

# バンド理論

# バンド理論 課題 (2020/4/28)

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

の解が  $k_l = \frac{2\pi}{Na} l$   $c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j)$  になることを確認せよ。

2. Naのようなアルカリ金属の伝導帯は、自由電子モデルでは、一原子あたり一電子を供給しているため、バンドの半分までを電子が占めて金属的な電子構造を取っている。

Mgのようなアルカリ土類金属では、一原子あたり二電子を供給しているため、バンドは完全に占有され、絶縁体になると予想されてしまうが、実際には金属である。なぜか。

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  
できたところまで可

# 1種類の波動関数が周期的に 並んでいる場合の解

環状 $\text{H}_3$ 分子の結果は、 $N$ 個の水素原子が環状に繋がっている $\text{H}_N$ 分子にそのまま拡張できる。

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

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j)$$

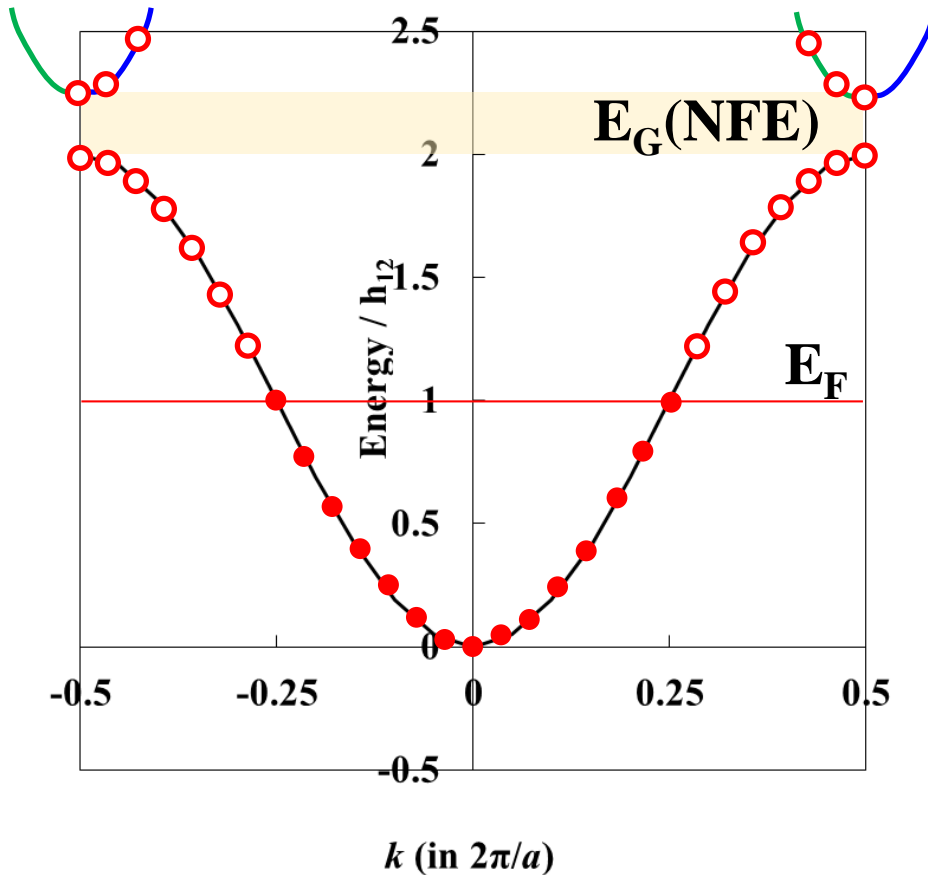
$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

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

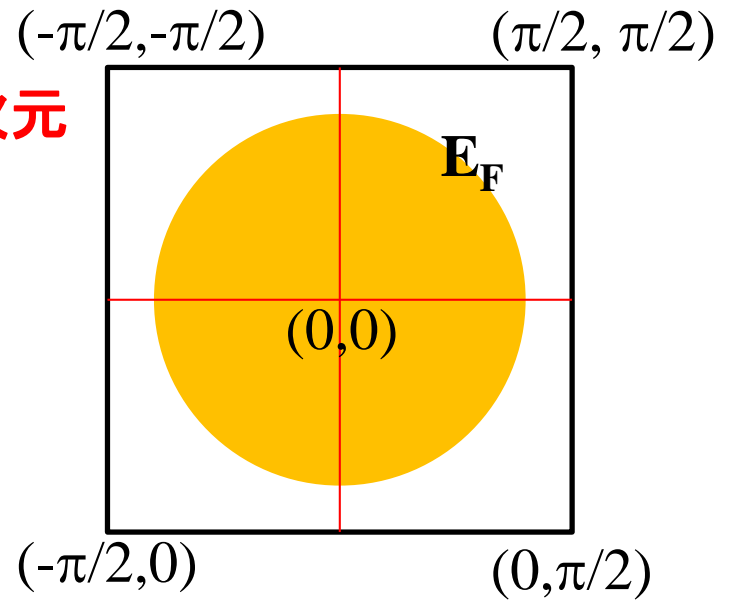
# アルカリ金属のバンド構造

## 1電子/バンド

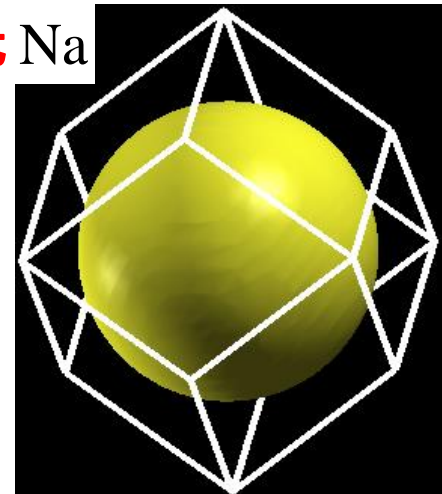
一次元



二次元

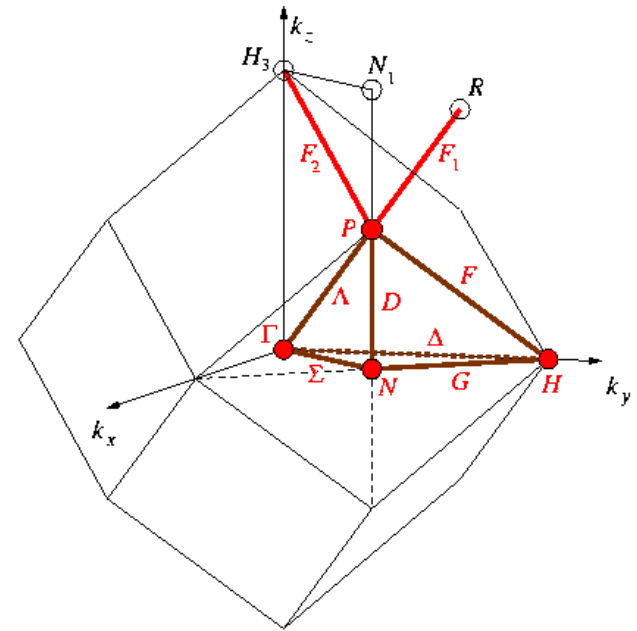
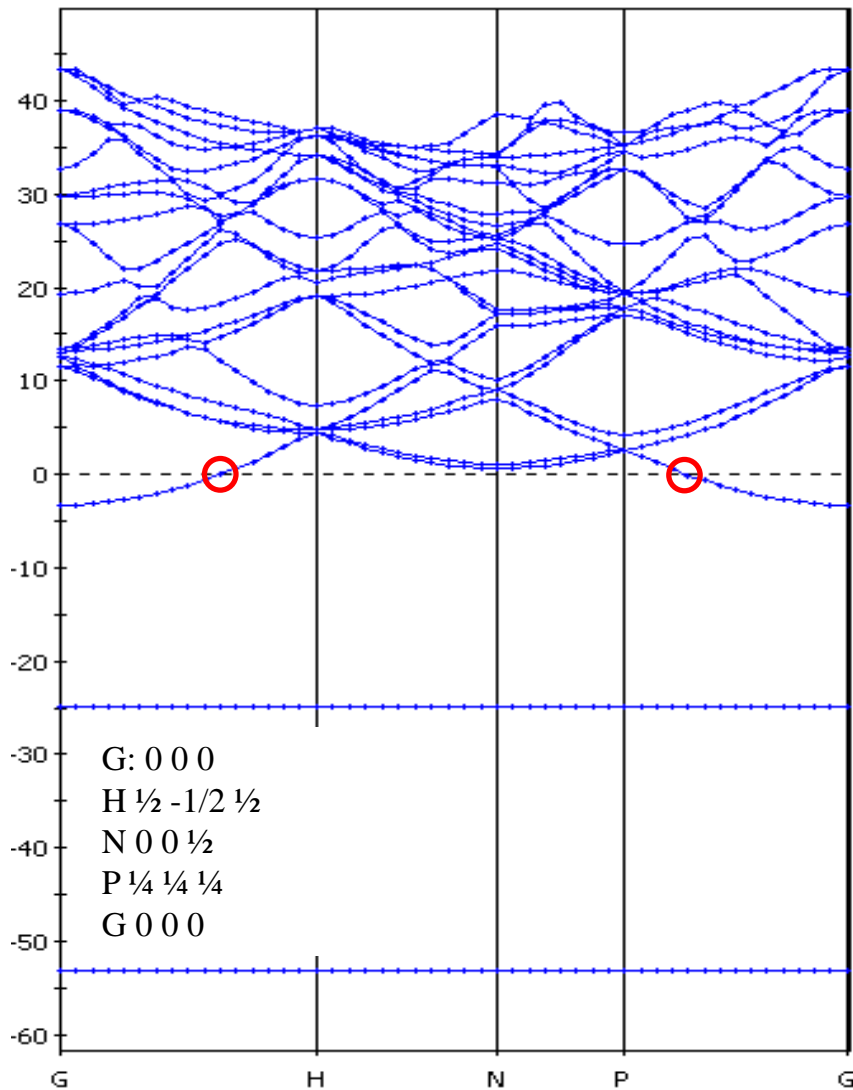


