

チュートリアル：実空間像から理解するバンド理論

神谷利夫

東京工業大学
国際先駆研究機構
元素戦略MDX研究センター

今日の目標

前提: 量子力学 (Schrödinger方程式) は学んだことがある

バンド理論を学んでいない方

- 結晶中を進む電子は散乱を受けないこと
金属や半導体理論では、“結晶”があることを考えていない (有効媒質近似)
- 量子状態は波数ベクトル k で決まる: エネルギー固有値は $E(k)$ とあらわされる
バンド構造
- Blochの定理: k を変えながら単位格子内だけの波動関数を計算すれば良くなる
=> 結晶の計算を正確に行うことが可能になる (第一原理計算)

バンド理論をある程度理解している方

- ブリルアンゾーンって何?
- なぜ、第一ブリルアンゾーンの範囲は $[-1/2, 1/2]$ になっているのか
なぜ、ブリルアンゾーン境界ではバンドギャップが開くのか
- バンド図の横軸の k 点をどう調べればよいのか

2023年度 応用物理学会 結晶工学分科会 結晶工学スクール 関連資料

- **レベル★★★ 平面波基底による一次元バンド計算** [pw1d.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：平面波基底と井戸型ポテンシャルによる一次元バンド構造
使用しているアルゴリズム：フーリエ変換 (numpy.fft.fft()), エルミート行列の対角化 (numpy.linalg.eig())
Usage: **python pw1d.py mode (args)**
mode: ft: ポテンシャルのフーリエ変換を表示
band: バンド構造を表示
wf: 波動関数を表示
Usage1: **python pw1d.py (ft a na potttype bwidth bpot)**
Usage2: **python pw1d.py (band a na potttype bwidth bpot nG kmin kmax nk)**
Usage3: **python pw1d.py (wf a na potttype bwidth bpot nG kw iLevel xwmin xwmax nxw)**
potttype: ポテンシャル型 現在は rect のみ実装
実行例 1 : **python pw1d.py ft 5.4064 64 rect 0.5 10.0**
格子定数 5.4064 Å を 64 分割 (FFT を使うため、 2^n である必要がある) し、フーリエ変換した係数をプロット。
ポテンシャル障壁 0.5 Å 幅、高さ 10.0 eV。
実行例 2 : **python pw1d.py band 5.4064 64 rect 0.5 10.0 3 -0.5 0.5 21**
格子定数 5.4064 Å を 64 分割。ポテンシャル障壁 0.5 Å 幅、高さ 10.0 eV。
平面波基底を 3 つ用いて、 $k = [-0.5, 0.5]$ の範囲を 21 分割してバンド構造をプロット。
実行例 3 : **python pw1d.py wf 5.4064 64 rect 0.5 10.0 3 0.0 0 0.0 16.2192 101**
格子定数 5.4064 Å を 64 分割。ポテンシャル障壁 0.5 Å 幅、高さ 10.0 eV。
平面波基底を 3 つ用いて、 $k = 0.0$ におけるバンドの 0 番目の準位の波動関数を描く。
(注意：準位の番号は、エネルギー準位順にはなっていない。コンソール出力で確認すること)
波動関数は $0.0 \sim 16.2192$ Å の範囲を 101 分割してプロット。
資料： [pw.pdf](#)
- **レベル★★★ 転送行列法による透過率、波動関数の計算** [transfer_matrix.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：転送行列法による、一次元多重井戸型ポテンシャルの電子の透過率
使用しているアルゴリズム：なし
Usage1: **python transfer_matrix.py (wf nz Ez0)**
Usage2: **python transfer_matrix.py (tr nz Ez0 Emin Emax nE)**

バンド理論

- **レベル★ 二次元波動関数の描画** [wavefunction2D.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：自由電子モデル、箱型ポテンシャル量子ドット、水素原子用モデルの 2 次元波動関数を描画
使用しているアルゴリズム：なし
Usage1: **python wavefunction2D.py pw kx0 ky0 kz0 kx ky kz**

- **レベル★★ 三次元自由電子バンド** [free_electron_band.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元バンド構造
使用しているアルゴリズム：なし
実行方法： **python free_electron_band.py**

- **レベル★★★ 平面波基底による一次元バンド計算** [pw1d.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：平面波基底と井戸型ポテンシャルによる一次元バンド構造
使用しているアルゴリズム：フーリエ変換 (numpy.fft.fft()), エルミート行列の対角化 (numpy.linalg.eig())

- **レベル★★★ 転送行列法による透過率、波動関数の計算** [transfer_matrix.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：転送行列法による、一次元多重井戸型ポテンシャルの電子の透過率
使用しているアルゴリズム：なし
Usage1: **python transfer_matrix.py (wf nz Ez0)**

- **レベル★★★★ Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド計算** [kronig_penney.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド構造と波動関数
使用しているアルゴリズム：多値方程式の解法 (直接探索、セカント法)
Usage: **python kronig_penney.py**
Usage1: **python kronig_penney.py (graph a bwidth bpot k Emin Emax nE)**

第一原理計算関係

- **レベル★★★★ DFTの自己相互作用誤差: HF近似とLDAによる水素原子1s 軌道:** [H1s-HF-LDA.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明：DFTの自己相互作用による誤差を、自己相互作用のないHF近似と比較
使用しているアルゴリズム：数値積分 (多項式適合法 `scipy.integrate.quad()`)
変分原理ではSIMPLEX法 (`scipy.optimize()`, `method='nelder-mead'`)
Usage: **python H1s-HF-LDA.py mode Z ka Ne**
mode: 次の文字の組み合わせ d: 基本的なグラフの表示 v: kaを変分原理で最適化 e: 軌道準位では
ギーで出力
k: kaを変化させたグラフをプロット n: Neを変化させたク

プロット

- 実行例 1 : **python H1s-HF-LDA.py ng 1.0 1.0 1.0**
ka = 1.0 (HFの H 1s 軌道波動関数) での 1 s 軌道準位をNeを0~1と変化させてプロット

Schrödinger方程式と 一電子Schrödinger方程式

Newtonの運動方程式

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}$$

- ・デカルト座標以外では表式が変わる場合がある
- ・力の概念がはっきりしない
=> エネルギーの方が基本的な物理概念
- ・時間や座標を本当に理解しているか？
=> 相対性理論で崩壊

古典力学から量子力学へ

古典論と量子論の違い: プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ を無視できるか、できないか
共役な物理量 q, p_q の交換関係 $[q, p_q] = qp_q - p_qq = i\hbar/2\pi$ (Fermi粒子)

q : 一般化座標

p_q : q に共役な一般化運動量

\Rightarrow Heisenbergの不確定性原理 $\Delta q \Delta p_q \geq \hbar/2$ ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$)

(第一) 量子化: 共役な物理量 q, p_q の交換関係
$$qp_q - p_qq = i\hbar$$

”普通の数 (C数)” ではない (積の交換法則 $AB = BA$)

\Rightarrow **$AB \neq BA$ となる数学を使う必要 (非可換代数): Q数**

量子理論の基本と定式化のバリエーション

定式化: どの定式化を使っても良い。問題によって解の容易さに違いがある

1. Heisenbergの行列力学: 行列方程式 (参考: 朝永振一郎 量子力学I)
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (線形代数的ベクトル) が得られる。

2. 波動力学 (Schrödinger方程式): 微分方程式
古典的なHamiltonianに、物理量の交換関係を導入 (第一量子化)。
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (関数空間のベクトル、場) が得られる。

3. 第二量子化 (場の量子論): 非可換代数方程式
場を量子論的な交換関係を満たすように量子化
固有値 (固有エネルギー)、
固有状態 (状態ベクトル $\prod_q \hat{a}_q^\dagger |0\rangle$: 真空 $|0\rangle$ に生成演算子 \hat{a}_q^\dagger を作用)

4. 密度汎関数理論: Hohenberg-Kohnの定理
数学的定理: すべての物理量を電子密度 $\rho(r)$ の汎関数として扱える
一般にSchrödinger方程式類似の一電子微分方程式として扱う (Kohn-Sham方程式)

(時間に依存しない) Schrödinger方程式

古典的なハミルトニアン $H(r, p, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(r, p)$

交換関係 $\hat{x} = x, \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 解けるのであれば、
 $\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_x = p_x$ でもいい

ハミルトニアン中の物理変数 (x, p など) を演算子 (Q数) とみなし、
交換関係を満たすように置き換え、

$$H = \sum \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla_i)^2 + V(\mathbf{r})$$

波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ に作用させる

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{Schrödinger方程式}$$

- ・多変数(粒子数×6)の偏微分方程式
- ・解析的には解けない

一電子Schrödinger方程式

Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{r}_i)$$

波動関数

$$\Psi(\mathbf{r}_i)$$

全エネルギー

$$E$$

変数分離

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{r}_N)$$

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \sum h_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$$



$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_i(\mathbf{r}_i)$$

$$h_i\phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\phi(\mathbf{r}_i)$$

一電子Schrödinger方程式

一電子Schrödinger方程式: Hatree近似

電子の波動関数の反対称性 (Pauliの排他律) を無視:

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{im}} + \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}_m)\phi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{im}} d\mathbf{r}_m$$

運動

電子-核

電子-電子 (Hartree項)

エネルギー

$$h_i\phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\phi(\mathbf{r}_i) \text{ Hatree方程式}$$

一電子Schrödinger方程式: Hartree-Fock近似

Pauliの排他律: 電子の奇数回の入替えに対する波動関数の反対称性

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_s^2 - \sum_m \frac{Z_m}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_s|} + \sum_t \int \frac{\varphi_t^*(\mathbf{r}_t) \varphi_t(\mathbf{r}_t)}{|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_s|} d\mathbf{r}_t \right\} \varphi_s(\mathbf{r}_s) + \int V_{XS}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_t) \varphi_s(\mathbf{r}_t) d\mathbf{r}_t = \varepsilon_s \varphi_s(\mathbf{r}_s)$$

交換相互作用

$$V_{XS}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_t) = - \sum_t \frac{\varphi_t^*(\mathbf{r}_t) \varphi_t(\mathbf{r}_s)}{|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_s|}$$

Pauliの排他律を考慮した一電子Schrödinger方程式
一電子Hartree-Fock方程式

バンド理論: 実空間像

結晶中の電子は自由電子としてふるまう
(原子による散乱が無い)

固体物理の問題

結晶中には原子・電子が詰まっている。

なぜ、電子が散乱されずに移動できるのか

回答：バンド理論（Blochの定理）

アモルファス半導体研究の初期の疑問

Blochの定理

- ・電子が散乱されずに移動できるのは、完全周期系に限られる

金属電子論

- ・バンドギャップはBZ端において進行波と反射波が定在波を作るために生じる
- ・なぜアモルファス物質でバンドギャップが生じるか？
- ・なぜアモルファス半導体で電子伝導が起こるか？
- ・アモルファス半導体では有効質量の概念はナンセンスか？

バンド理論の長所と短所

長所: Blochの定理により固有値問題を
単位格子内の問題に縮減できる

短所: ⇔ 完全周期性が必要
減衰モードを表現できない
励起状態も完全周期性をもってしまう

⇔ 波数空間(バンド構造)で電子構造を表現
直観的に理解しにくい
電子が動いているイメージが作りにくい

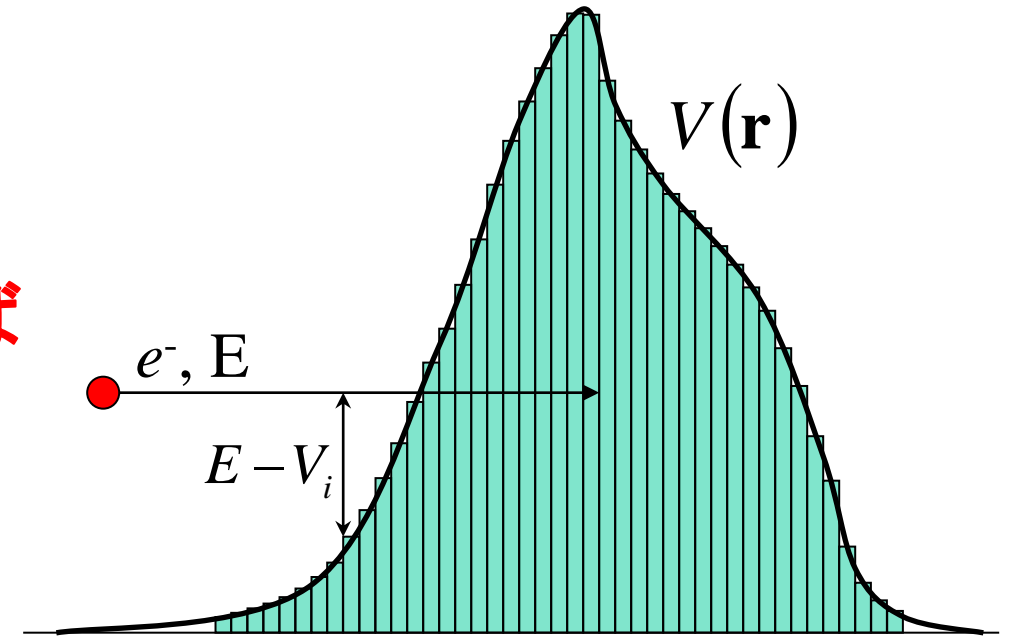
近似的に解くのは簡単：電子は波である：平面波で近似

Schrödinger方程式

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

ある区間で $V(r) \sim V_i$ (一定) とみなせれば

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_i] \Psi(\mathbf{r})$$



区間ごとに波数の異なる平面波で接続できる

$$\Psi(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) + B \exp(-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$$

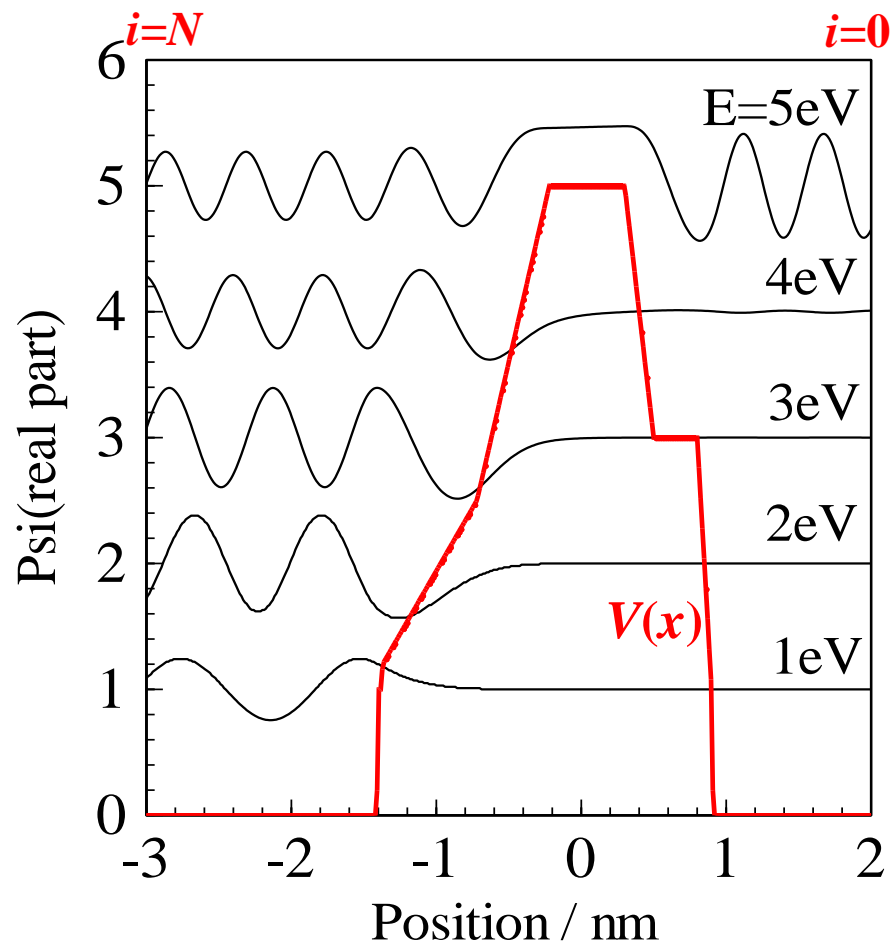
$$k_i = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_i)}$$

平面波近似: 転送行列法

H. Mizuta, T. Tanoue, "The Physics and Applications of Resonant Tunnelling Diodes," Cambridge Univ Press (1995)

Y. Ando and A. Itoh, J. Appl. Phys. 61 (1987) 1497

$$\Psi_i(x) = A_i \exp(ik_i x) + B_i \exp(-ik_i x) \quad k_i = \sqrt{\frac{2m_i}{\hbar^2} (E - V_i)}$$



境界条件

$$\Psi_i(x_{i+1}) = \Psi_{i+1}(x_{i+1})$$

$$m_i^{-1} \Psi'_i(x_{i+1}) = m_{i+1}^{-1} \Psi'_{i+1}(x_{i+1})$$

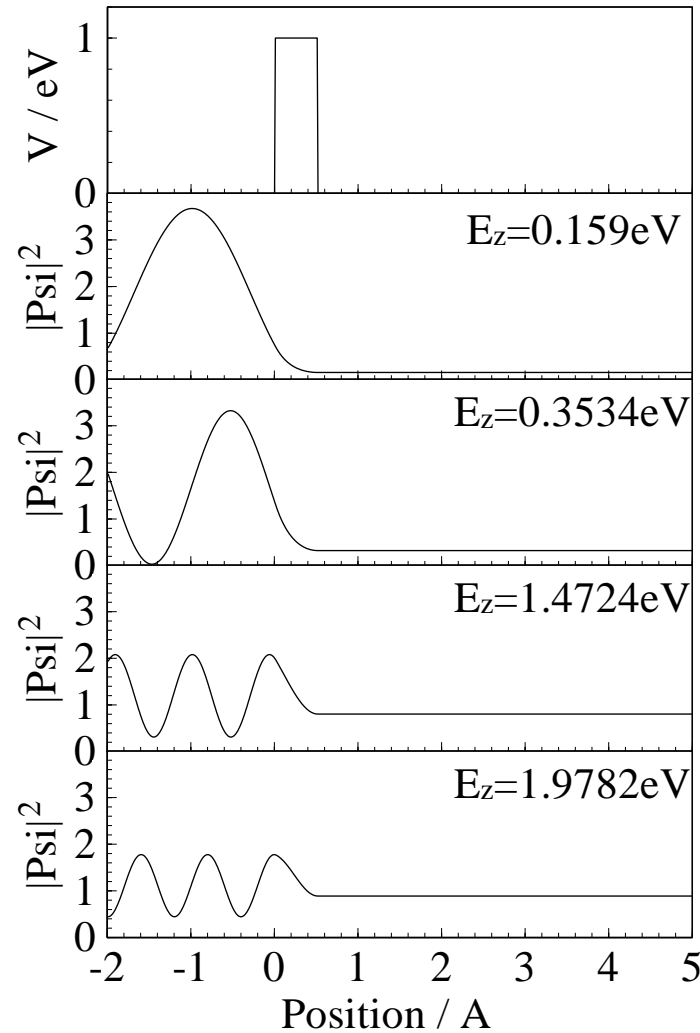
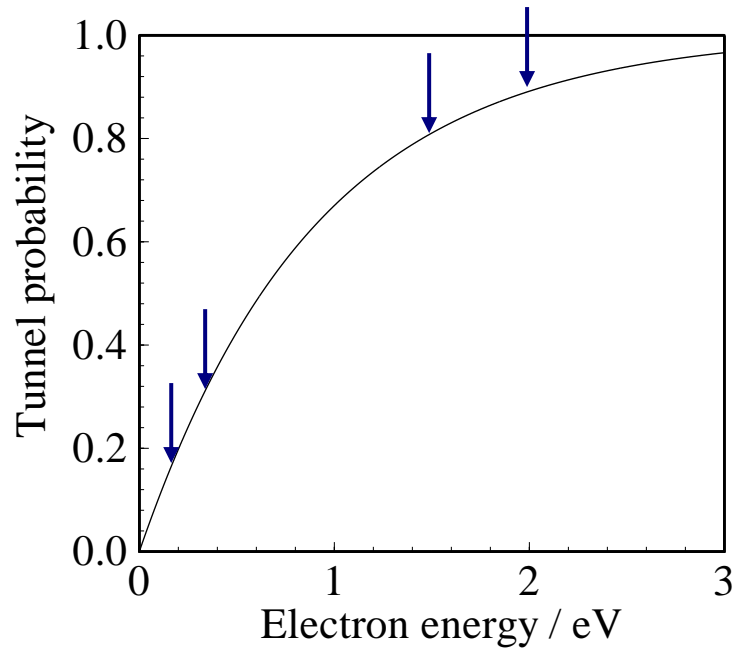
$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_i P_i & \alpha^-_i / Q_i \\ \alpha^-_i Q_i & \alpha^+_i / P_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$\alpha^\pm_i = \frac{1}{2} [1 \pm (m_{i+1} / m_i) (k_i / k_{i+1})]$$

