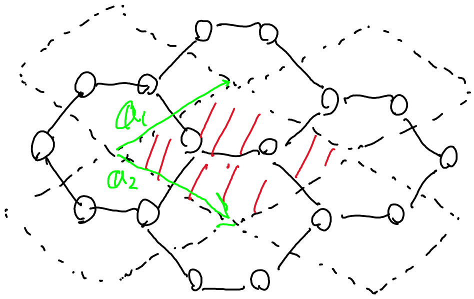
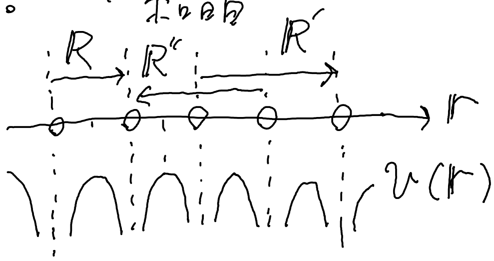
5. 周期結晶、ブロッホの定理

5.1 周期・結晶

原子が周期的に並んだ場合を考える。→ 結晶

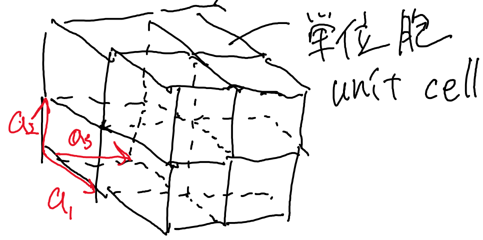




$$v(r+R) = v(R)$$

$$R = a_1 n_1 + a_2 n_2 + a_3 n_3$$

↑ 単位格子ベクトル

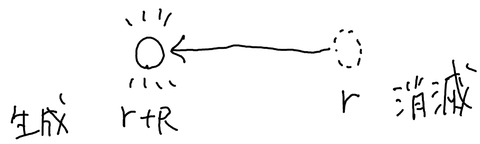


$$R = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$$

→ $R(n_1, n_2, n_3)$

5.2 並進操作の演算子

$$\hat{T}(R) = \sum_\sigma \int d^3r\, \psi_\sigma^\dagger(r+R)\psi_\sigma(r)$$



ハミルトニアンとの交換

$$\hat{T}(R)\hat{H}^{(1)} = \sum_\sigma \int d^3r\, \psi_\sigma^\dagger(r+R)\psi_\sigma(r) \sum_{\sigma'} \int d^3r'\, \psi_{\sigma'}^\dagger(r')\left\{-\frac{\nabla_{r'}^2}{2} + v(r')\right\}\psi_{\sigma'}(r')$$

$$= \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \int d^3r'\, \psi_\sigma^\dagger(r+R)\left\{\delta(r-r')\delta_{\sigma\sigma'} - \psi_{\sigma'}^\dagger(r')\psi_\sigma(r)\right\}\left\{-\frac{\nabla_{r'}^2}{2} + v(r')\right\}\psi_{\sigma'}(r')$$

$$= \sum_\sigma \int d^3r\, \psi_\sigma^\dagger(r+R)\left\{-\frac{\nabla^2}{2} + v(r)\right\}\psi_\sigma(r)$$

$$-\sum_{\sigma\sigma'}\int d^3r\int d^3r'\,\psi^\dagger_{\sigma'}(r')\left\{-\frac{\nabla_{r'}^2}{2}+v(r')\right\}\underbrace{\psi^\dagger_\sigma(r+R)\psi_{\sigma'}(r')}_{\left\{\delta(r+R-r')\delta_{\sigma\sigma'}-\psi_{\sigma'}(r')\psi^\dagger_\sigma(r+R)\right\}}\psi_\sigma(r)$$

$$=\sum_\sigma\int d^3r\,\psi^\dagger_\sigma(r+R)\left\{-\frac{\nabla^2}{2}+\boxed{v(r)}\right\}\psi_\sigma(r)$$

$$-\sum_\sigma\int d^3r\,\psi^\dagger_\sigma(r+R)\left\{-\frac{\nabla^2}{2}+\boxed{v(r+R)}\right\}\psi_\sigma(r)+\hat{H}^{(1)}\hat{T}(R)$$

