

逆格子とバンド理論

宮崎 優

2020年12月2日

1 逆格子

1.1 定義と具体的な構成方法

定義 1 結晶と並進ベクトル

原子が周期的に配列している固体を結晶と呼ぶ^a。

n 次元結晶は n 個の n 次元ベクトルの組 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n$ で特徴づけられる。まず結晶内の点 \mathbf{r} を固定して考えると、この点と環境が全く等価である^b点 \mathbf{r}' が無数に存在する。この点 \mathbf{r}' の集合を (\mathbf{r} を基準とした) 格子点と呼ぶ。このときに任意の \mathbf{r} と \mathbf{r} を基準とした任意の格子点 \mathbf{r}' に対して、ある整数の組 $t_1, t_2, \dots, t_n \in \mathbb{Z}$ が存在して

$$\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \sum_{i=1}^n t_i \mathbf{a}_i \quad (1)$$

と書けるとき、ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n \in \mathbb{R}^n$ を基本並進ベクトルと呼ぶ。

また

$$\mathbf{T} := \sum_{i=1}^n t_i \mathbf{a}_i \quad (2)$$

を並進ベクトルと呼ぶ。

^a 正確には原子の配置が離散的な並進対称性を保つ場合を指す。

^b 結晶をから受ける Coulomb 力が等しいということ。

定義 2 逆格子ベクトル

n 次元結晶格子の基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n \in \mathbb{R}^n$ に対して、逆格子基本ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_n \in \mathbb{R}^n$ を

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad (3)$$

となるように定義する。

$g_1, g_2, \dots, g_n \in \mathbb{Z}$ として逆格子ベクトルを

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^n g_i \mathbf{b}_i \quad (4)$$

とする^a。

^a 係数 2π をつけない場合もある。後述する数学的な定義ではつけないほうが自然だが、結晶の物理を扱う上では Fourier 変換を扱う関係からつけておいたほうがきれいな形になる。

実際の結晶の多くは 3 次元結晶であり、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ から $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ を構成する方法を与えておくのが便利である。

定理 1 3 次元逆格子基本ベクトルの構成法

3 次元結晶について、

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega_0} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega_0} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega_0} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Omega_0 := (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 \quad (= (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1 \text{ etc.})$$

が成り立つ。

(5) が (3) を満たすのは明らか。教科書では (5) を定義としているが、逆格子の性質として本質的なのは (3) であり、一般の次元についても自然に定義できる (3) を定義とするほうが良い。

例えば教科書の定義では 2 次元の場合は $\mathbf{a}_3 = \mathbf{e}_z$ とし、1 次元の場合は更に $\mathbf{a}_2 = \mathbf{e}_y$ とすればよいとあり、それは正しいが、自然な定義^{*1}ではないし、実用上も外積の計算をするよりも (3) を満たすようなベクトルを直接求めたほうが早い (というか 1 次元の場合は $b_1 = \frac{2\pi}{a_1}$)。

また、内積は任意の次元で定義できるのに対して、外積 (外積代数の wedge 積 “ \wedge ”ではなくクロス積とかベクトル積と呼ばれる “ \times ”の方のもの) は 3 次元特有の演算^{*2}なので、1 次元と 2 次元は前述の方法で定義するとしても、例えば 4 次元では (5) をそのまま定義とすることはできない^{*3}。

1.2 逆格子の意味

結晶中ではポテンシャルについて離散的な並進対称性 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ を満たす。このような関数を Fourier 変換すると

$$V_{\mathbf{k}} = \int_{\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{T}} \int_{\mathbf{r} \in \text{unit cell}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T})} \propto \sum_{\mathbf{T}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \quad (6)$$

