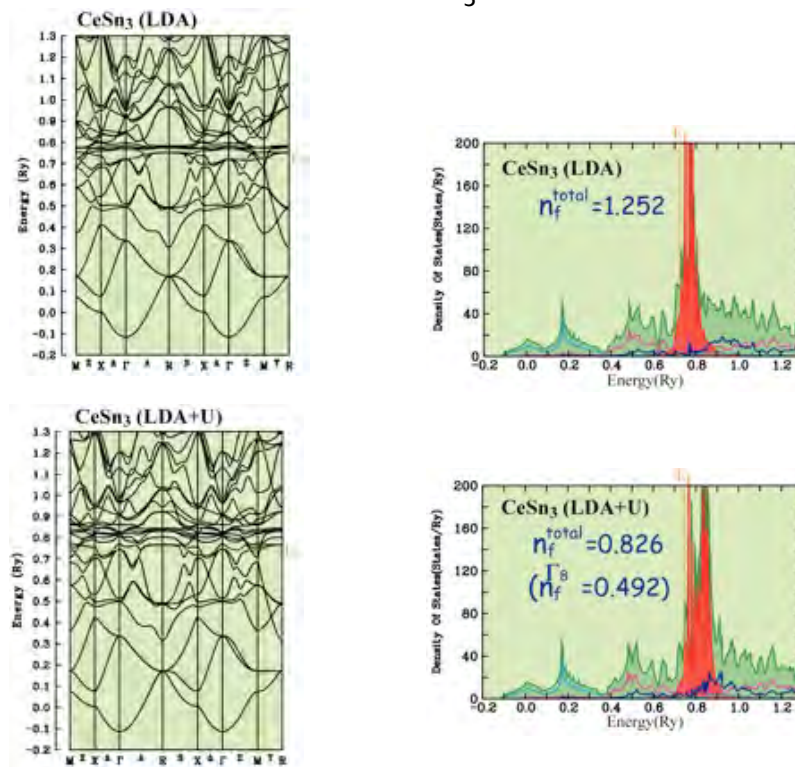
UPd₃ and PrRu₄P₁₂

occupied state:
 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|j=5/2, j_z=1/2\rangle + |5/2, -1/2\rangle)$
 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|5/2, 1/2\rangle - |5/2, -1/2\rangle)$

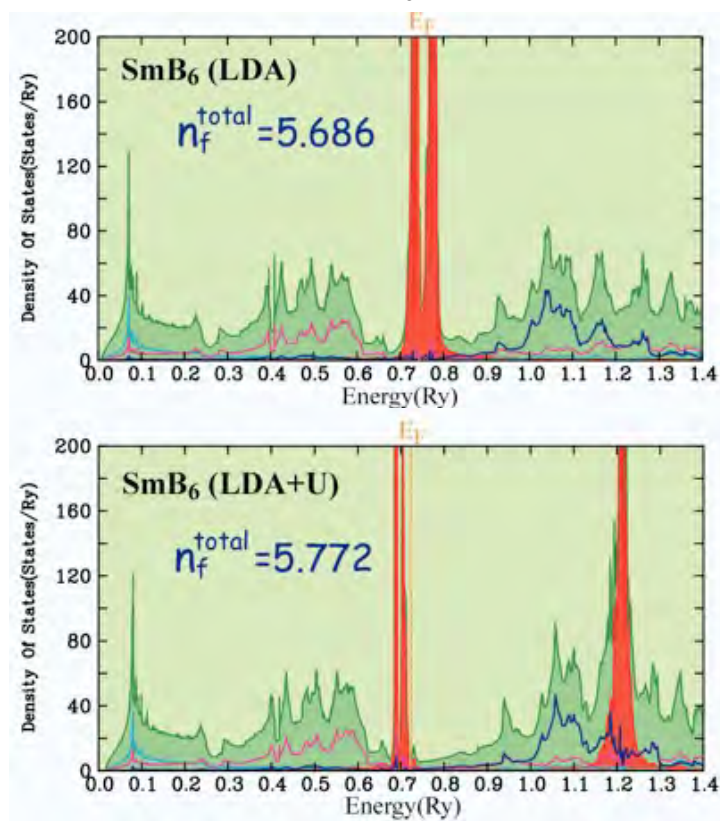


occupied state:
 $\frac{1}{\sqrt{6}}|j=5/2, j_z=5/2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|5/2, -3/2\rangle$
 $-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|5/2, 3/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|5/2, -5/2\rangle$

78

CeSn₃

79

SmB₆
 $j=5/2$
 $7F_0$


80