

# バンド理論

# 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

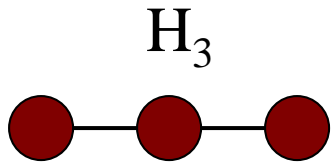
・なぜアモルファス物質でバンドギャップが生じるか？

・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？

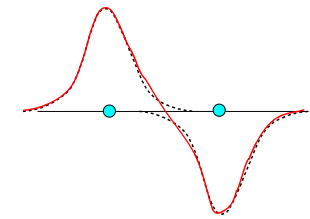
# 水素分子H<sub>3</sub>



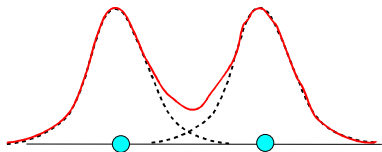
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

簡単に手計算で解く: 対称適合化軌道

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



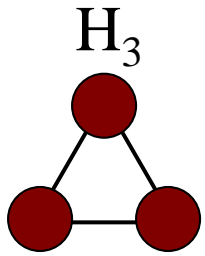
$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \\ \sqrt{2} h_{12} & \varepsilon_{1s} & 0 \\ 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & -1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2}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



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

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

# 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

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

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

$$x_j = ja$$

$$N = 3$$

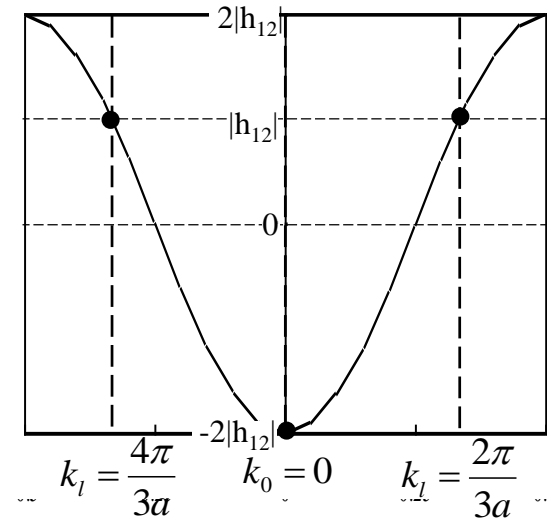
$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

$a$ : 原子間距離

$l$ : 0~2の整数

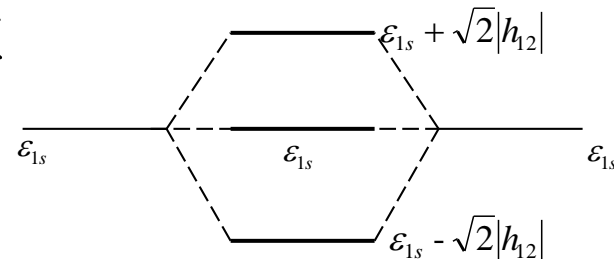
環状H<sub>3</sub>分子のエネルギー準位

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



直線状H<sub>3</sub>分子のエネルギー準位

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



# 環状H<sub>3</sub>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  $\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)] = \varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(-ik_l a)]$

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

# 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。

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

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

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



# 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):

$$\varepsilon_{1s} c_m + h_{12} (c_{m-1} + c_{m+1})$$

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

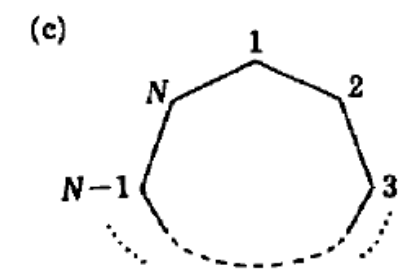
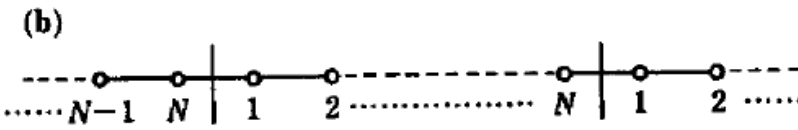
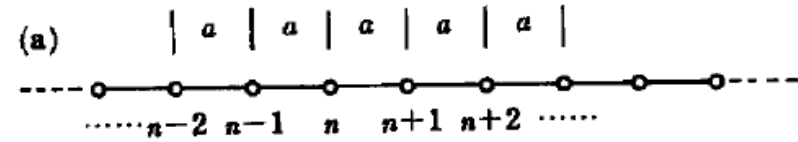
$$= \varepsilon_{1s} \exp(ik_l x_m) + h_{12} (\exp(ik_l [x_m - a]) + \exp(ik_l [x_m + a]))$$

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

$$= [\varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a] \exp(ik_l x_m) = [\varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a] c_m$$

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。

# 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

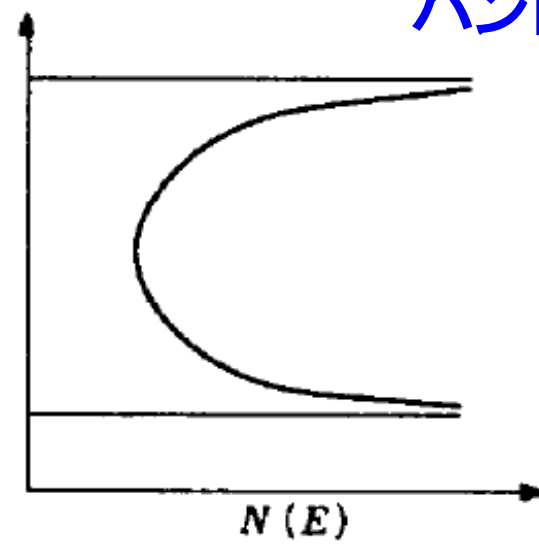
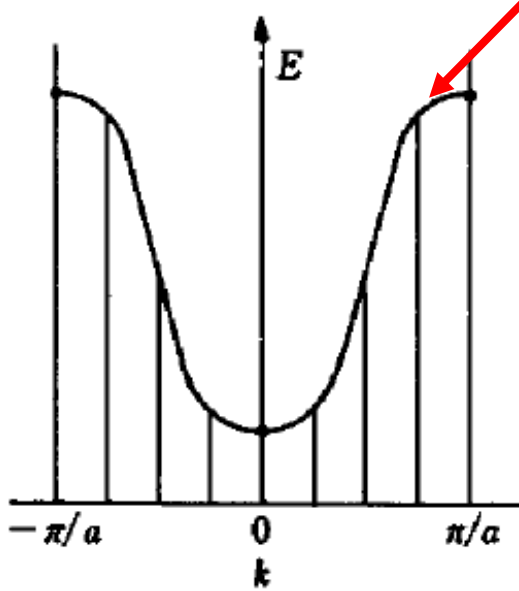


$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \dots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

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

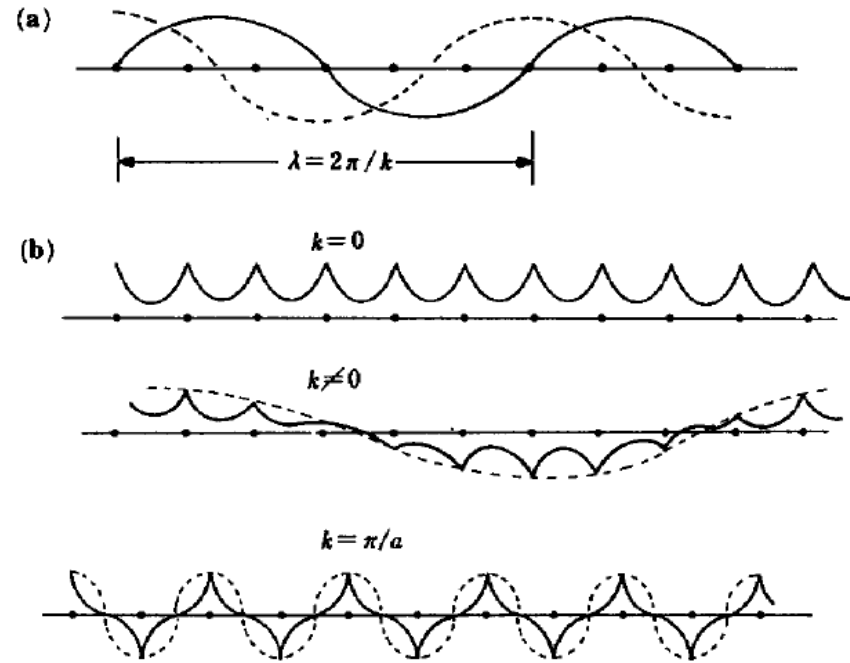
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

バンド幅  $4|h_{12}|$



# Blochの定理

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

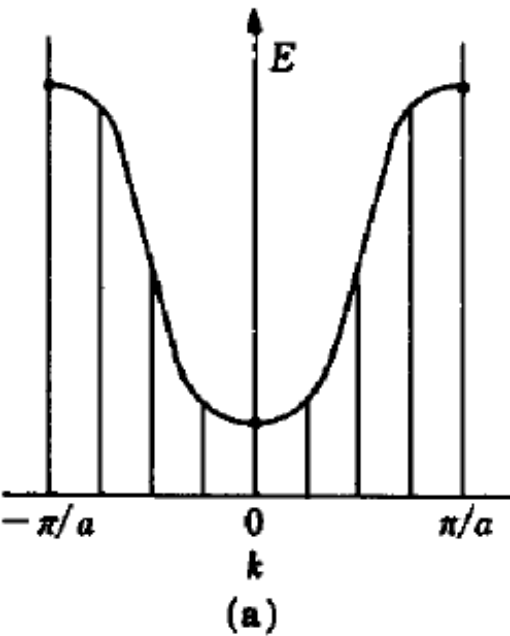


$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j)$$

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

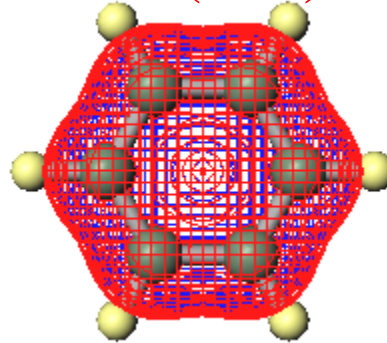
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

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

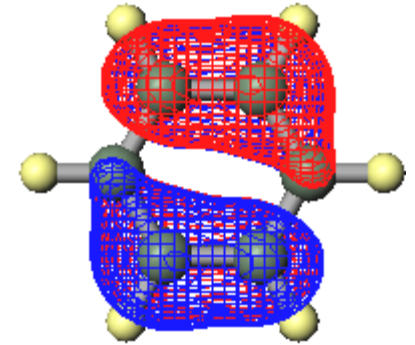


(b)

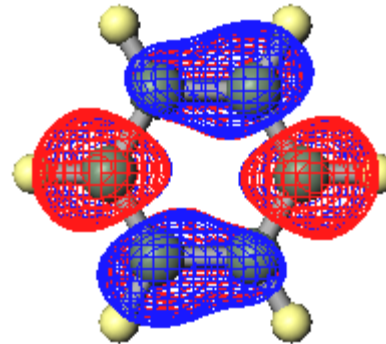
#11 A<sub>2u</sub> -13.381 eV  
 **$k = 0$  ( $\Gamma$ 点)**



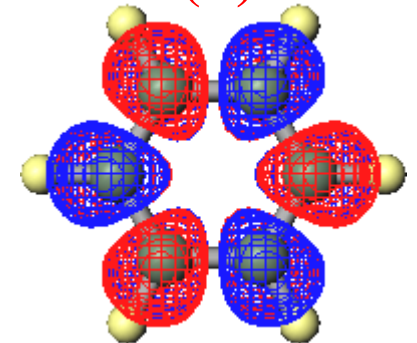
#14,15 E<sub>1g</sub> -9.653 eV  
 **$k = 1/(3d)$**



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



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

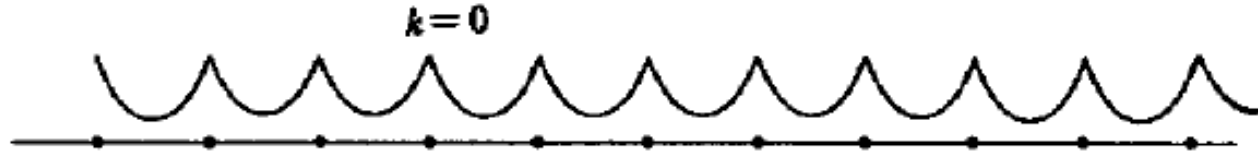


# 波数ベクトルと結晶軌道

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

**Blochの定理**

$\Gamma$ 点 ( $k = 0$ ): 結合性

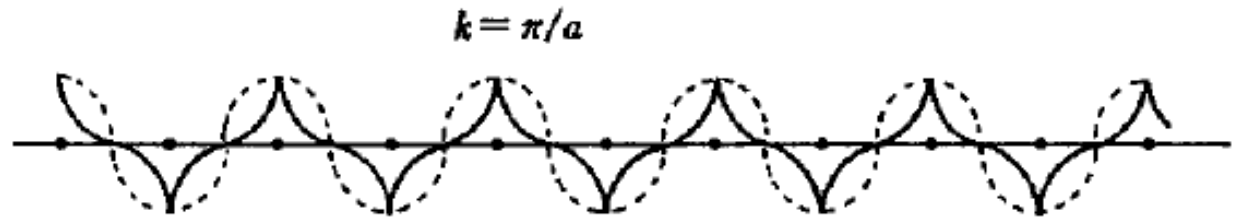


任意の  $k \neq 0$ :