^{*1} 自然な定義というのは主観的な言葉だが、例えば 2 次元の格子を考えるのに 3 次元という余剰の次元を用いるのは現代的な幾何学の考え方ではない。もし考えている n 次元の空間の情報、その空間を埋め込んだより高次元の空間を用いてしか表せないのならば、私達の住んでいる 3 次元空間で生きていく上でより高次元の空間を常に意識しなければならないということであり、これは大変不便であるし、実際そうはなっていない (とは言っても、素核宇ではより高次元の時空を考えるとかなとか)。

幾何学の分野では Gauss の時代では曲面を 3 次元 Euclid 空間に埋め込まれたものとして考察していたが、(ざっくりといえば) 曲面上の局所的な情報が接平面を張る 2 つのベクトルのみで完全に記述される (つまり考える空間の「外」にある法線ベクトルの情報は不要である!) という Gauss の驚異の定理が示されたことにより、考える空間の外の情報を使わない現代的な幾何学が構成される事になった。

^{*2} 実は 1 次元と 7 次元だけは定義できるらしいが、任意の次元には存在しない。

^{*3} 現実には 3 次元空間なので (あるいは、そう思われているので)、この考察は不要ではないかと思われるかもしれないが、理論ではそのような場合も考えることがある。例えば付録 A.2 に d 次元単純格子の例がある。

となるが、 \mathbf{T} について無限和を取るとほとんどの \mathbf{k} については三角関数の振動によって打ち消し合って 0 となってしまふ。ただし、任意の \mathbf{T} に対して $\mathbf{k} \cdot \mathbf{T} = 2\pi N$ ($N \in \mathbb{Z}$) を満たす点については 0 でない値となる。このような \mathbf{k} は (3) を思い出せば逆格子ベクトル \mathbf{G} であることがわかる。つまり逆格子ベクトル \mathbf{G} の物理的意味は \mathbf{T} で特徴づけられる離散並進対称な関数の Fourier 変換が 0 でない値を持つ波数 (すなわち Bragg 反射する波数) である。

以上の議論から離散並進対称な関数というのは (1 次元の場合と同様に) Fourier 級数展開

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (7)$$

$$V_{\mathbf{G}} = \int_{\mathbf{r} \in \text{unit cell}} \frac{d\mathbf{r}}{\Omega_0} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (8)$$

が可能である。

1.3 Wigner-Seitz cell と Brillouin zone

定義 3 Wigner-Seitz cell

格子点を 1 つ選ぶ。それに隣接する格子点との垂直二等分面に囲まれる領域を **Wigner-Seitz cell** と呼ぶ。

Wigner-Seitz cell は基本単位格子の 1 つの選び方であるが、格子と同じ対称性を持つため便利である。

定義 4 Brillouin zone

逆格子の Wigner-Seitz cell を (第 1) **Brillouin zone** と呼ぶ。以降 Brillouin zone 内の領域を B.Z. と略す。

Brillouin zone は次のバンド理論で重要となる。

1.4 補足：双対空間

逆格子について初めて学んだ際に、実空間のベクトルと逆空間のベクトルの内積をとるとというのがいまいち腑に落ちないところがあったのを覚えている。もちろんどちらも同じ次元の Euclid 空間のベクトルなので内積を形式的に定義することができるというのはわかっていたのだが、実空間と逆空間は (物理的な概念として) 異なる空間だと教わったのに対し、内積というのは同じベクトル空間から 2 つのベクトルをとってきてそれをスカラー量に対応させる演算だと考えていたからである。

同じ疑問を持つ人がいるか不明だが、ここでは内積と逆格子の数学的な意味についてもう一度考え直してみる。この概念はテンソル解析や関数解析の基礎となっていて、相対論や量子力学を学ぶ上でも登場するので無駄にはならないだろう。

実数体上のベクトル空間 \mathbb{V} を考える^{*4}。無限次元を考えても良いが、ここではとりあえず有限次元 $\dim \mathbb{V} = n$ としておく。ベクトル $\mathbf{v} \in \mathbb{V}$ は $\text{Span}(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) = \mathbb{V}$ となる (正規直交とは限