$v(r)=v(r+R)$ ならば $\hat{T}(R)H^{(1)}=H^{(1)}\hat{T}(R)$

$\hat{H}^{(2)}$ も $\hat{T}(R)$ と交換する $\longrightarrow [H, T(R)]=0$

・同時対角化可能性

$\hat{A}|\psi_n\rangle=a_n|\psi_n\rangle$、$[\hat{A},\hat{B}]=0$ のとき

$\hat{B}\hat{A}|\psi_n\rangle=a_n\hat{B}|\psi_n\rangle$

$\overset{\shortparallel}{\hat{A}\hat{B}|\psi_n\rangle} \longrightarrow \hat{A}(\hat{B}|\psi_n\rangle)=a_n(\hat{B}|\psi_n\rangle)$

$\hat{B}|\psi_n\rangle$ は $|\psi_n\rangle$ と同じ固有値 $\longrightarrow$ 縮退なしなら $\hat{B}|\psi_n\rangle\propto|\psi_n\rangle$

↓

縮退ありなら同じ固有値 $a_{n'}=a_n$ となる n' を集めて
線形変換すれば良い

$\hat{A}|\psi_n\rangle=a_n|\psi_n\rangle$、$\hat{B}|\psi_n\rangle=b_n|\psi_n\rangle$ と出来る。

※$\hat{A}$ を対角化した基底が自動的に $\hat{B}$ も対角化するのは
縮退していない a_n についてのみ。他は $\hat{B}$ について再対角化

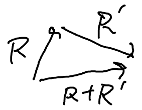
5.3 ブロッホ(Bloch)の定理

$\hat{H}$ と $\hat{T}(R)$ は同時対角化可能

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$$

$$\hat{T}(R)|\Psi_n\rangle = \underbrace{t_n(R)}_{\text{どのような固有値か？}}|\Psi_n\rangle$$

① $\{\hat{T}(R)\}$ は並進群：合成・可換・逆操作



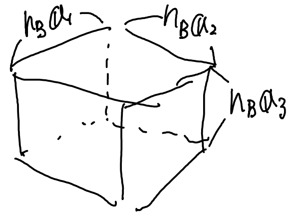
$$\hat{T}(R)\hat{T}(R') = T(R+R') = \hat{T}(R')T(R) \rightarrow t_n(R+R') = t_n(R)t_n(R')$$

$$\hat{T}^{-1}(R) = \hat{T}(-R) \rightarrow \frac{1}{t_n(R)} = t_n(-R)$$

② ボルン-フォン・カルマン(Born-von Karman)の境界条件

$$\hat{T}(n_B a_1)|\Psi_n\rangle = |\Psi_n\rangle = \hat{T}(n_B a_2)|\Psi_n\rangle = \hat{T}(n_B a_3)|\Psi_n\rangle$$

$n_B \rightarrow \infty$



単位胞をn_B^3個含む($n_B^3 = N_{uc}$)
巨大な箱に対して周期的
super cell

①,②を満たす為には

後々の為

$$t_n(R) = \exp(-ik_n \cdot R)$$

$\tilde{k}_n$：整数ベクトル
3次元

$$k_n = b_1\frac{\tilde{k}_{n1}}{n_B} + b_2\frac{\tilde{k}_{n2}}{n_B} + b_3\frac{\tilde{k}_{n3}}{n_B} = (b_1, b_2, b_3)\begin{pmatrix}\tilde{k}_{n1}\\ \tilde{k}_{n2}\\ \tilde{k}_{n3}\end{pmatrix}$$

$$b_i \cdot a_{i'} = 2\pi\delta_{ii'} \Rightarrow \begin{pmatrix}b_1\\ b_2\\ b_3\end{pmatrix}(a_1, a_2, a_3) = 2\pi I$$

$$\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\\ b_3\end{pmatrix} = 2\pi(a_1, a_2, a_3)^{-1}$$

・ブリルアン(Brillouin)領域

$R = a_1 n_1 + a_2 n_2 + a_3 n_3$ ：結晶並進ベクトル

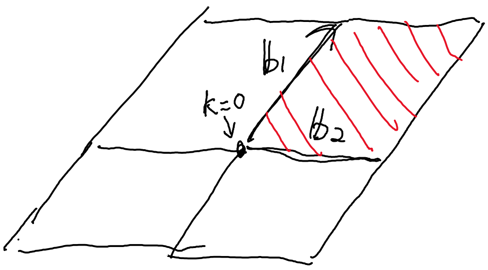
$G = b_1 n_1' + b_2 n_2' + b_3 n_3'$ ：逆格子ベクトル