三次元 Na



# Na (BCC) のフェルミ面

Energy (eV)



# Schrödinger方程式と 一電子Schrödinger方程式

# 解析力学: ハミルトン方程式

ハミルトニアン  $H(q, p, t) = \sum_r p_r \dot{q}_r - L(q, p, t)$

デカルト座標  $H(r, p, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(r, p)$

**ハミルトンの運動方程式**  $\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$

## デカルト座標

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + V(x) \quad \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{p_x}{m} \quad \frac{\partial p_x}{\partial t} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} x = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

**Newtonの運動方程式**

# 古典力学から量子力学へ

(第一) 量子化: 共役な物理量  $Q, P_Q$  の交換関係

$$QP_Q - P_QQ = i\hbar$$

$$\hat{x} = x, \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, \hat{p}_x = p_x$$

どちらも交換関係を満たす

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$




Heisenbergの不確定性原理

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$$



# Schrödinger方程式

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

交換関係  $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar$    $\hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$

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、量子力学的交換関係を満たすように置き換える

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \text{Schrödinger方程式}$$
$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$
$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

粒子の力学方程式を量子化: 粒子の位置  $r_i$  に関する方程式

$E$ は  $H$ 演算子の固有値: 全エネルギー

$\Psi$ :  $|\Psi|^2$  が電子密度分布

# 一電子Schrödinger方程式

Schrödinger方程式

波動関数

全エネルギー

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

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

$$E$$

変数分離

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

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

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

$$h_i\phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\phi(\mathbf{r}_i) \text{ 一電子Schrödinger方程式}$$

- $\varepsilon_i$ : 一電子方程式の固有値
- $\phi_i$ : 一電子方程式の固有ベクトル

物理的意味は？

p.133 **3. Schrödinger方程式と密度汎関数理論**

**Hartree-Fock (HF) 方程式 (一電子Schrödinger方程式)**

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_l) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

**Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)**

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

• 数式表現は似ている

▪ **Schrödinger方程式:**

1. 古典的なハミルトニアンを量子化
2. **各電子の座標**  $r_l$  に関する方程式
3. (HF近似) エネルギー固有値 はイオン化ポテンシャル

▪ **密度汎関数法:**

1. Hohenberg-Kohn定理 (電子密度で系の基底状態が決まる)
2. **空間座標**  $r$  (電子密度  $\rho(r)$  の汎関数) だけに依存。
3. エネルギー固有値は軌道の化学ポテンシャル

# 一電子 Hartree-Fock方程式

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

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{lm}} + \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}_m) \phi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

$$V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = - \frac{\sum_m \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_l) \phi_m^*(\mathbf{r}_m) \phi_m(\mathbf{r}_m) \phi_l(\mathbf{r}_l)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m}{\phi_l^*(\mathbf{r}_l) \phi_l(\mathbf{r}_l)}$$

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

- ・交換ポテンシャルの計算が四中心積分  
特に固体の計算では問題

# 原子単位 a.u.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad r' = ar \quad E' = bE$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \frac{Z}{r'} \right] \psi(ar') = bE' \psi(ar')$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

共通単位: a.u.

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$$

単位: ボーア (bohr)

$$b = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27.2 \text{ eV}$$

単位: ハートリー (Hartree)

$$b = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

単位: リュードベリ (Rydberg)

**重要な近似: 基底関数の一次結合**

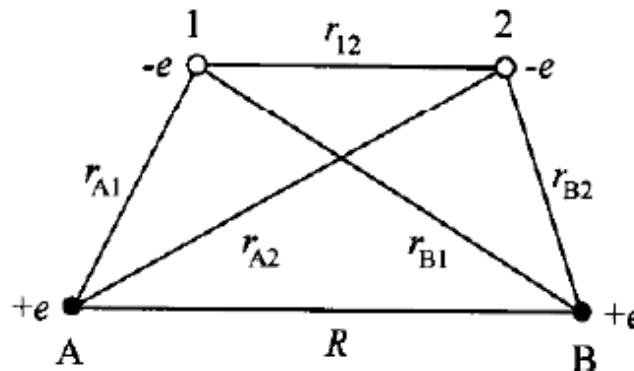
# 原子価結合法と分子軌道法

水素分子を例に:

水素原子核: A, B

電子 : 1, 2

A, Bによる波動関数:  $\phi_A, \phi_B$



**原子価結合法: 共有結合**

$$\psi_{\text{cov}}(1,2) = c_1 \phi_A(1) \phi_B(2) + c_2 \phi_A(2) \phi_B(1)$$

$$\psi_{\text{cov}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1) \phi_B(2) \pm \phi_A(2) \phi_B(1)]$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 + S_{12}}$$

**分子軌道法**  $\psi(1,2) = \phi_1 \phi_2$

**一電子軌道:**  $\phi_i(\mathbf{r}) = c_1 \phi_A(\mathbf{r}) + c_2 \phi_B(\mathbf{r})$

$$\psi(1,2) = 2 [\phi_A(1) + \phi_B(1)] [\phi_A(2) + \phi_B(2)]$$

$$= 2 \left[ \underbrace{\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_B(1) \phi_A(2)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{\phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2)}_{\text{イオン結合}} \right]$$

**共有結合**

**イオン結合**

# 配置間相互作用法

## 原子価結合法: 共有結合

$$\psi_{\text{cov}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

問題点: イオン結合が入っていない

## 分子軌道法

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= 2[\phi_A(1) + \phi_B(1)][\phi_A(2) + \phi_B(2)] \\ &= 2[\underbrace{\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)}_{\text{イオン結合}}] \end{aligned}$$

問題点:  $A, B$  が無限に離れても

イオン結合の状態が必ず50%含まれる (原子に戻らない)

## 配置間相互作用 (Configuration Interaction: CI法)

$$\psi_{\text{ion}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1)\phi_A(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

$$\psi_{\pm}(1,2) = c_{\text{cov}\pm} \psi_{\text{cov}\pm}(1,2) + c_{\text{ion}\pm} \psi_{\text{ion}\pm}(1,2)$$



# 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

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

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  $\Psi$  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

# 変分法: Roothaan-Hall方程式

リッツの変分原理:

任意の波動関数  $\Psi$  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

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

正確な波動関数  $\Psi$  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

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

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$$

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

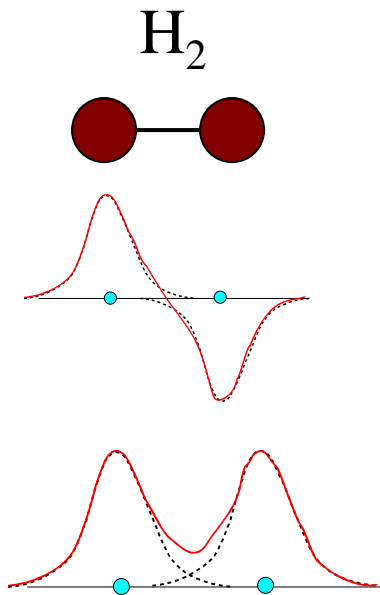
Fock matrix  $H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$   
非対角成分: 共鳴積分 (resonance matrix)  
移送積分 (transfer matrix)