$$P_i = \exp[i(k_i - k_{i+1})x_{i+1}]$$

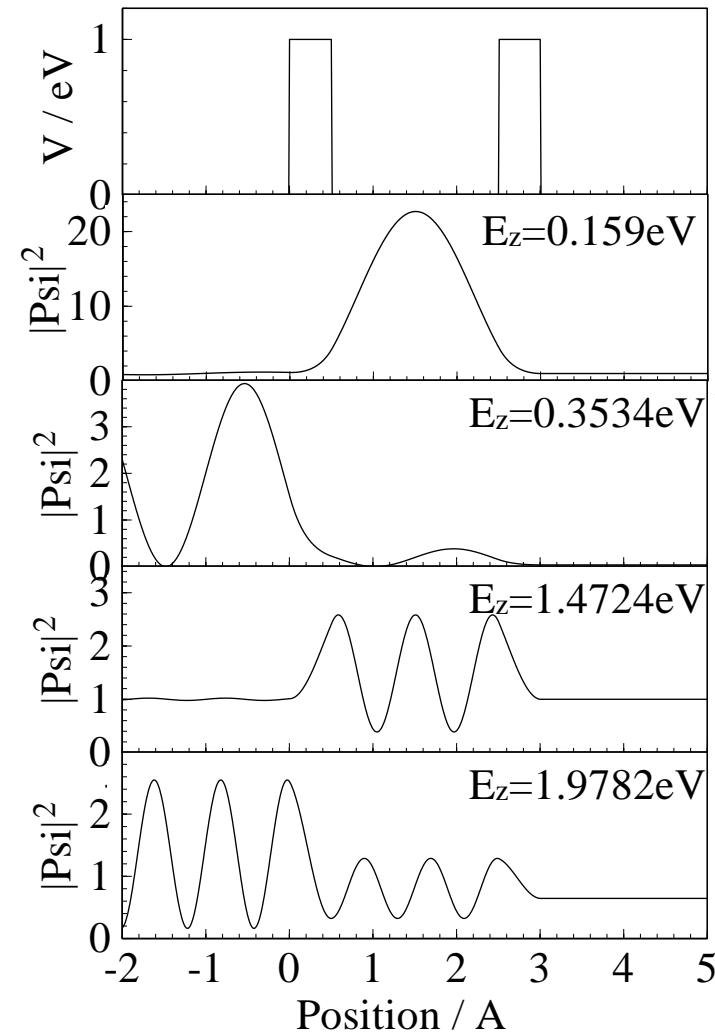
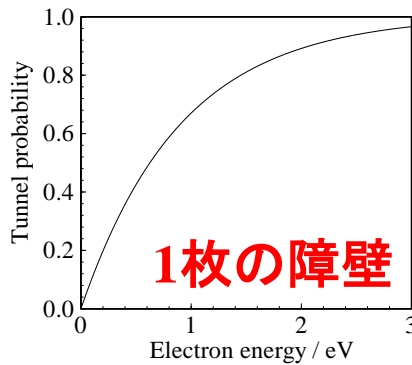
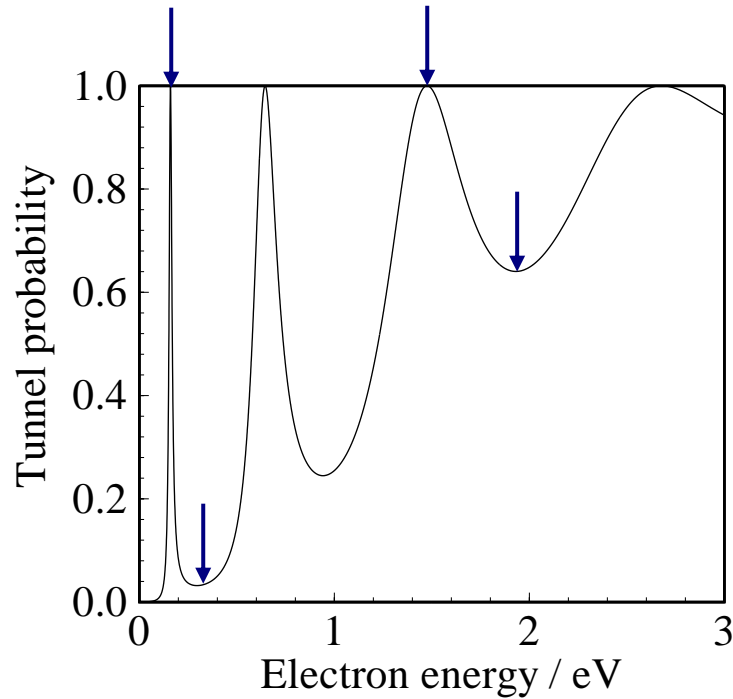
$$Q_i = \exp[i(k_i + k_{i+1})x_{i+1}]$$

1枚の障壁のトンネル



原子 (障壁) による散乱で、透過率は必ず 1 より小さい
=> 原子がたくさんあったら、透過率は 0 になる？

2枚の障壁のトンネル (QW, RTD)

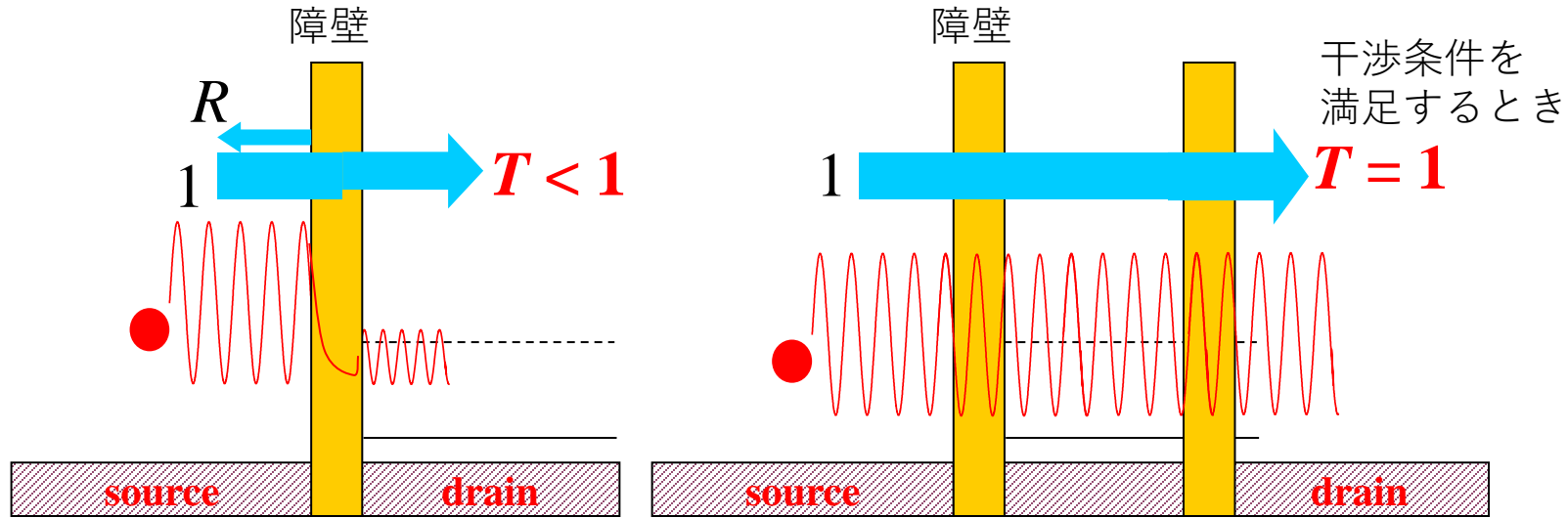


原子がたくさんあったら、透過率は 0 になる？

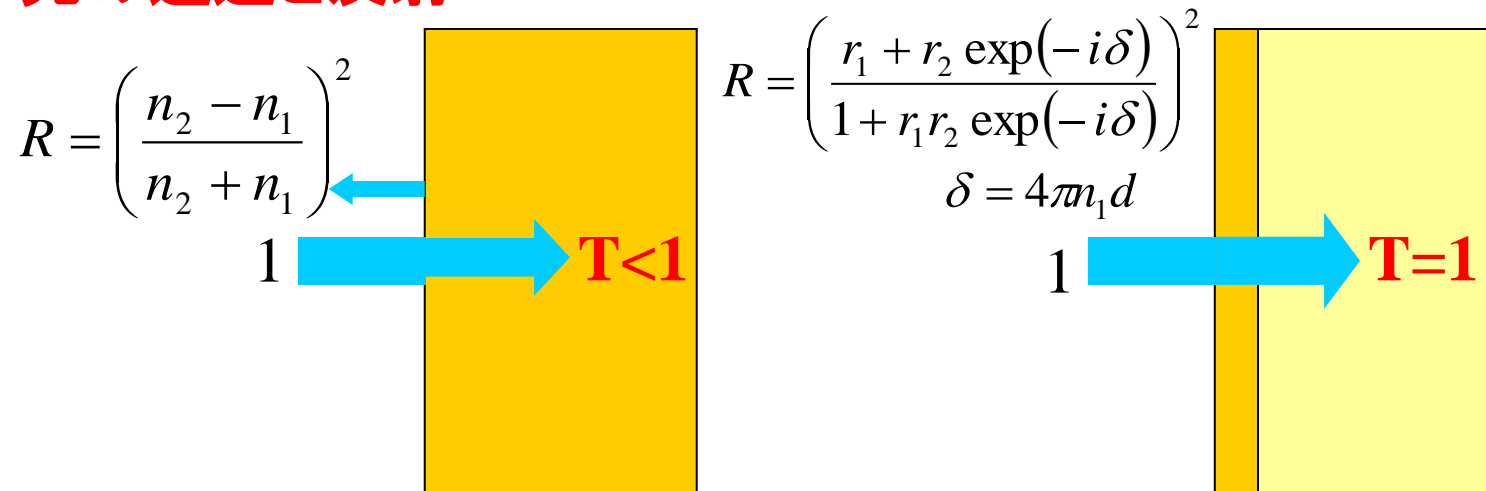
=> 原子 (障壁) が 2つ以上あれば、特定のエネルギーで 100% 透過する

電子と光の散乱

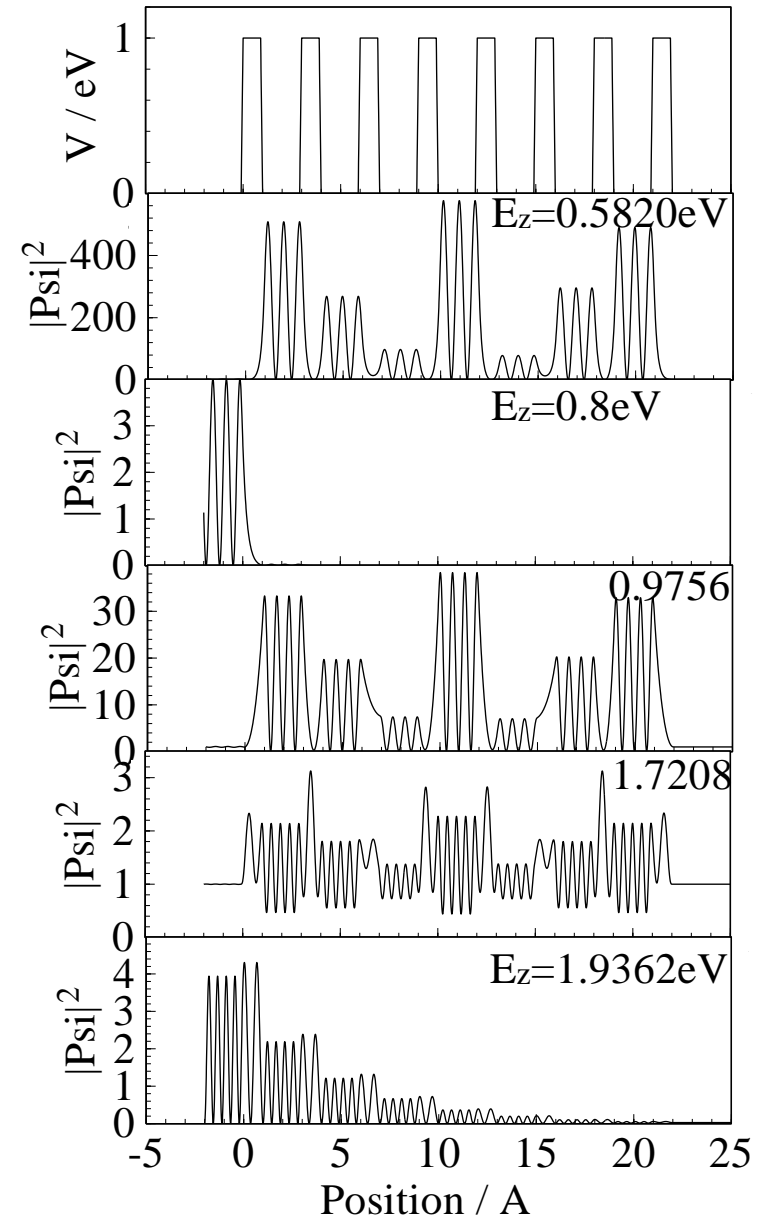
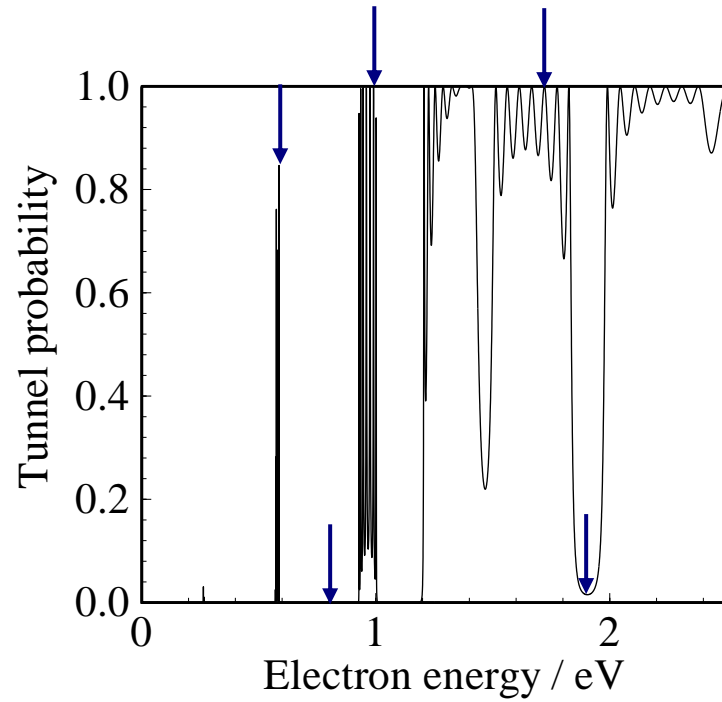
電子の透過と反射



光の透過と反射

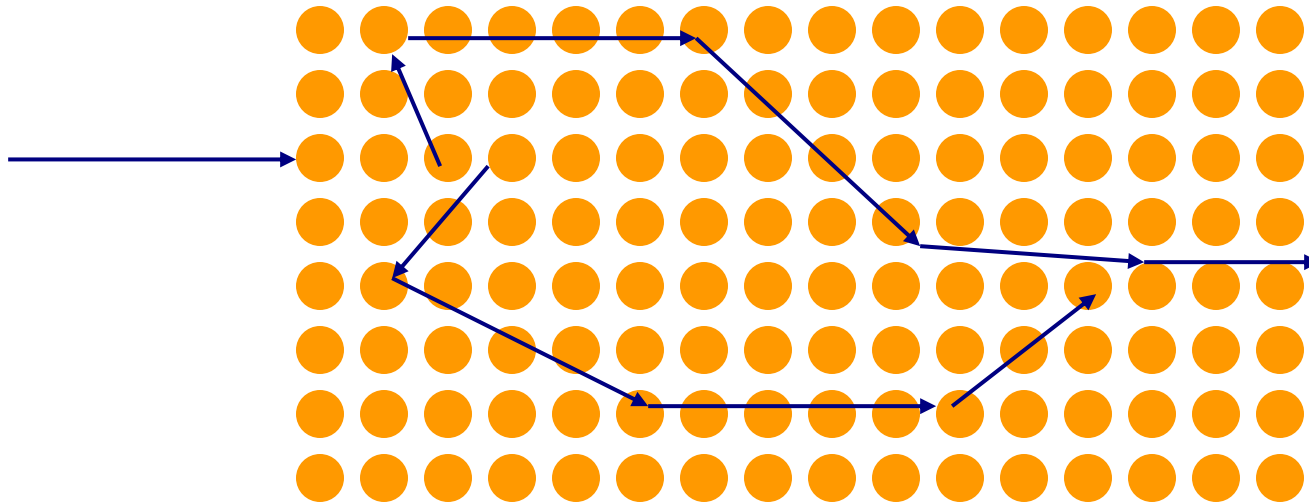


多重量子井戸 (MQW) の透過: バンド

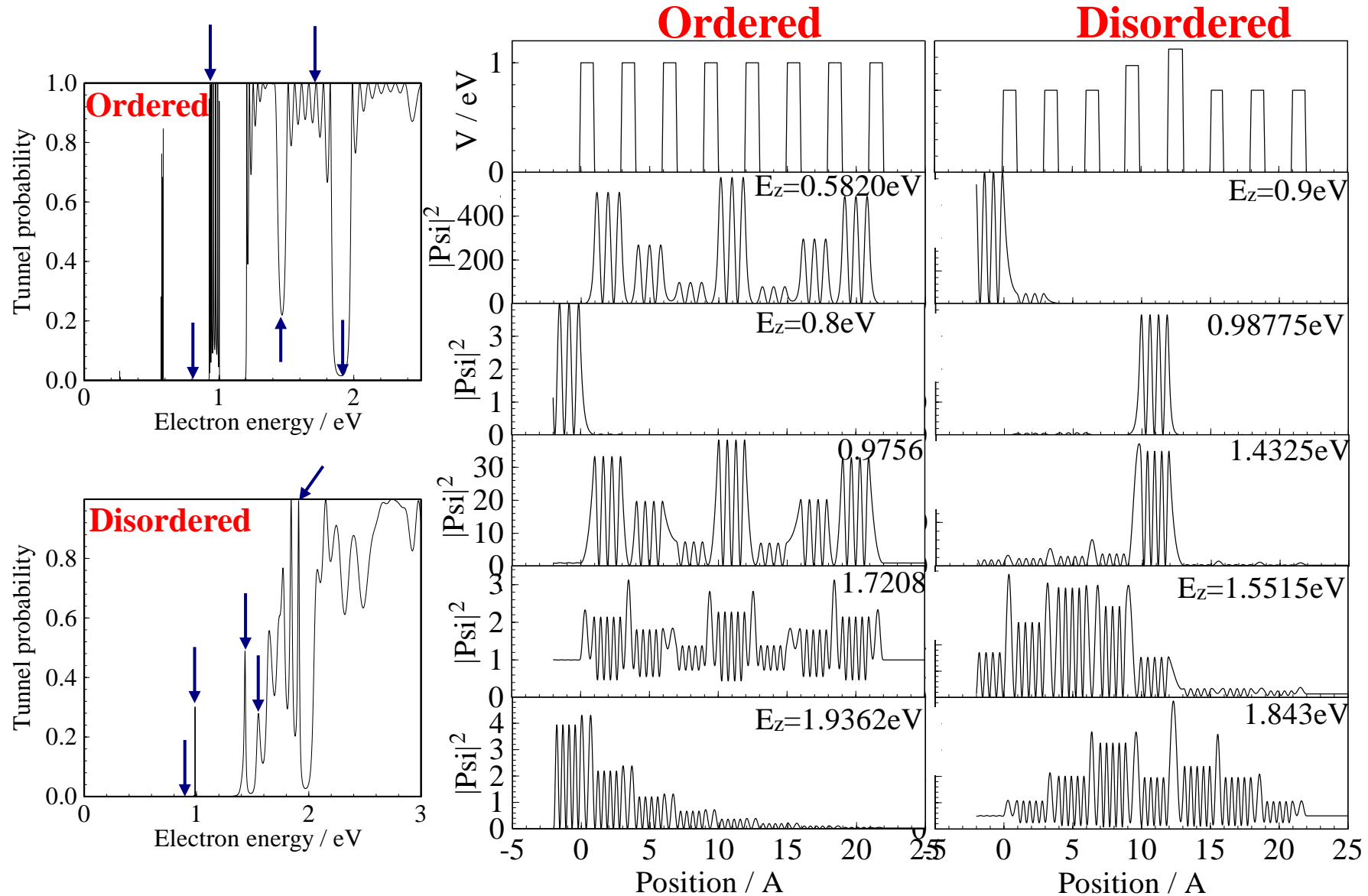


結晶における電子の透過

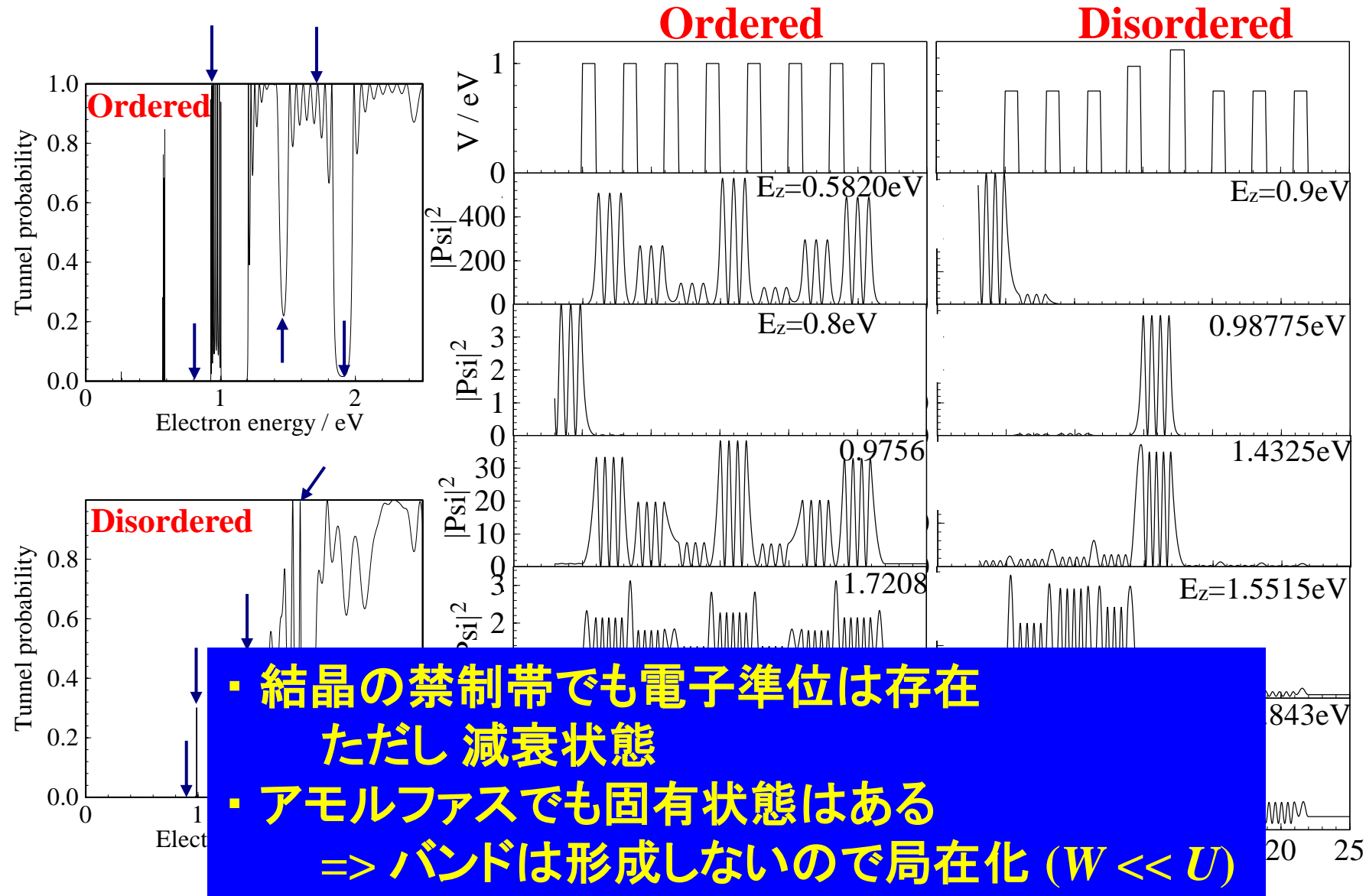
- ・電子が結晶を透過できる ($T = 1$) のは、
三次元に配列した原子からの散乱波が干渉する結果
- ・バンド構造は、透過できる状態のみを表示
- ・任意の運動エネルギーにおいて状態は存在する
ただし、そのほとんどは減衰(散乱)を伴う