$\mathbb{R}\cdot\mathbb{G}$: 2πの整数倍

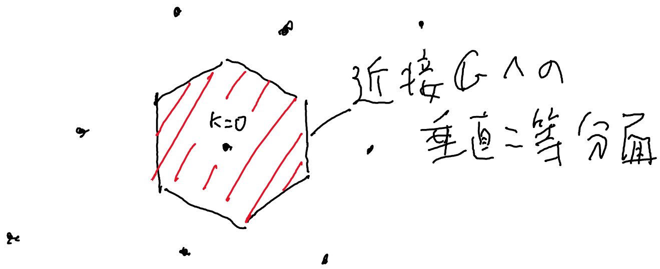
$\Longrightarrow$ $\exp\{-i(\mathbb{k}_n+\mathbb{G})\cdot\mathbb{R}\} = \exp(-i\mathbb{k}_n\cdot\mathbb{R})$

任意の$\mathbb{G}$だけ動いた$\mathbb{k}$点は等価

Premitive Brillouin zone



first Brillouin zone



ここまで多体状態$|\Psi\rangle$に対するBloch定理

5.4 一体軌道に対するBloch定理

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2}+v(\mathbb{r})\right)\varphi_j(\mathbb{r}) = \varepsilon_j\,\varphi_j(\mathbb{r}) \qquad (\sigma\text{は省略})$$

一電子しかない時 $\longrightarrow$ 多体状態 $|\Psi\rangle = c_j^\dagger|0\rangle$

エネルギー $E = \varepsilon_j$

となり、上の議論はそのまま使える。

$$c_j^\dagger|0\rangle = \int d^3r\,\varphi_j(\mathbb{r})\psi^\dagger(\mathbb{r})\,|0\rangle$$

$$T(\mathbb{R})\,c_j^\dagger|0\rangle = \boxed{\int d^3r}\,\varphi_j(r)\boxed{\psi^\dagger(r+\mathbb{R})|0\rangle}$$

$$\|$$

$$e^{-ik_jR}\,c_j^\dagger|0\rangle = e^{-ik_jR}\int d^3r\,\varphi_j(r)\psi^\dagger(\mathbb{r})|0\rangle = e^{-ik_jR}\boxed{\int d^3r}\,\varphi_j(r+R)\boxed{\psi^\dagger(r+R)|0\rangle}$$

恒等 $\Longrightarrow$ $\varphi_j(r+R) = e^{ik_jR}\varphi_j(r)$

↑ 多体の時と一見、符号が逆に見える

等価な形式 $\varphi_j(r) = \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} e^{ik_j r} u_j(r)$　但し $u_j(r+R) = u_j(r)$
periodic part

以下2項目 φ_j が一体固有状態でなかったとしても成り立つ

・規格直交性

$$\int d^3r\, \varphi_j^*(r)\, \varphi_{j'}(r) = \frac{1}{N_{uc}} \int d^3r\, e^{i(k_{j'}-k_j)r}\, u_j^*(r)\, u_{j'}(r)$$

$\Downarrow$ $r \longrightarrow r+R$ ← unit cell 内　　$u_j^*(r)\, u_{j'}(r)$

$$= \frac{1}{N_{uc}} \sum_R^{N_{uc}} \int_{uc} d^3r\, e^{i(k_{j'}-k_j)(r+R)}\, u_j^*(r+R)\, u_{j'}(r+R)$$

uc ← unit cell内

$$\Downarrow \quad \frac{1}{N_{uc}} \sum_R^{N_{uc}} e^{i(k_{j'}-k_j)R} = \delta_{k_j, k_{j'}}$$

$$= \delta_{k_j k_{j'}} \int_{uc} d^3r\, u_j^*(r)\, u_{j'}(r)$$

$k_j \neq k_{j'}$ のとき自明に直交

・ブロック対角

一体状態に対するハミルトニアン ($\neq \mathcal{H}^{(1)}$) の行列要素

$$h_{jj'} = \int d^3r\, \varphi_j^*(r) \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(r) \right\} \varphi_j(r) = \frac{1}{N_{uc}} \int d^3r\, e^{-ik_j r} u_j^*(r) \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(r) \right\} e^{ik_{j'} r} u_{j'}(r)$$

