課題

バンド構造 **band.csv** から、数値微分により $\mathrm{d}^2E(k)/\mathrm{d}k_2$ を求め、有効質量 m_e^* と k の関係をグラフに描け。

格子定数は $a = 4.0$ Å とする。

異なる精度の数値微分をし、有効質量の精度の比較をするとbetter。

PowerPoint 等 のプレゼンテーションファイルにして提出
期限：今日の17：00までに
できたところまでで可

7. 図4 有効質量

LCAOバンド

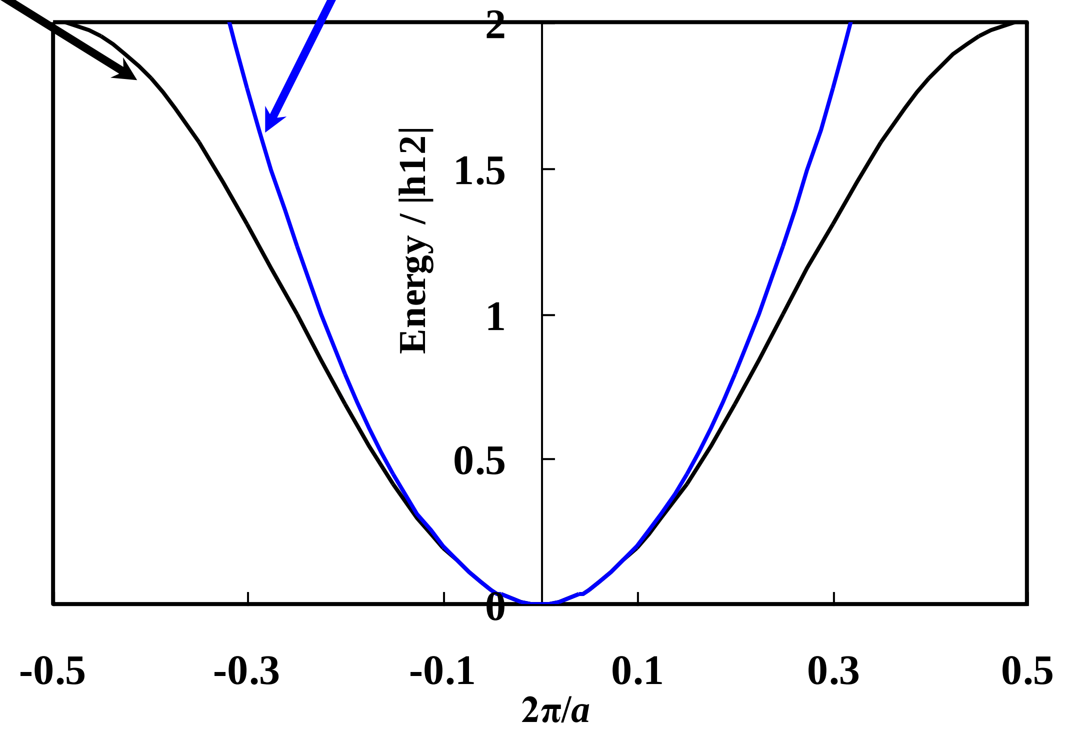
$$E(k)=\varepsilon_1-2|h_{12}|\cos(ka)\sim\varepsilon_1-2|h_{12}|+|h_{12}|a^2k^2+O((ka)^4)$$

自由電子

$$E(k)=E_0+\frac{|\mathbf{P}|^2}{2m}=E_0+\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}|^2$$

$$\boxed{\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}}$$

$$\boxed{m^*=\frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}}$$



大きな混成($|h_{12}|$)により質量m^*は小さくなる

バンド幅 $W=4|h_{12}|$

$$m_e^*=2\hbar^2/Wa^2$$

有効質量

k は逆格子の内部座標: 一般に [-½ ½] の範囲で表示される
単位変換 $k_{real} = (2\pi/a)\ k$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_{real}{}^2} \right)^{-1} = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

一般に、有効質量は 電子の静止質量 $m_e{}^0$ との比であらわす

$$m^* / m_e{}^0 = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_{real}{}^2} \right)^{-1} / m_e{}^0 = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1} / m_e{}^0$$

数値計算: 微分

$\dfrac{df(x)}{dx}$ をコンピュータでどのように計算するか

微分 d を差分 Δ で置き換える

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} = \frac{f(x+h)-f(x)}{(x+h)-x} = \frac{f(x+h)-f(x)}{h}$$

h を 小さくすれば精度が上がる ⇔ 桁落ち誤差

32bit浮動小数点 (~7桁) ：扱う最小数値の 5桁下が限界
64bit浮動小数点 (~16桁): 扱う最小数値の 14桁下が限界

$$f(x+h) = f(x) + \frac{df(x)}{dx}h + \frac{1}{2}\frac{d^2 f(x)}{dx^2}h^2 + O(h^3)$$

$$\frac{f(x+h)-f(x)}{h} = \frac{df(x)}{dx} + \boxed{\frac{1}{2}\frac{d^2 f(x)}{dx^2}h + O(h^2)}$$

差分誤差

数値微分: 平均を取って精度を上げる

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{f(x+h)-f(x)}{h}$$

誤差:

$$\frac{f(x+h)-f(x)}{h} = \frac{df(x)}{dx} + \boxed{\frac{1}{2}\frac{d^2 f(x)}{dx^2}h + \frac{1}{3!}\frac{d^3 f(x)}{dx^3}h^2 + O(h^4)}$$

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \left[\frac{f(x+h)-f(x)}{h} + \frac{f(x)-f(x-h)}{h}\right]/2 = \frac{f(x+h)-f(x-h)}{2h}$$

$$f(x+h) = f(x) + \frac{df(x)}{dx}h + \frac{1}{2}\frac{d^2 f(x)}{dx^2}h^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3 f(x)}{dx^3}h^3 + O(h^4)$$

$$f(x-h) = f(x) - \frac{df(x)}{dx}h + \frac{1}{2}\frac{d^2 f(x)}{dx^2}h^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3 f(x)}{dx^3}h^3 + O(h^4)$$

