

10. 力・応力・フォノン

10.1 電子・原子核(イオン) 混合系

ハミルトニアン

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma} \int d^3r \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \left(-\frac{\nabla_r^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_I|} \right) \hat{\psi}_{\sigma}(r) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint d^3r d^3r' \frac{\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(r') \hat{\psi}_{\sigma'}(r') \hat{\psi}_{\sigma}(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \sum_I \frac{\hat{\mathbf{P}}_I \cdot \hat{\mathbf{P}}_I}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{R}}_{I'}|} \end{aligned}$$

$$|\Psi\rangle = F[\hat{\psi}_{\sigma}(r), \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r), \{\hat{\mathbf{P}}_I\}, \{\hat{\mathbf{R}}_I\}] |0\rangle$$

混合した波動関数

10.2 Born-Oppenheimer 近似

電子系のスピン >> 原子(イオン)運動のスピン

$$1 \text{ eV}$$

$$1 \text{ THz} \approx 4 \text{ meV}$$

$$M_I \geq m_p \sim 1000$$

陽子質量

近似
電子は常にイオン位置 $\mathbf{R}$ の
平衡状態にある

$$\hat{\mathcal{H}}_{BO} = \sum_I \frac{\hat{\mathbf{P}}_I \cdot \hat{\mathbf{P}}_I}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{R}}_{I'}|} + F_{BO}^e(\{\hat{\mathbf{R}}_I\})$$

電子の自由エネルギー = $-\frac{1}{\beta} \ln Z_{BO}^e$

$$\text{Tr} [e^{-\beta \mathcal{H}_{BO}^e(\{\mathbf{R}\})}]$$

$$\hat{H}_{B0}^e(\{R_I\}) = \sum_{\sigma} \int d^3r \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \left(-\frac{\nabla_r^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} \right) \hat{\psi}_{\sigma}(r) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint d^3r d^3r' \frac{\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(r') \hat{\psi}_{\sigma'}(r') \hat{\psi}_{\sigma}(r)}{|r - r'|}$$

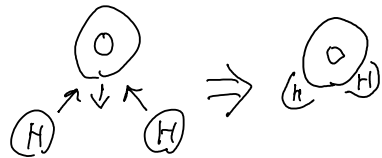
10.3 構造最適化

$$\sum_I \frac{\hat{p}_I \hat{p}_I}{2M_I} \text{ を無視する} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|R_I - R_{I'}|} + F_{B0}^e(\{R_I\}) \equiv V(\{R_I\}) \\ \text{を最小化}$$

力 (force)

$$F_I = - \frac{\partial V(\{R_I\})}{\partial R_I}$$

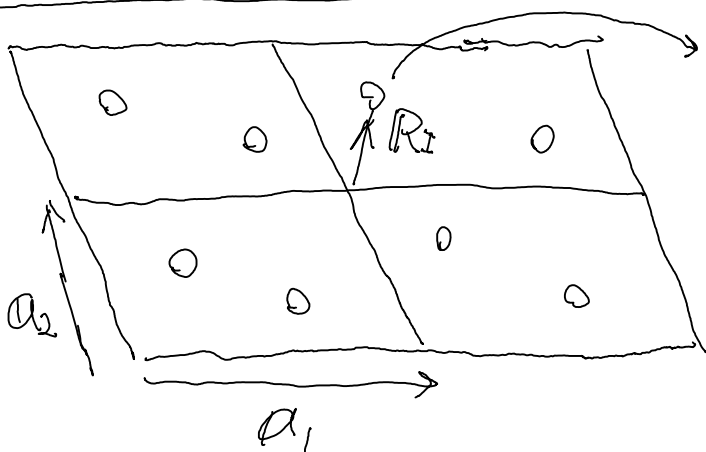
の方向に動かす



$$\frac{\partial F_{B0}^e}{\partial R_I} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial R_I} \ln Z_{B0}^e = - \frac{1}{\beta Z_{B0}^e} \text{Tr} \left[-\beta \frac{\partial H_{B0}^e(\{R\})}{\partial R_I} e^{-\beta H_{B0}^e(\{R\})} \right] \\ = \frac{1}{Z_{B0}^e} \text{Tr} \left[\frac{\partial H_{B0}^e(\{R\})}{\partial R_I} e^{-\beta H_{B0}^e(\{R\})} \right] = \left\langle \frac{\partial H_{B0}^e(\{R\})}{\partial R_I} \right\rangle$$

ハミルトニアン H の R_I 微分の期待値 = ヘルマン-フaynマンの定理

応力 (stress)



$$R_I + (a_1, a_2, a_3) \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \\ = (a_1, a_2, a_3) (n + \tilde{R}_I) \\ \uparrow \\ \text{Fractional coordinate}$$

単位胞当たりの原子核系のポテンシャル

$$V(\{\tilde{R}_I\}, \{a\}) = \frac{1}{N_{uc}} \frac{1}{2} \sum_{(n,I) \neq (n',I')} \frac{z_I z_{I'}}{|a_1, a_2, a_3| (n + \tilde{R}_I - n' - \tilde{R}_{I'})|} + F_{Bo}^e(\{\tilde{R}_I\}, \{a\})$$