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

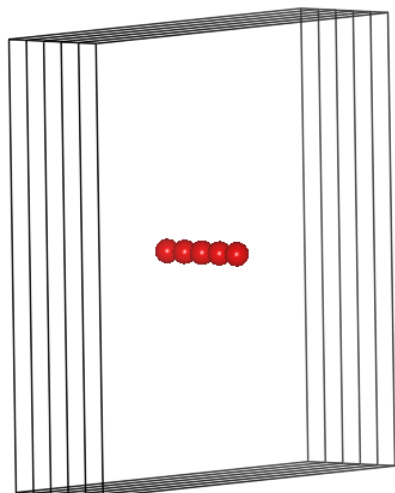


BZ境界: 反結合性

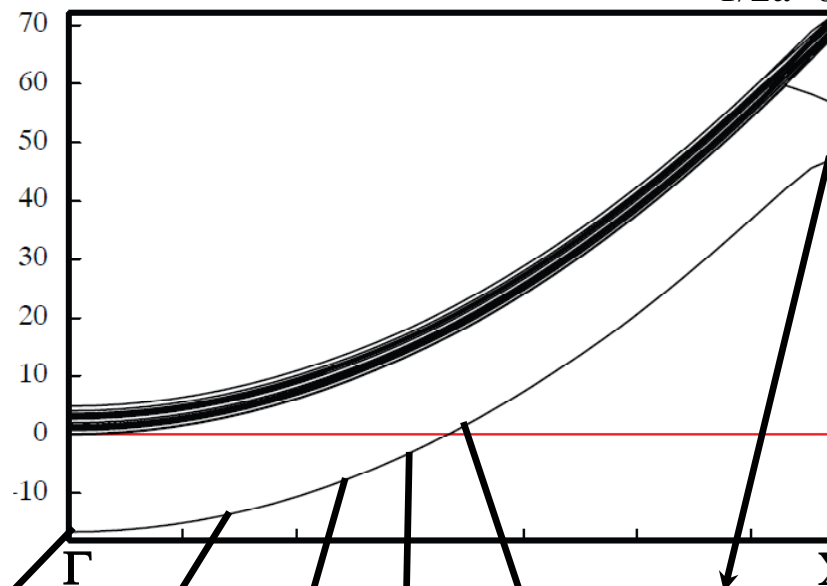


# 一次元水素結晶の電子密度

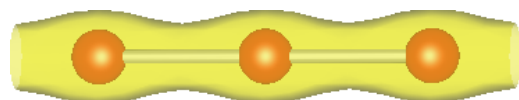
$a=0.74, b=c=14.8 \text{ \AA}$



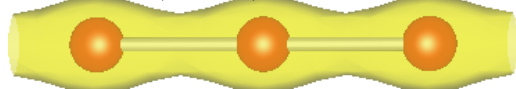
$1/2a=0.676 \text{ \AA}^{-1}$



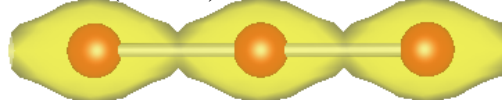
HOMO-k1 (0,0,0): 0



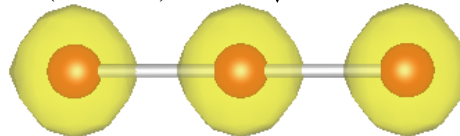
HOMO-k5 (0.0976): .132



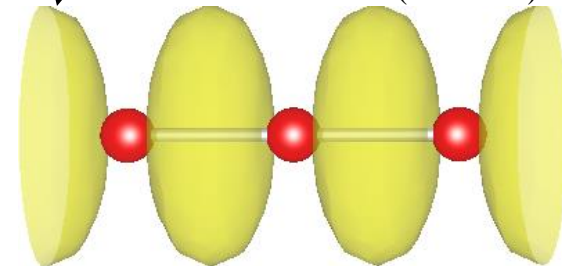
HOMO-k8 (0.1707): .231



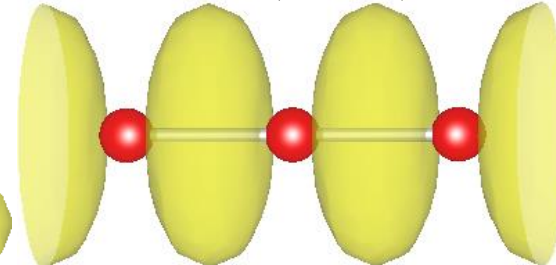
HOMO-k10 (0.21951): .297



LUMO-k21 (0.487805): 0.66



LUMO-k15 (0.341463): .46



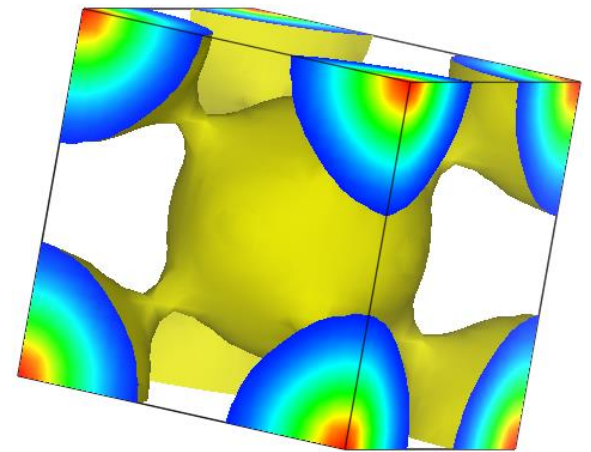
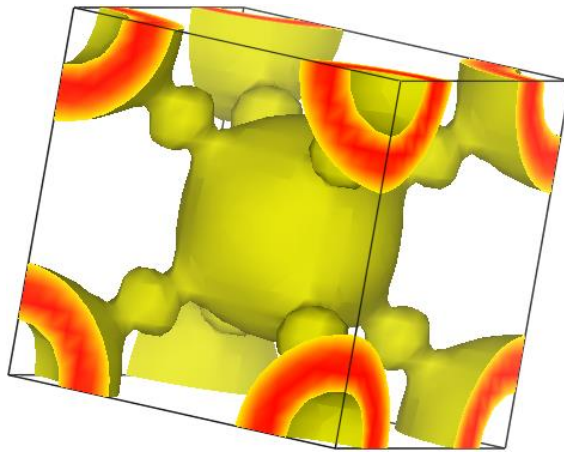
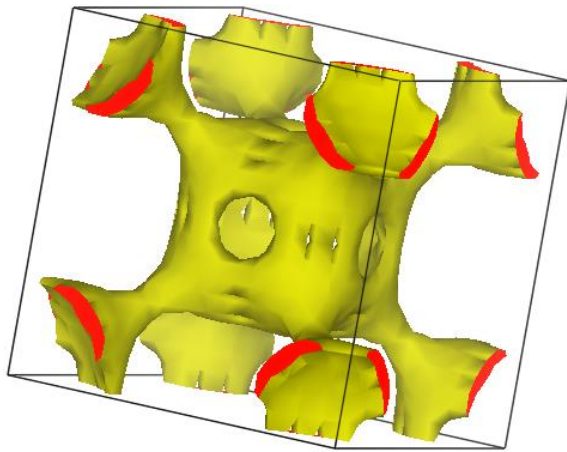
# 波数ベクトルと電子密度

Naの最高部分占有バンド

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

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

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

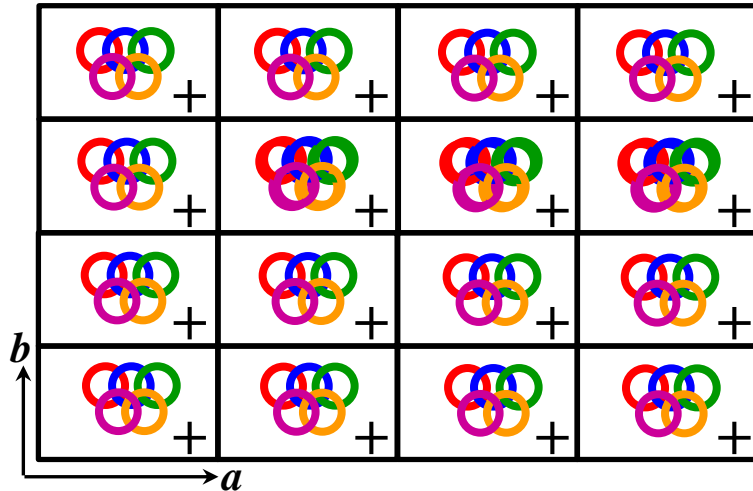


異なる波数  $k$  をもつ電子密度は異なる

# 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

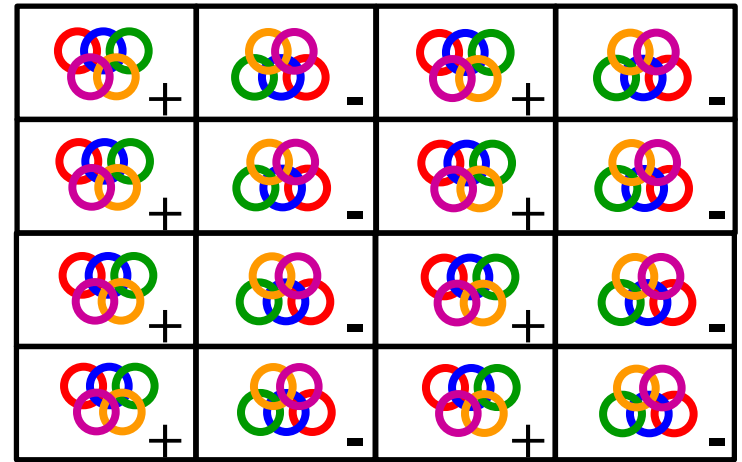


$X: k = (\pi/a, 0, 0)$  [波数単位]

$(\pi, 0, 0)$  [位相単位]

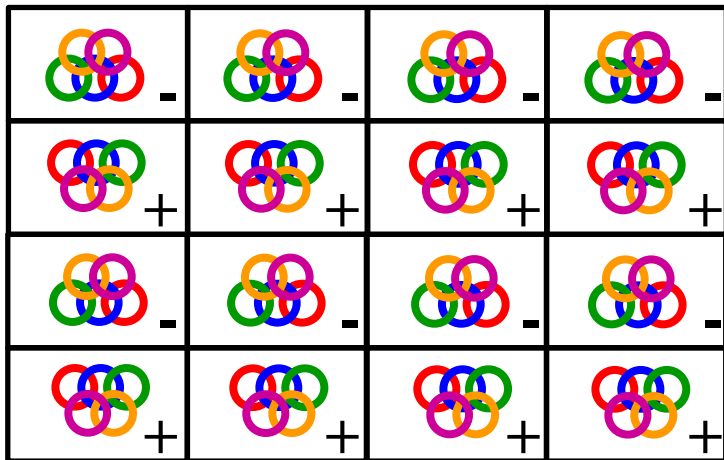
$(1/2, 0, 0)$  [逆格子定数単位 ( $2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$ )]

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



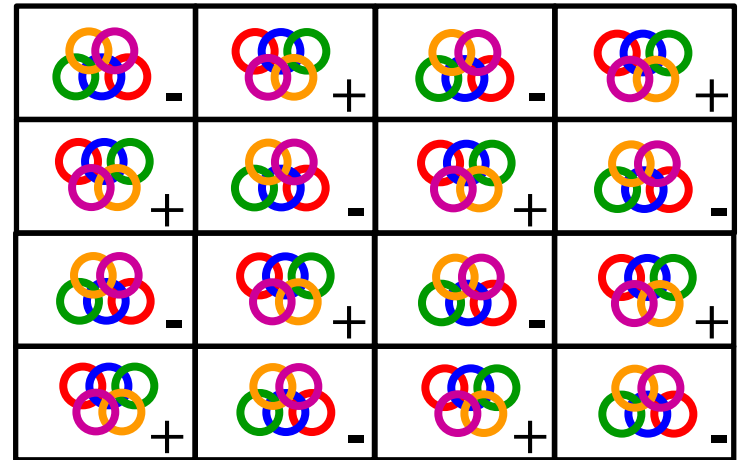
$Y: k = (0, 1/2, 0)$

$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_y)]$ :  $n_y$  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