誤差:

$$\frac{f(x+h)-f(x-h)}{2h} = \frac{df(x)}{dx} + \boxed{\frac{1}{3!}\frac{d^3 f(x)}{dx^3}h^3 + O(h^4)}$$

二階微分

一階微分を前身差分で計算してから二階微分を計算すると･･･

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2}=\frac{\dfrac{dx}{dt}(t+\Delta t)-\dfrac{dx}{dt}(t)}{\Delta t}$$

$$\sim\frac{\dfrac{x(t+\Delta t)-x(t)}{\Delta t}-\dfrac{x(t)-x(t-\Delta t)}{\Delta t}}{\Delta t}=\frac{x(t+2\Delta t)-2x(t+\Delta t)+x(t)}{\Delta t^2}$$

偶数階微分では、結果が t + Δt、t – Δt について対称になる式を取れる

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2}\sim\frac{\dfrac{x(t+\Delta t)-x(t)}{\Delta t}-\dfrac{x(t)-x(t-\Delta t)}{\Delta t}}{\Delta t}$$

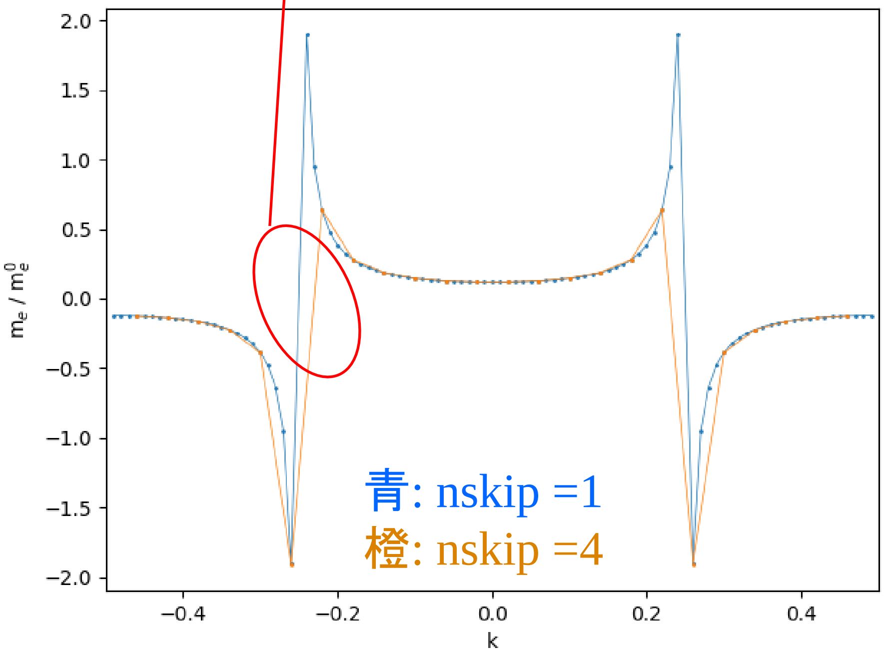
$$=\frac{x(t+\Delta t)-2x(t)+x(t-\Delta t)}{\Delta t^2}$$

２つの式では、横軸がひとつずれるので注意！

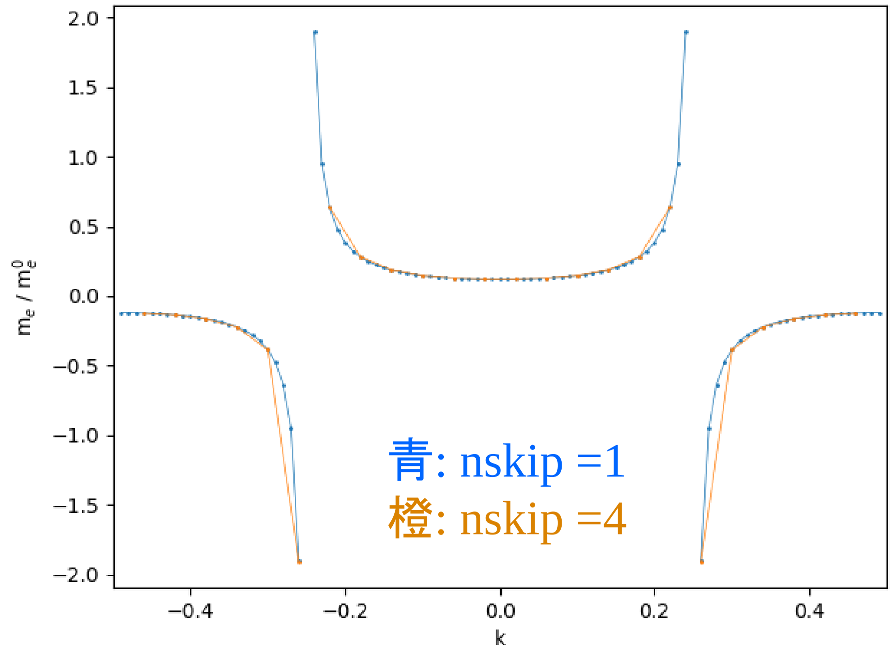
プログラム (抜粋)

BMshift.py

描いてはいけない線



データに None (未定義値) を挿入することで
描いてはいけない線を消した



プログラム (抜粋)