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

# 水素分子 $\text{H}_2$

重なり積分を無視  $S_{nm} = \delta_{nm}$

$$H_{1s1s} = \epsilon_{1s}$$



$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1s} - \epsilon & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_{1s} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

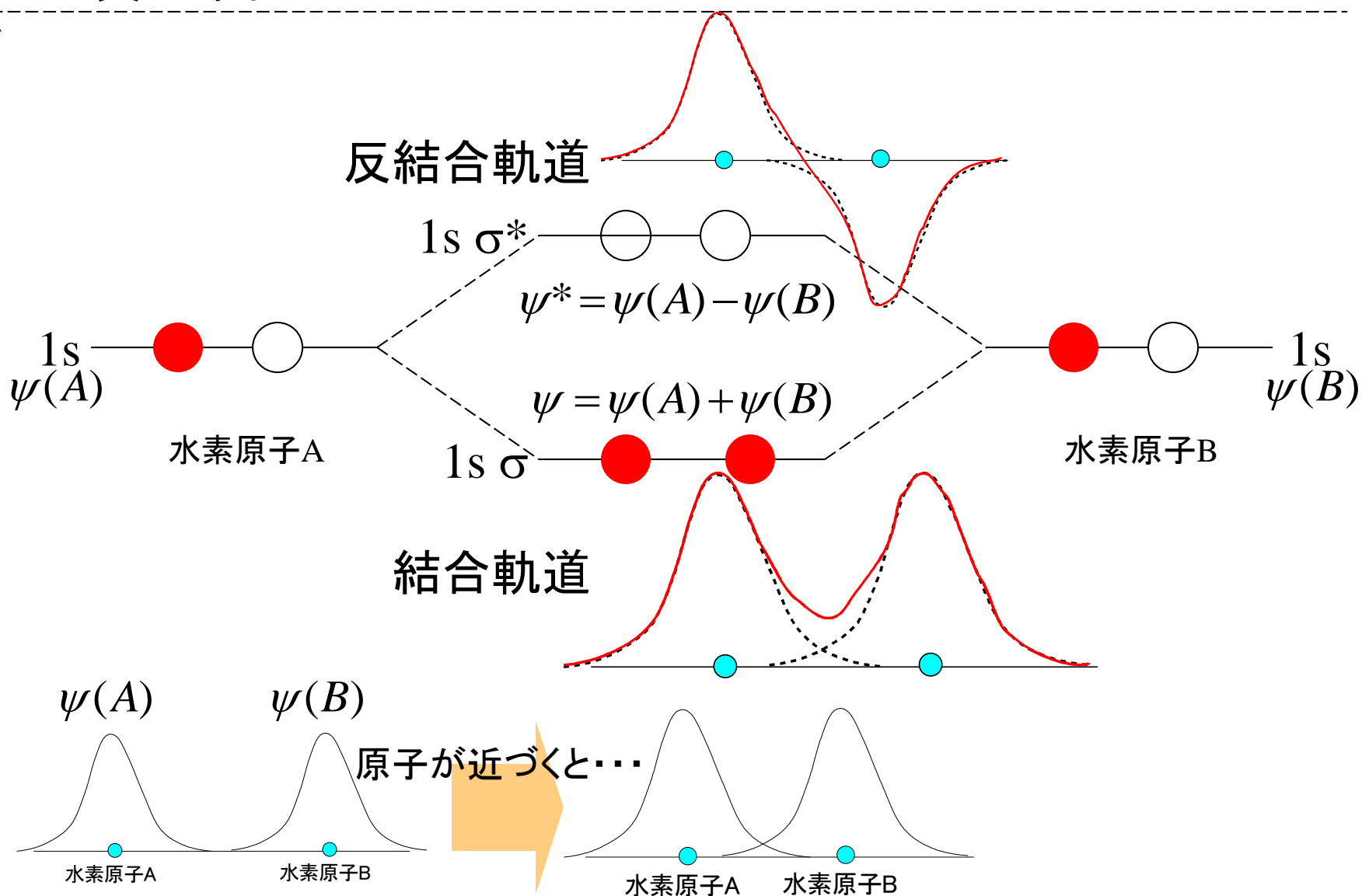
$$\epsilon = \epsilon_{1s} \mp |h_{12}|$$

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 \pm \varphi_2)$$

# 水素分子の電子構造

真空準位=0V

電子のエネルギー



# バンド理論: Tight-bindingアプローチ

# 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

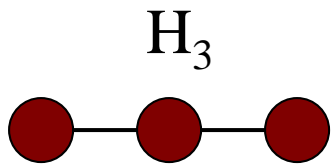
・なぜアモルファス物質でバンドギャップが生じるか？

・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？

・高移動度のアモルファス半導体は存在するか？

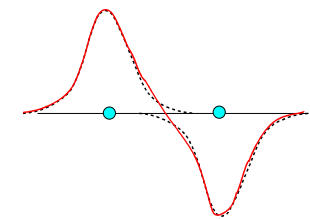
# 水素分子H<sub>3</sub>



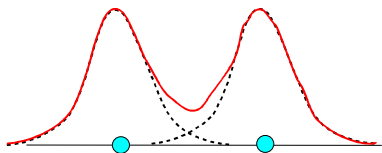
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

簡単に手計算で解く: 対称適合化軌道

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



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

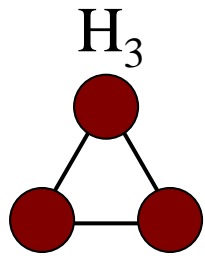


$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{1s} \mp \sqrt{2} |h_{12}|, \quad \varepsilon_{non-bonding} = \varepsilon_{1s}$$

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



# 環状水素分子H<sub>3</sub>



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

直線状

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

環状

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

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

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

$$N = 3$$

$a$ : 原子間距離

$l$ : 0~2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H<sub>3</sub>分子の解

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

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

$$x_j = ja$$

$$N = 3$$

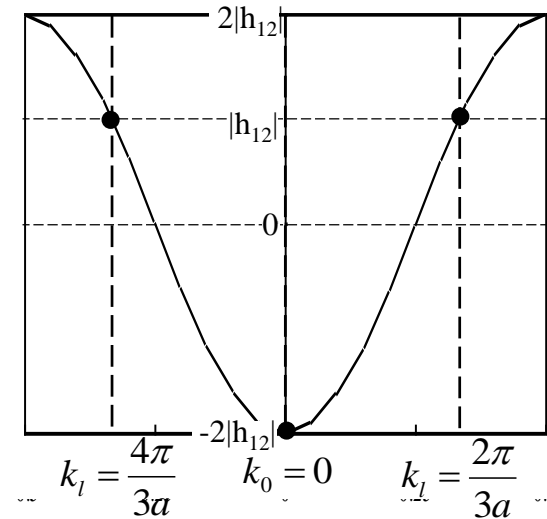
$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

$a$ : 原子間距離

$l$ : 0~2の整数

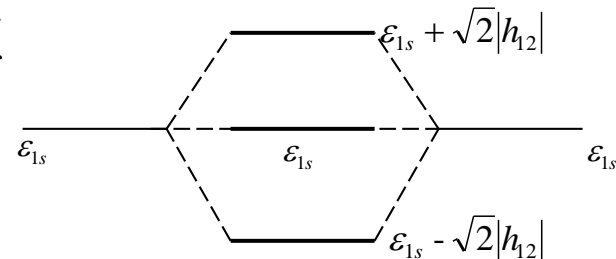
環状H<sub>3</sub>分子のエネルギー準位

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



直線状H<sub>3</sub>分子のエネルギー準位

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



# 1種類の波動関数が周期的に 並んでいる場合の解

環状 $\text{H}_3$ 分子の結果は、 $N$ 個の水素原子が環状に繋がっている $\text{H}_N$ 分子にそのまま拡張できる。

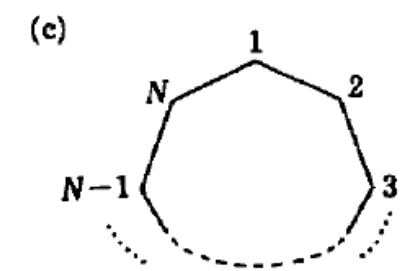
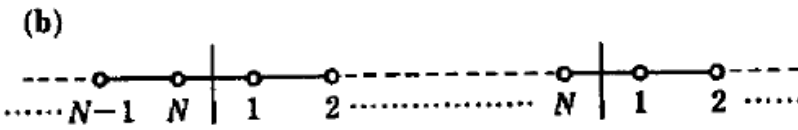
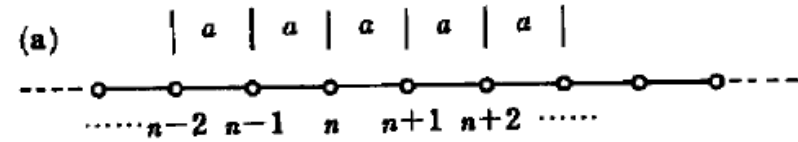
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