$$= \frac{1}{N_{uc}} \sum_R \int_{uc} d^3r\, e^{i(k_{j'}-k_j)r}\, u_j^*(r) \left\{ -\frac{(\nabla + ik)^2}{2} + v(r) \right\} u_{j'}(r)$$

$$= \delta_{k_j k_{j'}}\, u_j^*(r) \left\{ -\frac{(\nabla + ik)^2}{2} + v(r) \right\} u_{j'}(r)$$

$$h_{jj'} = \begin{pmatrix} \boxed{k_1} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{k_2} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{k_3} \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$k_{j'} \neq k_j$ のときは一体ハミルトニアンの要素は常に0

・ $u_j(r)$ に対する方程式

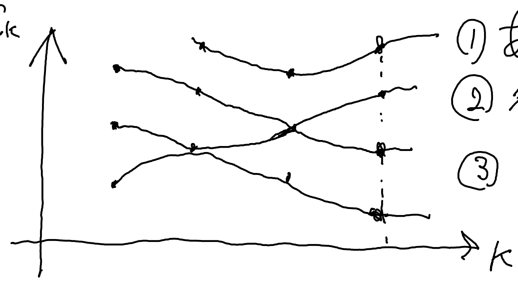
左から $e^{-ik_j r}$ をかける

$$e^{-ik_j r} \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(r) \right\} e^{ik_j r} u_j(r) = \varepsilon_j\, u_j(r)$$

$$\left\{-\frac{(\nabla+ik)^2}{2}+v(r)\right\}u_j(r)=\varepsilon_j u_j(r)$$

一見エルミートでないように見えるが、反エルミート行列の二乗でエルミート

全空間での方程式 ⟶ 単位胞内の方程式



① あるkを指定する
② 複数の固有関数・固有値が得られる
③ 次のkを計算する

以後 $u_j \to u_{kj}$ と表記する

$\varepsilon_j \to \varepsilon_{kj}$

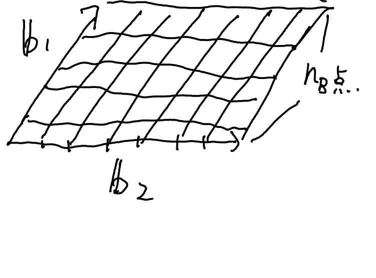
$\varphi_j \to \varphi_{jk}$

5.5 有限温度での物理量期待値

$$\langle X\rangle = \sum_{kj} f\left(\frac{\varepsilon_{kj}-\mu}{T}\right)x_{kj}$$

$\sum_k \cdots$: BZ内のk点。ボルン−フォン カルマンの境界条件より

$$k_n = b_1\frac{\tilde{k}_{n_1}}{n_B}+b_2\frac{\tilde{k}_{n_2}}{n_B}+b_3\frac{\tilde{k}_{n_3}}{n_B} \to \text{全部で} n_B^3 \to N_{uc}\text{点}$$



⟶ n_Bを増やして、メッシュを細かくすれば

$$\sum_k^{N_{uc}}\cdots \Rightarrow \int_{BZ} d^3k\,\frac{N_{uc}}{V_{BZ}}\cdots$$

$V_{BZ}=\int_{BZ} d^3k$; ブリルアンゾーン体積

$$\langle X\rangle = N_{uc}\sum_j\int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}} f\left(\frac{\varepsilon_{kj}-\mu}{T}\right)x_{kj}$$

$$\frac{\langle X \rangle}{N_{uc}} = \sum_j \int_{BZ} \frac{d^3k}{V_{BZ}} f\left(\frac{\varepsilon_{kj}-\mu}{T}\right) x_{kj}$$

単位胞当たりの量：例）単位胞当たりのエネルギー

jとしては、単位胞当たりのμ以下の軌道数まで計算すれば良い

例）単位胞にNa 1個、Cl 1個ならば電子数 56

22　　34

スピン縮退$(\varepsilon_{kj\uparrow}=\varepsilon_{kj\downarrow})$を仮定すれば下から28番目までの固有関数のみ必要。

・電子密度

$$\rho(r) = \sum_{kj} f\left(\frac{\varepsilon_{kj}-\mu}{T}\right)|\varphi_{kj}(r)|^2 = N_{uc}\sum_j \int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}} f\left(\frac{\varepsilon_{kj}-\mu}{T}\right)\frac{1}{N_{uc}}|u_{kj}(r)|^2$$

$$= \sum_j \int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}} |u_{kj}(r)|^2$$