BMshift.py

```
#====================================
# parameters
#====================================
#a   = 4.0 # A
a = 4.0e-10 #m

infile = 'band.csv'
#有効質量の符号が変わる点をつなぐかどうかのフラグ
cutline = 1

def read_csv(fname):
    x = []
    y = []
    with open(fname) as f:
        fin = csv.reader(f)
        xlabel, ylabel, = next(fin)
        for row in fin:
            try:
                x.append(float(row[0]))
                y.append(float(row[1]))
            except:
                print("Warning: Invalid float data [{}] or [{}]".format(row[0],
row[1]))

    return xlabel, ylabel, x, y

def main():
    klabel, Elabel, k, E = read_csv(infile)
#入力データで使う変数を計算
    nk = len(k)
    dk = k[1] - k[0]
#共通の定数は先に計算
    km = hbar * hbar * (pi2 / a)**2.0
#微分の精度を比較するため、h = nskip*dk にする
    nskip = 1
    xk  = []
    ymc = []
#符号の変化を検出するため、符号変数を用意
signprev = None
for i in range(nskip, nk - nskip, nskip):
#2階微分を計算
        d2Edk2c = (E[i+nskip] + E[i-nskip] - 2 * E[i]) * e / pow(nskip *
dk, 2.0)
#2回微分はゼロになることがあるので、まずは1/m*を計算
        minv = d2Edk2c / km
        print(i, E[i-1], E[i], E[i+1], minv)
#1/m*が1/meより非常に小さければ、m*は計算しない
        if abs(minv) <= 1.0e20:  # << 1.0/me ~ 1e30
#符号が反転する場所でグラフの線を切断するときは
#Noneデータを追加する。
            if cutline:
                xk.append(k[i])
                ymc.append(None)
#反転した符号を記録
            signprev = -signprev
            continue
        else:
            m = km / d2Edk2c

        if signprev is None:
            signprev = m
        elif signprev * m < 0.0:
            if cutline:
```

プログラム (抜粋)

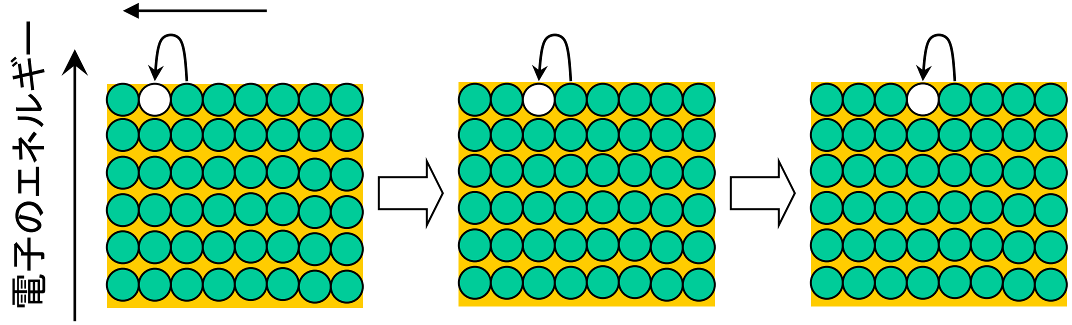
BMshift.py

```
#共通の定数は先に計算
  km = hbar * hbar * (pi2 / a)**2.0
#微分の精度を比較するため、h = nskip*dk にする
   nskip = 1
   xk  = []
   ymc = []
#符号の変化を検出するため、符号変数を用意
signprev = None
for i in range(nskip, nk - nskip, nskip):
#2階微分を計算
      d2Edk2c = (E[i+nskip] + E[i-nskip] - 2 * E[i]) * e / pow(nskip * dk, 2.0)
#2回微分はゼロになることがあるので、まずは1/m*を計算
      minv = d2Edk2c / km
      print(i, E[i-1], E[i], E[i+1], minv)
#1/m*が1/meより非常に小さければ、m*は計算しない
      if abs(minv) <= 1.0e20:  # << 1.0/me ~ 1e30
#符号が反転する場所でグラフの線を切断するときは
#Noneデータを追加する。
         if cutline:
            xk.append(k[i])
            ymc.append(None)
#反転した符号を記録
       signprev = -signprev
         continue
      else:
         m = km / d2Edk2c
#符号が反転する場所でグラフの線を切断するときは
#Noneデータを追加する。
         if signprev is None:
#signprevが 初期値 None である場合は 符号の最初の値を代入
            signprev = m
         elif signprev * m < 0.0:
            if cutline:
               xk.append(k[i])
               ymc.append(None)
#反転した符号を記録
            signprev = m

         xk.append(k[i])
         ymc.append(m / me)

   plt.plot(xk,  ymc,  linewidth = 0.5, marker = 'o', markersize = 1.0, label = 'nskip = 1')
   plt.xlabel(klabel)
   plt.ylabel("m$_e$ / m$_e^0$")
   plt.xlim([-0.5, 0.5])
#   plt.ylim([-0.5, 0.5])
   plt.tight_layout()

   plt.pause(0.1)
   print("Press ENTER to exit>>", end = '')
   input()


if __name__ == "__main__":
   main()
```

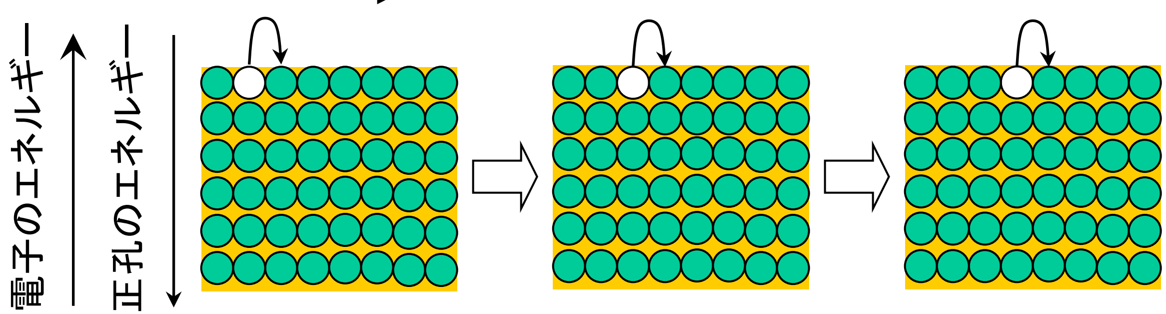
正孔：直観的な説明

電界E

電子にかかる力 $F = -eE$



電子の孔にかかる見かけの力 $F = +eE$



多数の電子の中に少数の”孔”があるとき、孔だけを扱う方がわかりやすい

=> 力と”孔”の加速の向きを合わせるため、電荷を正にする

負の有効質量: Web “知恵袋”系の誤回答

- 質量が負になることはおかしいので、みかけ･解釈だけの問題
  ‘波動’関数の干渉･回折によって負の質量が発生する
  ＊’有効質量’がm_e^0より小さくなるのもこの理由
  ＊Bloch振動はBZ境界での回折による
  ＊メタマテリアルにおける負の質量