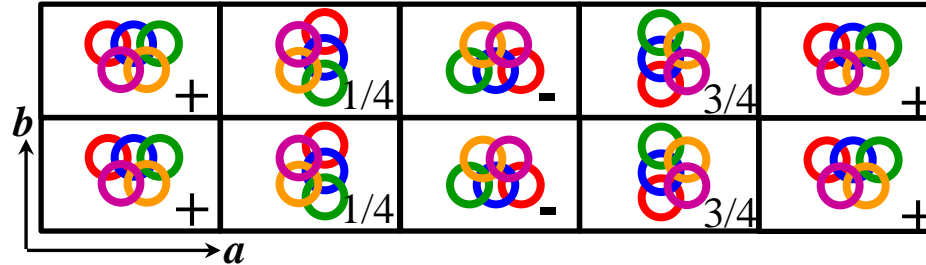




# Blochの $k$ ベクトルの意味

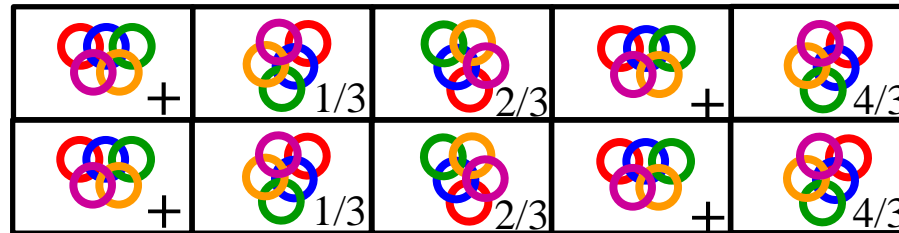
$\Delta_x : k = (1/4, 0, 0)$  [in  $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$ ]

$\exp(ik \cdot r) = \exp[i\pi(n_x/2)]$ :  $a$ 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

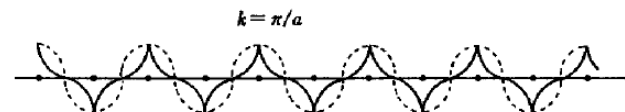
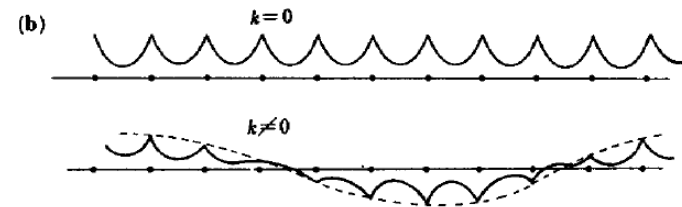
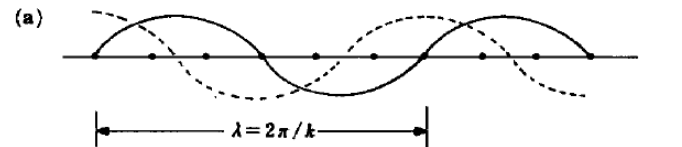


$\Gamma$ 点 ( $k = 0$ ): 結合性

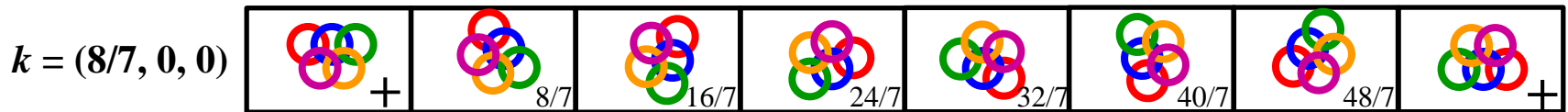
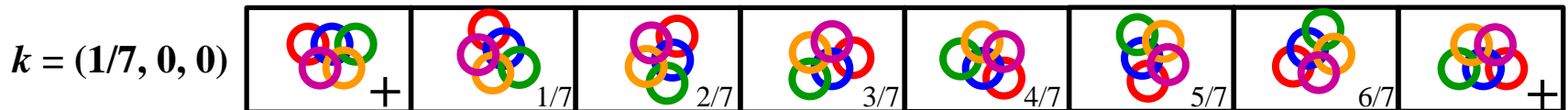
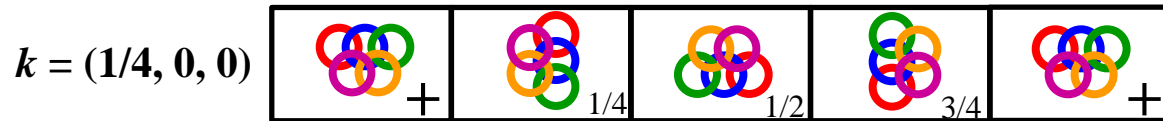
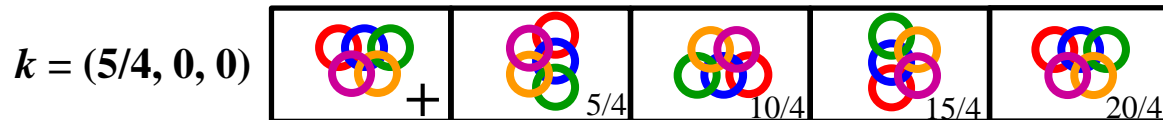
任意の $k \neq 0$ :

$1/k$ 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

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

$x_j = ja \quad j: 0 \sim N-1$ の整数

$n$  を任意の整数とする

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

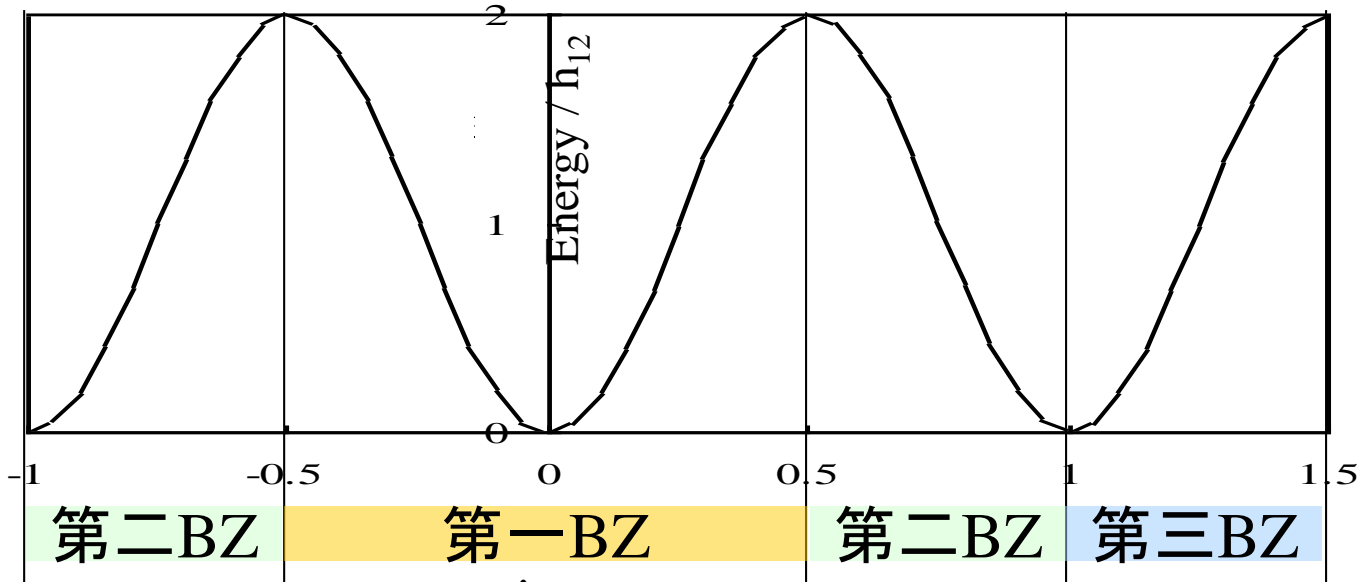
$\varphi(x - x_j)$  の周期性  $\varphi(x) = \varphi(x + na)$  から、 $x \rightarrow x + ja$  に置きかえる

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

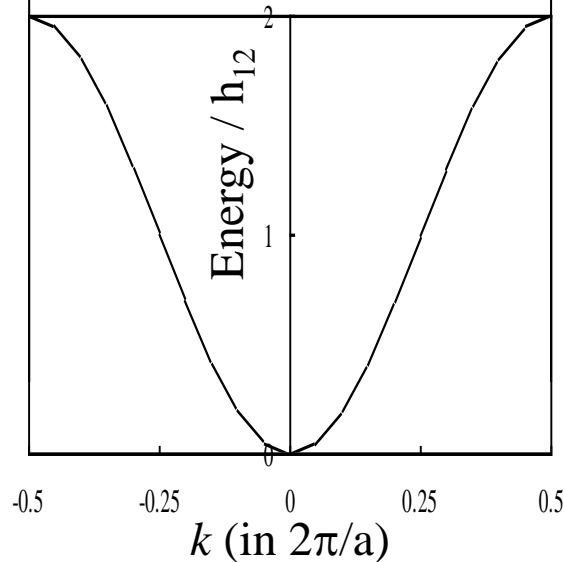
**Bloch関数、 $E(k)$ は逆格子周期  $\frac{2\pi}{a}$  の周期をもつ**

# $E(k)$ 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

# 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**

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

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

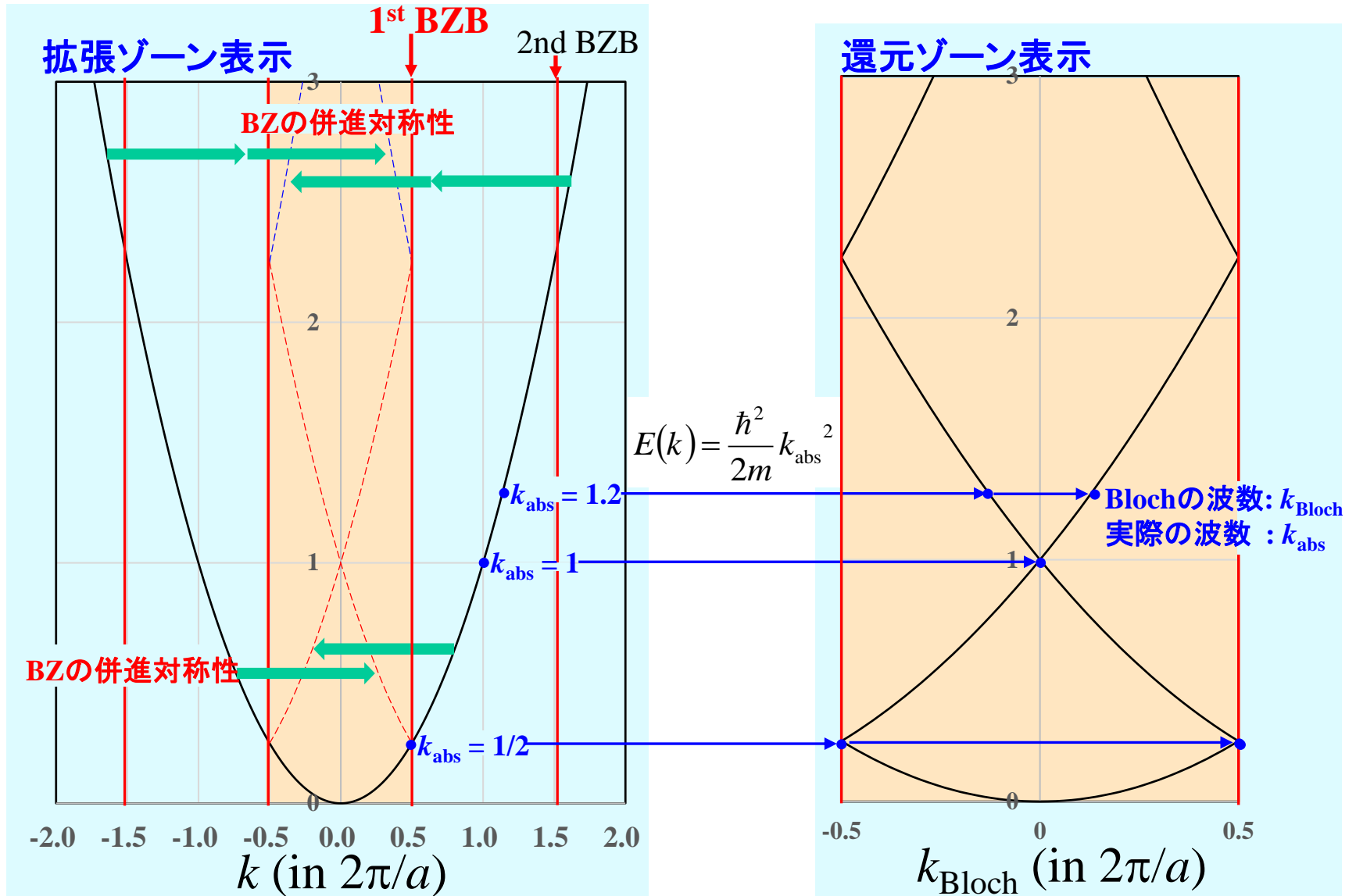
$$= \delta_{hkl, h'k'l'} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \underline{V^*(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_{h'k'l'})}$$

