

## 3P045

### 電子 - フォノンカップリングに対する新しい理論的取り扱い

(早大先進理工) 西澤宏晃, 中井浩巳

#### 【緒言】

近年, 量子化学計算はさまざまな現象を化学的精度で取り扱うことのできる手法に発展し, 現象の解明のみならず理論設計などにも用いられるようになってきた。固体, 金属において, 熱伝導性や電気伝導性の違いには原子核の振動(フォノン)が関与している。MgB<sub>2</sub> などが超伝導機構について活発に研究されてきたが, これはフォノンと電子の相互作用によるものであると考えられている。超伝導などの特殊な電子物性を考察していくためには, 電子 - フォノンカップリングを解析することが非常に重要となる。このような固体物性に対しても量子化学計算の適用が期待されるが, 従来の手法は Born-Oppenheimer 近似に基づき, 電子と原子核の運動を分離して取り扱っている。そのため, 電子 - フォノンカップリングを考慮することは困難である。一方, 当研究室では電子と原子核の波動関数を同時に求めることのできる *ab initio* nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) 法を開発してきた [1-5]。本研究では, この NOMO 法と周期的な系を計算できる周期境界条件 (PBC) 計算を組み合わせた NOMO/PBC 法を開発し, 電子 - フォノンカップリングが重要な系への適用を試みる。

#### 【理論】

NOMO/HF 方程式は次のように表される。

$$\left[ \hat{t}^n + \sum_I \left( \hat{J}_I^n - \hat{K}_I^n \right) + \sum_i \hat{J}_i^n \right] \varphi_I = \varepsilon_I \varphi_I \quad (1)$$

$$\left[ \hat{t}^e + \sum_i \left( \hat{J}_i^e - \hat{K}_i^e \right) + \sum_I \hat{J}_I^e \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2)$$

ここで,  $\hat{J}_I^n, \hat{J}_i^e$  は原子核, 電子のクーロン項,  $\hat{K}_I^n, \hat{K}_i^e$  は原子核, 電子の交換項,  $\hat{J}_i^n, \hat{J}_I^e$  は原子核と電子の相互作用を表す。

周期境界条件 (PBC) 計算 [6] においては, 固体結晶中の波動関数を表すために, さまざまな位相を持たせた Bloch 関数

$$\varphi_\mu^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \quad (3)$$

が用いられる。 $\chi_\mu$  には電子と原子核の基底関数を用いており,  $\mathbf{k}$  は波数ベクトルで,  $\mathbf{g}$  は格子ベクトルである。格子ベクトル  $\mathbf{g}$  は, 並進ベクトル  $\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \mathbf{T}_3$  を用いて

$$\mathbf{g} = a_1 \mathbf{T}_1 + a_2 \mathbf{T}_2 + a_3 \mathbf{T}_3 \quad (a_1, a_2, a_3 \in \mathbb{Z}) \quad (4)$$

と表され, あるユニットセルがどの方向にどれだけはなれているかを表現する。この周期境界条件が課された Gauss 基底で, 参照セル内の原子について線形結合をとることで, 結晶軌道を表現する。

$$\psi_n^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_\mu C_{\mu n}^{(k)} \varphi_\mu^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_\mu \sum_{\mathbf{g}} C_{\mu n}^{(k)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \quad (5)$$

式 (5) に現れる  $C_{\mu\nu}^{(\mathbf{k})}$  は  $k$  空間での NOMO/HF 方程式

$$\left[ \hat{t}^n + \sum_I \left( \hat{J}_I^n - \hat{K}_I^n \right) + \sum_i \hat{J}_i^n \right] \varphi_I^{(\mathbf{k})} = \varepsilon_I^{(\mathbf{k})} \varphi_I^{(\mathbf{k})} \quad (6)$$

$$\left[ \hat{t}^e + \sum_i \left( \hat{J}_i^e - \hat{K}_i^e \right) + \sum_I \hat{J}_I^e \right] \varphi_i^{(\mathbf{k})} = \varepsilon_i^{(\mathbf{k})} \varphi_i^{(\mathbf{k})} \quad (7)$$

と解くことで得られる。

### 【結果】

NaCl 分子に対して NOMO/PBC 法を適用した。NaCl の構造は実験値を用い、1 次元 PBC 計算を行った。電子の基底関数は 6-31G\*, 核の基底関数は primitive 11s11p11d である。各  $k$  点に対して Na 原子の核軌道エネルギーをプロットしたものを Fig. 1 に示す。これはフォノンの分散関係との相関があると考えられる。フォノン、電子-フォノンカップリングの解析については、当日報告する。

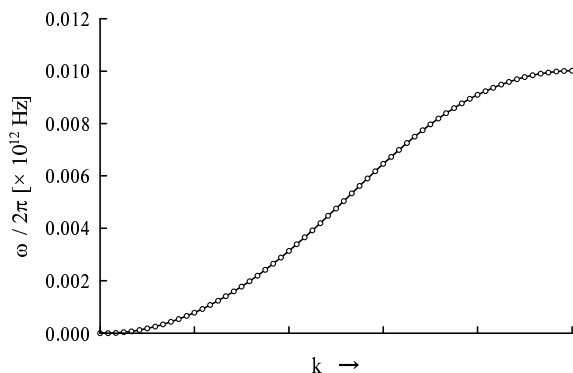


Fig. 1. Na 原子における軌道エネルギーの  $k$  依存性

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290** (1998) 437.
- [2] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86** (2002) 511.
- [3] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001) 118.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1119.
- [5] K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **421** (2006) 72.
- [6] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V. R. Saunders, *Phys. Stat. Sol.*, **217** (2000) 63.