- 負の質量を電荷に転嫁することで質量を正に置き換える
  ‘負の質量’の議論を電子(占有状態)に対してしているのに、
  最後の結論が ‘正孔(非占有状態)’ に置き換わってしまっている

- ’電子の孔’が動く ＝＞ ’他の電子がすべて動く’ので、エネルギーが膨大になって矛盾する
  ‘正孔’が動くためには、実質的に’電子1つ’が動くだけでよい

電子と正孔: 電荷中性条件の書き換え

0 K における全電子数の条件 $N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE$

有限温度における全電子数の条件 => 電荷中性条件に置き換える

$N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE$

N_e は N_A 程度の大きな数なので、扱いにくい

=> $N_e' = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE - N_e = 0$ を基準に考える

$$N_e' = \int_{-\infty}^{E_V} f(E)D_h(E)dE - \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE + \int_{E_C}^{\infty} f(E)D_e(E)dE = -n_h + n_e = 0$$

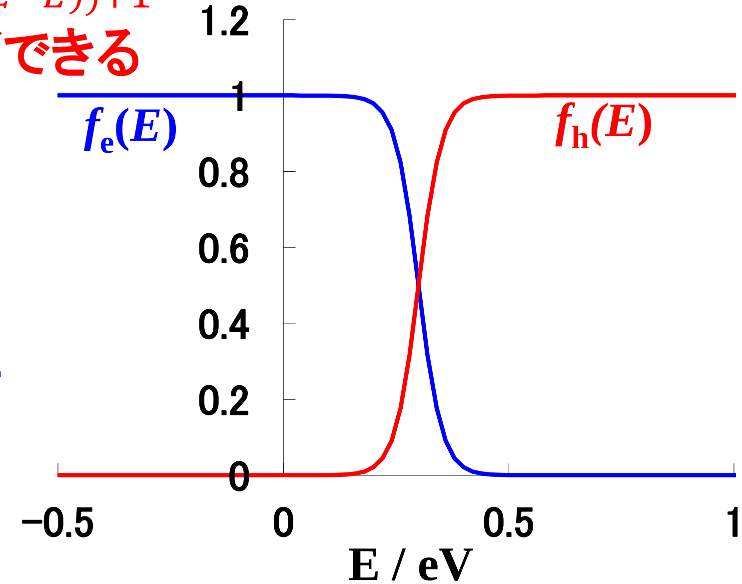
$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V}(1 - f(E))D_h(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E)D_h(E)dE$$

$$\boldsymbol{f_h(E) = 1 - f(E)} = \frac{\exp(\beta(E-E_F))}{\exp(\beta(E-E_F))+1} = \frac{1}{\exp(\beta(E_F-E))+1}$$

※ 正孔は電子が空いた “孔” とみなすことができる

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E)D_\mathrm{e}(E)dE$$

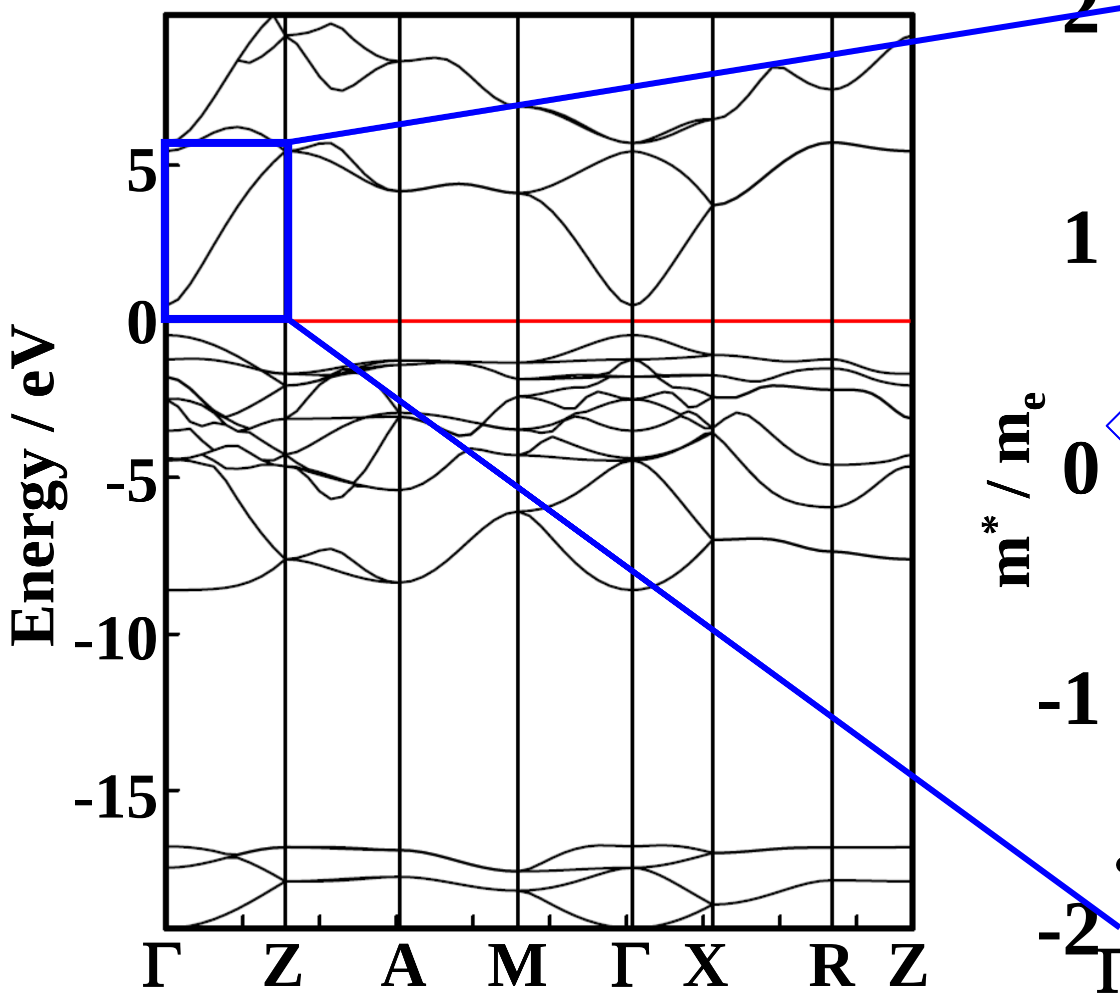
$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E-E_F))+1}$$