欠陥のある多重量子井戸における電子の透過



欠陥のある多重量子井戸における電子の透過



プログラム: 転送行列法 (新バージョン)

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/index.html>

Transfer_matrix.py

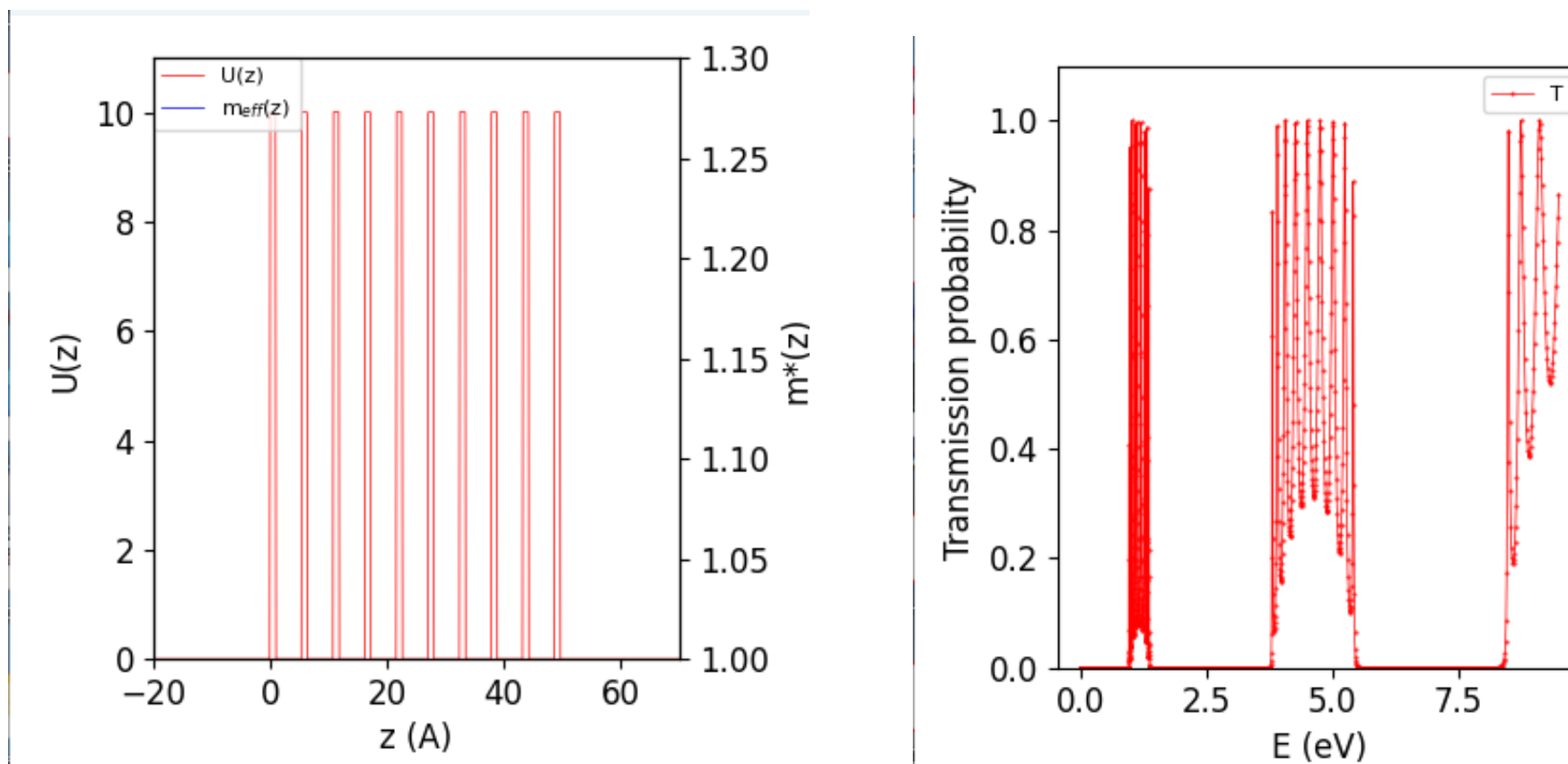
`python transfer_matrix.py tr mqw 1001 0.1 0.01 9.5 5001`

Potential: Si の格子定数をもつMQW

$a = 5.4064 \text{ \AA}$, $m^* = 1.0m_e$, 障壁幅 0.5 \AA , 障壁高さ 10.0 eV , 10周期

Zを1001分割、 0.1 eV での波動関数を計算

$0.01 \sim 9.5 \text{ eV}$ のエネルギー範囲を5001分割して透過率を計算



プログラム: 転送行列法 (新バージョン)

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/index.html>

Transfer_matrix.py

python transfer_matrix.py wf mqw 5001 Ez

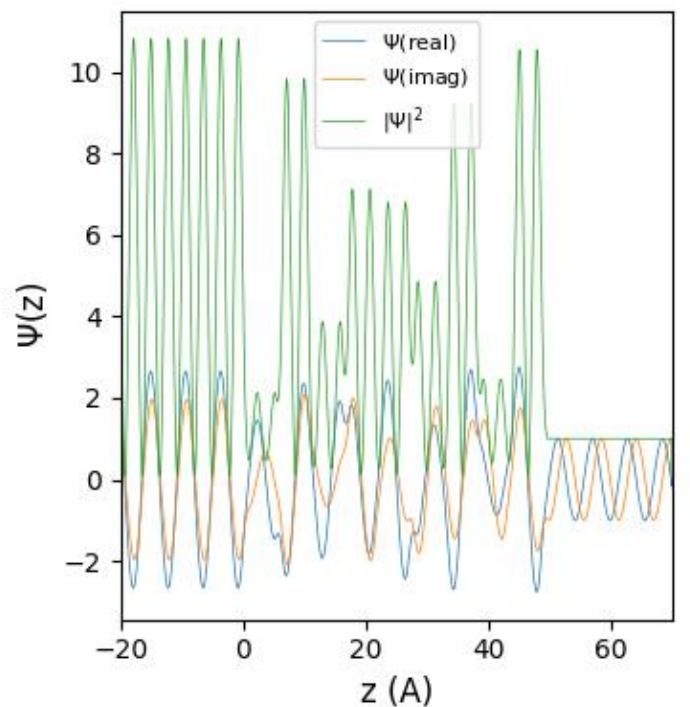
Potential: Si の格子定数をもつMQW

$a = 5.4064 \text{ \AA}$, $m^* = 1.0m_e$, 障壁幅 0.5 \AA , 障壁高さ 10.0 eV , 10周期

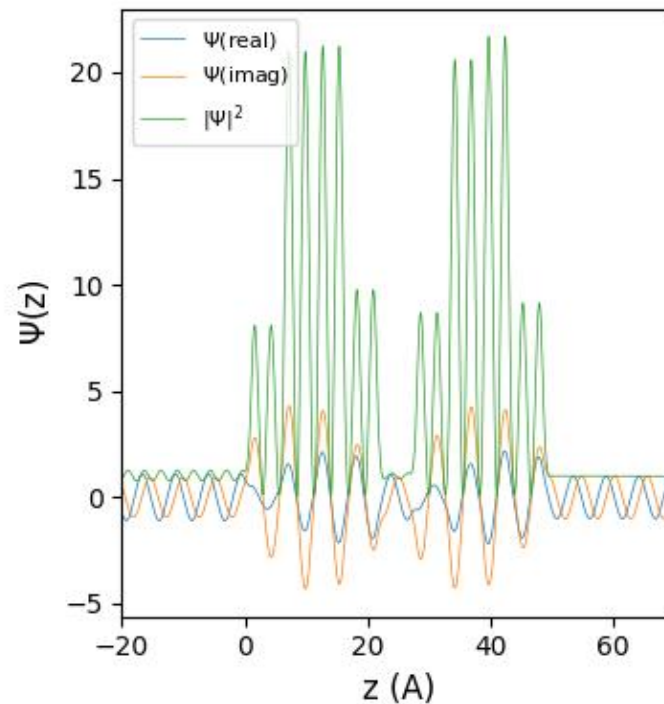
Zを1001分割、 0.1 eV での波動関数を計算

$0.01 \sim 9.5 \text{ eV}$ のエネルギー範囲を5001分割して透過率を計算

Ez = 4.630 eV (T(E)の谷)



Ez = 0.701645 eV (T(E) = 100%)



プログラム: 転送行列法 (新バージョン)

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/index.html>

Transfer_matrix.py

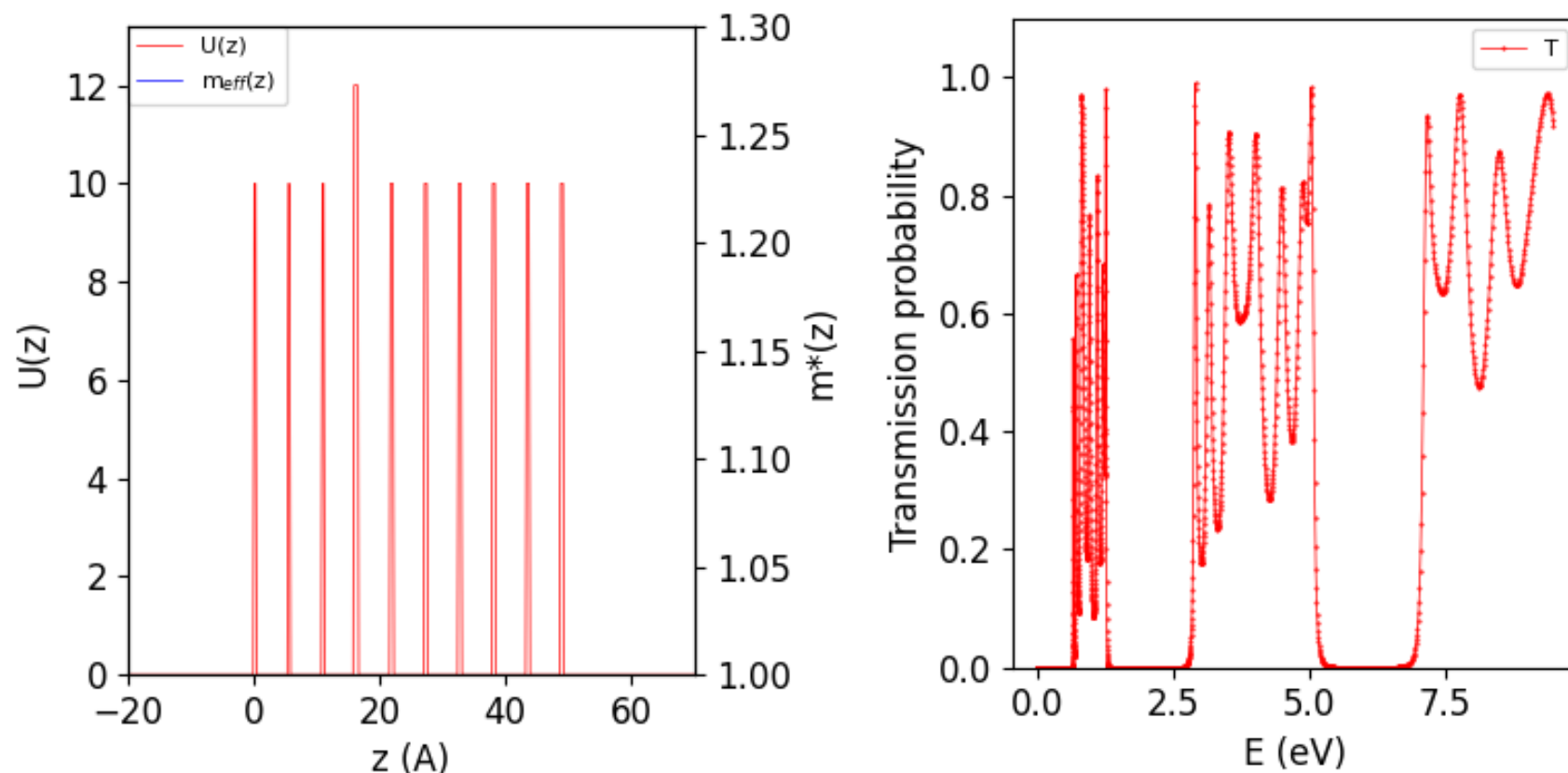
`python transfer_matrix.py tr potential_defect.xlsx 1001 0.1 0.01 9.5 5001`

Potential: Si の格子定数をもつMQWに欠陥を導入 (potential_defect.xlsxから読み込み)

$a = 5.4064 \text{ \AA}$, $m^* = 1.0m_e$, 障壁幅 0.5 \AA , 障壁高さ 10.0 eV , 10周期

Zを1001分割、 0.1 eV での波動関数を計算

$0.01 \sim 9.5 \text{ eV}$ のエネルギー範囲を5001分割して透過率を計算

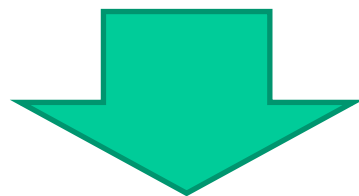


有効媒質近似・有効質量近似

半導体は原子がとびとびに並んでいるが……

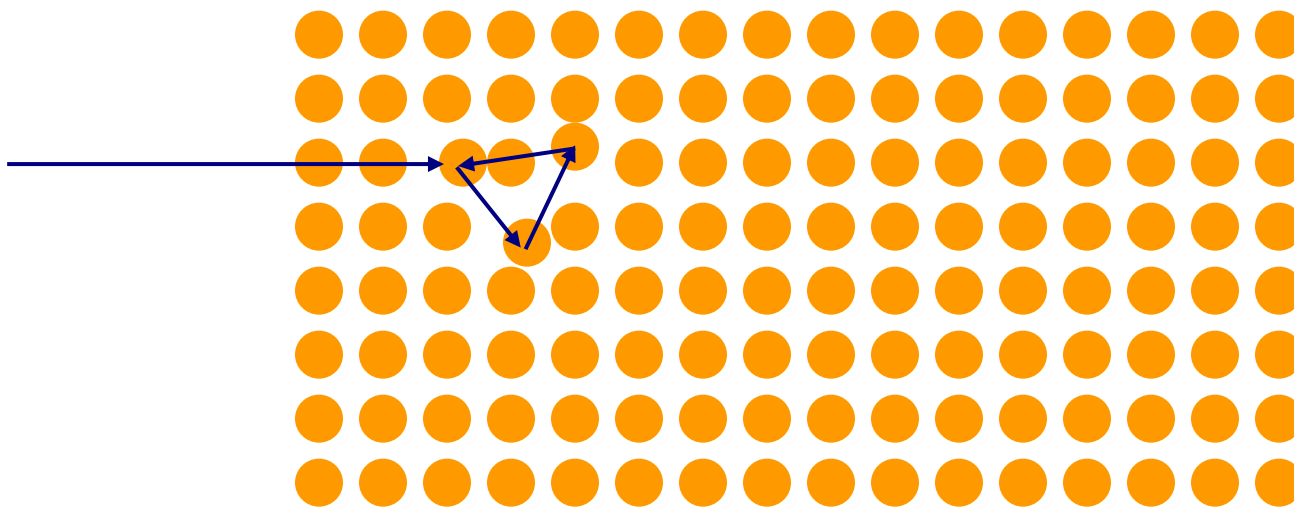
バンド理論、Blochの定理により、

バンド $E(k)$ にある電子には周期的に並んだ原子による
散乱は受けない

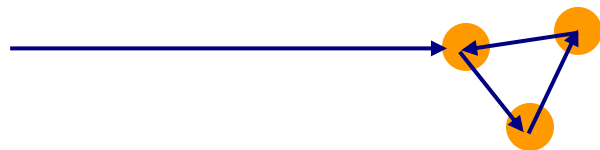


- ・ 誘電率 ϵ の均質媒質と近似できる
- ・ 電子は有効質量 m_e^* と電荷 $-|e|$ を持つ粒子と近似できる

乱れのある結晶における電子の透過

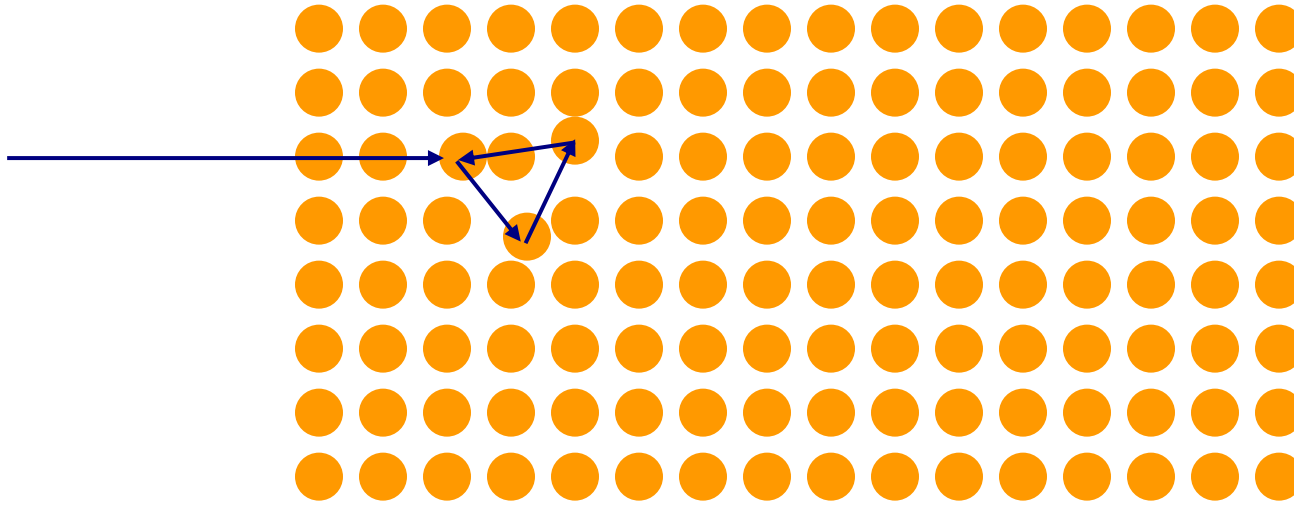


- ・背景の結晶部分は電子の透過だけに寄与するので差分だけ考える

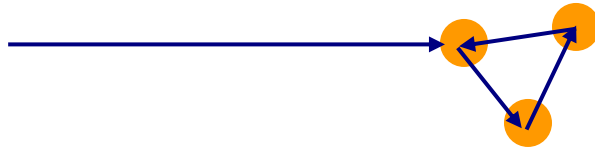


- ・乱れた構造による散乱と干渉の結果、定在波をつくる
アンダーソン局在

乱れのある結晶における電子の透過



- ・背景の結晶部分は電子の透過だけに寄与するので差分だけ考える



- ・乱れた構造による散乱と干渉の結果、定在波をつくる
アンダーソン局在

移動度 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ \Leftrightarrow 平均自由行程 $\sim 1 \text{ nm}$
波動関数の干渉長が 1 nm あれば
実験的には自由電子とみなせる