$\frac{1}{N_{uc}}$: 格子ベクトルにかかる力 (垂直成分は圧力)

$$\frac{\partial}{\partial a_i} V(\{\tilde{R}_I\}, \{a\}) \quad 3 \times 3 \text{ 成分, ただし回転については力がかからない}$$

→ 残ったのは 6 成分

圧力下での構造最適化

エンタルピー $H(\{\tilde{R}\}, \{a\}) = V(\{\tilde{R}\}, \{a\}) + P \underbrace{V_{uc}}_{|(a_1 \times a_2) \cdot a_3|}$

を最小化

10.4 格子振動 (7.1.2)

$\hat{H}_{Bo}$ を調和近似 (harmonic approximation)

$\{R_{I0}\}$

$\frac{\partial V(\{R\})}{\partial R_I} \Big|_{\{R\}=\{R_0\}} = 0$

Taylor 展開

一次の項は消える

$\hat{R}_I = R_{I0} + \hat{U}_I$
↑ 演算子では無い

$$\hat{H}_{Bo}^{harm} = \sum_I \frac{\hat{P}_I \cdot \hat{P}_I}{2M_I} + \sum_{II'} \boxed{C_{I\alpha I'\alpha'}} \hat{U}_{I\alpha} \hat{U}_{I'\alpha'}$$

force constant ←

$$C_{I\alpha I'\alpha'} \equiv \frac{\partial}{\partial R_{I\alpha}} \frac{\partial}{\partial R_{I'\alpha'}} \frac{z_I z_{I'}}{|R_I - R_{I'}|} \Big|_{\{R\}=\{R_0\}} + \frac{\partial}{\partial R_I} \frac{\partial}{\partial R_{I'\alpha'}} F_{Bo}^e(\{R\}) \Big|_{\{R\}=\{R_0\}}$$

二次の項の演算子の線形変換で $\hat{H}_{Bo}^{harm}$ を対角化できる

$$\mathcal{H}_{Bo}^{harm} = \sum_{\nu} \omega_{\nu} (b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} + \frac{1}{2})$$

$$V_{I\alpha} = \sum_{\nu} \frac{\eta_{\nu I\alpha}}{\sqrt{M_I \omega_{\nu}}} (b_{\nu} + b_{\nu}^{\dagger})$$

$$P_{I\alpha} = \sum_{\nu} \sqrt{M_I \omega_{\nu}} \eta_{\nu I\alpha} (-i b_{\nu} + i b_{\nu}^{\dagger})$$

$\omega_{\nu}, \eta_{\nu I\alpha}$ は固有値方程式

$$\sum_{I'\alpha'} \frac{C_{I\alpha I'\alpha'}}{\sqrt{M_I M_{I'}}} \eta_{I'\alpha'} = \omega_{\nu}^2 \eta_{I\alpha}$$

を解いて求める。

10.5 電子-フォノン相互作用

ハミルトニアン中の電子-イオン相互作用項

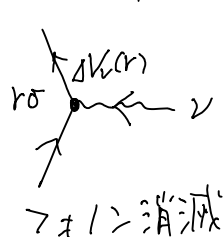
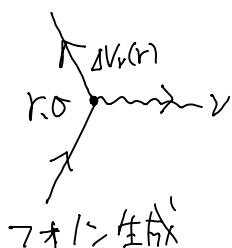
$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \int d^3r \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \left(- \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_I|} \right) \hat{\psi}_{\sigma}(r)$$

✓ R_{I0} のまわりで Taylor 展開 $\hat{\mathbf{R}}_I = \mathbf{R}_{I0} + \hat{\mathbf{U}}_I$

$$\approx \sum_{\sigma} \int d^3r \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \sum_{I\alpha} \left(- \frac{\partial}{\partial R_{I\alpha}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \Big|_{\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_{I0}} \right) \hat{U}_{I\alpha} \hat{\psi}_{\sigma}(r)$$

$$\equiv \sum_{\sigma \nu} \int d^3r \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r) \Delta V_{\nu}(r) \hat{\psi}_{\sigma}(r) (b_{\nu} + b_{\nu}^{\dagger})$$

$$\Delta V_{\nu} \equiv \sum_{I\alpha} \left(- \frac{\partial}{\partial R_{I\alpha}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \Big|_{\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_{I0}} \right) \frac{\eta_{\nu I\alpha}}{\sqrt{M_I \omega_{\nu}}}$$



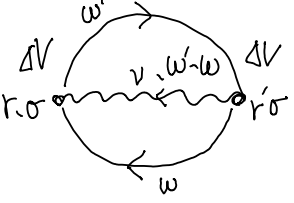
(裸の) 電子-フォノン・バーティックス vertex

DFT・HF等の有効一体ポテンシャルでは
遮蔽された電子-フォノン相互作用
Screened

- ・フォノン・ドラスク' (引きずり) による電子有効質量の増加
- ・"バント" キャップの温度依存性
- ・熱電変換
- ・超伝導 (主に従来型)

Feynman 則による擾動計算も Coulomb 相互作用のときと同様

2次のダイアグラム (リング数1)



$$= \frac{1}{2\beta^2} \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\nu} (-1) g(r, r', \omega) g(r', r, \omega') \Delta V_{\nu}(r) \Delta V_{\nu}(r')$$

$$\times \underbrace{\frac{2\omega_{\nu}}{\omega_{\nu}^2 + (\omega' - \omega)^2}}_{\text{独立フォノン・Green関数}}$$