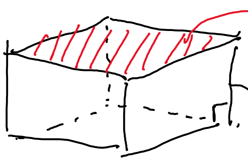
5.6 状態密度とフェルミ面

$$D(\varepsilon) = \sum_{kj} \delta(\varepsilon-\varepsilon_{kj}) = N_{uc}\sum_j \int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}} \delta(\varepsilon-\varepsilon_{kj})$$

単位胞当たりの状態密度

$$\frac{D(\varepsilon)}{N_{uc}} = \sum_j \int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}}\delta(\varepsilon-\varepsilon_{kj}) = \sum_j \frac{1}{V_{BZ}}\int_{\varepsilon_{kj}=\varepsilon}\frac{d^2k}{|\nabla_k \varepsilon_{kj}|}$$

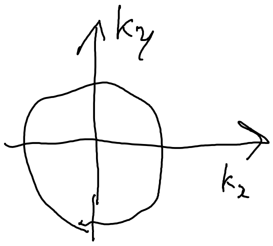
分散（傾き）がゆるやかな所ほど状態密度が大きい

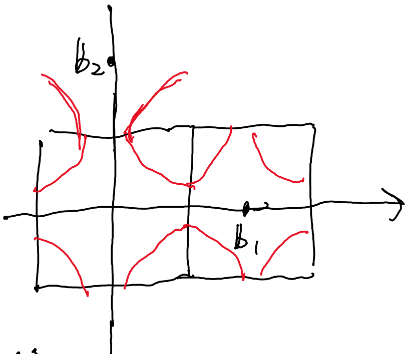


d^2k：$\varepsilon_{kj}=\varepsilon$となる面の面積

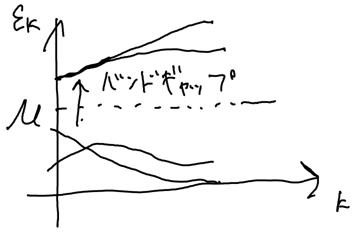
$dk_\perp$：$d\varepsilon = |\nabla_k \varepsilon_k| dk_\perp$

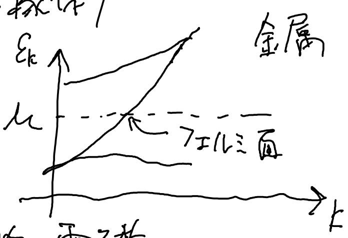
特に重要な面 $\varepsilon_k=\mu$（0Kではε_F）＝Fermi面

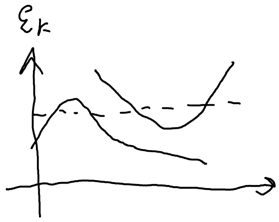




無い場合もある(半導体・絶縁体)





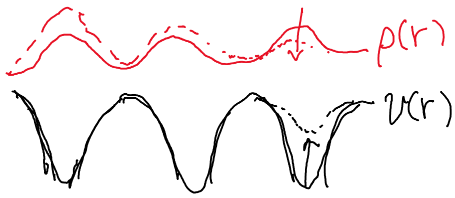


単位胞内の電子数

$$\frac{\langle \hat{X} \rangle}{N_{uc}} = \sum_{j=1}^{N_e} \int_{BZ} \frac{d^3k}{V_{BZ}} x_{jk}$$

5.7 (独立電子)分極関数

$$\frac{\delta \rho(r)}{\delta v(r')} \equiv \Pi_0(r,r') \ ;$$



- ギャップのある系を考える。
- いったん周期系ではなく一般の場合を考える
- 0ケルビン

電子数

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(r)|^2$$

複素共役

$$\Pi_0(r,r') = \sum_{j=1}^{N_e} \varphi_j^*(r) \boxed{\frac{\delta \varphi_j(r)}{\delta v(r')}} + c.c.$$

線形応答

式が煩雑になるので略記

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(r)\right) \equiv \hat{h} \qquad \varphi_j(r) \equiv |j\rangle \qquad \delta\varphi_j(r) \equiv |\Delta_j\rangle$$

$$\delta v(r) = \delta \hat{v}$$

$$h|j\rangle = \varepsilon|j\rangle$$

$$\hat{h}|\Delta j\rangle + \delta\hat{v}|j\rangle = \delta\varepsilon_j|j\rangle + \varepsilon_j|\Delta j\rangle$$