バンド理論: 1D 無限周期構造の解析解

Kronig-Penneyモデル

波数ベクトル k

エネルギー固有値 $E(k)$

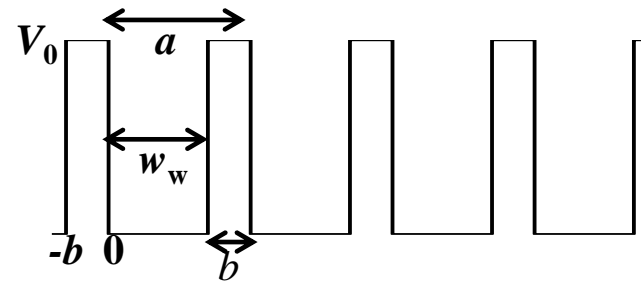
バンド理論: Kronig-Penneyモデル

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi = E\phi \text{ の解}$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(x) = \exp(i\mathbf{k}x)u(x), u(x+a) = u(x)$$

$$\text{井戸内: } \phi(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x) \quad \alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$$

$$\text{障壁内: } \phi(x) = C \exp(\beta x) + D \exp(-\beta x) \quad \beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$$



井戸－障壁での境界条件: $x = 0, -b$ で $\phi_{\mathbf{k}}(x), \phi_{\mathbf{k}}'(x)$ が連続

Blochの定理

$$: \phi_{\mathbf{k}}(x + a) = \lambda \phi_{\mathbf{k}}(x), \lambda = \exp(ika)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ \exp(i\alpha w_w) & \exp(-i\alpha w_w) & -\lambda \exp(-\beta b) & -\lambda \exp(\beta b) \\ i\alpha \exp(i\alpha w_w) & -i\alpha \exp(-i\alpha w_w) & -\beta \lambda \exp(-\beta b) & \beta \lambda \exp(\beta b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

左辺の行列の行列式が 0 になる必要がある

$$\cos ka = \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha w_w \sinh \beta b + \cos \alpha w_w \cosh \beta b \right)$$

bV_0 が一定の条件で $b \Rightarrow 0$ の近似を取ると

$$\cos ka = \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha} b \sin \alpha a + \cos \alpha a \right) \quad \longrightarrow \quad \cos ka = \left(\frac{mV_0}{\hbar^2} \frac{b}{2\alpha} \sin \alpha a + \cos \alpha a \right)$$

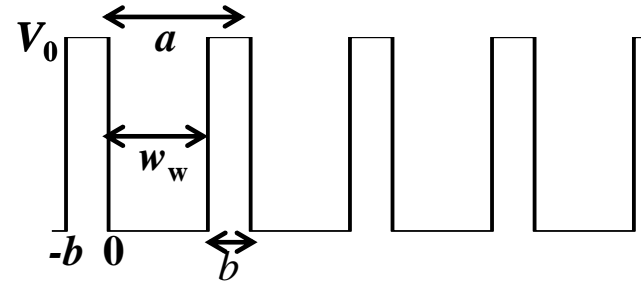
バンド理論: Kronig-Penneyモデル

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi = E\phi \text{ の解}$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(x) = \exp(i\mathbf{k}x)u(x), u(x+a) = u(x)$$

$$\text{井戸内: } \phi(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x) \quad \alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$$

$$\text{障壁内: } \phi(x) = C \exp(\beta x) + D \exp(-\beta x) \quad \beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$$



$$\lambda = \exp(ika)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ \exp(i\alpha w_w) & \exp(-i\alpha w_w) & -\lambda \exp(-\beta b) & -\lambda \exp(\beta b) \\ i\alpha \exp(i\alpha w_w) & -i\alpha \exp(-i\alpha w_w) & -\beta \lambda \exp(-\beta b) & \beta \lambda \exp(\beta b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

例えば $A = 1$ として

$$\begin{pmatrix} -i\alpha & -\beta & \beta \\ \exp(-i\alpha w_w) & -\lambda \exp(-\beta b) & -\lambda \exp(\beta b) \\ -i\alpha \exp(-i\alpha w_w) & -\beta \lambda \exp(-\beta b) & \beta \lambda \exp(\beta b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\alpha A \\ -\exp(i\alpha w_w) A \\ -i\alpha \exp(i\alpha w_w) A \end{pmatrix}$$

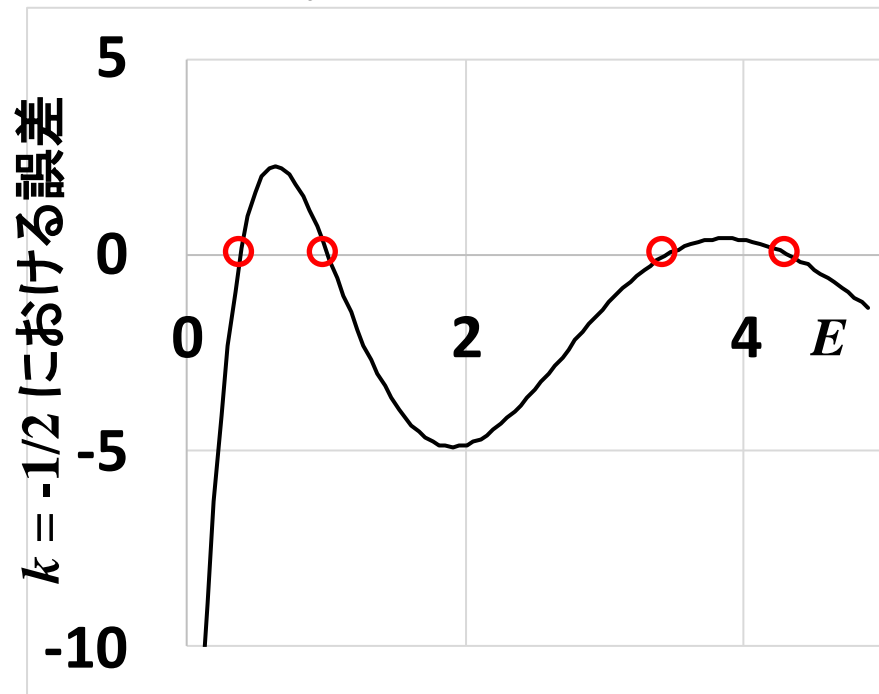
を解いて B, C, D を得る

Kronig-Penney方程式の解法

$$\Delta = - \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha w_w \sinh \beta b + \cos \alpha w_w \cosh \beta b \right) + \cos k a$$

周期 $a = 1$ nm, 障壁厚さ 0.1 nm, 障壁高さ 5.0 eV

有効質量 m_e , $k = (2\pi/a)[-1/2, 1/2]$

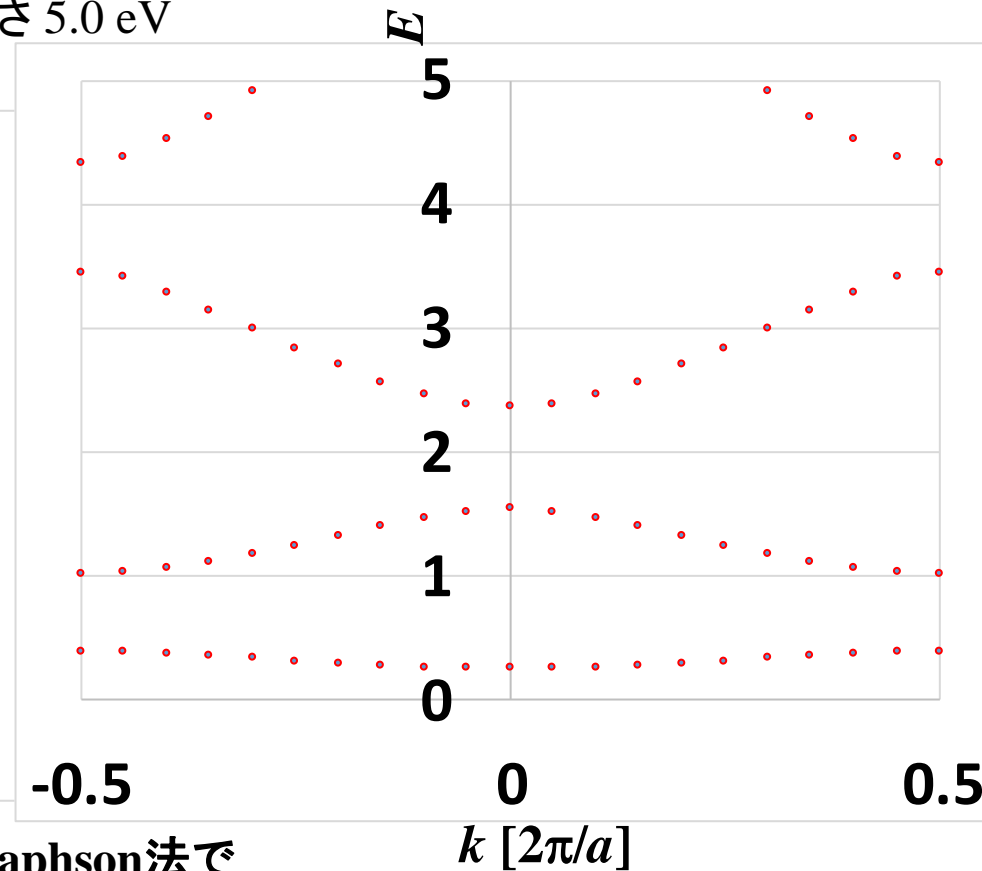


左図から求めた近似値

0.3675
1.0045
3.4545
4.3365

Newton-Raphson法で
誤差 10^{-10} で計算

0.3934
1.0244
3.4585
4.3345



プログラム: Kronig-Penneyモデル

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/index.html>

Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド計算

kronig_penney.py

Usage: python kronig_penney.py

Usage1: python kronig_penney.py (graph a bwidth bpot k Emin Emax nE)

Usage2: python kronig_penney.py (band a bwidth bpot nG kmin kmax nk)

Usage3: python kronig_penney.py (wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw)

実行例1: python kronig_penney.py graph 5.4064 0.5 10.0 0.0 0.0 9.5 51

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = 0.0$ についてのKronig-Penney方程式の残差 Δ を $E = 0.0 \sim 9.5$ eV の範囲を 51分割してプロット。 $\Delta = 0$ のEが固有エネルギー。

実行例2: python kronig_penney.py band 5.4064 0.5 10.0 -0.5 0.5 21

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = [-0.5, 0.5]$ の範囲を21分割してバンド構造をプロット。

実行例3: python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0 0.0 16.2192 101

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = 0.0$ における下から 0 番目の準位の波動関数をプロット。

波動関数は $x = 0.0 \sim 16.2192$ Å を 101 分割してプロットする。

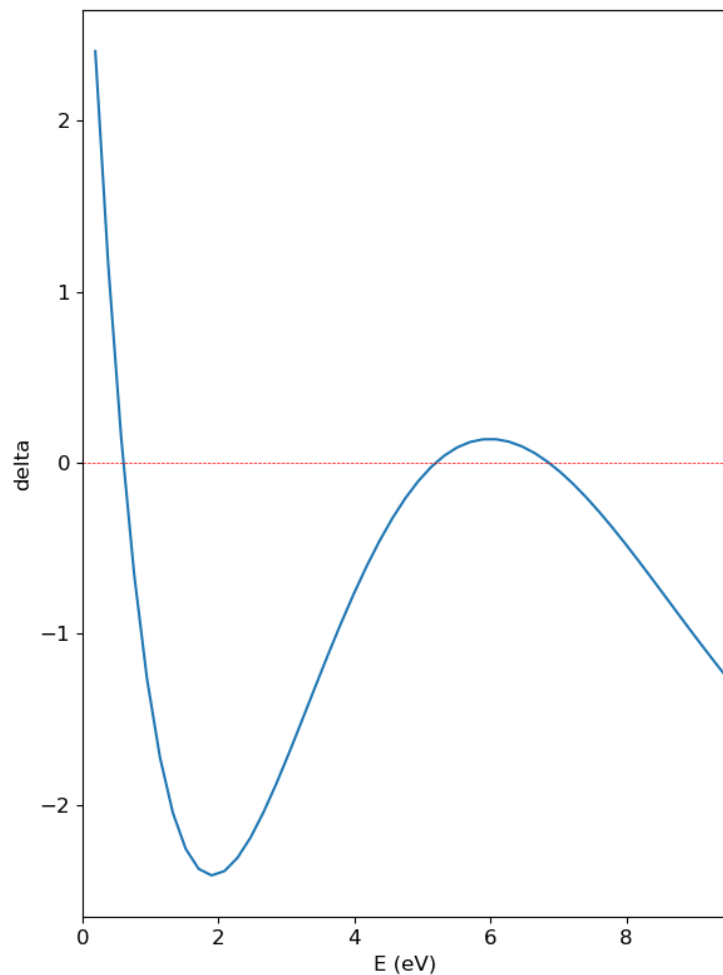
プログラム: Kronig-Penneyモデル

kronig_penney.py

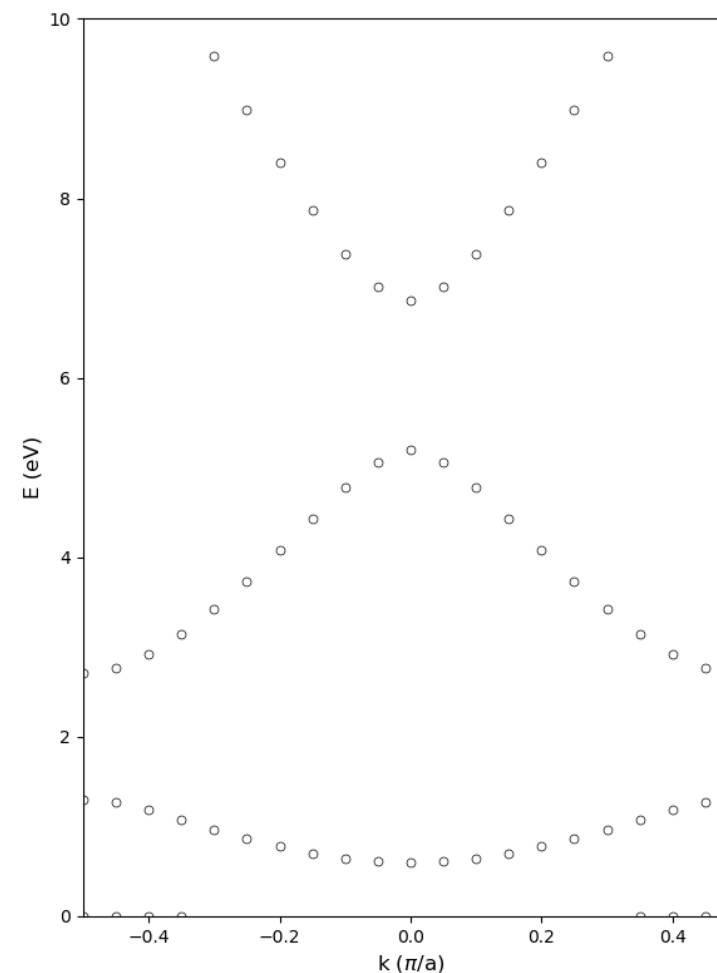
Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$

障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

python kronig_penney.py



python kronig_penney.py band



プログラム: Kronig-Penneyモデル

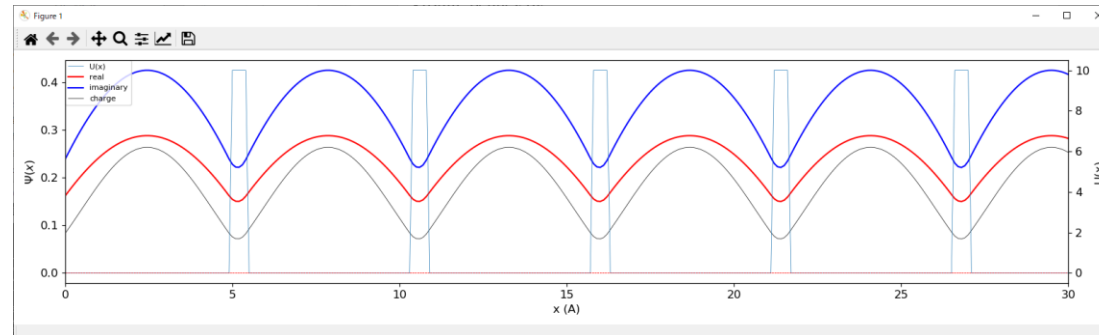
kronig_penney.py

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$

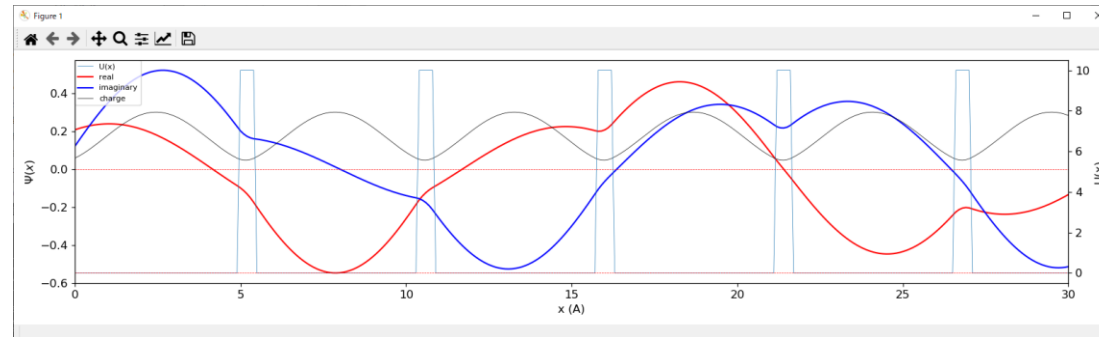
障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

`python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 k 0 0.0 16.2192 101`

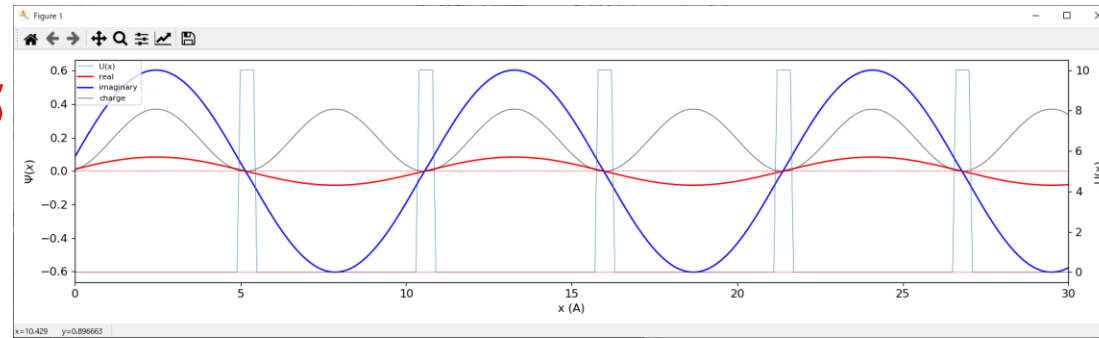
$k = 0$



$k = 0.3$



$k = 0.5$



バンド理論: 1D 無限周期構造の解析解

Tight-bindingモデル

**周期構造 (回転対称性 C_N) の
状態は簡単に解ける (巡回群)**

重要な近似法: 関数の一次結合

完全基底系: 任意の関数は完全基底系の関数の一次結合に展開できる

例: 任意の三次元ベクトル r は基底ベクトル a, b, c を使って

$$\mathbf{r} = C_a \mathbf{a} + C_b \mathbf{b} + C_c \mathbf{c} \text{ と表せる}$$

例: フーリエ変換: 任意の関数 $f(x)$ は基底関数 e^{ikx} を使って

$$f(x) = \int c(k) \exp(ikx) dk \text{ と表せる}$$

完全基底系で展開できない場合は、近似となる:

正確な波動関数 Ψ を **ある関数群 (何でもいい) u_n の一次結合で近似**する

$$\Psi = \sum_{n=0}^N C_n u_n$$

u_n : 基底関数

平面波 : Plain Wave (PW)

原子の波動関数 : Atomic Orbital (AO)

Gauss型 : Gaussian-type Orbital (GTO)

Slater型 (指数関数): Slater-type Orbital (STO)

一電子波動関数、基底状態の波動関数、など

基底関数を用いた一般解法

正確な波動関数 Ψ を基底関数 u_n の一次結合であらわす

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{ni} u_n(\mathbf{r}_i)$$

変分原理: エネルギーの期待値を係数 C_n あるいは C_m^* で最小化

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_n C_n^* C_n \langle u_m | u_n \rangle}$$

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

変分法: Roothaan-Hall方程式

リッツの変分原理:

任意の波動関数 Ψ に対するハミルトニアン H の期待値 $\langle H \rangle$ は基底状態のエネルギー固有値 E_0 よりも大きいか等しい

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \geq E_0$$

正確な波動関数 Ψ を基底関数 u_n の一次結合であらわす

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n u_n$$

変分原理により、エネルギーの期待値を係数 C_n あるいは C_m^* で最小化

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_n C_n^* C_n \langle u_m | u_n \rangle}$$

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

量子計算の方程式は多くの場合、固有値問題に帰着する

Roothaan-Hall方程式

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$
$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

共鳴積分 (Fock matrix)

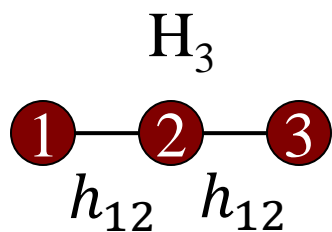
移送積分 (transfer matrix)

$$H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$$

波動関数間の
相互作用

重なり積分 (transfer integral) $S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$

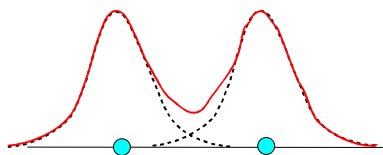
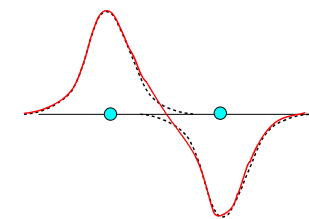
水素分子H₃