^{*4} ベクトル空間の定義には内積は含まれていないことを注意しておく。

らない) 基底と $(v^i)_{i=1}^n \in \mathbb{R}$ を用いて

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n v^i \mathbf{e}_i \quad (9)$$

と表される*5。

このベクトル空間 \mathbb{V} に対して、線形関数*6 $f : \mathbb{V} \rightarrow \mathbb{R}$ を考えてみよう。この線形関数の集合を \mathbb{V}^* とする。このベクトル空間 \mathbb{V}^* を \mathbb{V} の双対空間と呼ぶ。証明は省略するが実は \mathbb{V}^* も (\mathbb{V} とは異なる) n 次元のベクトル空間となる。

以上の事実から双対空間の元も n 個の基底を用いて成分表示できるわけだが、ベクトル空間の基底のとり方には任意性がある。そこで基底 $(\omega^i)_{i=1}^n$ を

$$\omega^i(\mathbf{e}_j) = \delta^i_j \quad (10)$$

と定めることにする。この基底を双対基底と呼ぶ。 \mathbf{e}_i を実空間の基本並進ベクトルと思えば、この式が (3) に相当することから、線形関数 $\omega^i(\mathbf{v})$ は逆格子基本ベクトルで Euclid 内積を形式的に取るという写像 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{v}$ に対応することがわかる。この基底と実数 $(f_i)_{i=1}^n \in \mathbb{R}$ を用いて $f \in \mathbb{V}^*$ は

$$f = \sum_{i=1}^n f_i \omega^i \quad (11)$$

と表示できる。 $\mathbf{v} = \sum v^i \mathbf{e}_i \in \mathbb{V}$ に $f = \sum f_j \omega^j \in \mathbb{V}^*$ を作用させると、 f が線形写像であることから

$$f(\mathbf{v}) = \sum_{i,j} f_j \omega^j(v^i \mathbf{e}_i) = \sum_i f_j v^i \quad (12)$$

となる*7。この結果はベクトルの成分表示を用いるとわかりやすい (が、テンソルなどの概念を学んだ際には逆に混乱する可能性があるのであまり固執しないほうが良い)。

$$\mathbf{v} \leftrightarrow \begin{pmatrix} v^1 \\ v^2 \\ \vdots \\ v^n \end{pmatrix}, f \leftrightarrow (f_1 \quad f_2 \quad \cdots \quad f_n) \quad (13)$$

と対応付けると

$$f(\mathbf{v}) = (f_1 \quad f_2 \quad \cdots \quad f_n) \begin{pmatrix} v^1 \\ v^2 \\ \vdots \\ v^n \end{pmatrix} \quad (14)$$

である。つまりこの表示では係数の上付き添字は縦ベクトルの成分、下付き添字は横ベクトルの成分と解釈できる。

*5 上付きの添字と下付きの添字の区別については後述。

*6 無限次元のベクトルを扱う関数解析では線形汎関数。

*7 単に ω^i が \mathbf{b}_i に対応しているというよりも、 $\omega^i(\clubsuit)$ という関数が \mathbf{b}_i で内積を取るという操作 $\mathbf{b}_i \cdot (\clubsuit)$ に対応するというのがミソである。つまり逆空間の元 \mathbf{k} を単なる Euclid 空間のベクトルと捉えるのではなく、実空間のベクトル \mathbf{r} を実数へ移す関数と解釈すれば、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ というのは「実空間と逆空間のベクトルの Euclid 内積」を「実空間のベクトルに双対空間の線形関数を作用させた結果」と解釈できる。ここで説明した内容は関数解析でよく知られる Riesz の表現定理として一般化される。

ちなみに外積代数の知識を用いると n 次元の (5) に対応する形は ϵ を Levi-Civita 記号、 \star を Hodge 双対として

$$\omega^i(\mathbf{v}) = \frac{\sum_{1 \leq i_2 < i_3 < \dots < i_n \leq n} \epsilon^{i i_2 \dots i_n} \star (\mathbf{e}_{i_2} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_n})}{\star (\mathbf{e}_1 \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_n)} \cdot \mathbf{v} \quad (15)$$