**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**

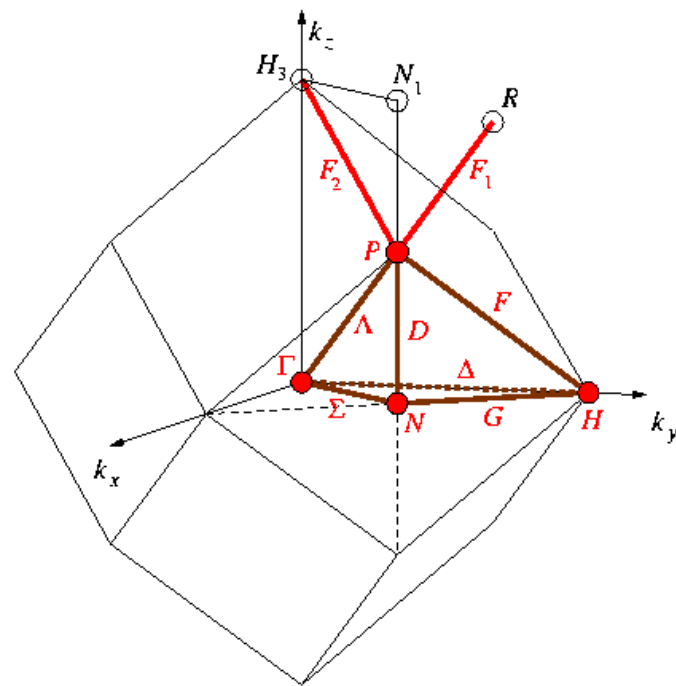
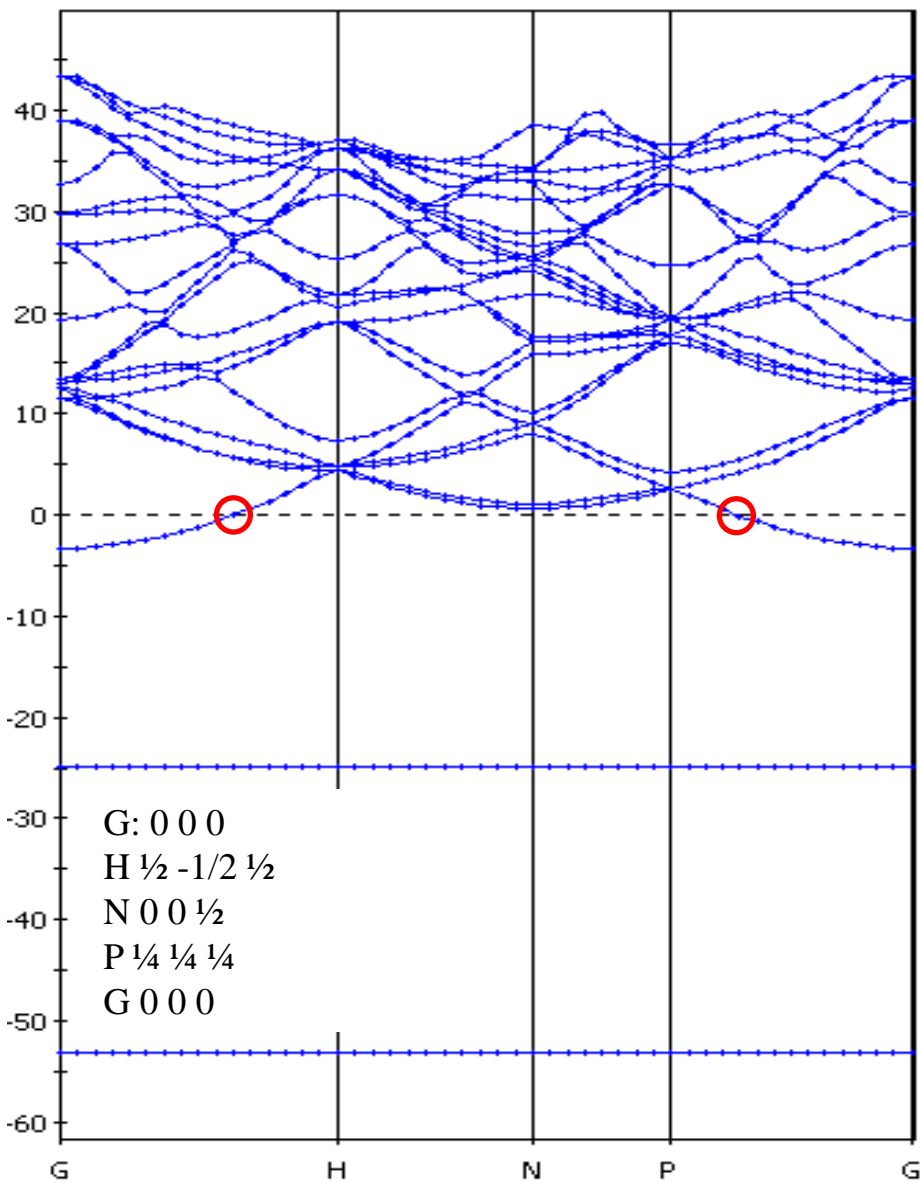
# 自由電子 (空格子) バンド

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



# Na (BCC) のフェルミ面

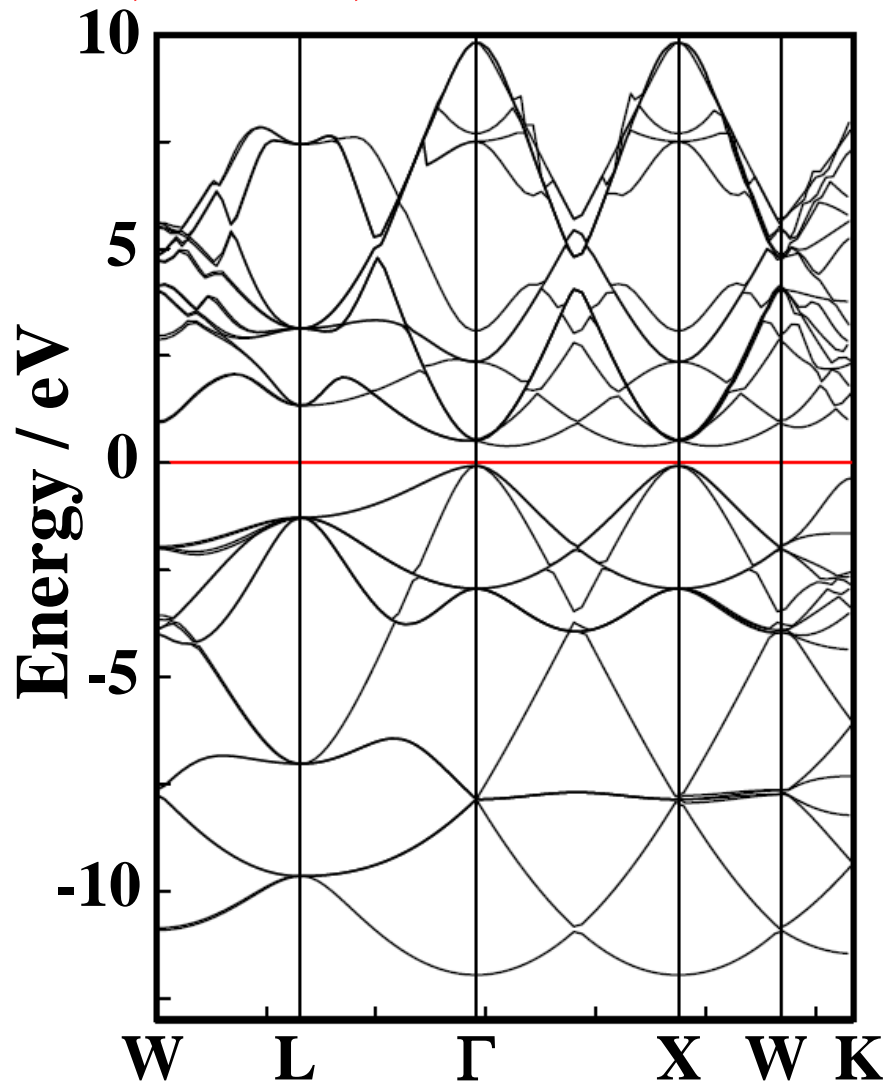
Energy (eV)





# (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

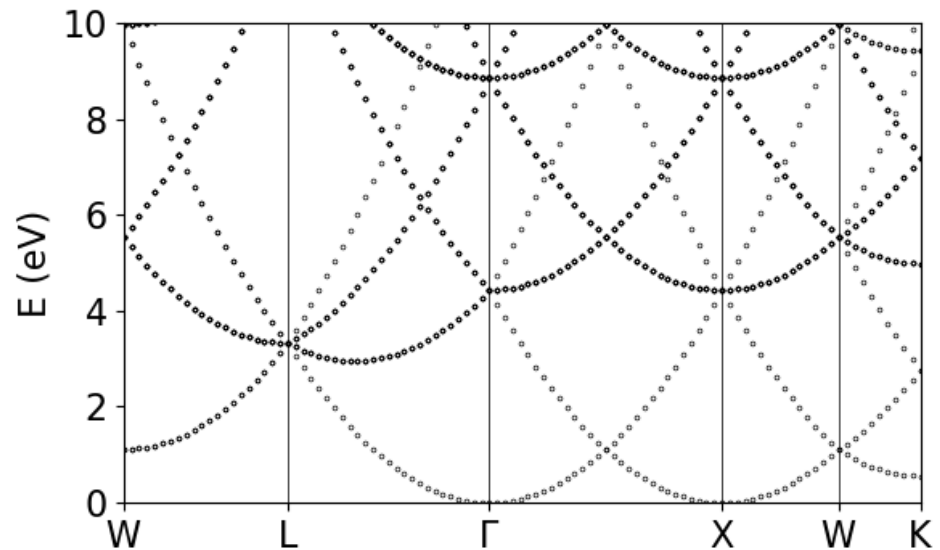
VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

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

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



# プログラム: 自由電子バンド

free\_electron\_band.py

Si の Bravais格子のk点に対してプロット

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

$$m^* = 1.0m_e$$

$$W: (1/2 \ 0 \ 1)$$

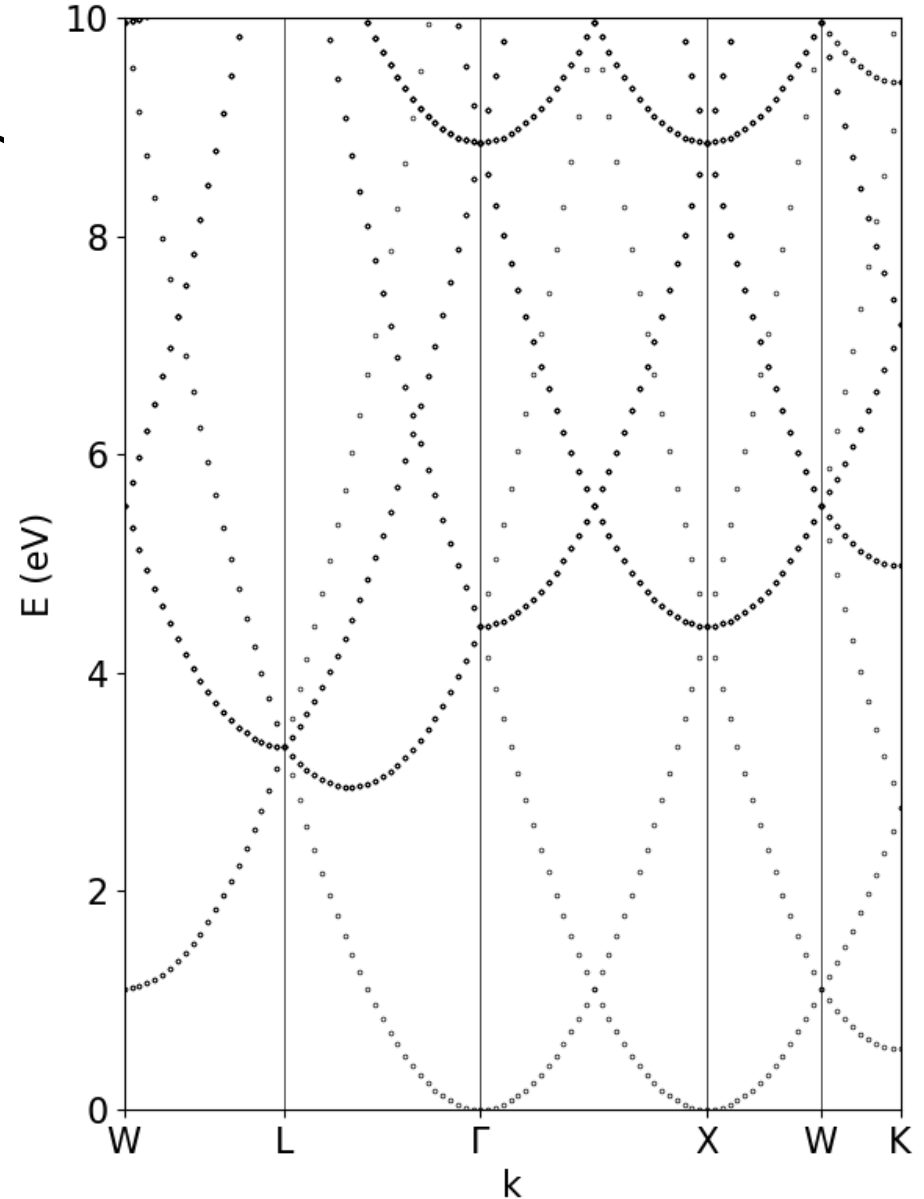
$$L: (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$$

$$\Gamma: (0 \ 0 \ 0)$$

$$X: (0 \ 0 \ 1)$$

$$W: (1/2 \ 0 \ 1)$$

$$K: (3/4 \ 0 \ 3/4)$$



# プログラム: 自由電子バンド

free\_electron\_band.py

```
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] * dky*dkx)
```

```
    return sqrt(r2)
```