$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

簡単に手計算で解く: 対称適合化軌道

$$c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 \pm c_3)$$



$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \\ \sqrt{2} h_{12} & \varepsilon_{1s} & 0 \\ 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & -1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix}$$

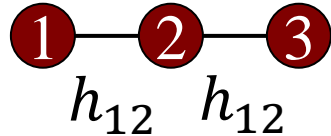
$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{1s} \mp \sqrt{2} |h_{12}|, \quad \varepsilon_{non-bonding} = \varepsilon_{1s}$$

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_+ \pm \varphi_2), \quad \varphi_- = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3)$$

環状水素分子H₃

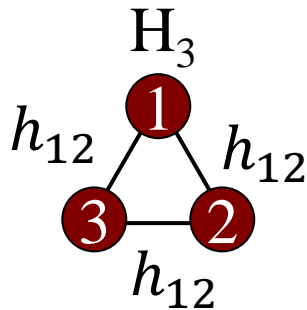
$$\phi(x) = \sum_j c_j \varphi_j$$

直線状H₃



$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

環状H₃



$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j) \quad x_j = ja \quad N = 3$$

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad a: \text{原子間距離}$$

$$l: 0 \sim 2 \text{ の整数}$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

環状H₃分子の解

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad N=3, l=0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)] \\ \varepsilon_{1s} \exp(ik_l a) + h_{12}[1 + \exp(i2k_l a)] \\ \varepsilon_{1s} \exp(i2k_l a) + h_{12}[1 + \exp(ik_l a)] \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \\ \exp(ik_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(-ik_l a) + \exp(ik_l a)]\} \\ \exp(i2k_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(-i2k_l a) + \exp(-ik_l a)]\} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \\ \exp(ik_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(i2k_l a) + \exp(ik_l a)]\} \\ \exp(i2k_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \exp(ik_l x_j) = \exp(ik_{l+nN} x_j) \\ \text{の関係を用いた} \\ (n \text{ は整数}) \end{matrix}$$

$$= \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix}$$

固有値 $\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)] = \varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(-ik_l a)]$

$$= \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(ik_l a)$$

環状H₃分子の解

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

$$x_j = ja$$

$$N = 3$$

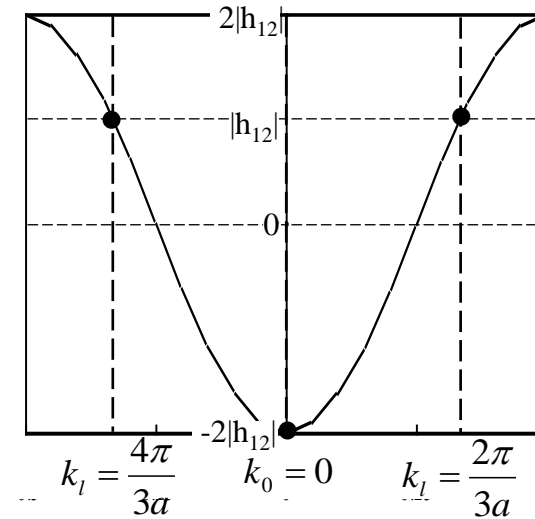
$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

a : 原子間距離

l : 0~2の整数

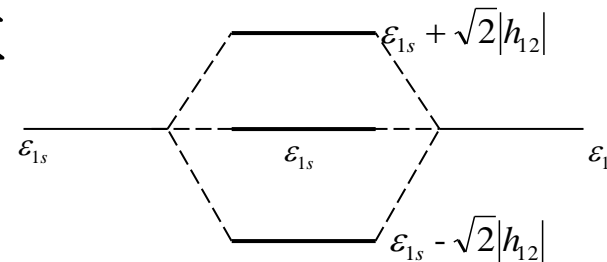
環状H₃分子のエネルギー準位

$$\varepsilon_{1s} - 2|h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} + |h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$



直線状H₃分子のエネルギー準位

$$\varepsilon_{1s} - \sqrt{2}|h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} \quad \varepsilon_{1s} + \sqrt{2}|h_{12}|$$



N個の波動関数が周期的に 並んでいる場合の解

環状H₃分子の結果は、N個の水素原子が環状に繋がっているH_N分子にそのまま拡張できる。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j) \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad x_j = ja \quad j, l: 0 \sim N-1 \text{の整数}$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

解法

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & \cdots & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & 0 & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix}$$

の左辺に $c_i = \exp(ik_l x_i)$ を代入して確認する。

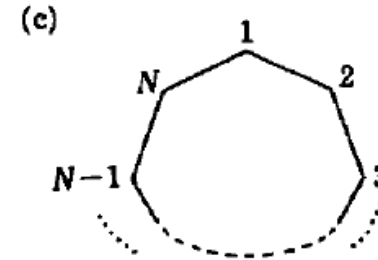
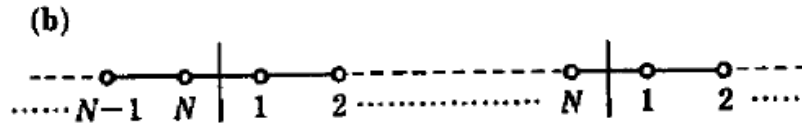
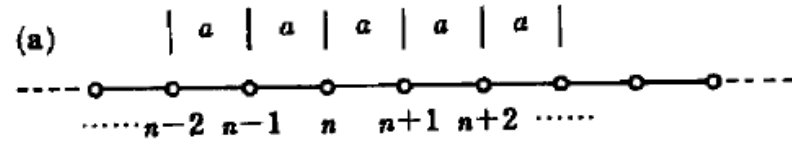
$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad x_m = ma, a \text{ は格子定数} \quad l, m = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

積の結果について、 m 番目の行 ($c_{-1} = c_N, c_{N+1} = c_0$ とする):

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{1s} c_m + h_{12} (c_{m-1} + c_{m+1}) \\ &= \varepsilon_{1s} \exp(ik_l x_m) + h_{12} (\exp(ik_l [x_m - a]) + \exp(ik_l [x_m + a])) \\ &= \varepsilon_{1s} \exp(ik_l x_m) + h_{12} (\exp(ik_l [x_m - a]) + \exp(ik_l [x_m + a])) \\ &= \exp(ik_l x_m) [\varepsilon_{1s} + h_{12} (\exp(-ik_l a) + \exp(ik_l a))] \\ &= [\varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a] \exp(ik_l x_m) = [\varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a] c_m \end{aligned}$$

よって $c_i = \exp(ik_l x_i)$ は上記固有方程式の解であり、固有値は $\varepsilon_m = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a$ である。

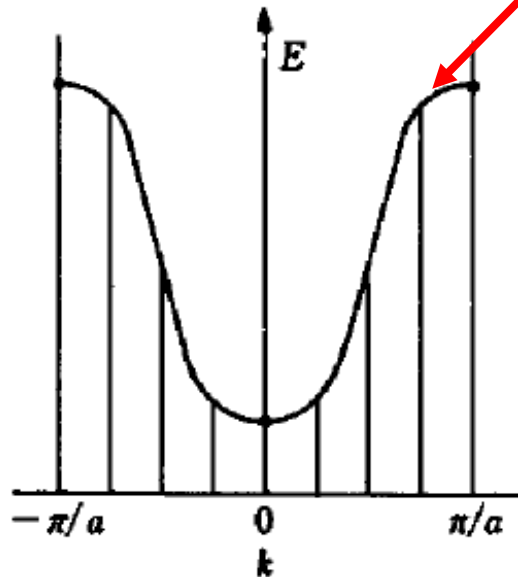
N個の波動関数が周期的に並んでいる場合 (H_N 分子) の解



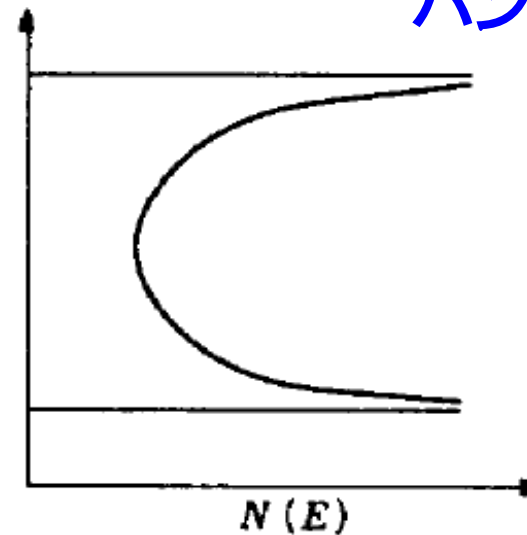
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \phi_j \exp(ik_l x_j) \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$



≡
≡
≡



バンド幅 $4|h_{12}|$

Blochの定理

Blochの定理

周期構造を持つ系 (結晶) の固有状態:

- ・ 波数 k によって決まる (k が「良い量子数」「保存量」になっている)
- ・ 波動関数 (結晶軌道) は単位格子の波動関数 $\varphi(x - x_j)$ を使って

$$\phi_k(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \varphi(x - x_j) \underbrace{\exp(ikx_j)}_{\text{Bloch因子}}$$

とあらわされる ($\varphi(x - x_j)$ がわかっていれば、答えはすぐにでる)

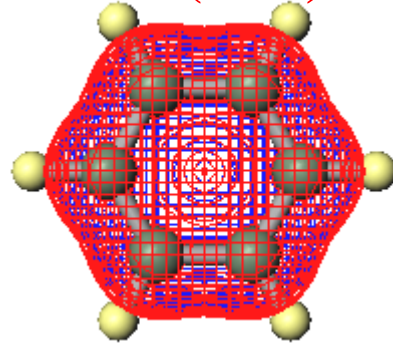
- ・ 本来は全電子 ($N \sim 10^{23}$) の計算が必要だが、
周期性があれば、単位格子 ($\varphi(x - x_j)$) の計算だけで良い
- ・ 固有状態にある電子は散乱を受けない

ベンゼン(C₆H₆)の波動関数とBlochの定理

a : 原子間距離

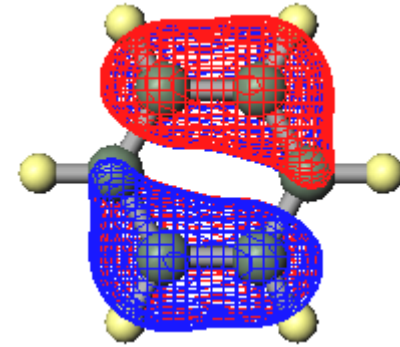
#11 A_{2u} -13.381 eV

$k = 0$ (Γ点)



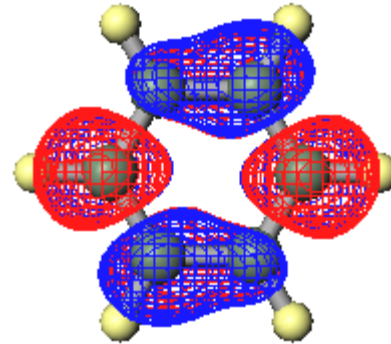
#14,15 E_{1g} -9.653 eV

$k = \pi/(3a)$



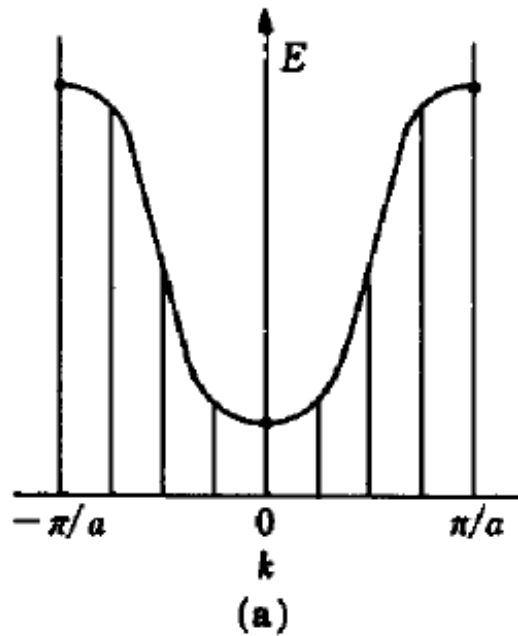
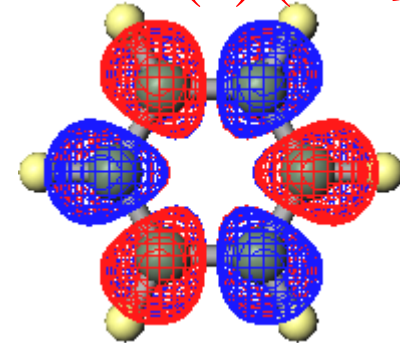
#16,17 E_{2u} 0.555 eV

$k = \pi/(2a)$



#18 B_{1g} 2.978 eV

$k = \pi/a$ (BZ境界)



≡

≡

≡

(b)

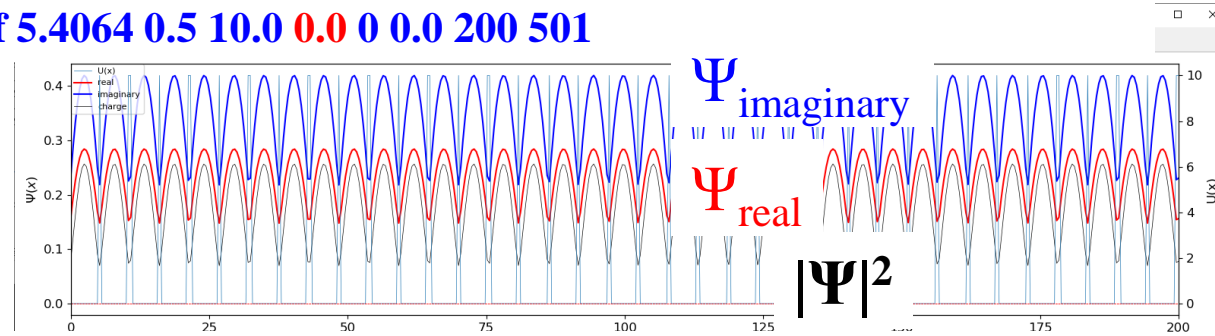
k ベクトルと波動関数: Kronig-Penneyモデル

プログラム kronig_penney.py: 結晶波動関数の表示

python kronig_penney.py wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw

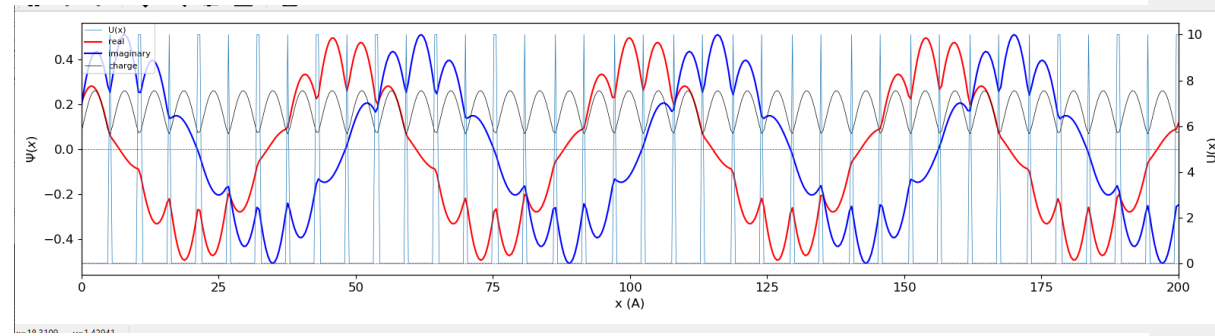
python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0 0.0 200 501

$k = 0.0$
 Γ 点: 結合性



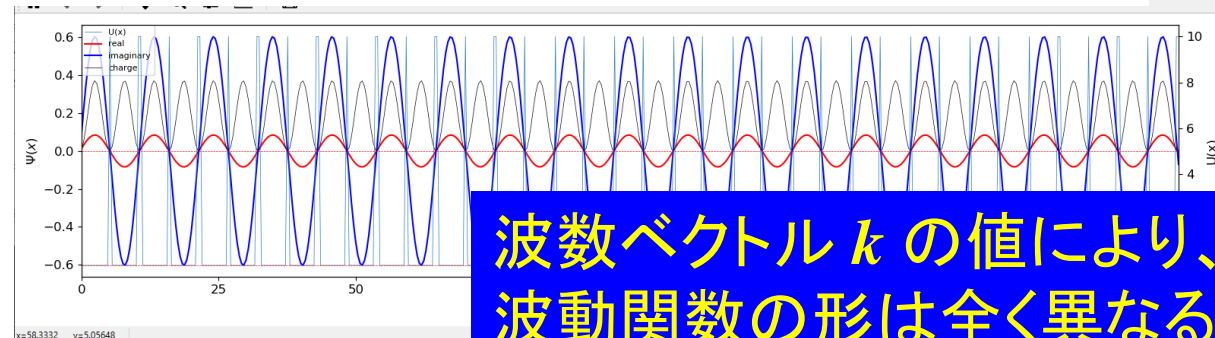
python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.1 0 0.0 200 501

$k = 0.1$
任意の $k \neq 0$:
 $1/k$ 個の
単位格子で1周期



python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.5 0 0.0 200 501

$k = 0.5$
BZ境界: 反結合性
 $1/k = 2$ 単位格子で
1周期



波数ベクトル k の値により、
波動関数の形は全く異なる

バンド計算の方程式

Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\varphi_{kl}(\mathbf{r}) = E\varphi_{kl}(\mathbf{r})$$

Blochの定理

















$$\varphi_{kl}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underline{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad \text{結晶格子の周期をもつ関数}$$

$$= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j c_{\mathbf{k}j} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad \text{原子の波動関数 (基底関数)}$$

$$\underline{\sum_j} \quad \text{結晶格子の周期をもつ関数}$$

$$\sum_j \left(\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right) c_{\mathbf{k}j} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = E \sum_j c_{\mathbf{k}j} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$$

単位格子に複数原子を含む場合

 $\phi_1(r_1)$  $\phi_2(r'_1)$	 $\phi_1(r_2)$  $\phi_2(r'_2)$	 $\phi_1(r_3)$  $\phi_2(r'_3)$	 $\phi_1(r_4)$  $\phi_2(r'_4)$
 $\phi_1(r_5)$  $\phi_2(r'_5)$	 $\phi_1(r_6)$  $\phi_2(r'_6)$	 $\phi_1(r_7)$  $\phi_2(r'_7)$	 $\phi_1(r_8)$  $\phi_2(r'_8)$

1. 単位格子内で線形結合を作る $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=\text{unit cell}} c_{\mathbf{k}j} \phi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$
2. 結晶軌道を作る $\varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
3. k を変えながら $c_{\mathbf{k}j}$ を計算する (Roothaan-Hall方程式など)

$$\sum_j \left(\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla + \hbar \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right) c_{\mathbf{k}j} \phi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = E \sum_j c_{\mathbf{k}j} \phi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$$

結晶の逆空間にも並進対称性がある：逆格子

ブリルアンゾーン

Blochの定理: 波数空間 (逆空間) の周期性

$$\phi_k(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \varphi(x - x_j) \exp(ikx_j)$$

$$x_j = ja \quad a: \text{格子定数} \quad j: 0 \sim N-1 \text{の整数}$$

$G = \frac{2\pi}{a}$ の整数 n 倍分、 k を並進移動

$$\phi_{k+\frac{2\pi}{a}n}(x) = \sum \varphi(x - x_j) \exp\left(i\left(k + \frac{2\pi}{a}n\right)x_j\right)$$

$x_j = ja$ から、

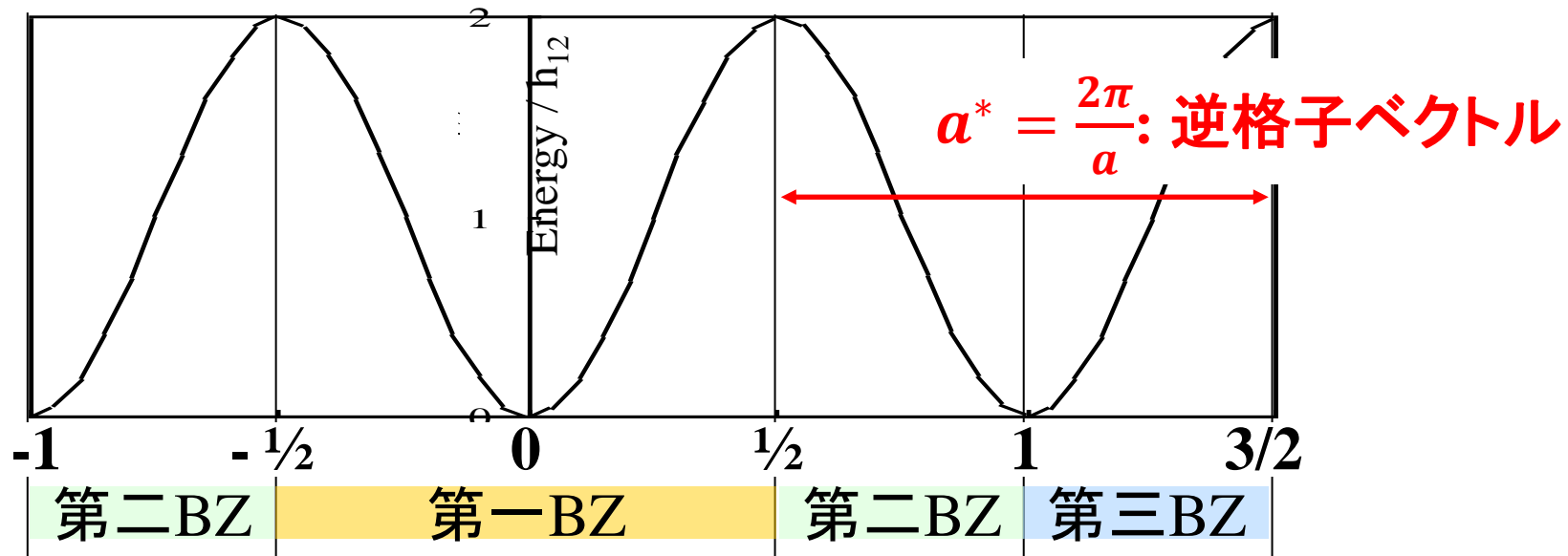
$$\begin{aligned} \phi_{k+\frac{2\pi}{a}n}(x) &= \sum \varphi(x - x_j) \exp\left(i\left(kx_j + \frac{2\pi}{a}anj\right)\right) \\ &= \sum \varphi(x - x_j) \exp(kx_j) = \phi_k(x) \end{aligned}$$