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

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

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

# 1種類の波動関数が周期的に並んでいる場合 ( $H_N$ 分子) の解

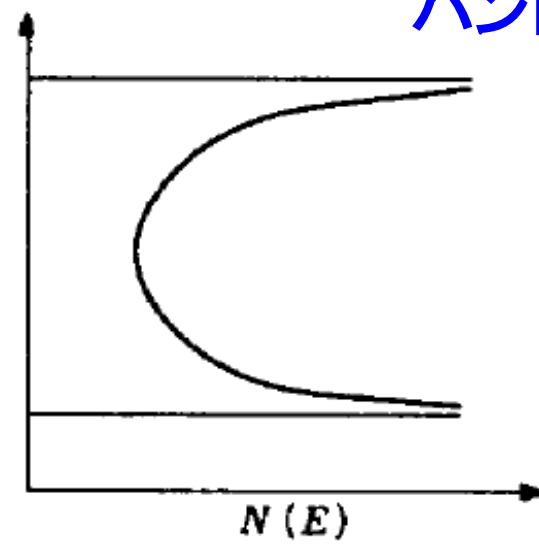
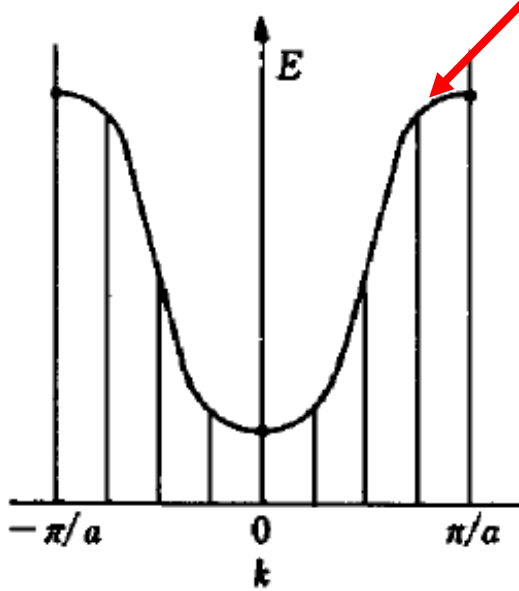


$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \dots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

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

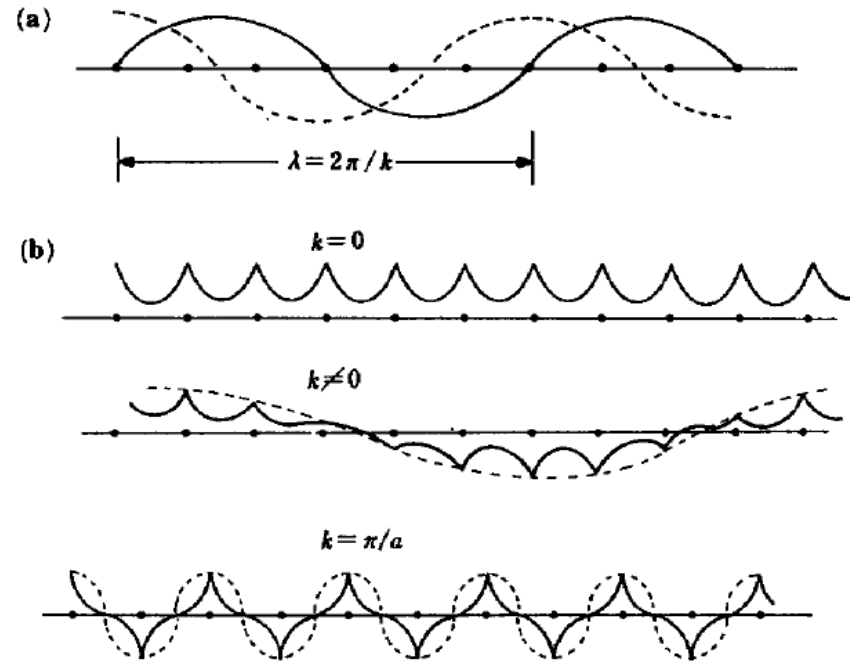
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

バンド幅  $4|h_{12}|$



# Blochの定理

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

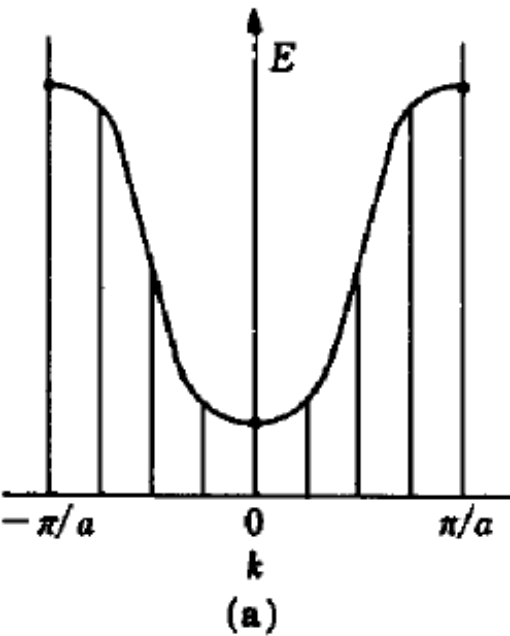


$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j)$$

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

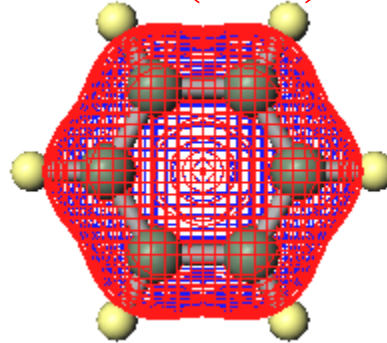
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

# ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)の波動関数とBlochの定理

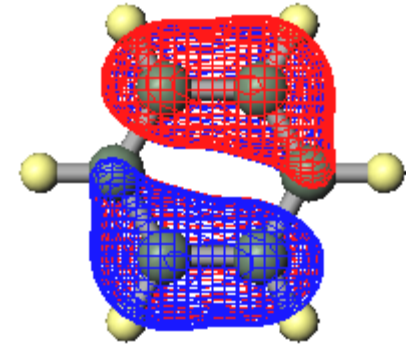


(b)

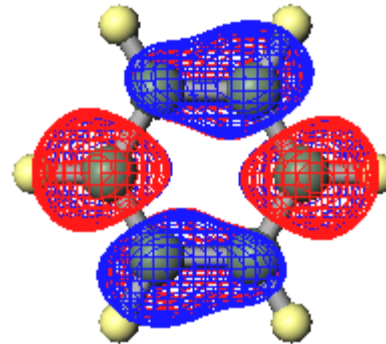
#11 A<sub>2u</sub> -13.381 eV  
 **$k = 0$  ( $\Gamma$ 点)**



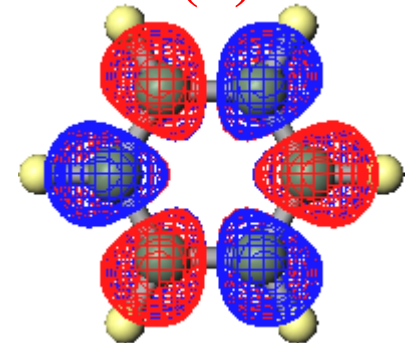
#14,15 E<sub>1g</sub> -9.653 eV  
 **$k = 1/(3d)$**