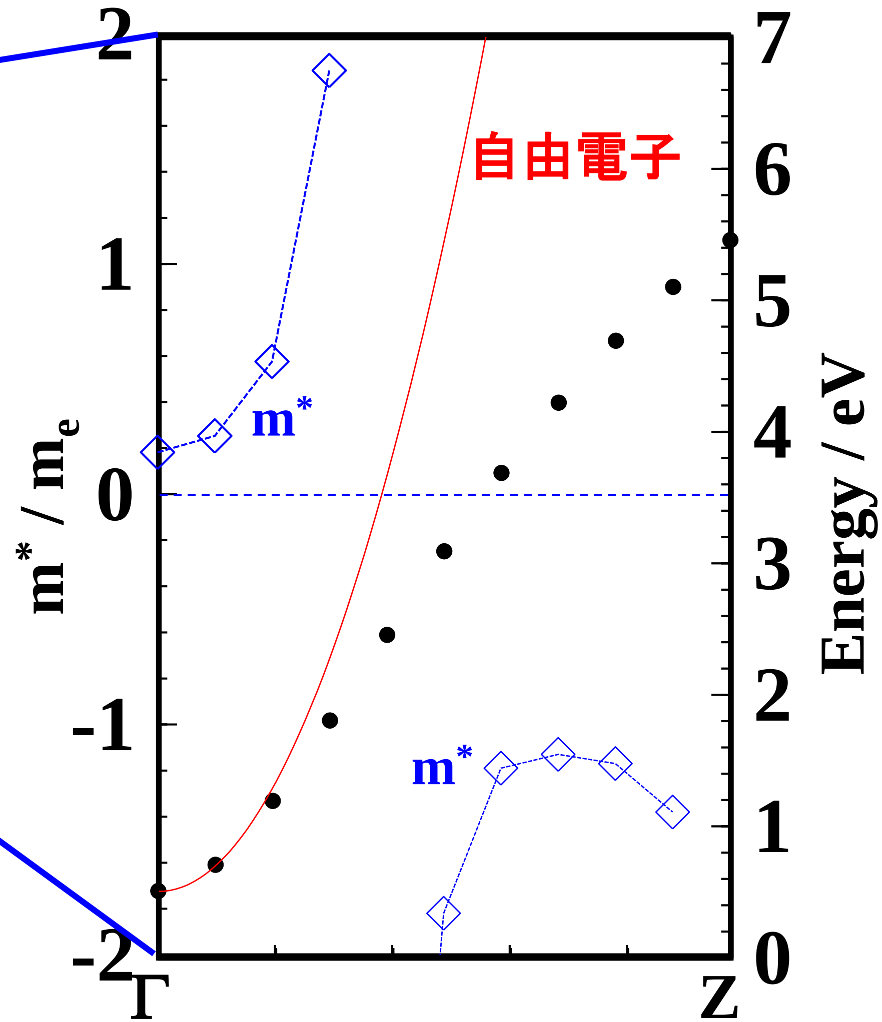


$N_e' = -n_h + n_e = 0$ $\;=> n_h = n_e$: **電荷中性条件**

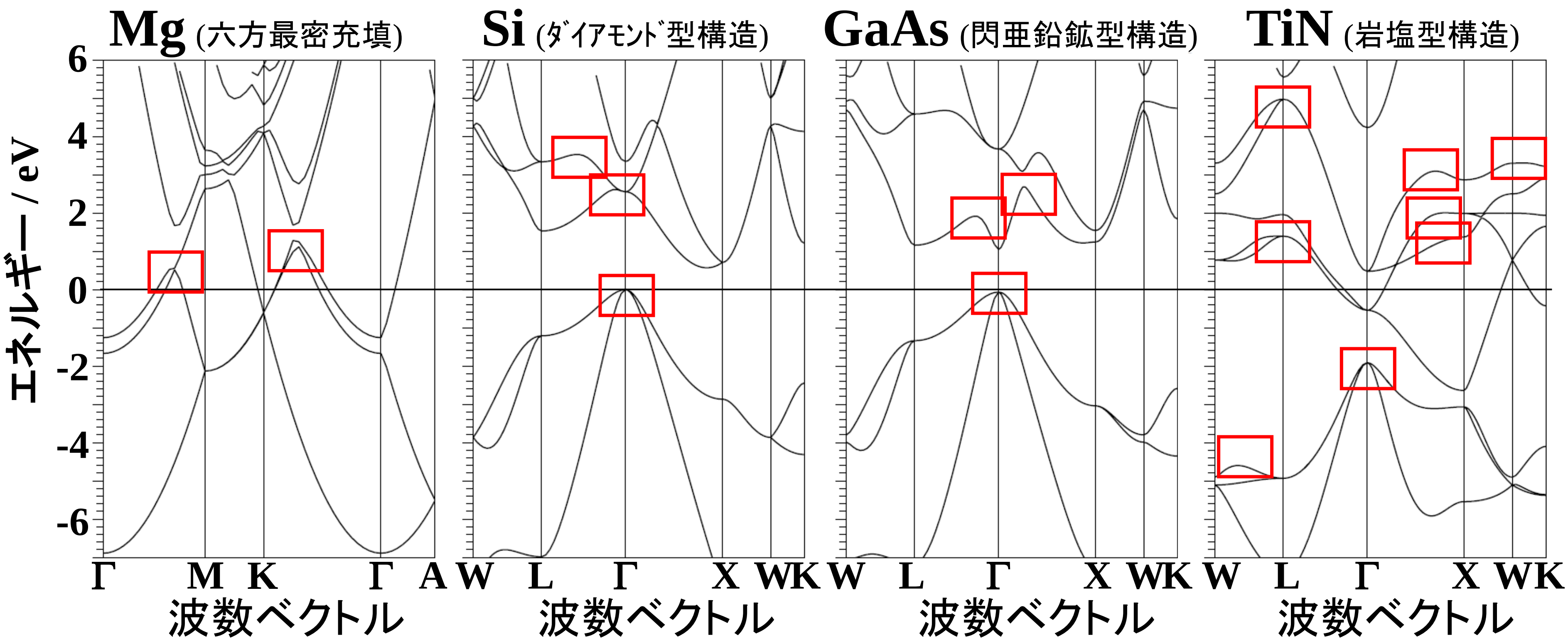
BZ境界における負の有効質量: SnO_2を例に

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

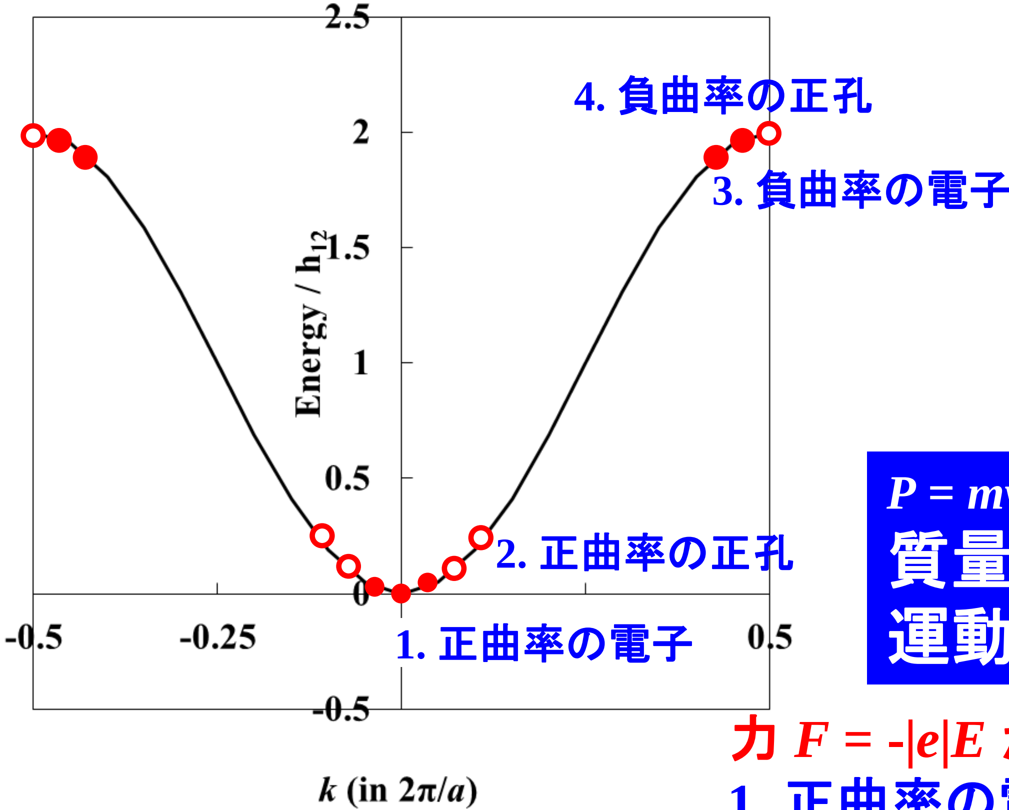




負の有効質量 ('正孔的'なバンド)



電子バンドと正孔バンド中の電子と正孔



P = *mv* なので、
質量が負の場合は
運動量と 速度の 向きは逆になる

力 $F = -|e|E$ が印加された時

1. 正曲率の電子
   運動量、速度とも、*F* の向きに加速
2. 正曲率の正孔 (正の電荷)
   運動量は*F*の向き、速度は逆向きに加速
3. 負曲率 (負の質量) の電子
   運動量は*F*の向き、速度は 逆向きに加速
4. 負曲率 (正の質量) の正孔 (正の電荷)
   運動量、速度とも、*F* の向きに加速