Bloch関数、 $E(k)$ は $G = \frac{2\pi}{a}$ の周期をもつ: $G = \frac{2\pi}{a}$ 逆格子の格子定数

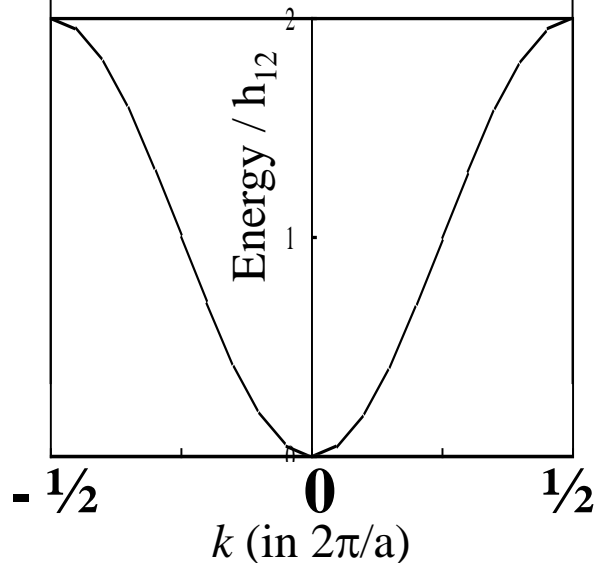
逆格子 (BZ) にも周期性がある

Tight-bindingバンド: $E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$ **周期性**

全逆空間の情報を第一BZだけで表示できる



拡張ゾーン表示

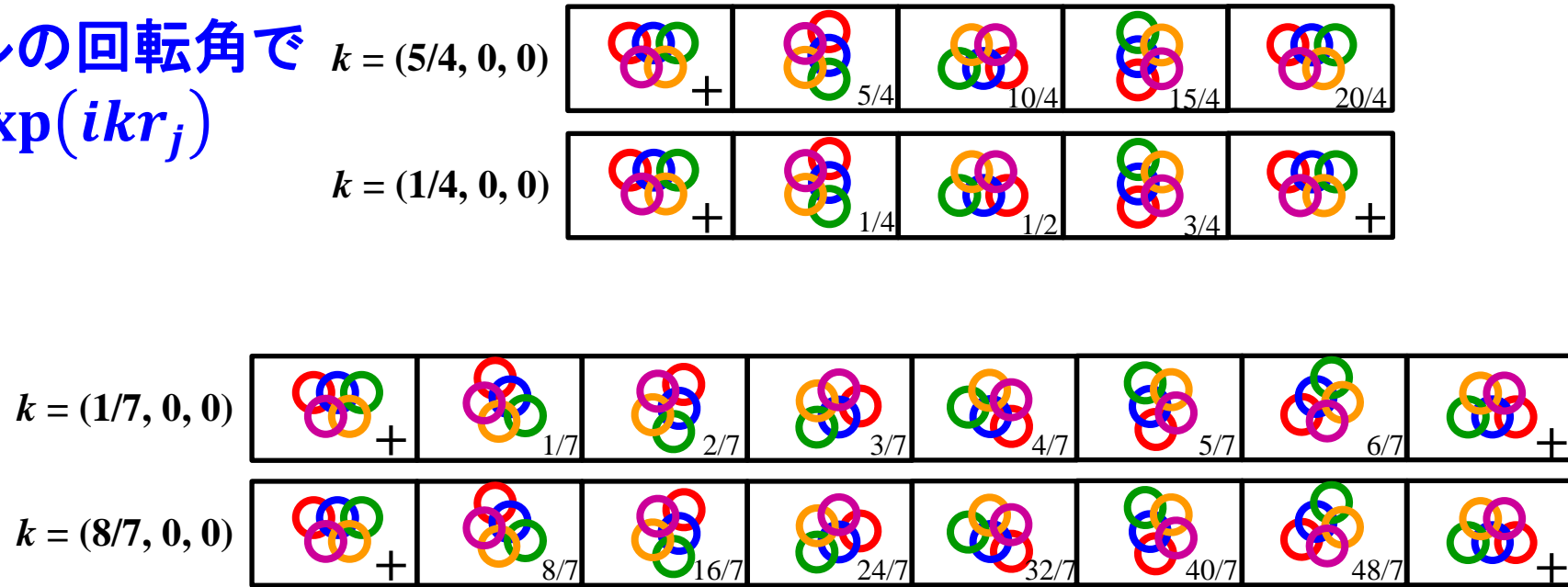


還元ゾーン表示

第一BZ内の k は
[-1/2, 1/2]の
内部座標で表示する

逆格子ベクトル G_{hkl} の周期性

五輪シンボルの回転角で
Bloch因子 $\exp(ikr_j)$
を表現



数学的には‘隣接単位格子の間?’に $1/7 \sim 6/7$ の位相があるが・・・
⇒ 単位格子周期からは存在しないので無意味

k (逆格子単位)で整数を加えても波動関数 (Bloch関数)は変わらない

$k' = k + G_{hkl}$: 第一B.Z.への還元ゾーン表示を可能にする

バンド理論：自由電子近似

バンド構造は
真空中の電子の運動エネルギーで
だいたい説明できる

自由電子のエネルギー

Newton力学: $E = \frac{m}{2} v^2 = \frac{p^2}{2m}$

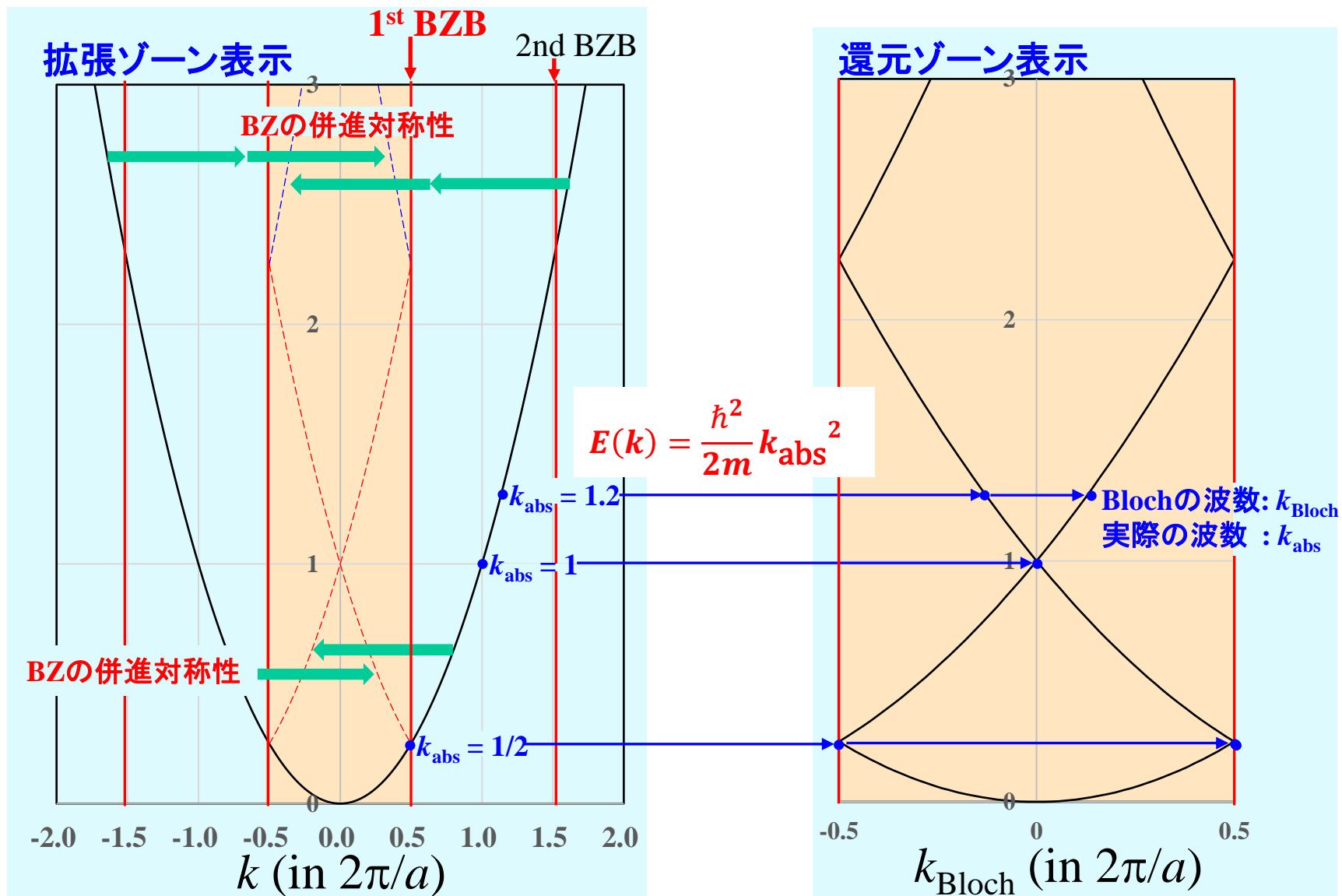


$$P \rightarrow \hbar k$$

量子力学: $E = \frac{\hbar^2}{2} k^2$

自由電子 (空格子) バンド

$$\Psi_k(x) = C \exp[i(k + G_h)] = C \exp[i(k + ha^*)] \quad E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\text{abs}}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k + ha^*)^2 \quad h: \text{整数}$$



プログラム: 3次元自由電子バンド

python free_electron_band.py

Si の Bravais格子のk点に対してプロット

$$a = 5.4064 \text{ \AA}$$

$$m^* = 1.0m_e$$

W: (1/2 0 1)

L: (1/2 1/2 1/2)

Γ : (0 0 0)

X: (0 0 1)

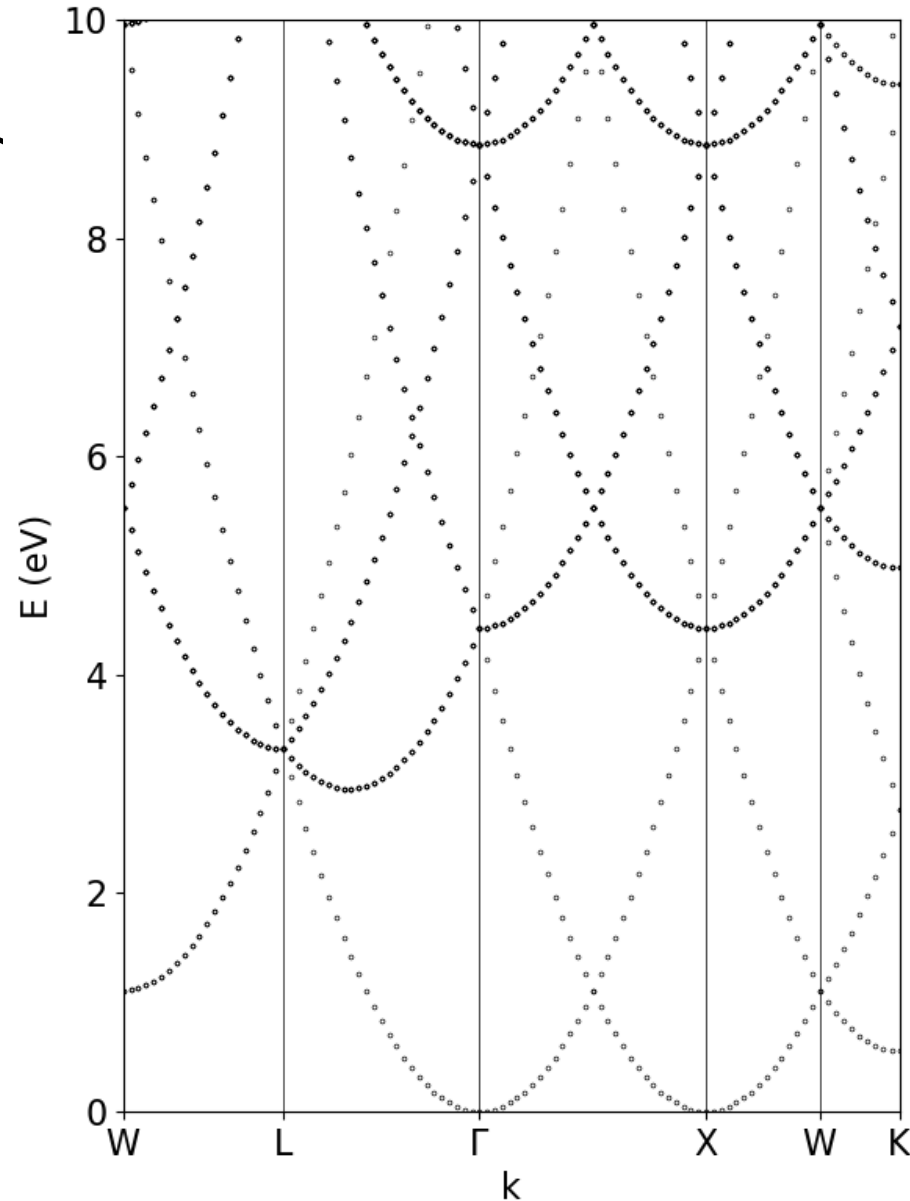
W: (1/2 0 1)

K: (3/4 0 3/4)

3次元逆空間では単純な

放物面 ($E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$) だが、

1次元のバンド図に変換したために
複雑な構造が現れる



free_electron_band.py

プログラム: 自由電子バンド

```
from pprint import pprint #リストを整形して出力
```

```
a = 5.4064 # angstrom, lattice parameter
```

```
#逆格子のmetricsを計算
```

```
rg = np.zeros([3, 3])
```

```
rg[0][0] = 2.0 * pi / a
```

```
rg[1][1] = rg[0][0]
```

```
rg[2][2] = rg[0][0]
```

```
# バンド構造をプロットするk点の軌跡:
```

```
# [kx, ky, kz, k点名称]
```

```
klist = [
```

```
    [0.5, 0.0, 1.0, "W"]
```

```
    , [0.5, 0.5, 0.5, "L"]
```

```
    , [0.0, 0.0, 0.0, "$\Gamma$"]
```

```
    , [0.0, 0.0, 1.0, "X"]
```

```
    , [0.5, 0.0, 1.0, "W"]
```

```
    , [0.75, 0.0, 0.75, "K"]
```

```
]
```

```
# プロットするバンド構造E(k)のk点数の概数
```

```
nk = 101
```

```
# Ehkl(k)を計算するhkl範囲
```

```
hrange = [-3, 3]
```

```
krange = [-3, 3]
```

```
lrange = [-3, 3]
```

```
# プロットするエネルギー範囲
```

```
Erange = [0.0, 10.0] # eV
```

```
# 逆格子のmetrixから、2点のk点間の距離を計算
```

```
def cal_kdistance(rg, k0, k1):
```

```
    dkx = k1[0] - k0[0]
```

```
    dky = k1[1] - k0[1]
```

```
    dkz = k1[2] - k0[2]
```

```
    r2 = rg[0][0] * dkx*dkx + rg[1][1] * dky*dky + rg[2][2]  
    * dkz*dkz
```

```
    r2 += 2.0 * (rg[0][1] * dkx*dky + rg[1][2] * dky*dkz +  
    rg[2][0] * dkz*dkx)
```

```
    return sqrt(r2)
```

プログラム: 自由電子バンド

k点を与えて自由電子のエネルギーを計算

```
def cal_E(k, Ghkl):
```

```
    global rg
```

```
    kabs2 = rg[0][0] * (k[0] + Ghkl[0])**2
```

```
    kabs2 += rg[1][1] * (k[1] + Ghkl[1])**2
```

```
    kabs2 += rg[2][2] * (k[2] + Ghkl[2])**2
```

```
    return KE * kabs2 # in eV
```

プロットするk点リスト klistとk点数の概数 nk から、

なるべくk点間隔が等間隔になるように、

計算するk点などをリストアップする

バンド構造プロットに必要なリストも返す

```
def get_cal_klist(klist, nk):
```

```
    ...
```

k点のリストとhkl範囲を与え、Ehkl(k)を計算

```
def get_cal_Elist(xkvec, hrange, krange, lrange):
```

```
    yE = []
```

```
    for i in range(len(xkvec)):
```

```
        kx = xkvec[i][0]
```

```
        ky = xkvec[i][1]
```

```
        kz = xkvec[i][2]
```

```
        Elist = []
```

```
        for ih in range(hrange[0], hrange[1]+1):
```

```
            for ik in range(krange[0], krange[1]+1):
```

```
                for il in range(lrange[0], lrange[1]+1):
```

```
                    E = cal_E([kx, ky, kz], [ih, ik, il])
```

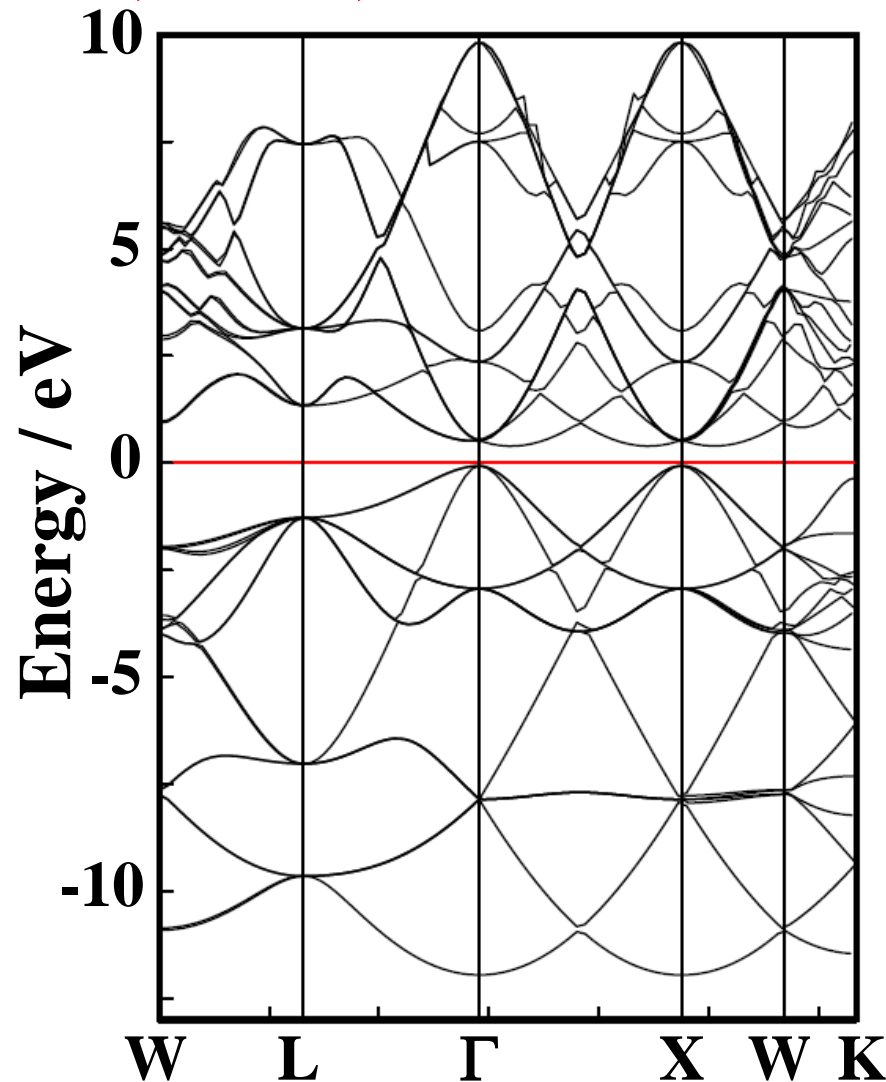
```
                    Elist.append(E)
```

```
    yE.append(Elist)
```

```
    return yE
```

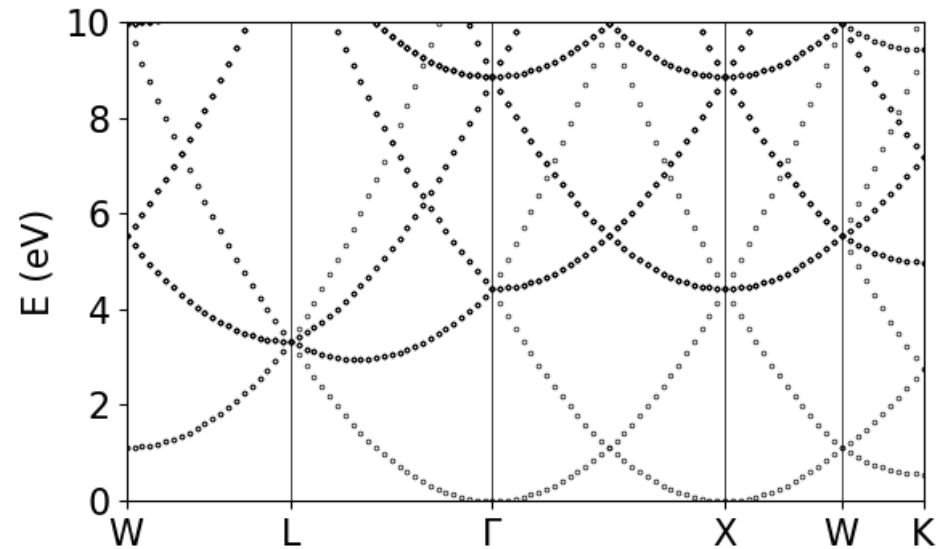

(広がった)バンド構造は 自由電子として理解できる: Siの例

VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

$$E_{free}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2$$
$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$