#16,17 E<sub>2u</sub> 0.555 eV  
 **$k = 1/(2d)$**



#18 B<sub>1g</sub> 2.978 eV  
 **$k = 1/(d)$**

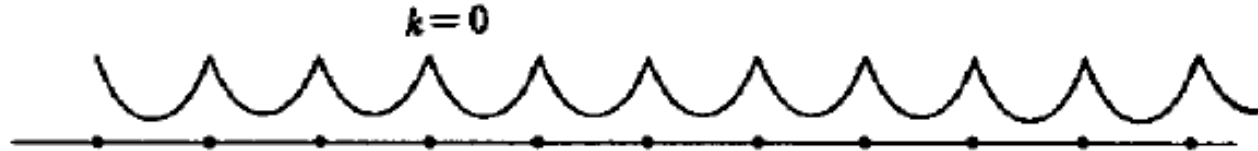


# 波数ベクトルと結晶軌道

$$\phi_{kl} = \sum_j \exp(ik_l x_j) \cdot u_j(x - x_j)$$

**Blochの定理**

$\Gamma$ 点 ( $k = 0$ ): 結合性

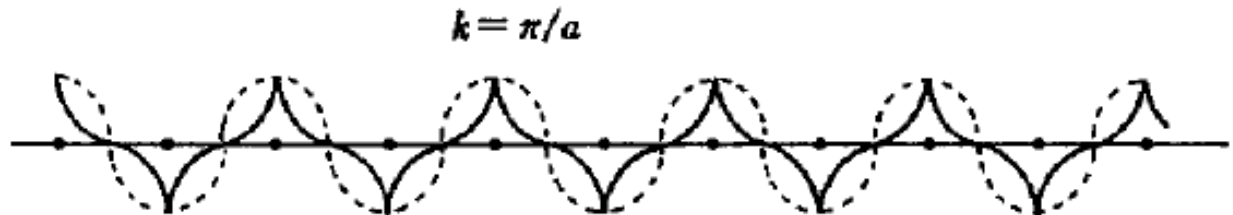


任意の  $k \neq 0$ :

$1/k$ に比例する数( $2\pi/ka$ )の  
単位格子を考慮している

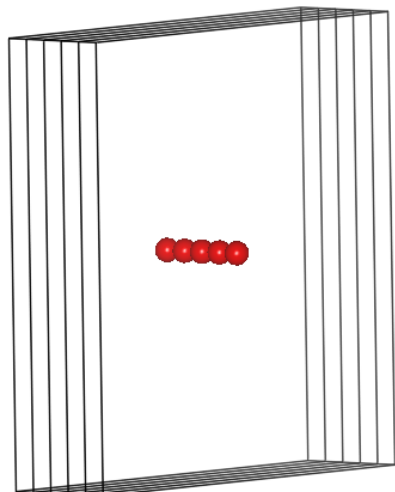


BZ境界: 反結合性

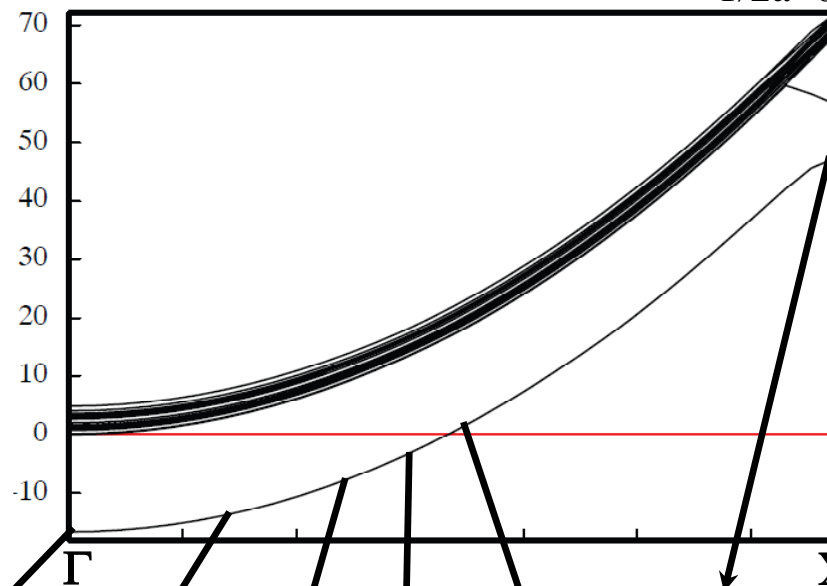


# 一次元水素結晶の電子密度

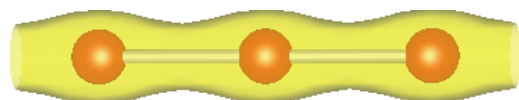
$a=0.74, b=c=14.8 \text{ \AA}$



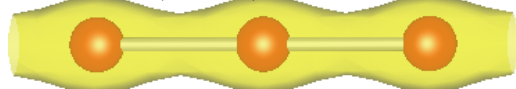
$1/2a=0.676 \text{ \AA}^{-1}$



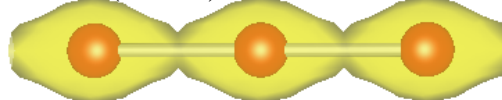
HOMO-k1 (0,0,0): 0



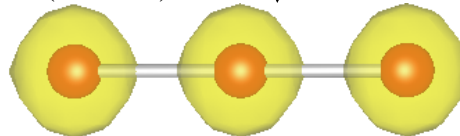
HOMO-k5 (0.0976): .132



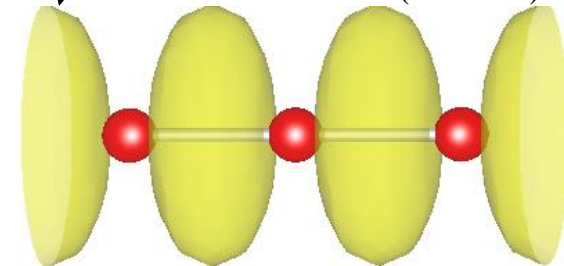
HOMO-k8 (0.1707): .231



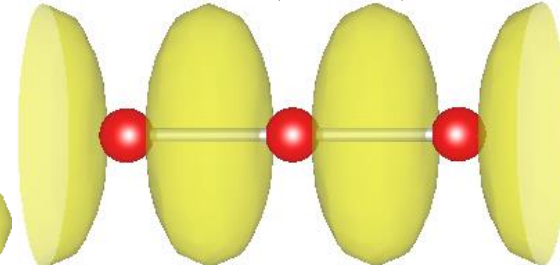
HOMO-k10 (0.21951): .297



LUMO-k21 (0.487805): 0.66



LUMO-k15 (0.341463): .46





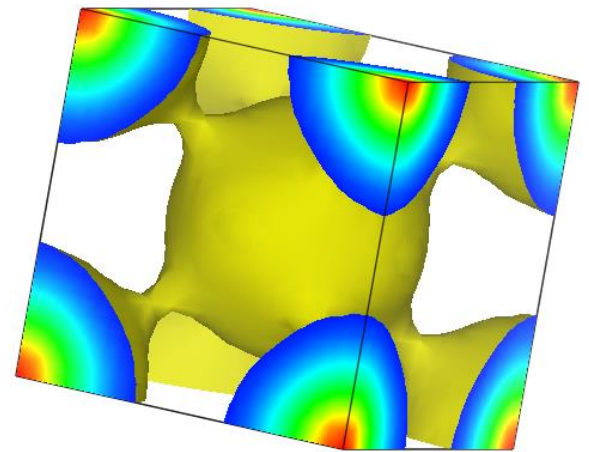
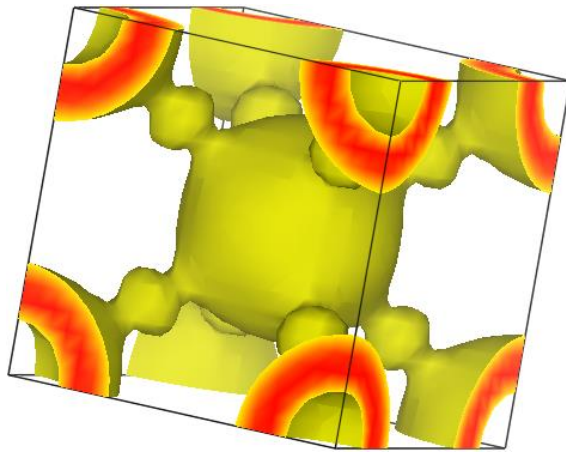
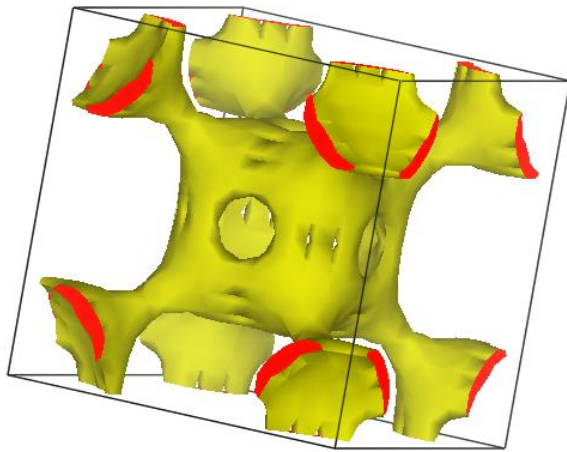
# 波数ベクトルと電子密度