# プログラム: 自由電子バンド

free\_electron\_band.py

# 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
```

# プログラム: 自由電子バンド

free\_electron\_band.py

# バンド構造をプロット

```
def plot_band(axis, xk, yE, Erange, ktotallist,
ktotal_namelist):
```

# 表示範囲は決め打ち

```
    axis.set_xlim([min(xk), max(xk)])
    axis.set_ylim(Erange)
```

# バンド構造をプロット

```
    axis.plot(xk, yE, linestyle = 'none',
              marker = 'o', markerfacecolor = 'none',
markeredgecolor = 'black',
              markeredgewidth = 0.5, markersize = 2.0)
```

#  $\Gamma$ 点、BZ境界の縦線を引く

```
    for i in range(1, len(ktotallist)):
        axis.plot([ktotallist[i-1], ktotallist[i-1]], Erange,
                  linestyle = '-', color = 'black', linewidth =
0.5)
```

# k軸の目盛りにk点の名称を表示する

# グラフ枠が一つであれば plt.xticks()で設定できる  
# axisに対しては、.setpでattributeを直接書き換える  
必要があるらしい

```
    plt.setp(axis, xticks = ktotallist, xticklabels =
ktotal_namelist)
```

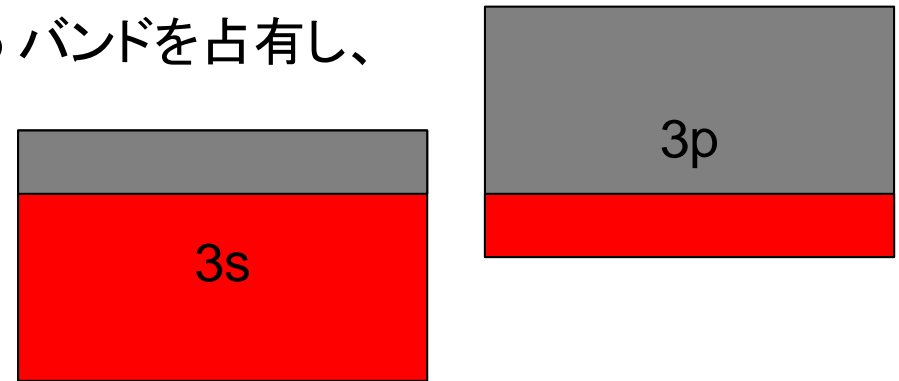
```
    axis.set_xlabel("k", fontsize = fontsize)
```