バンド構造の波数ベクトル

対称性の高い k 点だけが描かれている。

W, L, Γ , X, Kは逆空間における

対称性の高い点

データベースなどで調べられる。

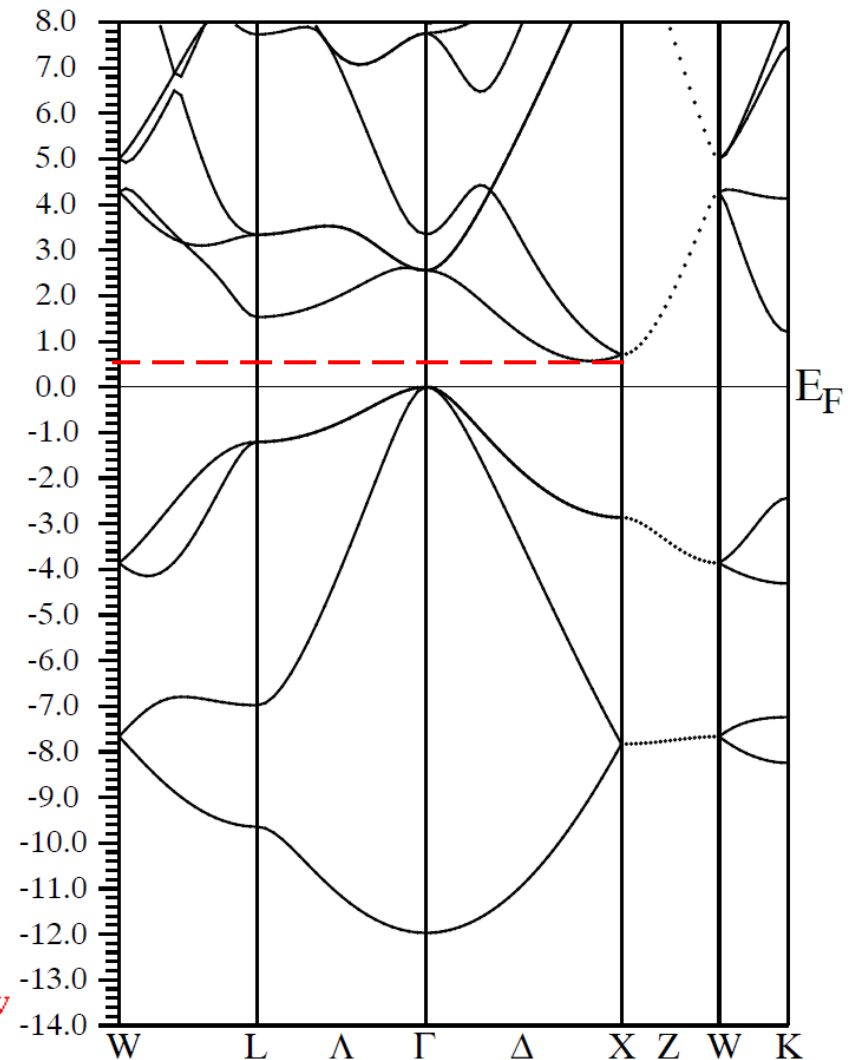
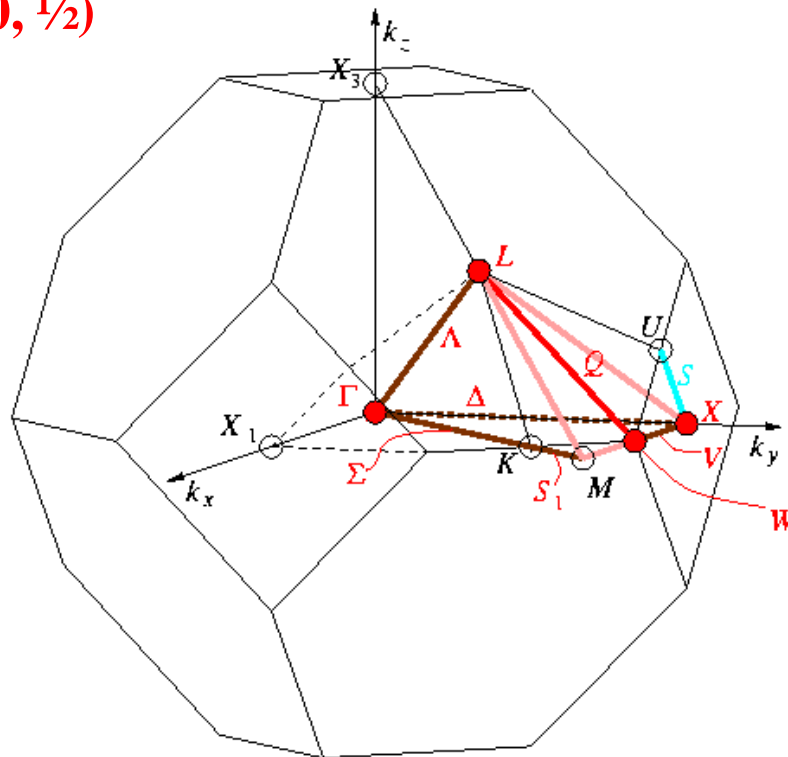
単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

Γ 点: $k = (0, 0, 0)$ (単位は $1/a$ など*)

X点: $(1/2, 0, 0)$

Z点: $(0, 0, 1/2)$

* 逆格子の基本ベクトル



波数ベクトル

対称性の高い逆格子点記号の調べ方 – Crystallographic database –

<http://www.cryst.ehu.es/cryst/>

bilbao crystallographic server

Contact us About us Publications How to cite the server

Space-group symmetry

- GENPOS Generators and General Positions of Space Groups
- WYCKPOS Wyckoff Positions of Space Groups
- HKLCOND Reflection conditions of Space Groups
- MAXSUB Maximal Subgroups of Space Groups
- SERIES Series of Maximal Isomorphic Subgroups of Space Groups
- WYCKSETS Equivalent Sets of Wyckoff Positions
- NORMALIZER Normalizers of Space Groups
- KVEC The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups**
- SYMMETRY Geometric interpretation of matrix column representations of

Quick access to some tables

- Space Groups
- Plane Groups
- Layer Groups

News:

- New Article: Acta Cryst. B 45 (2019) 1-10. "Automatic calculation of symmetry-act..."
- New Article: Nature 533 (2016) 447. "The Brillouin-zone database offers k-vector tables and figures which form the background of a classification of the irreducible representations of all 230 space groups."

The k-vector types and Brillouin zones of the space groups

Please, enter the sequential number of the space group as given in *International Tables for Crystallography*, Vol. A, or choose it:

Comparative listing of k-vector types
Optimized listing of k-vector types using ITA description
k-vector identification

The Brillouin-zone database offers k-vector tables and figures which form the background of a classification of the irreducible representations of all 230 space groups.

The space groups are specified by their sequential number as given in the *International Tables for Crystallography*, Vol. A. You can give this number, if you know it, or you can choose it from the table with the space group numbers and symbols if you click on *choose it*.

To get the k-vector types described in three different basis (primitive, conventional and ITA) click on the bottom *Comparative listing of k-vector types*.

To get the k-vector types using a minimal reciprocal wyckoff position click on the bottom *Optimized listing of k-vector types using ITA description*.

If you are using this program in the preparation of a paper, please cite it in the following form:

M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek.

The k-vector types of space group $Pm\bar{3}n$ (223)

(Table for arithmetic crystal class $m\bar{3}mP$)

$Pm\bar{3}m\text{-}O_h^1$ (221) to $Pn\bar{3}m\text{-}O_h^4$ (224)

Reciprocal-space group $(Pm\bar{3}m)^*$, No. 221

Brillouin zone

k-vector description		ITA description	
Label	Coefficients	Wyckoff Position	Coordinates
GM	0,0,0	1 a	m-3m 0,0,0
R	1/2,1/2,1/2	1 b	m-3m 1/2,1/2,1/2
M	1/2,1/2,0	3 c	4/mmm 1/2,1/2,0
X	0,1/2,0	3	
DT	0,u,0	6	
T	1/2,1/2,u	6	
LD	u,u,u	8	
Z	u,1/2,0	12	
SM	u,u,0	12	
S	u,1/2,u	12	
A	u,v,0	24	
B	u,1/2,v	24	
C	u,u,v[GMMR] ex	24	
J	u,v,u[GMMR] ex	24	

The k-vector types of space group $Pm\bar{3}n$ (223)

Brillouin zone

(Diagram for arithmetic crystal class $m\bar{3}mP$)

$Pm\bar{3}m\text{-}O_h^1$ (221) to $Pn\bar{3}m\text{-}O_h^4$ (224)

Reciprocal-space group $(Pm\bar{3}m)^*$, No. 221

The table with the k vectors.

バンド理論: ほぼ自由な電子近似

結晶の周期性をいれるため、
弱い周期ポテンシャルを導入する

=> バンドギャップが出現

ほとんど自由な電子近似 (NFE)

Blochの結晶軌道 $\varphi_k(\mathbf{r})$

変分原理 (Roothan-Hall方程式):

適当な関数の一次結合を作り、 $\langle H \rangle$ が最小になるように係数を決めれば、最も精解に近い波動関数になる

異なる k' の $\varphi_{k'}(\mathbf{r})$ の線形結合: $\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum C_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r})$

ただし: $k' \neq k + \mathbf{G}_{hkl}$ の波動関数は $C_{k'} = 0$ (波動関数の直交性)

⇒ 逆格子ベクトルだけずれた波動関数は相互作用する

$$\begin{aligned} \varphi_k(\mathbf{r}) = & C_0 \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + C_1 \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \\ & + C_2 \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + 2i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) + \cdots \\ & + C_{-1} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) + C_{-2} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - 2i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) + \cdots \end{aligned}$$

ほとんど自由な電子近似 (NFE)

$G_h = 0$, G の線形結合だけで近似する

$$\begin{aligned}\varphi_k(x) &= C_0 \exp(ikx) + C_1 \exp(i[k + G]x) \\ &= \exp(ikx)[C_0 + C_1 \exp(iGx)]\end{aligned}$$

Roothan-Hall方程式

$$\begin{pmatrix} \langle u_0 | H | u_0 \rangle & \langle u_0 | H | u_1 \rangle \\ \langle u_0 | H | u_1 \rangle & \langle u_1 | H | u_1 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$
$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 & V^*_1 \\ V^*_1 & \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

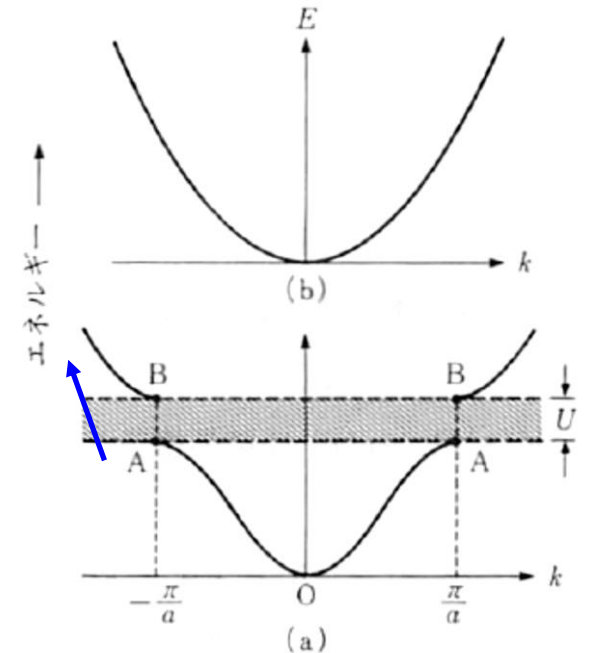
ほとんど自由な電子近似 (NFE)

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E & V^*_1 \\ V^*_1 & \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$k = G / 2 = \pi/a$ のときに
エネルギー分裂は最大になる

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \pm V^*_1$$

平面波の干渉により
バンドギャップが開く



花村榮一、固体物理学(裳華房)

平面波法

一次結合の基底関数として平面波を使う

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum C_{hkl} u_{hkl}(\mathbf{r}) \quad u_{hkl}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}]$$

波数 \mathbf{G}_{hkl} の平面波は格子周期の関数の完全基底系:

すべての hkl について和を取れば、完全に正しい解になる

=> **実際の計算では $|\mathbf{G}_{hkl}| < \mathbf{G}_{\max}$ の範囲で近似する**

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} \langle u_{h'k'l'} | H | u_{hkl} \rangle &= \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{h'k'l'}) \cdot \mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \delta_{hkl, h'k'l'} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2 + \underline{V^*(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_{h'k'l'})} \end{aligned}$$

実際の計算のほとんどがポテンシャルのフーリエ変換

=> GPUで高速化が容易

プログラム: 一次元平面波法

<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/>

平面波基底による一次元バンド計算 pw1d.py

Usage: python pw1d.py

python pw1d.py (ft a na potype bwidth bpot)

python pw1d.py (band a na potype bwidth bpot nG kmin kmax nk)

python pw1d.py (wf a na potype bwidth bpot nG kw iLevel xwmin xwmax nxw)

potype: rect|gauss

実行例: python pw1d.py ft 5.4064 64 rect 0.5 10.0

ポテンシャルのフーリエ変換を表示。

格子定数5.4064Å、単位格子を $2^6 = 64$ 分割 (FFTのためnaは 2^n)

矩形ポテンシャル 0.5 Å幅、10.0 eV高さ

実行例: python pw1d.py band 5.4064 64 rect 0.5 10.0 3 -0.5 0.5 21

バンド構造を計算。構造、分割数、ポテンシャルは上と同じ

バンド構造を 逆空間内部座標 $[-\frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ (第一ブリルアンゾーン) で21分割して表示

実行例: python pw1d.py wf 5.4064 64 rect 0.5 10.0 3 0.0 0 0.0 16.2192 101

結晶波動関数を表示。構造、分割数、ポテンシャルは上と同じ

波数ベクトルはΓ点に近い3点を用いる。

$k = 0.0$ (Γ点), 固有解の 0 番目の準位の波動関数を、

0.0 ~ 16.2192 オングストロームの範囲で101分割して表示

Energy levels:

0	0.624459 eV
1	6.39666 eV
2	6.08362 eV

(注意: 固有解はエネルギー順にソートしていないので、
コンソール出力のEnergy levels:で準位の番号を確認)

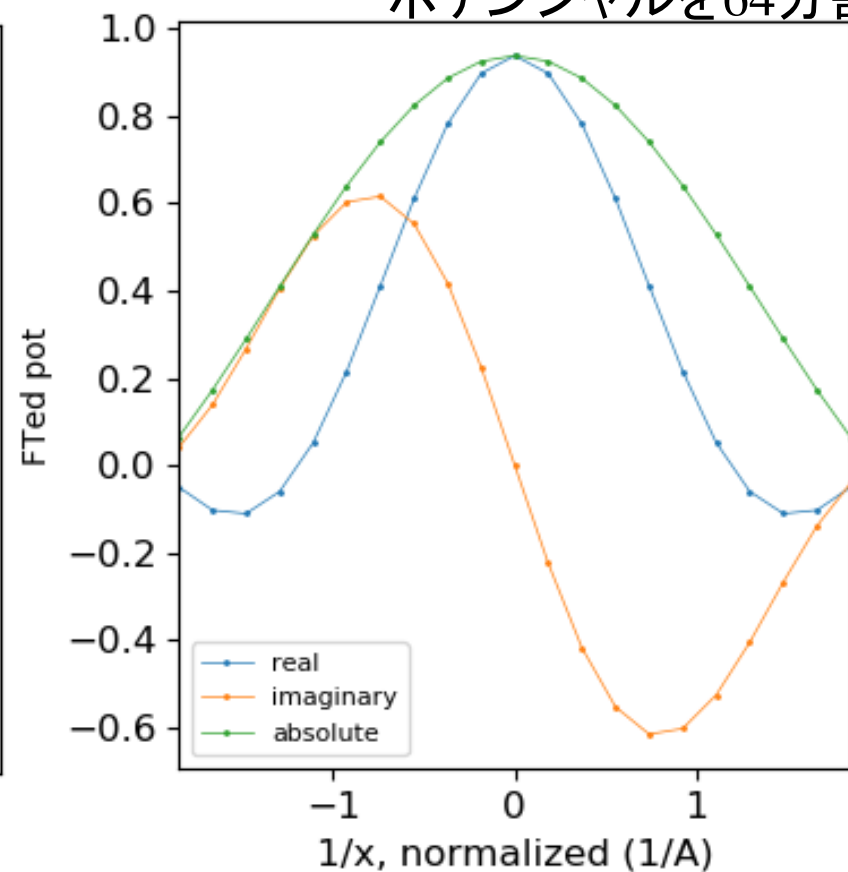
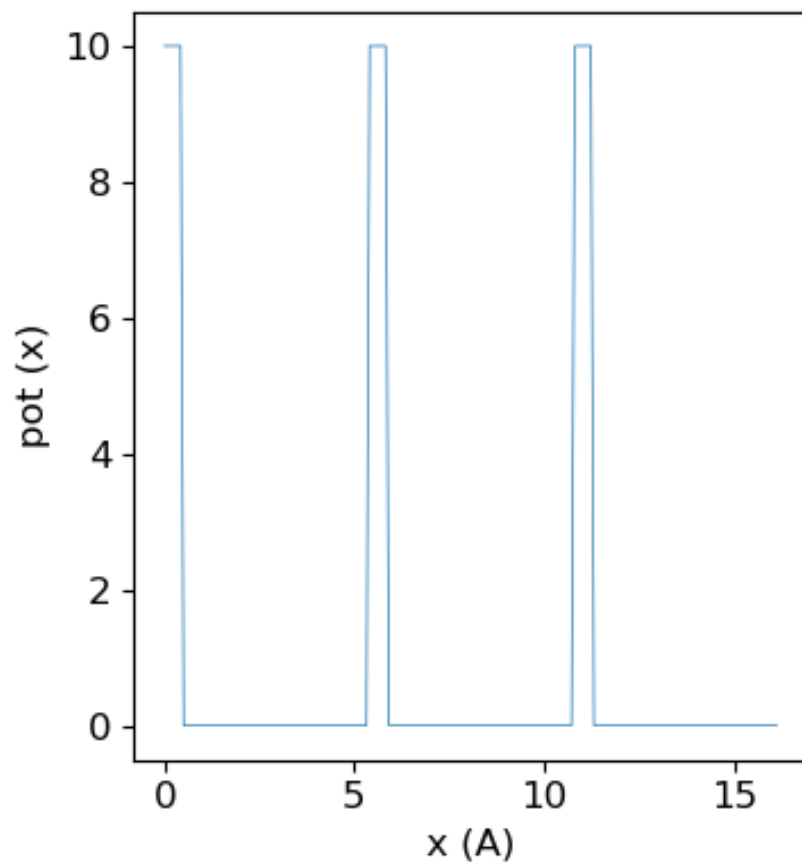
pw1d.py

プログラム: 一次元平面波法

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$
ポテンシャル $V(x)$: 障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