となる (とはいっても高次元の格子を考える際は単純な格子 (というか、単純立方格子) をほとんどの場合は考えるので (3) で十分だと思う)。

2 バンド理論

2.1 Bloch の定理

定理 2 Bloch の定理

1 粒子ハミルトニアンが並進ベクトル

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^d t_i \mathbf{a}_i \quad (t_1, t_2, \dots, t_d \in \mathbb{Z})$$

に対して

$$\hat{H} \left(\mathbf{r} + \mathbf{T}, \frac{\hbar}{i} \nabla \right) = \hat{H} \left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla \right)$$

を満たすとき、このハミルトニアンの固有状態は

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{k} \in \text{B.Z.}) \quad (16)$$

という形で表される。ここで

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

を満たす関数である。

あるいは (16) と等価な表式として

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (18)$$

とも書ける。

位置 \mathbf{r} を \mathbf{T} だけ並進させる操作の演算子を \hat{T} とすると $\hat{T}^{-1} \mathbf{r} \hat{T} = \mathbf{r} + \mathbf{T}$ である。この演算子は明らかに

$$[\hat{H}, \hat{T}] = 0 \quad (19)$$

を満たす。 \hat{H} と \hat{T} が同時固有状態を持つので、固有値方程式は

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$\hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \alpha(\mathbf{T})\psi(\mathbf{r}) \quad (21)$$

となる。 $\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T})|^2 d\mathbf{r}$ より $|\alpha| = 1$ であるから $\alpha(\mathbf{T}) = e^{i\theta(\mathbf{T})}$ の様に表される。

また、

$$\mathbf{T}' = \sum_{i=1}^d t'_i \mathbf{a}_i \quad (t'_1, t'_2, \dots, t'_d \in \mathbb{Z})$$

だけ並進させる演算子を \hat{T}' とすると

$$\hat{T}\hat{T}'\psi(\mathbf{r}) = \hat{T}'\hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T} + \mathbf{T}') = e^{i\theta(\mathbf{T}+\mathbf{T}')} \psi(\mathbf{r}) \quad (22)$$

$$\hat{T}\hat{T}'\psi(\mathbf{r}) = e^{i\theta(\mathbf{T}')} \hat{T}\psi(\mathbf{r}) = e^{i\{\theta(\mathbf{T})+\theta(\mathbf{T}')\}} \psi(\mathbf{r}) \quad (23)$$

であるが*⁸、これを満たすのは $\theta(\mathbf{T}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{T} + 2\pi m$ ($\mathbf{k} \in \text{B.Z.}, m \in \mathbb{Z}$) である*⁹。従って固有関数はパラメータ \mathbf{k} で特徴づけられる必要があり、 \mathbf{k} の固有状態は整数 $n \in \mathbb{Z}$ と一対一に対応付けられる*¹⁰ので、結局固有状態は

$$\hat{H}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (25)$$

と書ける。

2.2 他の自由度の影響

理想的なハミルトニアンでは (16) が固有状態であることがわかったが、実際の結晶には他の自由度の影響が含まれる。これについて定性的かつ簡単に考察する。

まず伝導電子と格子振動の相互作用について考えてみよう。古典的に考えてみると格子振動の時間スケールは電子の運動の時間スケールより十分に長いことを仮定して Born-Oppenheimer 近似を適用すると、ある時刻でのイオンの配置のスナップショットは実際には周期的ではなく、Bloch 状態はもはや固有状態ではないため寿命が有限となる。この寿命について格子振動を量子化したフォノンの描像で考えると電子からフォノンが運動量を受け取る (あるいはその逆) の過程と解釈できる。結晶の欠陥なども周期性を破るため同様に寿命が有限となる。