Naの最高部分占有バンド

$$k_x = \frac{2\pi}{a} \cdot 0.0$$

$$k_x = \frac{2\pi}{a} \cdot 0.2$$

$$k_x = \frac{2\pi}{a} \cdot 0.4$$

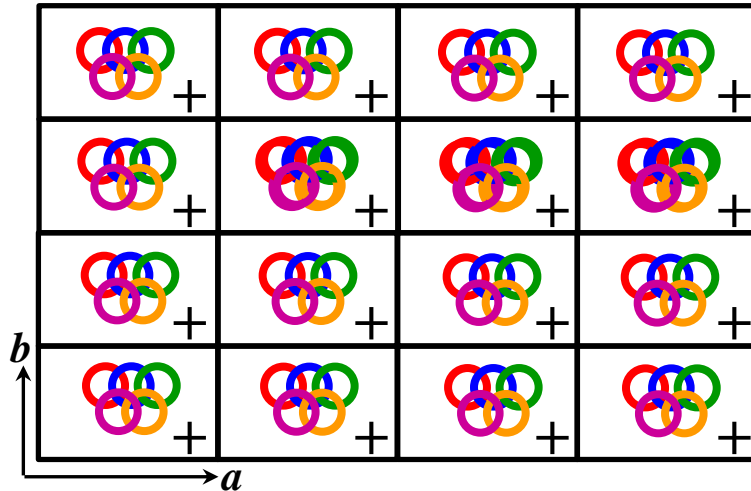


異なる波数  $k$  をもつ電子密度は異なる

# Blochの $k$ ベクトルの意味

$\Gamma: k = (0, 0, 0)$

$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = 1$ : どの単位格子の位相も同じ

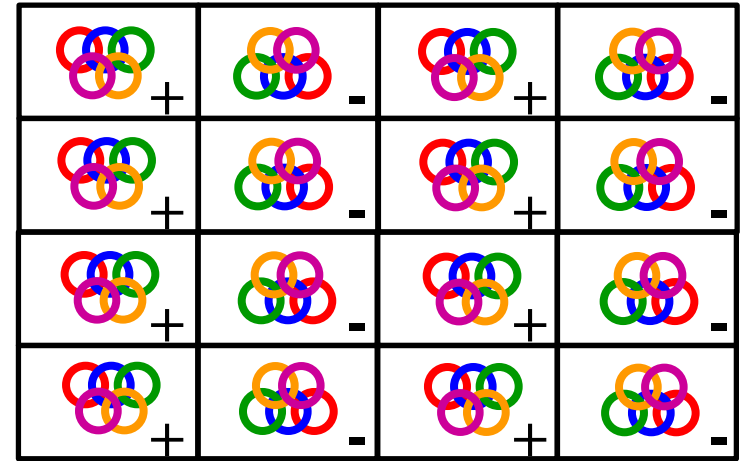


$X: k = (\pi/a, 0, 0)$  [波数単位]

$(\pi, 0, 0)$  [位相単位]

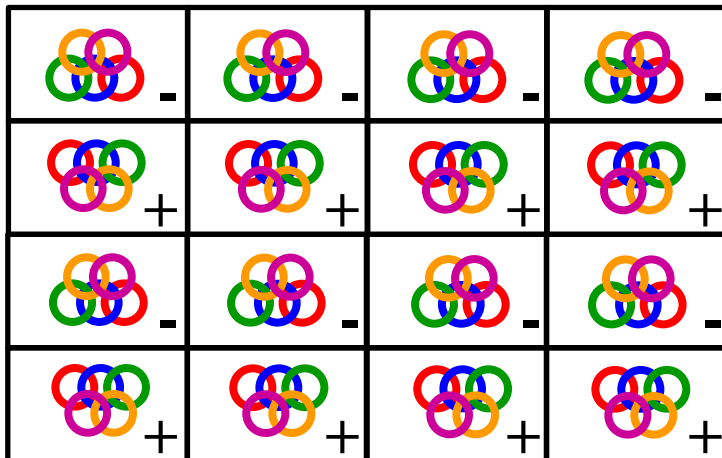
$(1/2, 0, 0)$  [逆格子定数単位 ( $2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$ )]

$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x)]: n_x$  が奇数の時反転



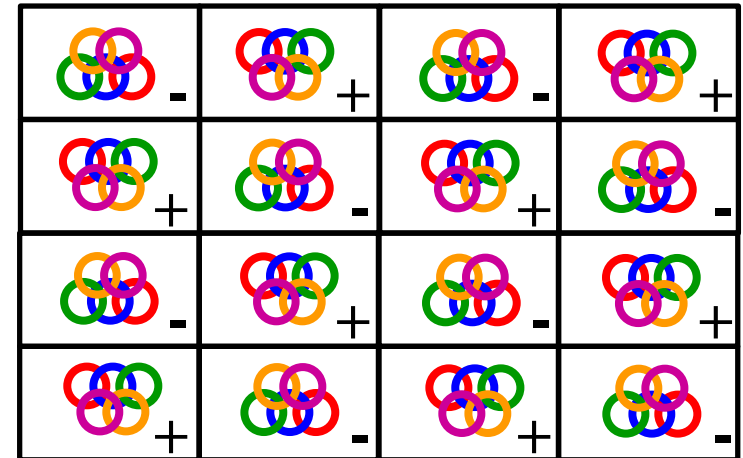
$Y: k = (0, 1/2, 0)$

$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_y)]: n_y$  が奇数の時反転



$M: k = (1/2, 1/2, 0)$

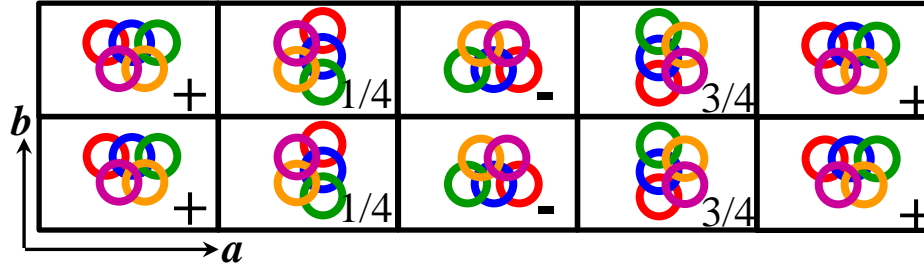
$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x+n_y)]: n_x+n_y$  が奇数の時反転



# Blochの $k$ ベクトルの意味

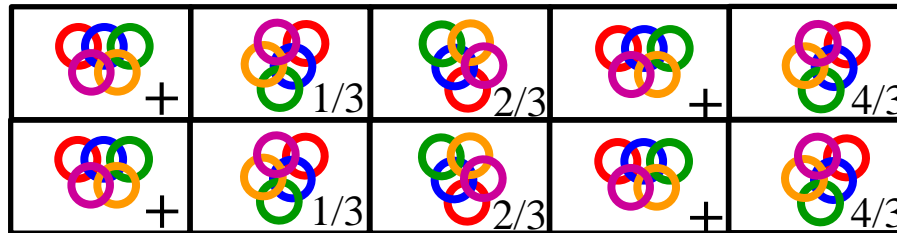
$\Delta_x : k = (1/4, 0, 0)$  [in  $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$ ]