`python pw1d.py ft 5.4064 64 rect 0.5 10.0 9 -0.5 0.5 21`

ポテンシャルの
フーリエ変換係数
ポテンシャルを64分割



pw1d.py

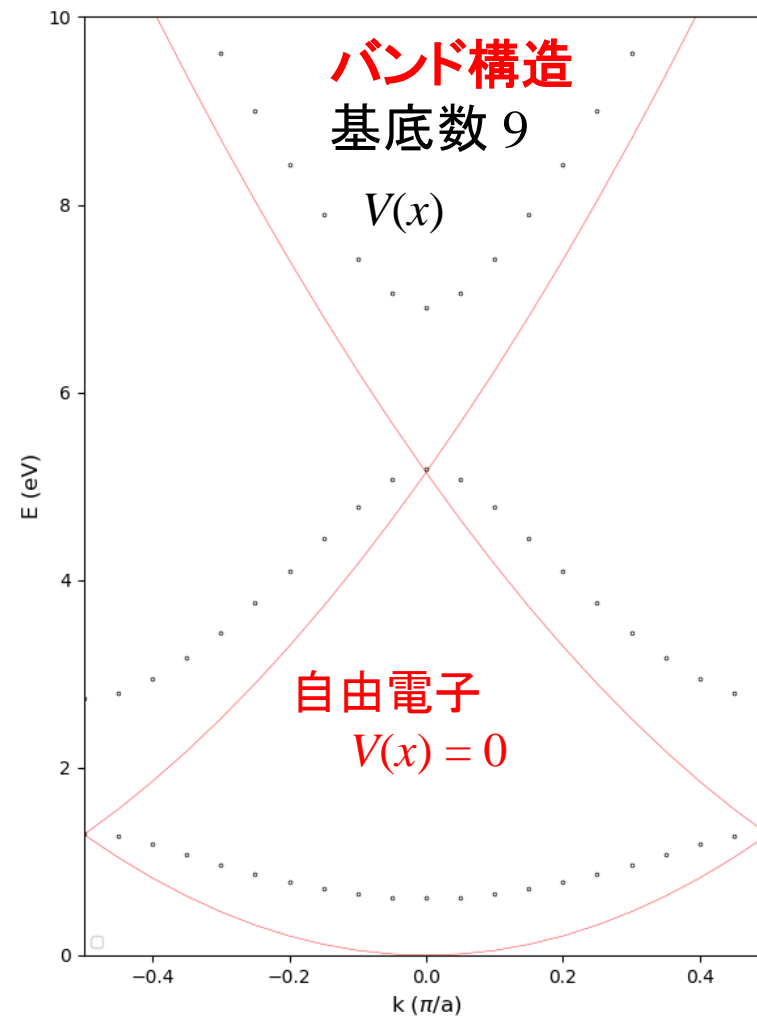
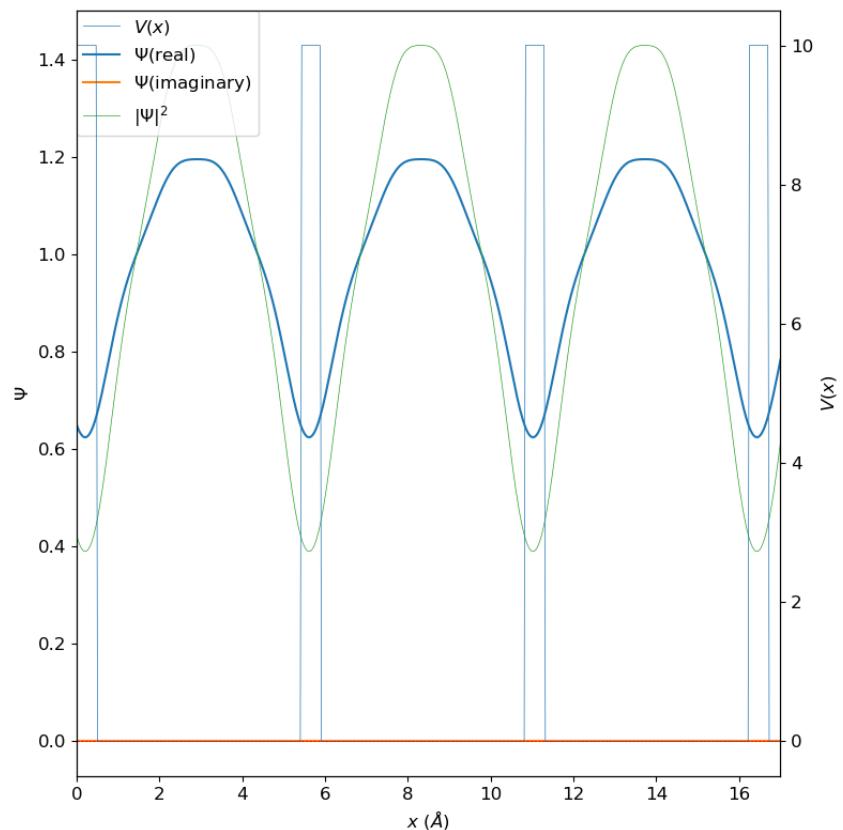
プログラム: 一次元平面波法

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$
障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

python pw1d.py band 5.4064 64 rect 0.5 10.0 9 -0.5 0.5 21

python pw1d.py wf 5.4064 64 rect 0.5 10.0 9 0.0 2 0.0 17 501

K = 0.0, 1番目の準位 (E=0.608eV)の波動関数



バンド理論: ブリルアンゾーン

逆空間は周期性を持つ
BZ境界では波動関数の干渉により
バンドギャップが生じる

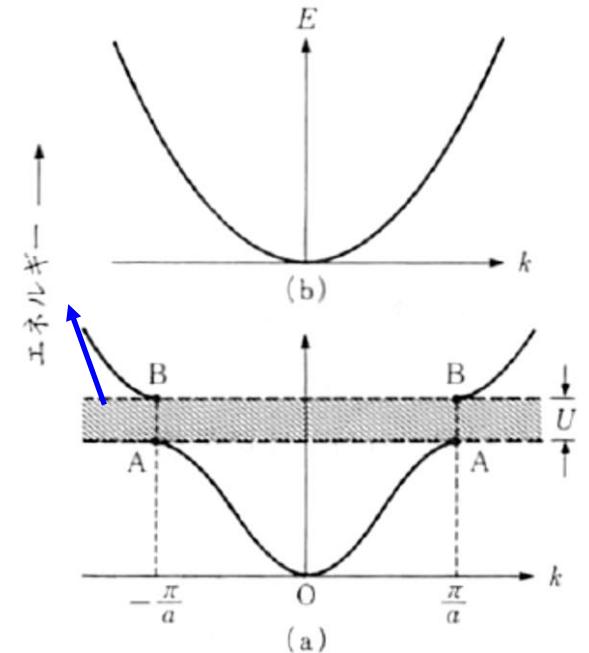
ほとんど自由な電子近似 (NFE)

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E & V^*_1 \\ V^*_1 & \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$k = -G/2$ のときにエネルギー分裂は最大になる

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \pm V^*_1$$

**平面波の干渉により
バンドギャップが開く**



花村榮一、固体物理学 (裳華房)

ここから説明: 同じことがすべてのBZ境界で起こる

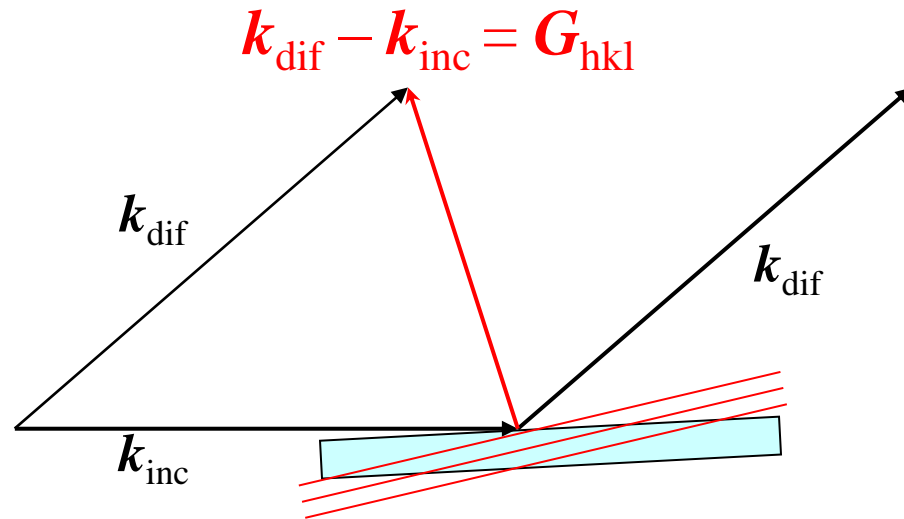
X線のブラッグ条件 (電子回折も同じ)

$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ を満たすとき、回折が起こる

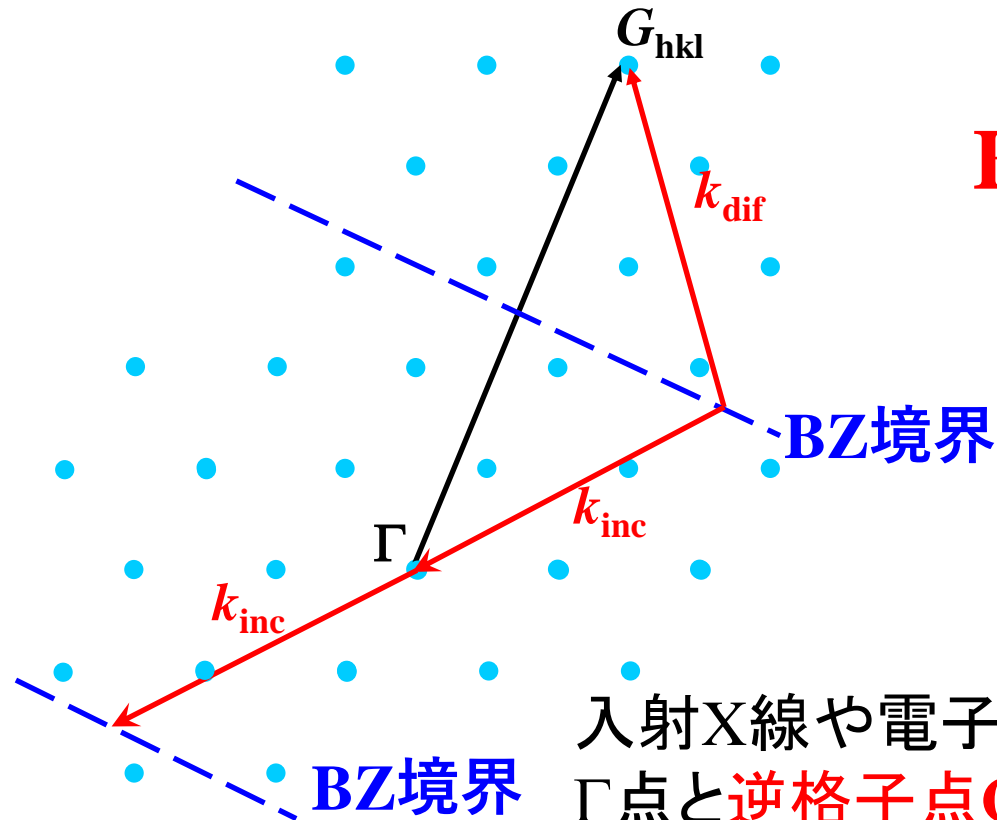
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}, k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

から、ブラッグ条件は次のように書ける

$$k_{\text{dif}} - k_{\text{inc}} = G_{hkl}: \text{散乱ベクトル}$$



逆格子点の垂直二等分面のkの波が入射すると回折が起こる



Braggの回折条件

$$\mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{k}_{inc}$$

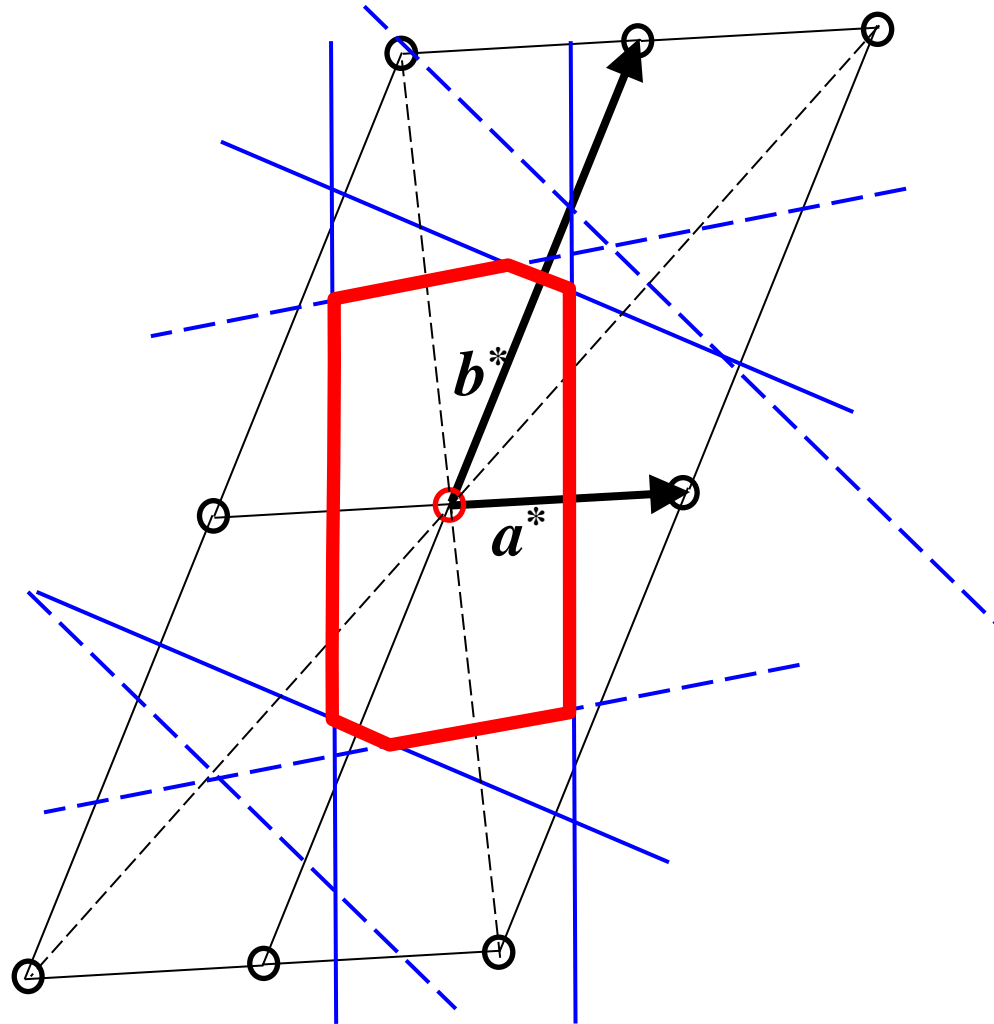
入射X線や電子の波数ベクトルが
 Γ 点と逆格子点 \mathbf{G}_{hkl} の垂直二等分面に乗る:
Braggの回折条件を満たす

第一ブリルアンゾーンの部分座標を $[-1/2, 1/2]$ で定義すると、
回折条件を満たす波数ベクトルは **BZ境界** に一致する
BZ境界: 逆格子点 \mathbf{G}_{hkl} の垂直二等分面

BZは逆格子点がつくるWigner-Seitz (WS) 格子

Wigner-Seitz (WS) 胞:

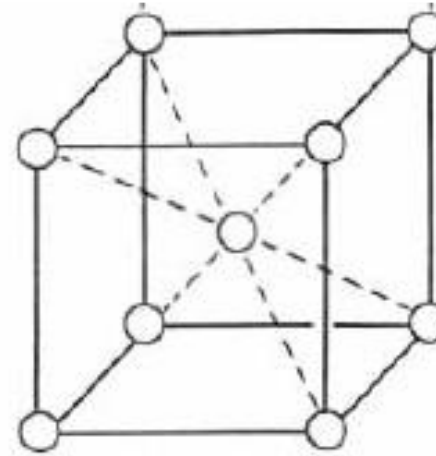
2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体: 第1ブリルアンゾーン



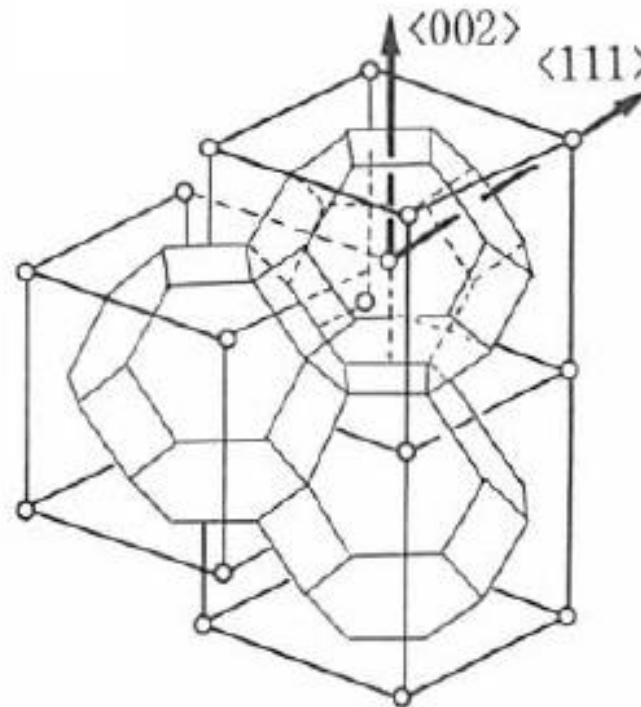
FCCの1st BZ

水谷宇一郎著、金属電子論、内田老鶴圃 (1995)

(a) 面心格子 (FCC) の逆格子は
体心格子 (BCC)



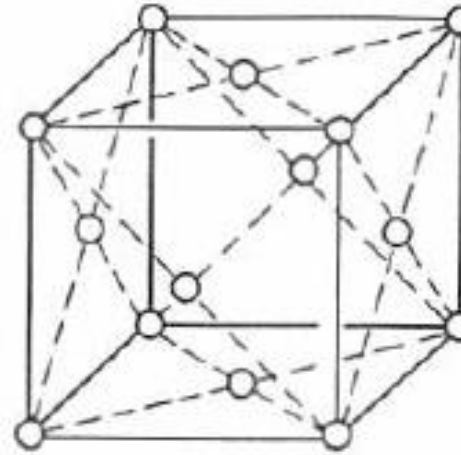
(b) BCCのWS胞を作る (1st BZ)
8枚の正六角形 {111}面
6枚の正方形 {002}面



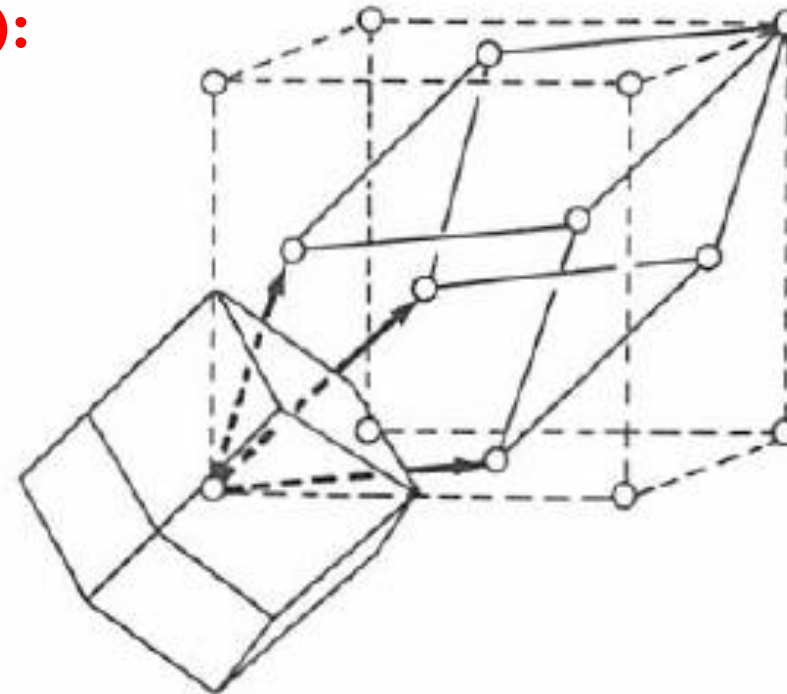
BCCの1st BZ

水谷宇一郎著、金属電子論、内田老鶴圃 (1995)

(a) 体心格子 (BCC) の逆格子は
面心格子 (FCC)



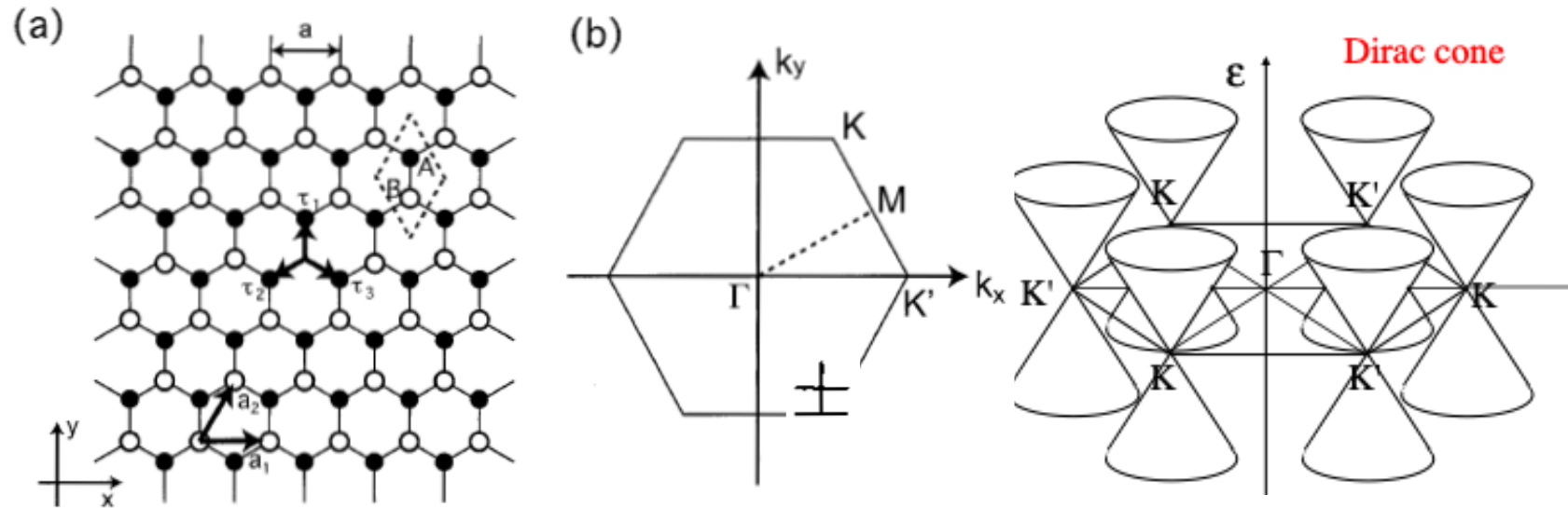
(b) FCCのWS胞を作る (1st BZ):
12枚のひし形 {110}面



対称性によりBZ境界でギャップがなくなる例: グラフェンのDirac point

<https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/172053/1/KJ00007905525.pdf>

http://www.materia.titech.ac.jp/~hirayama/2009hirayamalabHP/edu_data/grahene%20and%20CNT.pdf



π 軌道 (p_z) 近似 (Hückel近似, Tight-binding近似)

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle & \langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle \\ \langle \Psi_B | H | \Psi_A \rangle & \langle \Psi_B | H | \Psi_B \rangle \end{pmatrix} \quad \langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle = -\gamma_0 \sum_{i=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i)$$

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{3 + 2 \cos^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{k_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right)}$$

K' 点 $(0 \ 1/3 \ 0)_{\text{Cartesian}}$ で 0 になる \Rightarrow バンドギャップが開かない

おわり