```
    axis.set_ylabel("E (eV)", fontsize = fontsize)
```

```
    axis.tick_params(labelsize = fontsize)
```

# なぜ金属Mgは絶縁体にならないか

- ・ Mg のバンドは、3s 軌道のエネルギーバンドの最高エネルギーよりも 3p 軌道のエネルギーバンドの最低エネルギーの方が低くなる。
- ・ そのため、1原子あたり 2つの電子が 3sバンドをすべて占有する前に一部の電子が 3p バンドを占有し、金属になる

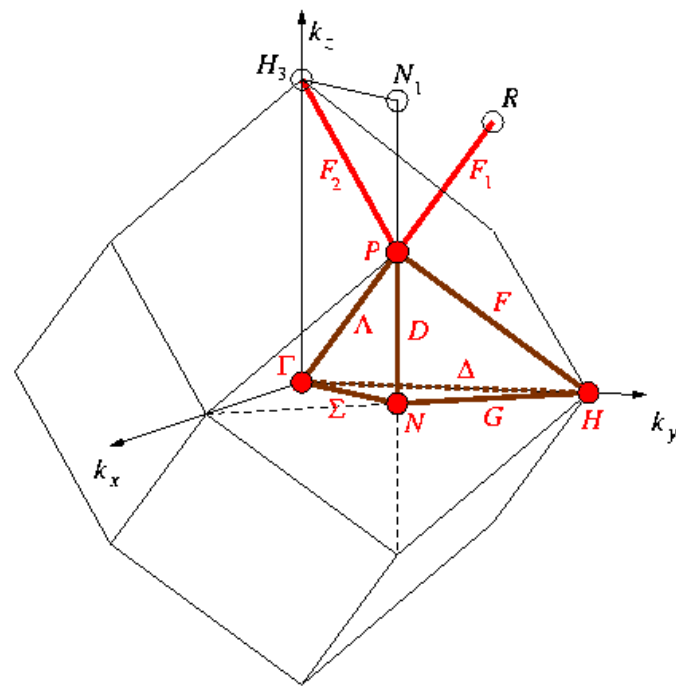
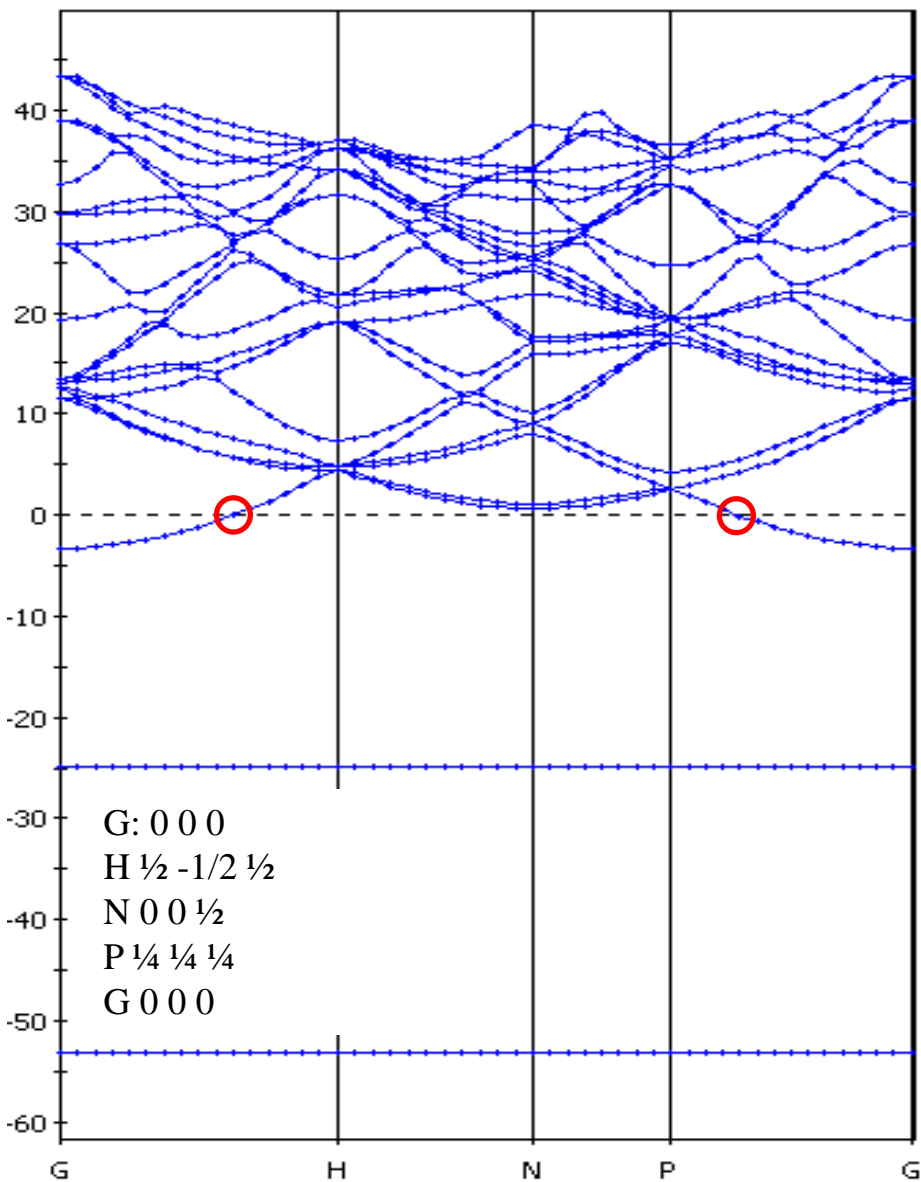


## ただし、次の疑問はないか：

- ・ Mg原子中では、3s 軌道よりも 3p 軌道のエネルギー準位は分離している。本当に Mg金属中では3sバンドと3pバンドに重なりがあるのか
- ・ このような電子構造は自由電子モデルで説明できるのか
- ・ 他の II族元素金属ではどうか

# Na (BCC) のフェルミ面

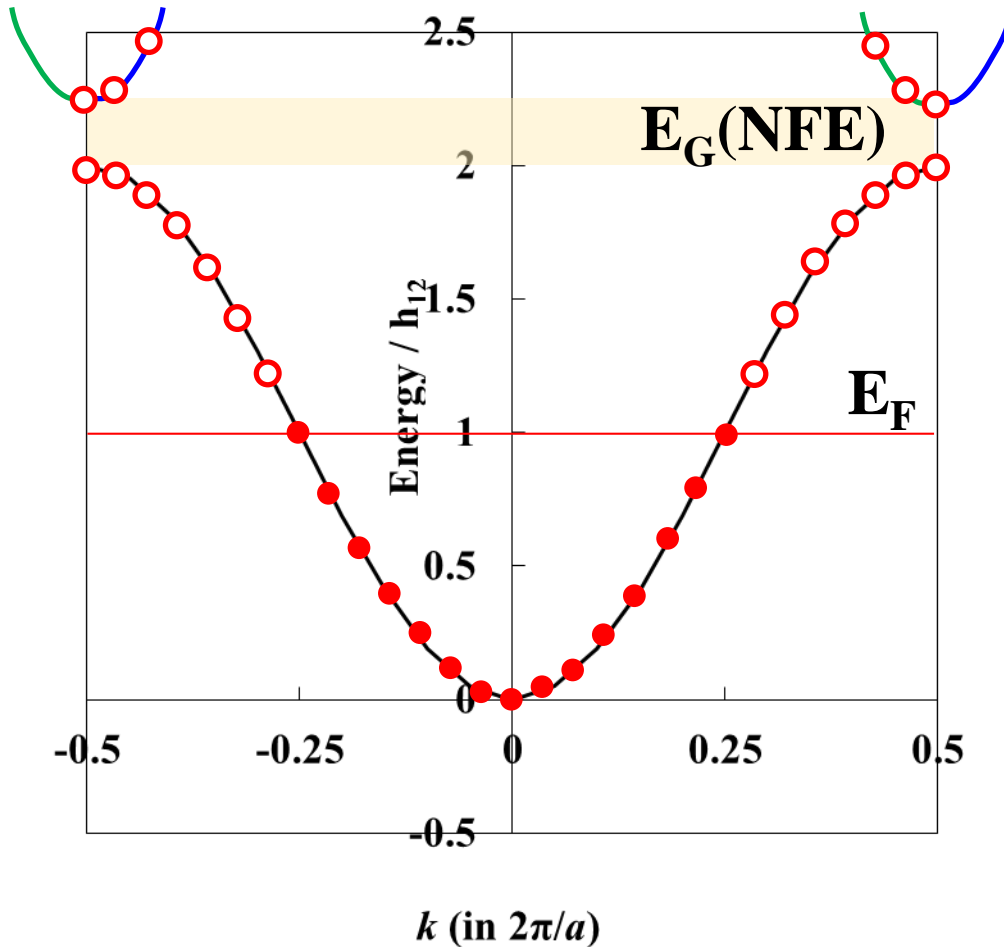
Energy (eV)



# 1価金属のバンド構造とフェルミ面

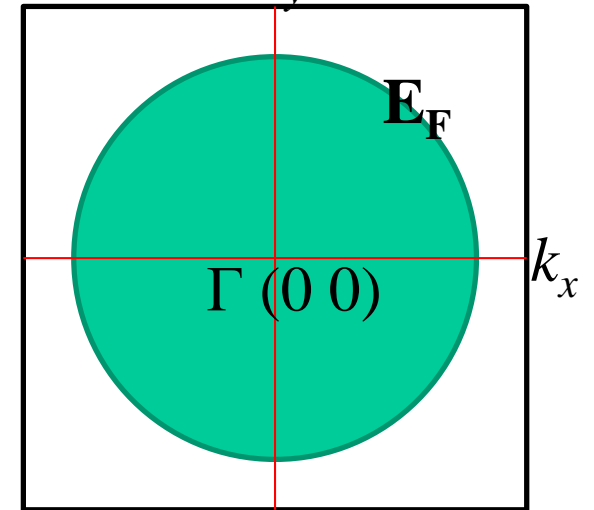
1バンドあたり1電子

一次元 (バンド構造)



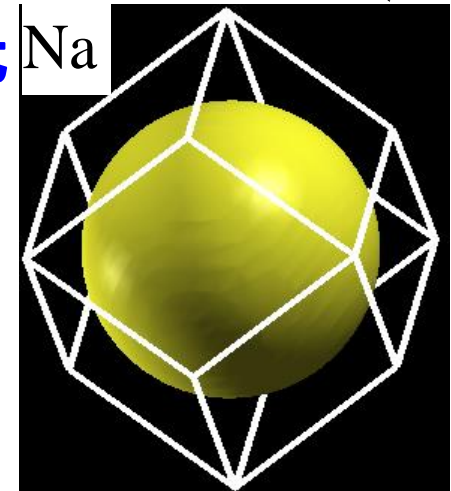
二次元 (フェルミ面)

$(-1/2 -1/2)$   $k_y$   $(1/2 1/2)$



$(-1/2 0)$   $(0 1/2)$

三次元 Na





# なぜ II族元素金属は絶縁体にならないか

二次元正方格子で考えてみる:

I族金属

$$a^{*2}/2 = \pi r^2$$

$$\times r = a^*/(2\pi)^{1/2} = 0.4a^*$$

フェルミ面

(等エネルギー一面なので球形)

II族元素金属

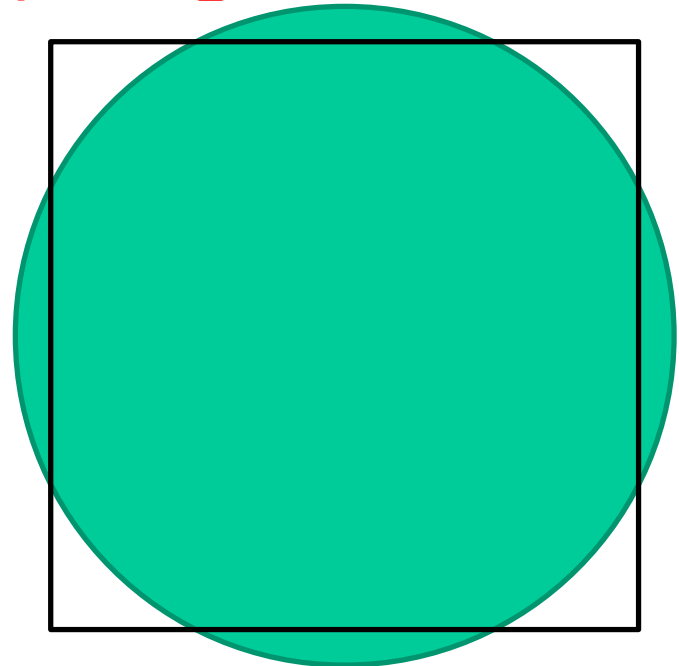
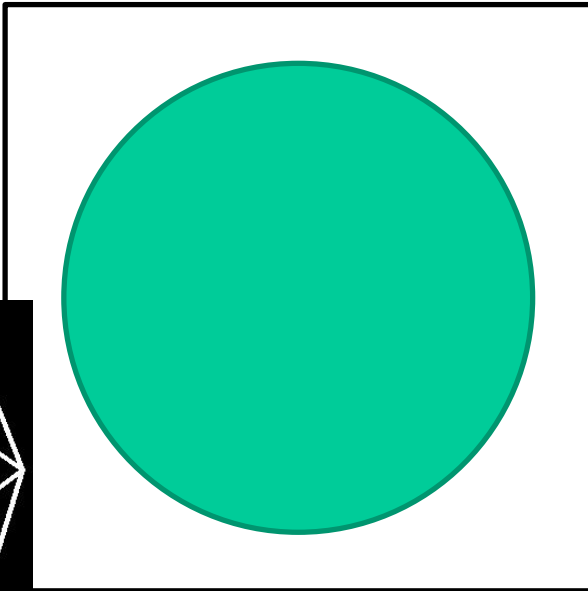
$$a^{*2} = \pi r^2$$

$$\times r = a^*/(\pi)^{1/2} = 0.56a^* > a^*/2$$

球形では平行六面体を隙間なく埋めることはできない

=> 余った電子は2nd BZにはみ出す

Naの  
フェルミ面



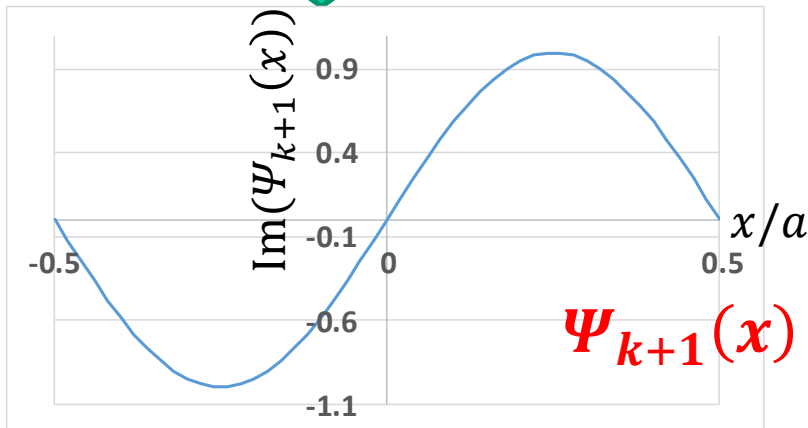
# 二次元自由電子の波動関数の対称性

二次元正方格子で考えてみる:

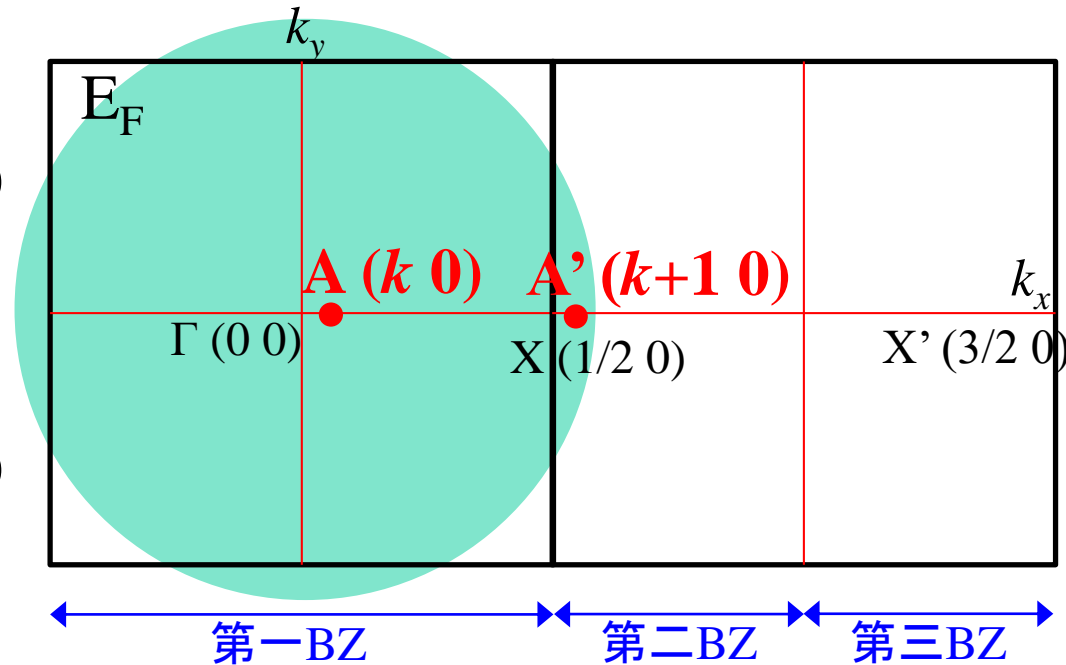
## 波動関数

$$\begin{aligned} A(k, 0) : \Psi_k(x) &= \exp(i2\pi kx) \\ &= \underbrace{\exp(i2\pi \cdot 0 \cdot x)}_{\text{単位格子の波動関数}} \underbrace{\exp(i2\pi kx)}_{\text{Bloch 因子}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A'(k+1, 0) : \Psi_{k+1}(x) &= \exp(i2\pi [k+1]x) \\ &= \underbrace{\exp(i2\pi \cdot 1 \cdot x)}_{\text{単位格子の波動関数}} \exp(i2\pi kx) \end{aligned}$$