$\exp(ik \cdot r) = \exp[i\pi(n_x/2)]$ :  $a$ 方向に4周期で位相が戻る



$\Delta_x : k = (1/3, 0, 0)$

$\exp(ik \cdot r) = \exp[i\pi(n_x/3)]$ :  $a$ 方向に3周期で位相が戻る

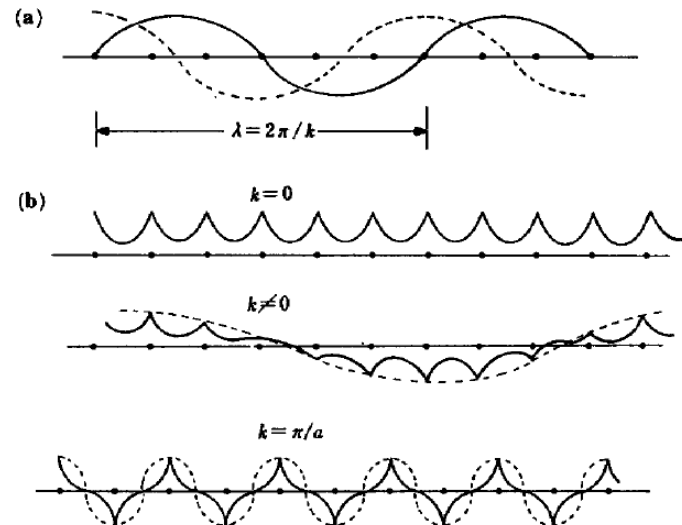


$\Gamma$ 点 ( $k = 0$ ): 結合性

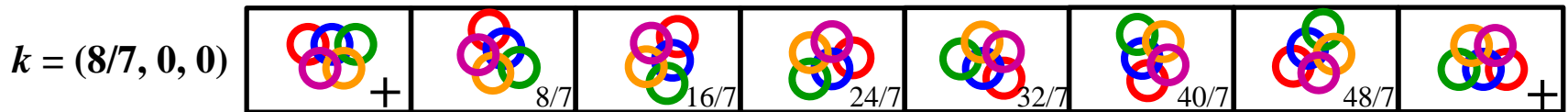
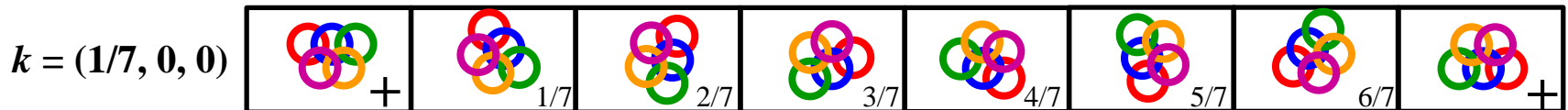
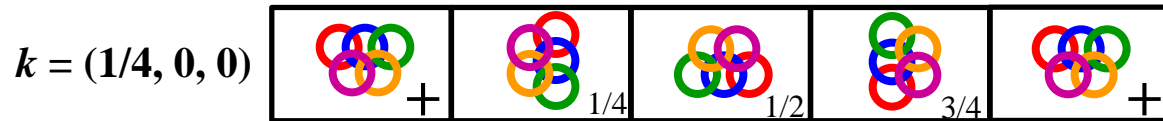
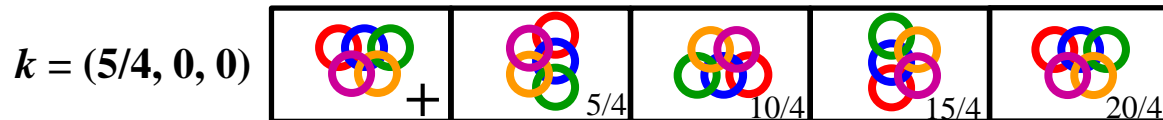
任意の $k \neq 0$ :

1/ $k$ に比例する数( $2\pi/ka$ )の  
単位格子を考慮している

BZ境界: 反結合性



# 逆格子ベクトル $G_{hkl}$ の周期性



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...  
 $\Rightarrow$  実際に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

# Blochの定理

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

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

$n$ : 任意の整数

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

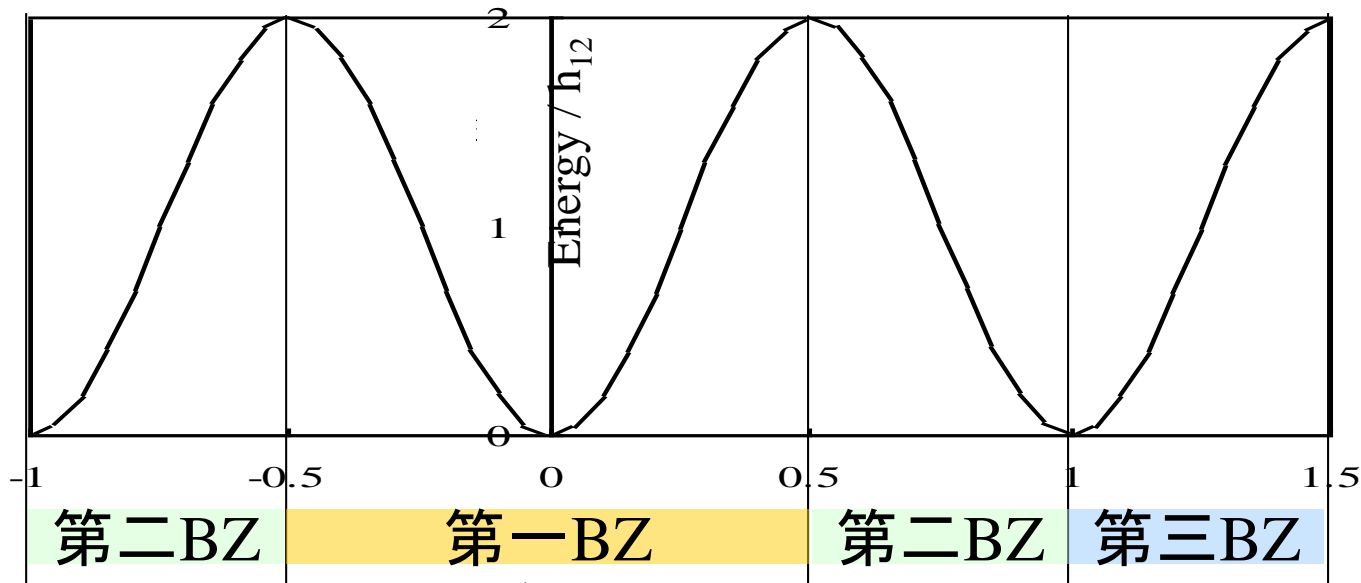
$\varphi(x - x_j)$  の周期性  $\varphi(x) = \varphi(x + na)$  から、 $x \rightarrow x + ja$  に置きかえる

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

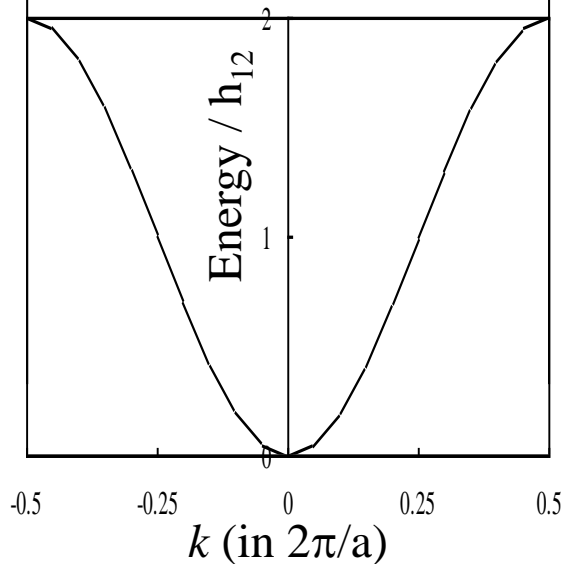
**Bloch関数、 $E(k)$ は逆格子周期  $\frac{2\pi}{a}$  の周期をもつ**