半導体統計における正孔

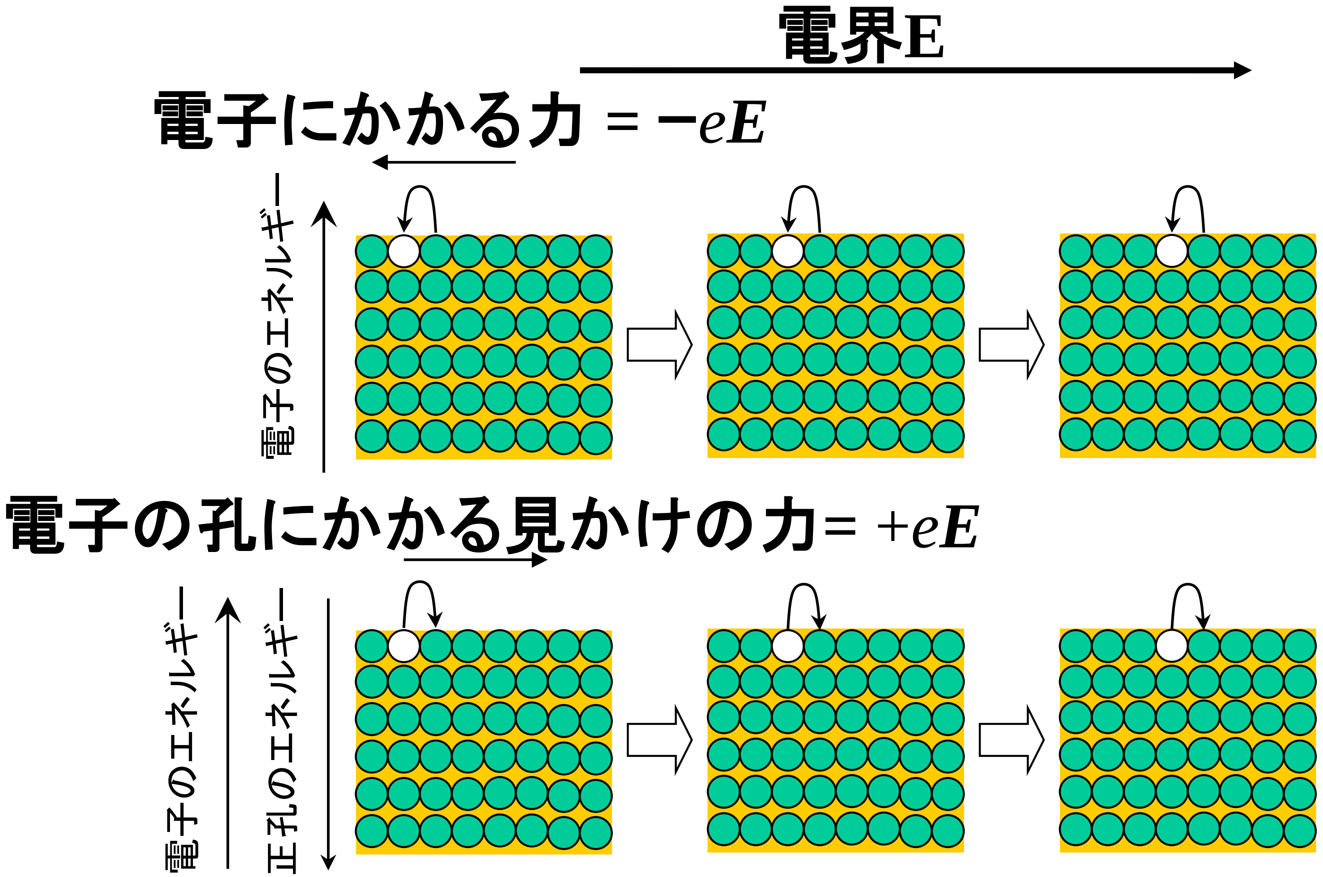
1. 半導体統計では正の質量を持つ電子しか扱わないが、統計分布関数を反転（$f_h = 1 - f_e$)させることで正孔を扱え、この操作は数学的な正確さを保っている。
   ＊ここで、正孔の質量は最初から正で、統計分布関数を反転させることでみかけの電荷が反転して正になることになる

2. この考え方が、"電子が右に動いたら'孔'が左に動いて電荷が逆に見える"という、学生向け教科書で絵で描いてあるような説明の根拠になる

3. 電子・正孔の電荷と、速度が電場によって加速される向きは伝導帯にあっても価電子帯にあっても、負の曲率のバンドにあっても、変わらない

4. 以上の操作により、"電子の孔"を"正の質量を持つ古典的な点電荷"とみなして電磁力学的に扱っても矛盾が生じなくなる

正孔: “電子海の孔”だけの意味しかない



多数の電子の中に少数の”孔”があるとき、孔だけを扱う方がわかりやすい

=> 力と”孔”の加速の向きを合わせるため、電荷を正にする

数学的にも正しく扱える

* 統計分布関数を $f_h = 1 - f_e$
* 電荷の基準を真性半導体の E_F にずらす (核電荷を相殺)

方便としての正孔、実在の陽電子

‘陽電子’を考えないと･･･

- 無限個の電子が必要になる
- 電荷保存則: 無限個の負エネルギーの電子海を中性とみなす

  相対論的Schrodinger方程式 (Dirac方程式)

  負のエネルギー準位、最低値はマイナス無限大

‘陽電子’を考えると･･･

- 電子と陽電子の数は有限に収まる
- 電荷保存則: 陽電子と電子の電荷の和が保存される

‘正孔’を考えないと･･･

- 何の支障もない (扱う電子が多くなってややこしいが･･･)

  エネルギーの最低値には下限がある (1s軌道)

- 電荷保存則: 原子核と電子の電荷のそれぞれが保存される

‘正孔’を実在と考えてしまうと･･･

- 正孔 == 非占有準位であるから、正孔の数は無限になってしまう
- 電荷保存則: 正孔の数は無限なので、

  正孔と電子の電荷の和で保存則を定義できない

位相速度と群速度

https://butsurimemo.com/group-velocity-phase-velocity/

単一の正弦波

$$u_1(x,t) = A\cos(k_1 x - \omega_1 t)$$

波の頂点 (位相が同じ場所) $k_1 x - \omega_1 t = 0$

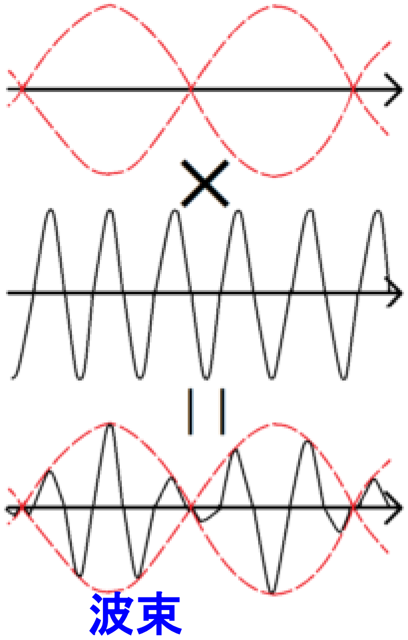
=> **速度** $v_p = \omega_1/k_1$ **で 位相が移動する: 位相速度 (phase velocity)**