$\Psi_{k+1}(x)$  は  $p_x$  軌道

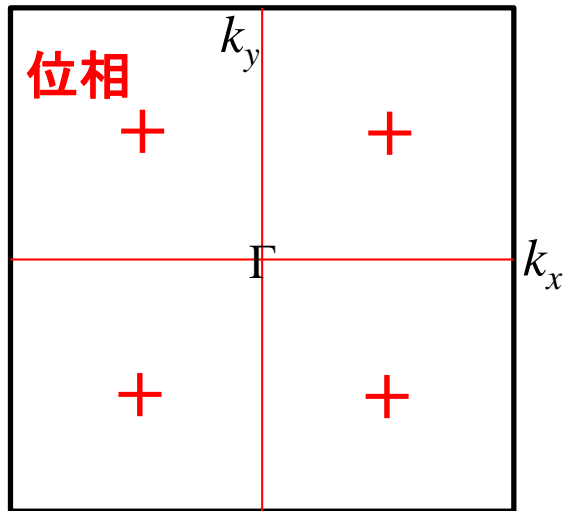


# 二次元自由電子の位相と量子準位

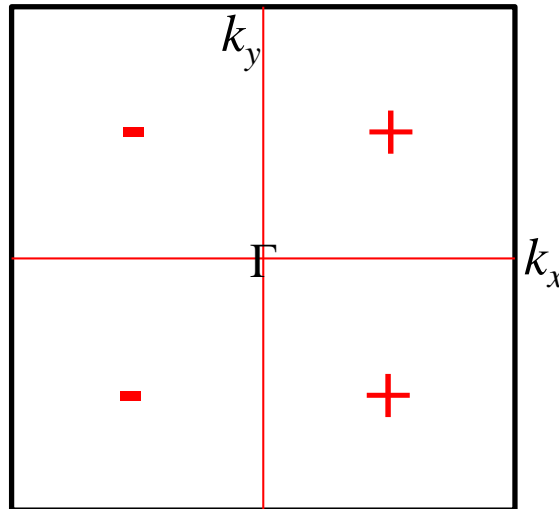
二次元正方格子で考えてみる (エネルギーは  $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$  で規格化)

$$\Psi_{k+G_{hk}}(\mathbf{x}) = \exp(i2\pi[\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hk}] \cdot \mathbf{r}) = \exp(i2\pi\mathbf{G}_{hk} \cdot \mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

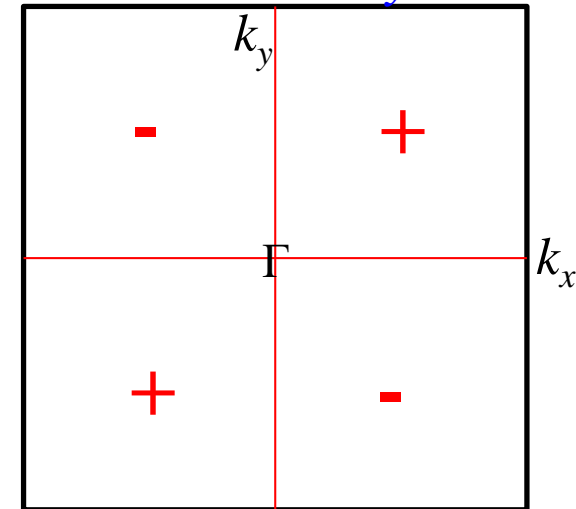
$G_{hk} = G_{00}$ : s 軌道



$G_{hk} = G_{10}$ :  $p_x$  軌道



$G_{hk} = G_{11}$ :  $d_{xy}$  軌道



$k=0$  の  
エネルギー  $E_{G_{00}} = 0$

$E_{G_{10}} = 1$

$E_{G_{11}} = 2$

エネルギー準位の順序:  $E_{G_{hk}} = h^2 + k^2$

$$\{E_{G_{00}}\} < \{E_{G_{10}} = E_{G_{01}}\} < E_{G_{11}} < \{E_{G_{20}} = E_{G_{02}}\}$$

$$\{1s\} < \{1p_x, 1p_y\} < \{1d_{xy}\} < \{2p_x, 2p_y\}$$

# 自由電子バンドと s, p軌道 (ノード数)

## 自由電子モデル

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

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

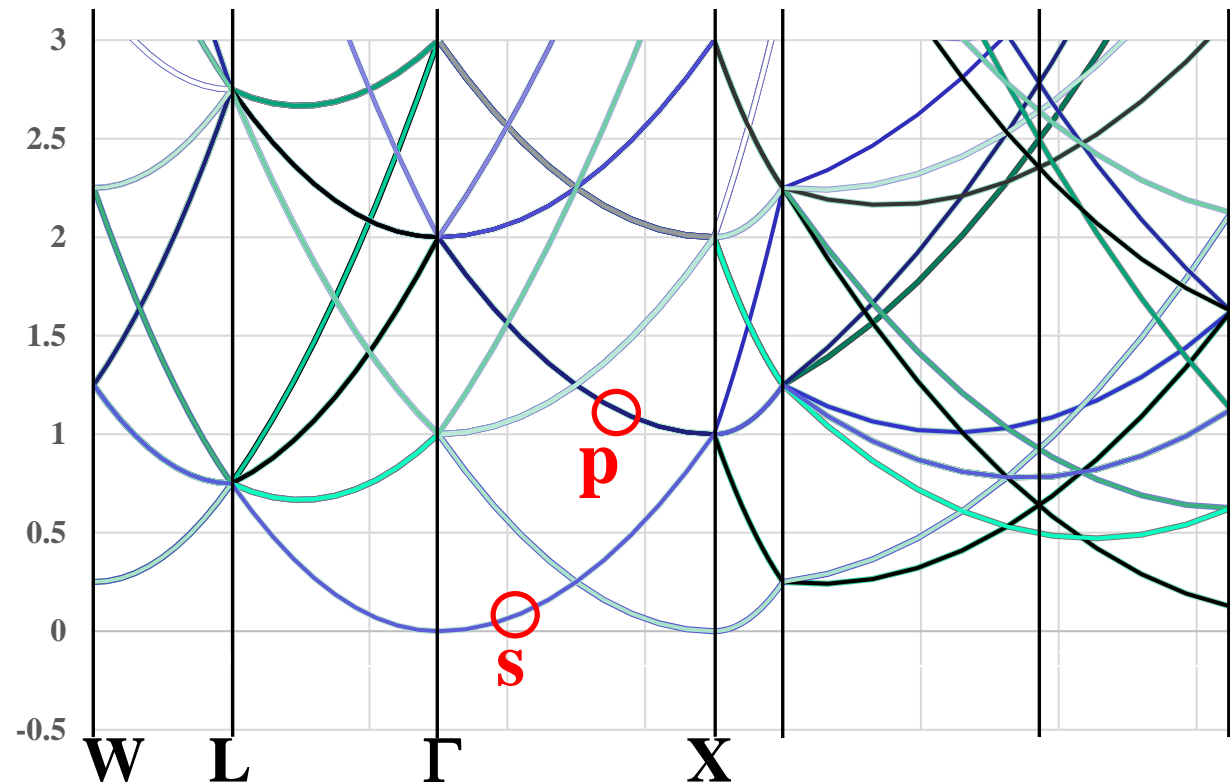
$\mathbf{G}_{hkl} = 0$  のバンド: 第1BZ内では

波長  $k^{-1}/2\pi > a$ :  $a$ の周期内にノードは無い: s軌道

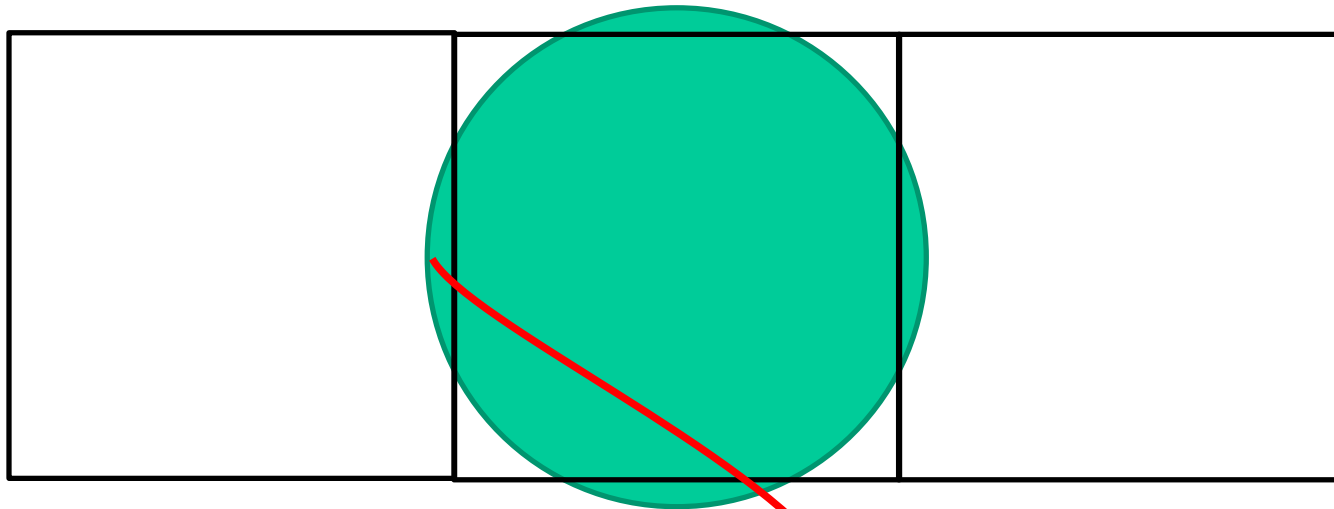
$\mathbf{G}_{hkl} \neq 0$  のバンド: 第2BZ以降第1BZに還元されて表示

波長  $(k + G_{100})^{-1}/2\pi < a$ :  $a$ の周期内  $x$  方向にノード1つ:

$p_x$ 軌道



# なぜフェルミ面に凹みができるのか

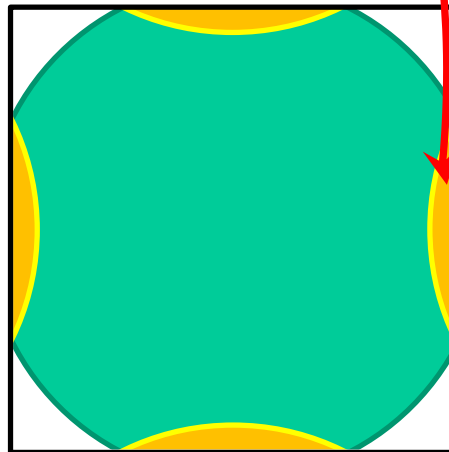
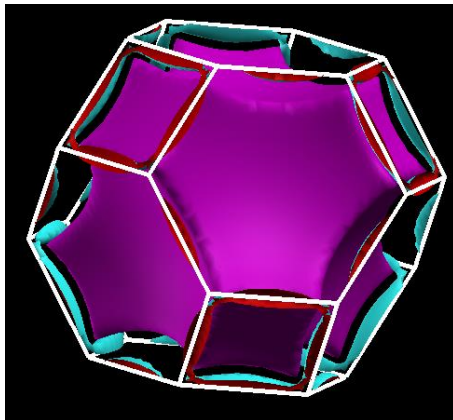


還元ゾーン表示

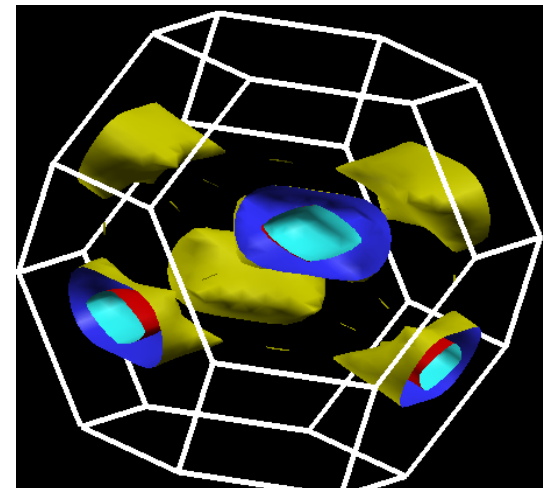


2nd BZにはみ出した面は  
1st BZではへこんだ面になる

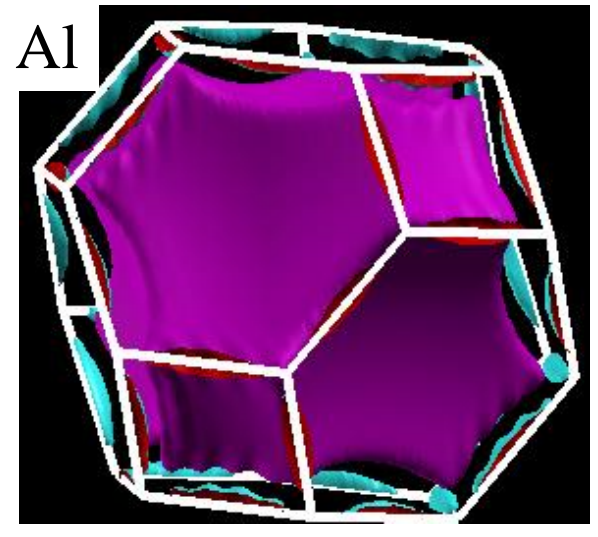