一方で伝導電子間の相互作用について考えてみると、2 粒子のハミルトニアンに粒子間の相互作用を含めても 2 粒子ハミルトニアン は並進操作について対称なので 2 粒子波動関数が Bloch 波数で特徴づけられるというのは正しい。ただしバンド理論は 1 粒子 の描像であり、電子相関を含んだハミルトニアンに対して 1 粒子 Bloch 状態から作られた Slater 行列式はもはや固有状態ではないので、やはり 1 粒子状態は寿命を持つ。これは具体的には 1 つの電子からもう 1 つの電子へ運動量が渡される過程となる*¹¹。

*⁸ これは並進操作が代数学における巡回群としての性質を持つことの一側であり、Bloch の定理に相当するものが巡回群を成す対称操作 (典型的には n 回回転操作がそうなる場合が多い) について成り立つことを示せる。実は当初はこちらの方向性で資料を作っていたが、はじめから真面目にやろうとすると数学的な定義が並んでしまいつまらない内容となりそうだったので、標準的な導出に変更した。内容について知りたければ、今野「物質の対称性と群論」(共立出版) が有名。(ただし群論を真面目に学びたければこの本は証明は殆どないし、定義や定理のステートメントが標準的ではないものがいくつかあるので、例えば永尾「群論の基礎」(朝倉書店) を参照。)

*⁹ 逆格子ベクトル \mathbf{G} として $(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{T} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{T} + 2\pi m$ の形となるので \mathbf{k} は第 1 Brillouin zone のみで十分なのである。

*¹⁰ \mathbf{k} を第 1 Brillouin zone に制限したので整数の集合の個数に対応する可算無限個の固有状態が存在する。詳しくは固体物理学の教科書に載っている拡張ゾーン形式と還元ゾーン形式を参照。

*¹¹ 前述したように 2 粒子のハミルトニアンは並進対称性を持つため、2 つの粒子の運動量の和は逆格子ベクトル分の差を除いて保存される。

これらの描像は (後でやるであろう) Green 関数や自己エネルギー、くりこみといった概念でより詳細に理解できる。

2.3 Wannier 関数

Bloch 状態は概念的には波数空間で局在している代わりに実空間では広がりが大きく、波動性や遍歴性を重視した表示である。一方で状況によっては実空間で局在した表示を用いたほうが特定の計算が便利であったり解釈がしやすかったりする^{*12}。局在した基底を使った表現としては LCAO 近似あるいは tight-binding 近似があるが、逆に Bloch 状態から tight-binding 模型を作れると便利である。これが Wannier 関数を導入する意義である^{*13}。

定義 5 Wannier 関数

格子点 \mathbf{R} での Wannier 関数を以下で定義する。

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle := \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \in \text{B.Z.}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \quad (26)$$

また逆変換は以下のようなになる。

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}\rangle \quad (27)$$

Wannier 関数が局在していることを最も単純な例で見よう。周期ポテンシャルが 0 の極限である空格子近似を考えると、解は平面波なので $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は \mathbf{k} に依存しない。従って Wannier 関数は

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \propto \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \in \text{B.Z.}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} d\mathbf{k} \quad (28)$$

となるが \mathbf{r} が \mathbf{R} から離れるとこの積分は振動して 0 に近い値になることが期待される。

しかし、この定義では 1 つのバンドに対して Wannier 関数は一意に決まらないことがわかる。なぜなら、 \mathbf{k} の実関数 $\phi_n(\mathbf{k})$ に対して

$$|\psi'_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\phi_n(\mathbf{k})} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (29)$$

という状態は Bloch 状態としては $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ と全く同じ状態を表す。しかしこの Wannier 関数 $|w'_{n\mathbf{R}}\rangle$ は明らかに $|w'_{n\mathbf{R}}\rangle \neq |w_{n\mathbf{R}}\rangle$ である。つまりゲージ変換によって Wannier 関数は不変ではない。故にどの Wannier 関数を採用するかという問題が生じてくる。