# $E(k)$ の表し方: ブリルアンゾーン

$$E(k) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_1 a)$$



拡張ゾーン表示

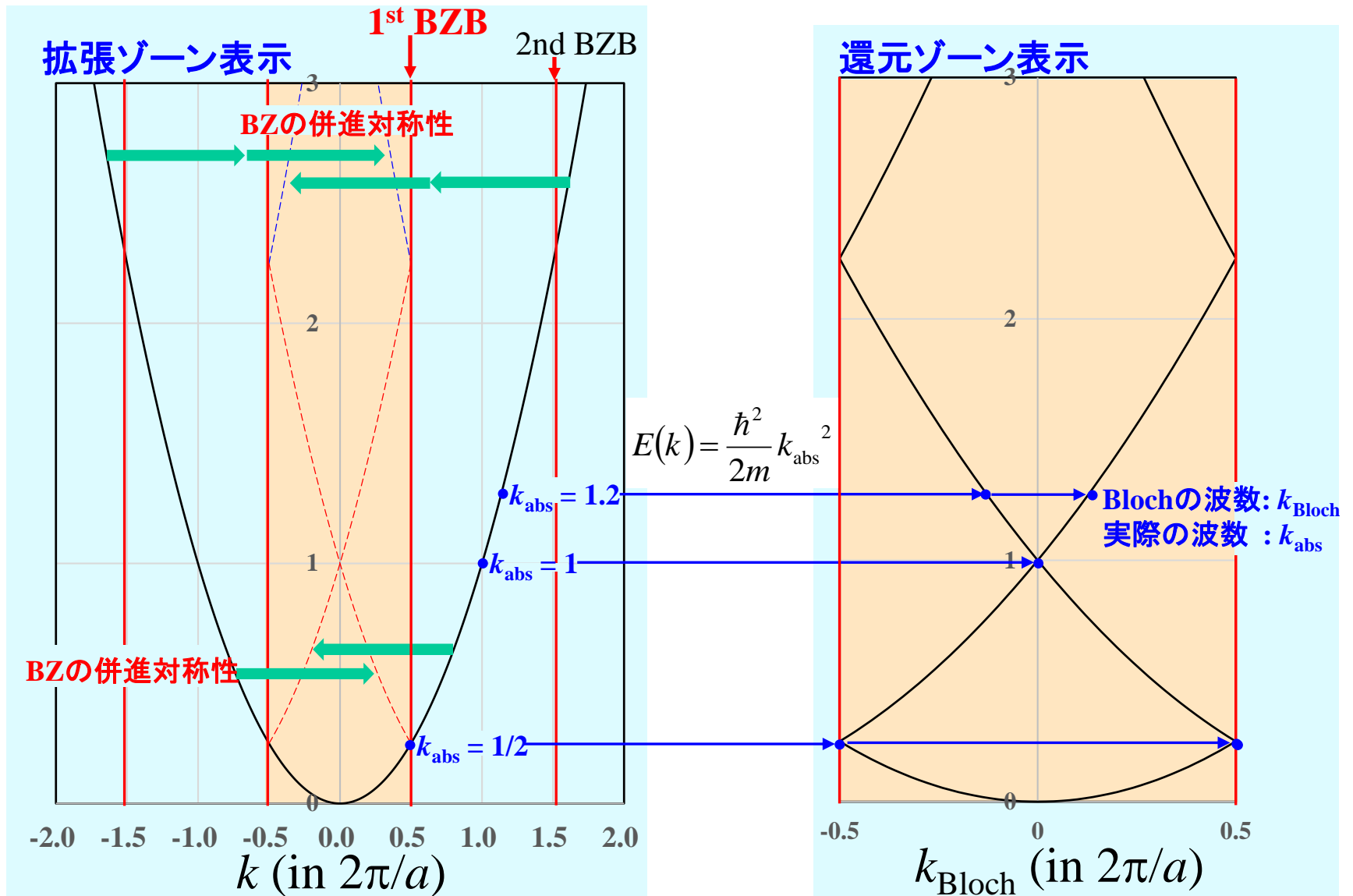


還元ゾーン表示

# 自由電子近似

# 自由電子 (空格子) バンド

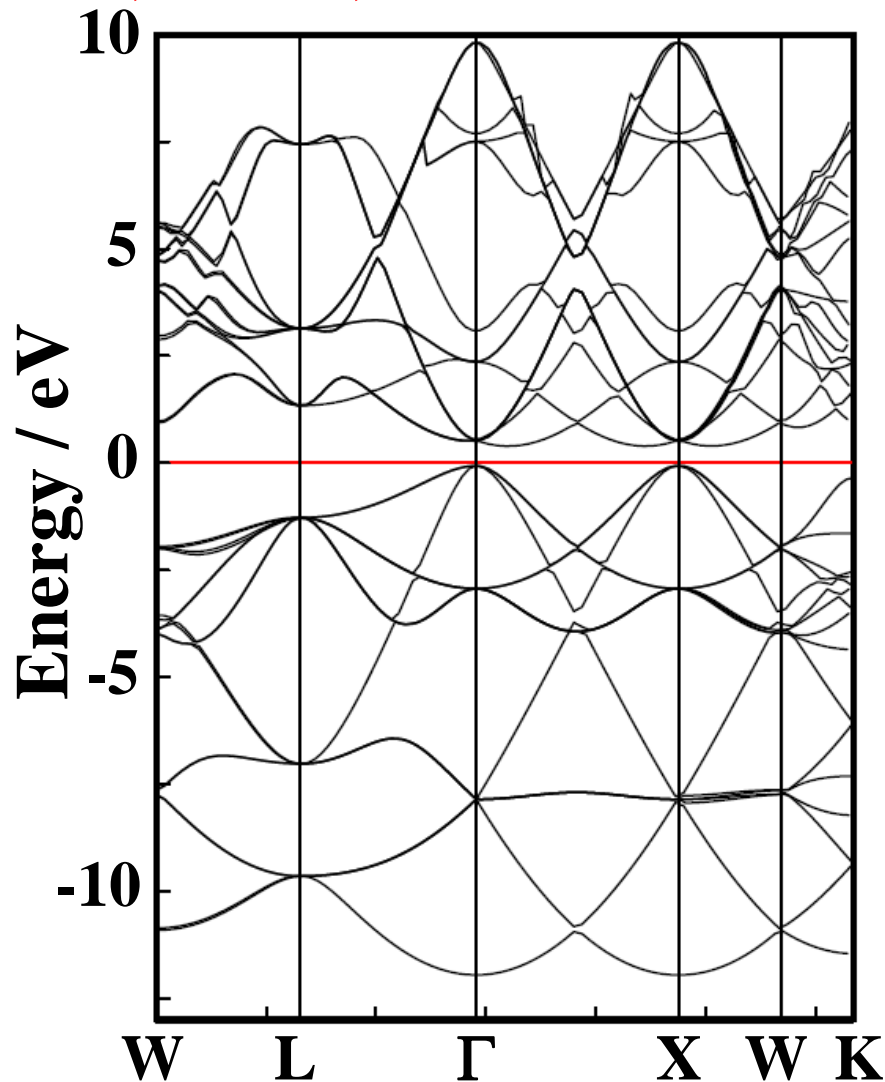
$$\Psi_k(x) = C \exp[i(k + G_h)x] = C \exp[i(k + ha^*)x] \quad h = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$





# (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

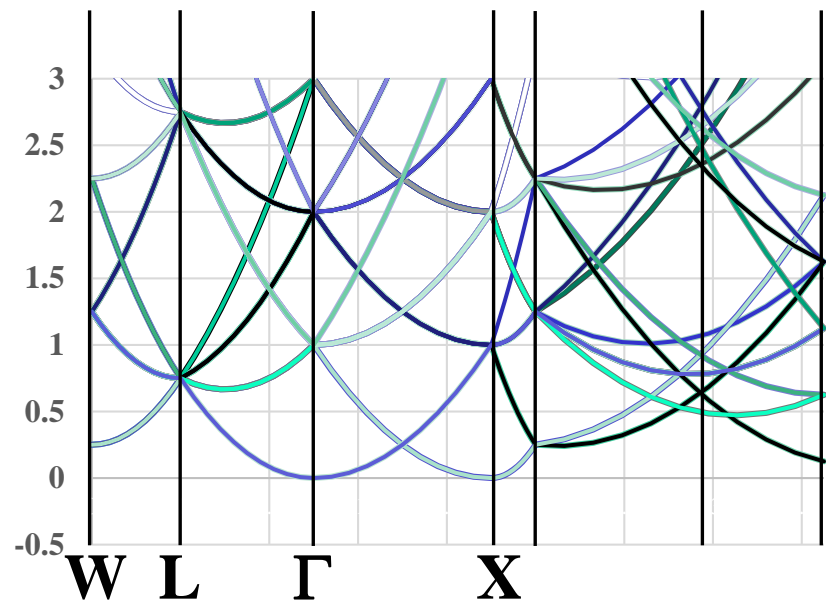
VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

$$E_{free}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2$$

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$



# 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  $|\mathbf{G}_{hkl}| < G_{\max}$  の範囲で近似する**

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

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

$$= \delta_{hkl, h'k'l'} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \underline{V^*(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_{h'k'l'})}$$

**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**