$\delta\varepsilon_j = \langle j|\delta\hat{v}|j\rangle$：スカラー

$$(\varepsilon_j - \hat{h})|\Delta_j\rangle = \underbrace{(1-|j\rangle\langle j|)}_{\text{直交化演算子}}\delta\hat{v}|j\rangle$$

$$|\Delta j\rangle = (\varepsilon_j - \hat{h})^{-1}(1-|j\rangle\langle j|)\delta\hat{v}|j\rangle$$

$$= \sum_{j'}^{\infty}|j'\rangle\langle j'|(\varepsilon_j - \underbrace{\hat{h}}_{\varepsilon_{j'}})^{-1}(1-|j\rangle\langle j|)\delta\hat{v}|j\rangle$$

$j=j'$の項は消える

$$= \sum_{j'(\neq j)}^{\infty}\frac{|j'\rangle\langle j'|\delta\hat{v}|j\rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}$$

$$\delta\varphi_j(r) = \sum_{j'(\neq j)}^{\infty}\frac{\varphi_{j'}(r)}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}\int d^3r'\,\varphi_{j'}^*(r')\,\delta v(r')\,\varphi_j(r')$$

$$\frac{\delta\varphi_j(r)}{\delta v(r')} = \sum_{j'(\neq j)}^{\infty}\frac{\varphi_{j'}(r)\,\varphi_{j'}^*(r')\,\varphi_j(r')}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}$$

$$\Pi_0(r,r') = \sum_{j=1}^{N_e}\sum_{j'(\neq j)}^{\infty}\frac{\varphi_{j'}(r)\varphi_{j'}^*(r')\varphi_j(r')\varphi_j^*(r)}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}} + c.c.$$

↳ $j' \leqq N_e$の項は相殺して消える

$$= \sum_{\substack{j=1 \\ \text{占有}}}^{N_e}\sum_{\substack{j'=N_e+1 \\ \text{非占有}}}^{\infty}\frac{\varphi_{j'}(r)\varphi_{j'}^*(r')\varphi_j(r')\varphi_j^*(r)}{\underbrace{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}_{<0}} + c.c.$$

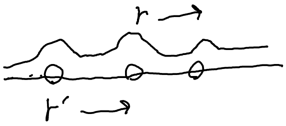
周期系：$j \rightarrow kj$ $\quad \varphi_{kj} = \frac{e^{ikr}}{\sqrt{N_{uc}}}u_{kj}(r)$

$$\Pi_0(r,r')=\frac{1}{N_{uc}^2}\sum_{kj}\sum_{k'j'}\frac{\overbrace{f_{kj}}^{=f\left(\frac{\varepsilon_{kj}-\mu}{T}\right)}(1-f_{k'j'})}{\varepsilon_{kj}-\varepsilon_{k'j'}}e^{-i(k-k')(r-r')}\rho^*_{jkj'k'}(r)\underbrace{\rho_{jkj'k'}(r')}_{\equiv\, u_{kj}(r')u_{k'j'}(r')}$$

$$+c.c.$$

・結晶並進対称性

$$\Pi_0(r+R,r'+R)=\Pi_0(r,r')$$



・移行波数

$k'=k+q$ とすると

$$\Pi_0(r,r')=\underbrace{\frac{1}{N_{uc}^2}\sum_{kj}\sum_{qj'}}_{\equiv\,\int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}}\int_{BZ}\frac{d^3q}{V_{BZ}}}\frac{-f_{kj}(1-f_{k+qj'})}{\varepsilon_{k+qj'}-\varepsilon_{kj}}e^{iq(r-r')}\rho^*_{kjk+qj'}(r)\rho_{kjk+qj'}(r')$$

$$+c.c.$$

$$=\int_{BZ}\frac{d^3q}{V_{BZ}}e^{iq(r-r')}\underbrace{\Pi_0^{(q)}(r,r')}_{\equiv\,\sum_{jj'}\int_{BZ}\frac{d^3k}{V_{BZ}}\frac{-f_{kj}(1-f_{k+qj'})}{\varepsilon_{k+qj'}-\varepsilon_{kj}}\rho^*_{kjk+qj}(r)\rho_{kjk+qj'}(r')}+c.c.$$