合成波: 2つの正弦波

$$u(x,t) = A[\cos(k_1 x - \omega_1 t) + \cos(k_2 x - \omega_2 t)]$$

$$= 2A\cos(\bar{k}x - \bar{\omega}t)\cos\left(\frac{\Delta k x - \Delta\omega t}{2}\right)$$

$$\bar{k} = k_1 + k_2 \qquad \bar{\omega} = \omega_1 + \omega_2 \qquad \Delta k = k_1 - k_2$$



$\cos\left(\frac{\Delta k x - \Delta\omega t}{2}\right)$**: 長波長の波束 (packet) を作る**

波束の頂点: $\Delta k x - \Delta\omega t = 0$

=> **速度** $v_g = \Delta\omega/\Delta k$ **で 包絡線位相が移動する:**

群速度 (group velocity)

物質中のX線の位相速度

単振動の波: $\omega(k) = ck$ (真空中の光): 位相速度＝群速度

一般的な波: 非線形な分散 $\omega(k)$ のある波:
群速度 $v_g = d\omega/dk \neq$ 位相速度 $v_p = \omega/k$

例: 物質中の共鳴吸収エネルギー付近の電磁波
Lorentz型の分散
屈折率 n が1.0より小さくなる領域がある
=> 光の速度 $c' = c / n > c$
物質中では光速が 2.99792458×10^8 m/s を超える？
特殊相対論と矛盾？

・位相速度: 波の見かけの速度。情報やエネルギーを運ばない。
光速を超えてもよい
・群速度: 波束として情報やエネルギーを運ぶ。
光速を超えない

結晶中の電子の速度と質量

群速度

$$\mathbf{v_g}(\mathbf{k}) = \frac{d\omega(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}$$

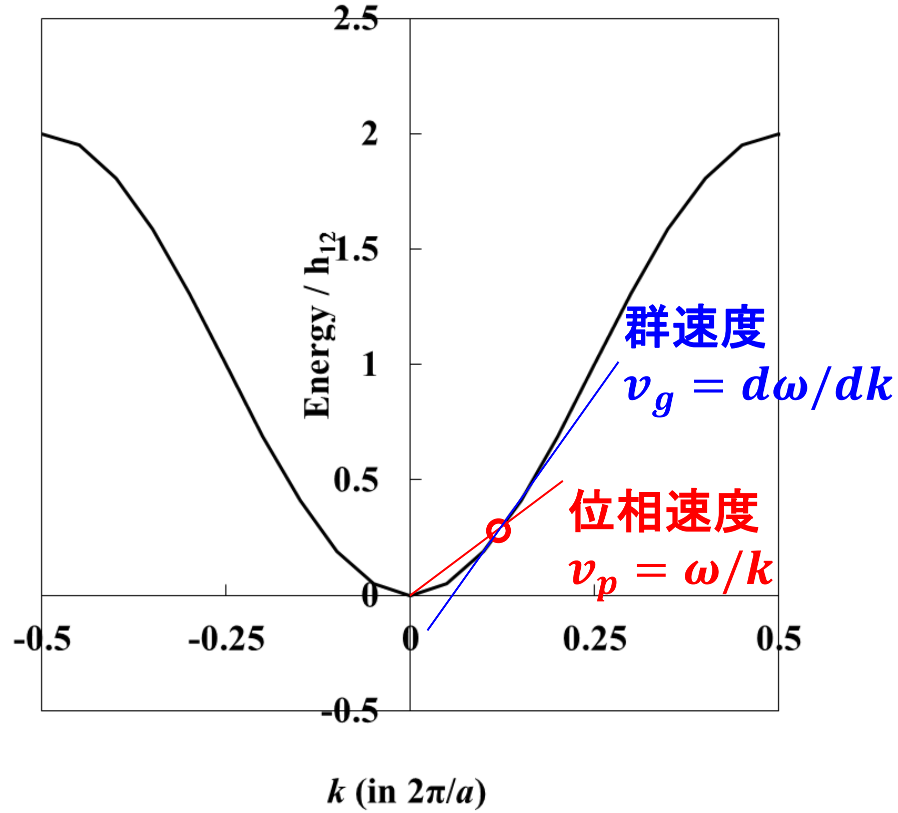
運動量

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}) = m^*(\mathbf{k})\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \hbar\mathbf{k}$$

有効質量

$$m^*(\mathbf{k}) = \frac{d\mathbf{P}(\mathbf{k})}{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}$$

$$= \hbar\left(\frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}\right)^{-1} = \hbar\left(\frac{d^2E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2}\right)^{-1}$$



スネルの法則

河合潤、群速度と位相速度、現代化学 2019年9月号

スネルの法則: 入射角比を決める

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}=\frac{v_{g2}}{v_{g1}}=\frac{v_{p1}}{v_{p2}}=\text{一定}$$

自由電子 $E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2+V$ $\quad \omega(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar}{2m}\boldsymbol{k}^2$

位相速度 $v_p(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar}{2m}\boldsymbol{k}$

群速度 $v_g(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}$

粒子の速度 $v(\boldsymbol{k})=\sqrt{\frac{2}{m}(E(\boldsymbol{k})-V)}$

ド･ブロイ波 $p=h/\lambda, E=h\nu$

$$v=\lambda\nu=\frac{h}{p}\frac{E}{h}=\frac{E}{\sqrt{2m(E(\boldsymbol{k})-V)}}$$

粒子の速度をv_g、ド･ブロイ波の速度をv_p とすると、

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}=\frac{v_{g2}}{v_{g1}}=\frac{v_{p1}}{v_{p2}}=\frac{\sqrt{E(\boldsymbol{k})-V}_2}{\sqrt{E(\boldsymbol{k})-V}_1}$$

となり、位相速度と群速度の分子／分母が逆転していることを説明できる