ここで Wannier 関数を導入する目的を考えてみると、最も局在した Wannier 関数を求めたいということになる。そのために同じ \mathbf{k} の異なる Bloch 状態をユニタリ変換によって混ぜ合わせた一般化された Wannier 関数を導入する。この場合ユニタリ行列がゲージ変換に対応する。なぜこの

^{*12} 余談だが、固体物理の教科書では平面波が厳密解となる空格子近似から初めて周期的なポテンシャルがある場合 (例えば Kronig-Penney 模型) について扱うことが多いが、量子化学では原子軌道の線形結合で分子軌道が表されるという LCAO 近似から出発し、その分子を伸ばしていくと分子軌道がバンド (エネルギー準位の帯) を構成するというような説明をすることが多い。例えば P. A. Cox 「固体の電子構造と化学」(技報堂出版) は定評のある固体化学の教科書である。

^{*13} 以下は元論文 Nicola Marzari and David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 20, 12847 (1997) に従う。正直に言って教科書の説明はわかりにくい。

ようなことをするかというと、異なるバンドを混ぜ合わせることで更に Wannier 関数の候補を増やし、より局在した Wannier 関数を得るためである。

定義 6 一般化された Wannier 関数

格子点 \mathbf{R} での一般化された Wannier 関数を以下で定義する。

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle := \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \in \text{B.Z.}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \quad (30)$$

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} U_{mn}^*(\mathbf{k}) |w_{m\mathbf{R}}\rangle \quad (31)$$

ここで $U_{mn}(\mathbf{k})$ は Bloch 波数 \mathbf{k} ごとに定義されたユニタリ行列である。

もちろんゲージ変換に対応する $U_{mn}(\mathbf{k})$ をどの様を選ぶかというのが問題となるわけであるが、Wannier 関数の広がり程度の程度を表す量である spread を導入し、これを最小化する $U_{mn}(\mathbf{k})$ を選択するのが最大局在 Wannier 関数法である^{*14}。

定義 7 最大局在 Wannier 関数法

次のように汎関数 spread を定義する。

$$\Omega := \langle \mathbf{r}^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2 \quad (32)$$

ここで

$$\langle \cdots \rangle_n := \langle w_{n\mathbf{0}} | \cdots | w_{n\mathbf{0}} \rangle$$

である。

最大局在 Wannier 関数法 (MLWF) はこの Ω を最小とする $U_{mn}(\mathbf{k})$ を選択することをいう。

Wannier 関数は以下の性質を持つ。

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (33)$$

$$\langle w_{n\mathbf{R}} | w_{n'\mathbf{R}'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \quad (34)$$

またホッピングを以下のように定義する。

$$\begin{aligned} t_{\mathbf{R}}^{nn'} &:= \langle w_{n\mathbf{R}} | \hat{H} | w_{n'\mathbf{0}} \rangle = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \in \text{B.Z.}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} E_{m\mathbf{k}} U_{mn}^*(\mathbf{k}) U_{mn'}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \langle w_{n\mathbf{R}+\mathbf{T}} | \hat{H} | w_{n'\mathbf{T}} \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

これは明らかに $U_{mn}(\mathbf{k})$ の選択に依存する^{*15}。このようにして必要な分だけホッピングを計算することで (例えば DFT の結果から) 有効格子模型を作る操作をダウンフォールディング法と呼ぶ。

^{*14} もちろんこれは物理的な原理などではなく人間が勝手に決めた基準であるから、そうしなければいけないという理由はない。実際に Wannier 関数の基底でも問題を完全に取り扱えば物理量はゲージ自由度に依存しないはずである。しかし、例えば最近接の Wannier 関数とのホッピングのみを考えるとといった近似をする際に Wannier 関数の広がり影響を与えうる。広がりが大きいと最近接でない Wannier 関数との重なりが大きくなり、完全な取り扱いとの誤差を無視できなくなる。

^{*15} ホッピングは一見すると物理的な量に見えるが、実際には Wannier 関数自体がゲージ依存する非実在的なものであるから、Wannier 関数間のホッピングも物理量ではなく、ゲージ依存してもよい。

3 密度汎関数理論 (DFT)

についてまとめておかななくては (というか、何度も違う人に同じ説明をするのも面倒だ) と思って原稿を書いていたりしたのですが、書いているうちにさらに書くべきだと思うことが色々出てきたのでまたの機会に..... いつになるかは (あるいはやるかどうかすら) わからないですが、定理の証明や計算の細かい手法というよりは理論の目指すところと計算結果として何が出てくるのか、また結果はどのような意味を持つのかみたいな話をしたいと思います。

万が一、密度汎関数法の計算をしてみたいという方がいれば、簡単な計算であれば MateriApps LIVE^{*16} というアプリで手持ちの PC (Windows、Mac OS、Linux) で簡単に試すことができます。Linux の仮想環境を使うので容量を 10 GB くらい使います。また、DFT (例えば上記アプリに入っている Quantum Espresso) の結果から MLWF を計算するソフトウェアとして Wannier90^{*17} があります。MateriApps LIVE にはプリインストールされていないかもしれませんが、ネットの記事を参考にインストールすれば大丈夫だと思います。

億が一、密度汎関数理論の厳密な主張を知りたいという方がいれば

1. 高田康民「多体問題特論」(朝倉書店)
2. R. M. Martin “Electronic Structure” (Cambridge University Press)
3. R. G. Parr, W. Yang “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules” (Oxford University Press)

などを見ていただくと良いと思います。

4 問い

DFT については触れられなかったので、DFT を理解する上で重要と思われる点を挙げました。

- 1 電子近似 (あるいは平均場近似) とは何でしょうか。多体系の情報をすべて含んだ真の平均場というのは存在するのでしょうか。もし存在しないならば最良の近似となる平均場というのは存在するのでしょうか。
- 「密度汎関数理論は交換汎関数・相関汎関数の設計を除けば厳密な理論である」という人がいますが、真の交換汎関数・相関汎関数が与えられていれば計算されたバンドや Bloch 関数は (テクニカルな数値誤差を除いて) 正しいのでしょうか。磁性や強相関係では DFT はうまくいかないと経験的に言われていますが、交換汎関数・相関汎関数の設計のみが悪いのでしょうか。
- 角度分解光電子分光 (ARPES) で実験的にバンド分散を測定したという報告が沢山あります。ARPES ではどのような物理量を測定しているのでしょうか。ARPES で描いたバンド分散は真のバンドとなっているのでしょうか。「物理は経験科学なので実験結果が真実 (というか前提)」だから「ARPES で描いたバンド分散も (テクニカルな誤差を除いて) 正しい」のでしょうか。

^{*16} <http://cmsi.github.io/MateriAppsLive/>

^{*17} <http://www.wannier.org>

これらの疑問は独立ではなく、一言でまとめれば(哲学的な意味ではなく物理学として)「バンドとはなにか」ということになると思います。固体物理の教科書でバンド理論の章を見ると「バンド理論は1電子近似の描像である」とは書いてありますが、どのような近似で考えているのか、あるいはどのような近似を良い近似とするかという基準が全くと言っていいほど議論されていないように思います*¹⁸。DFTの基礎理論としてHohenberg-Kohn(HK)の定理とKohn-Sham(KS)の定理があり、KSの理論がかなり曲者で多くの人を混乱させているのだと考えていますが、DFTが出す結果の解釈の際に上で挙げた問いが重要であると思います。結局のところ、どうにもならないのでDFTから出てきた結果をとりあえず解析するしかないという状況がほとんどだと思いますが、その結果を無批判に完全に信じ込んだり、あるいは最初から全く信用しないというのは現実と対峙しているということになるのでしょうか。

*¹⁸ もし多体問題からきちんとバンド理論を説明している本があれば教えていただけると幸いです。