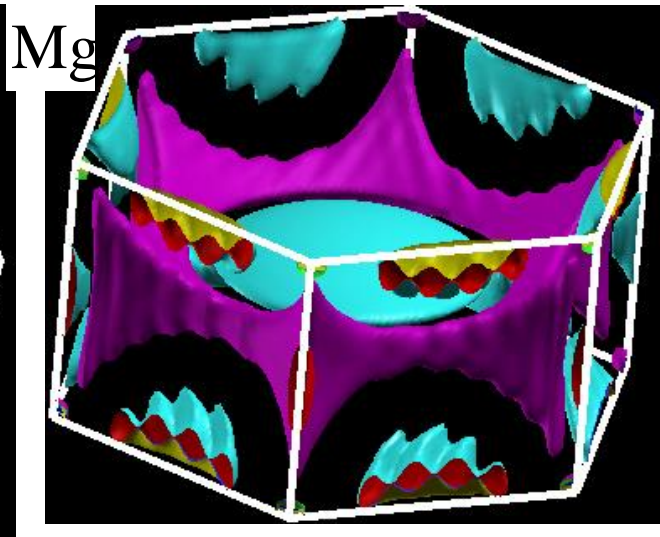
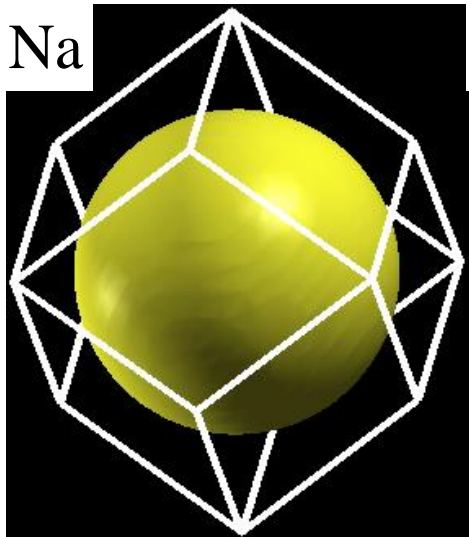
Al



Srのフェルミ面



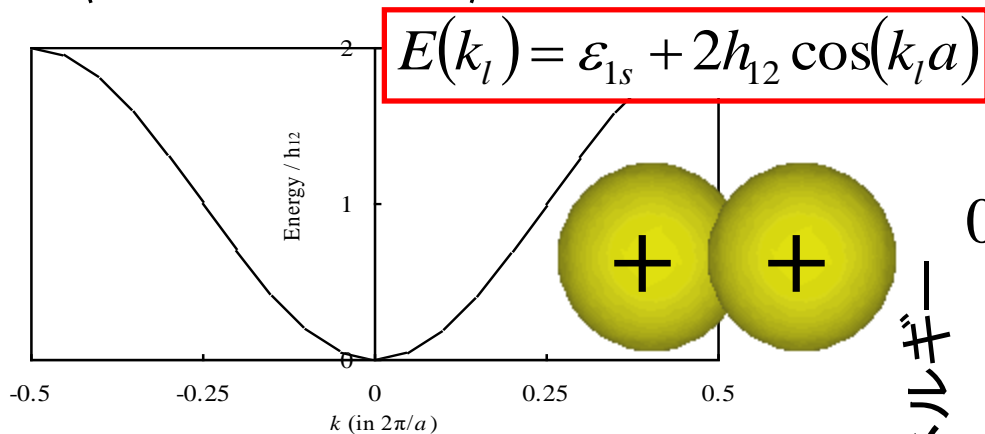
# 金属のフェルミ面



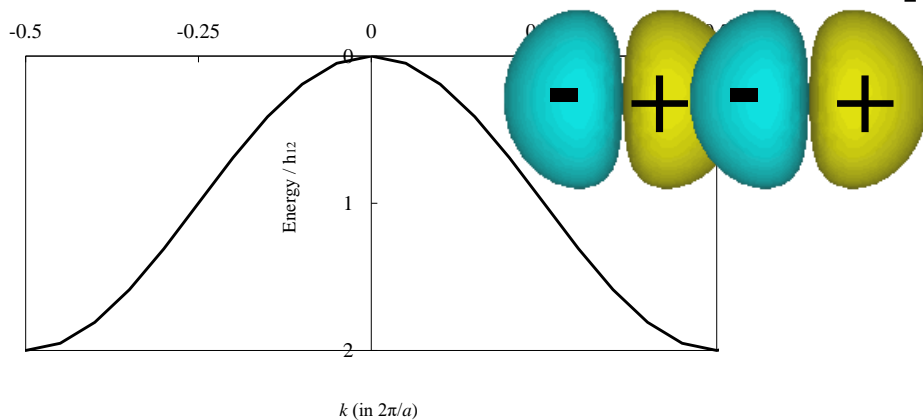
# もっともらしいバンド構造の描き方

# バンドの形: 波動関数の対称性

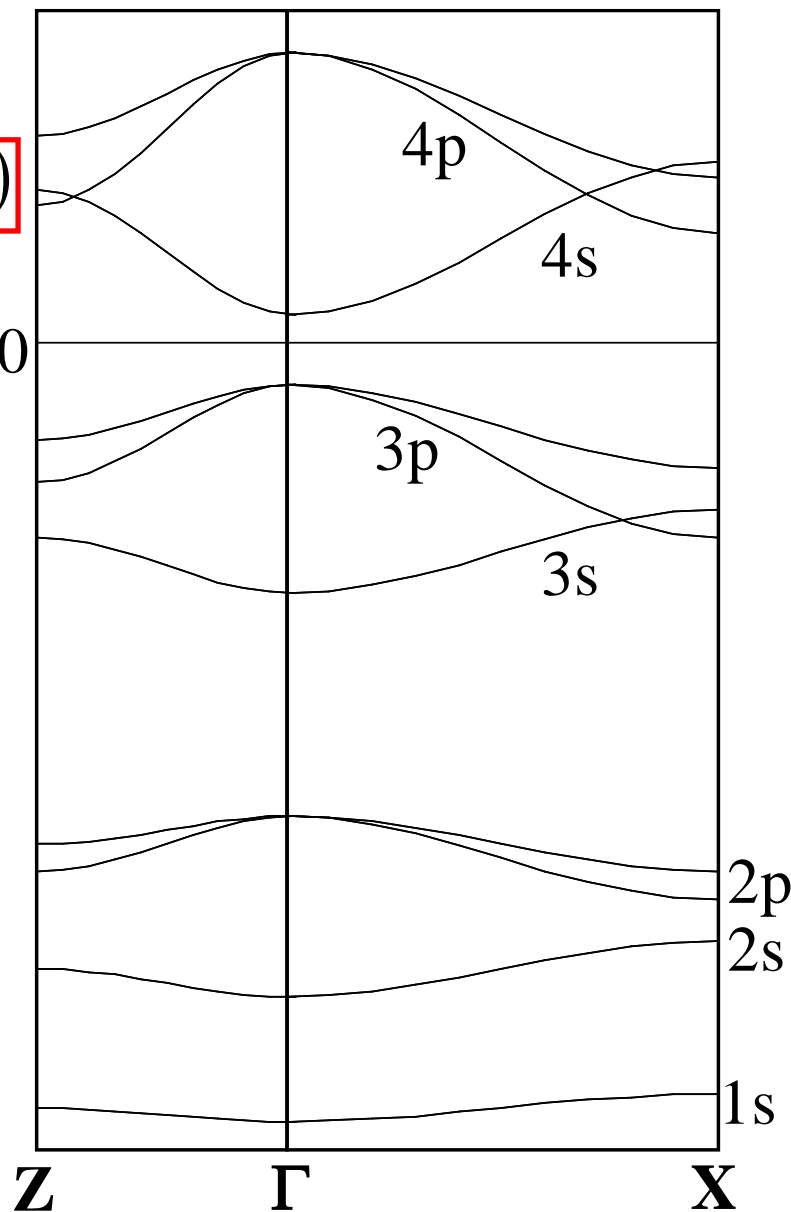
$$h_{12} = \langle 1s_1^* | H | 1s_2 \rangle < 0$$



$$h_{12} = \langle 2p_{x,1}^* | H | 2p_{x,2} \rangle > 0$$



電子のエネルギー





# 演算子 (行列) の対称性と特性

以下、演算子と行列は置き換えても成立する

(演算子と行列は、同じ物理量を表す、異なる数学表現に過ぎない)

単位行列  $I$

複素共役行列  $A^* = A$   $(a_{ij})^* = (a_{ij}^*)$

エルミート行列  $A^\dagger = A$   $(a_{ij})^\dagger = (a_{ji}^*)$

ユニタリ行列  $U^\dagger U = UU^* = I$

- ・ エルミート行列の固有値は実数、固有ベクトルはユニタリ行列を構成する

$$AU = \lambda U$$

- 
- ・ 測定可能な物理量 (**オブザーバブル**) の演算子  $P$  は

**エルミート**でなければならない

- ・ **ハミルトニアン**はエルミートでなければならない:  $H^\dagger = H$

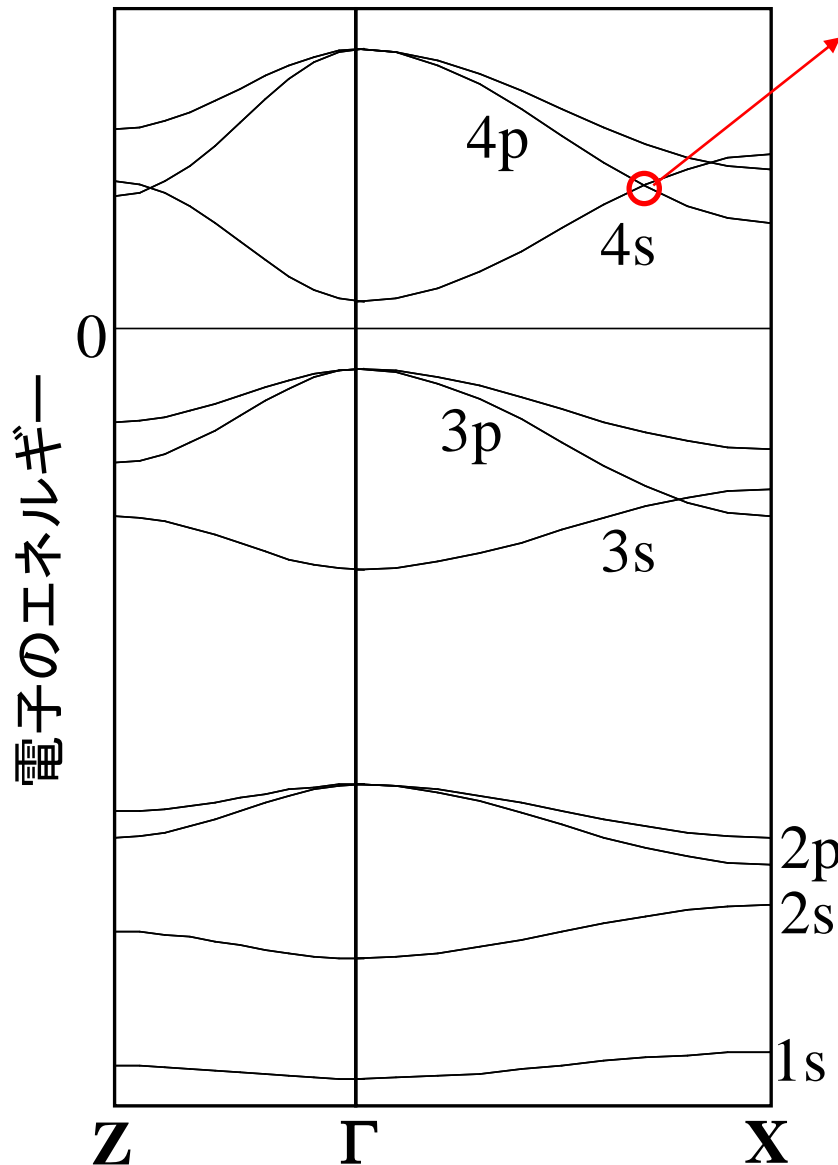
- ・ **固有状態の波動関数はすべて直交**する

⇒ **正確でない波動関数**では、それらの**一次結合**を取って

変分原理を用いる (Roothan-Hall方程式、直交化) することにより、

**よりよい波動関数が得られる。**

# とりあえず一次結合を作る



$$\phi = c_{4s}\phi_{4s} + c_{4p}\phi_{4p}$$

$$\begin{pmatrix} H_{4s4s} & H_{4s4p} \\ H_{4s4p}^* & H_{4p4p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{4s} \\ c_{4p} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_{4s} \\ c_{4p} \end{pmatrix}$$

交差点では  $H_{4s4s} = H_{4p4p} = E_0$

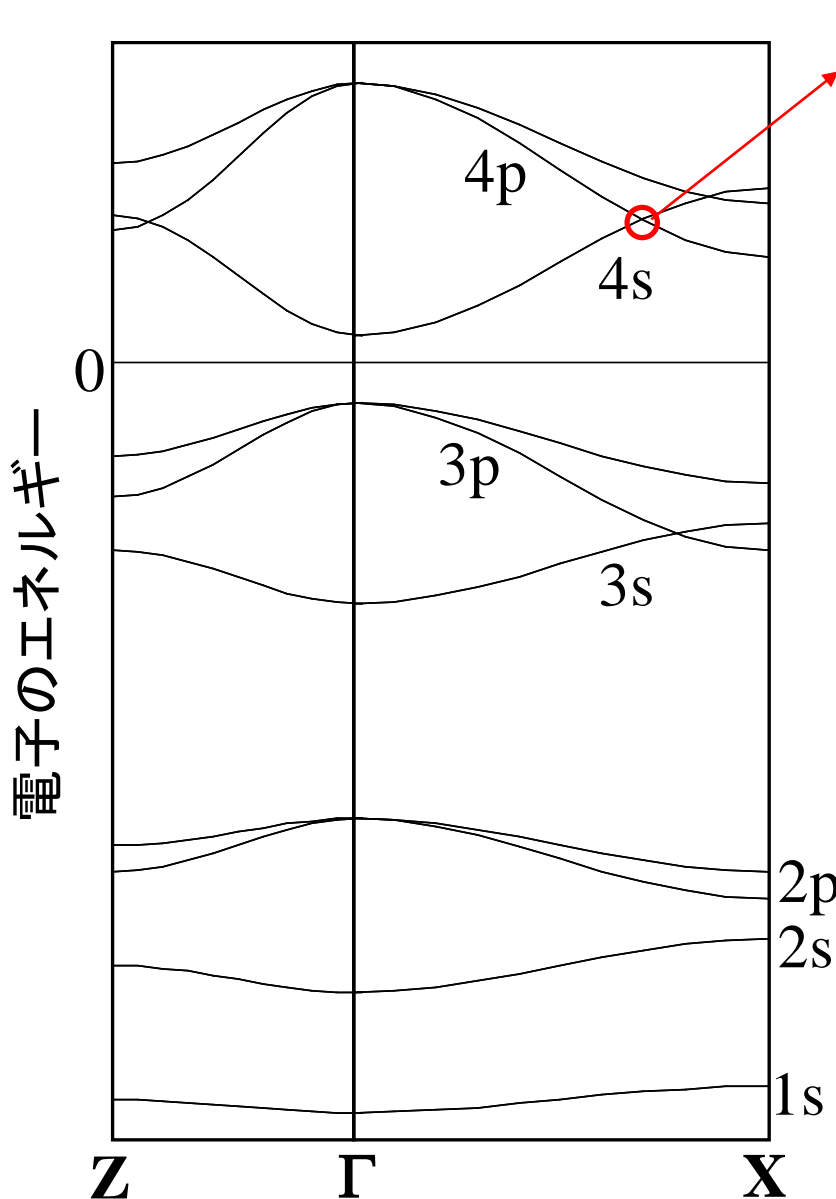
$$\varepsilon = E_0 \pm |H_{4s4p}|$$

- $H_{4s4p} \neq 0$  であれば、4s バンドと 4p バンドは**交差せず**、エネルギーが分裂する

$$H_{4s4p} = \langle 4s | H | 4p \rangle$$

ある対称操作 P を行う

# 波動関数の対称性とバンドの交差



$$\varepsilon = E_0 \pm |H_{4s4p}|$$

- $H_{4s4p} \neq 0$  であれば、4s バンドと 4p バンドは**交差せず**、エネルギーが分裂する

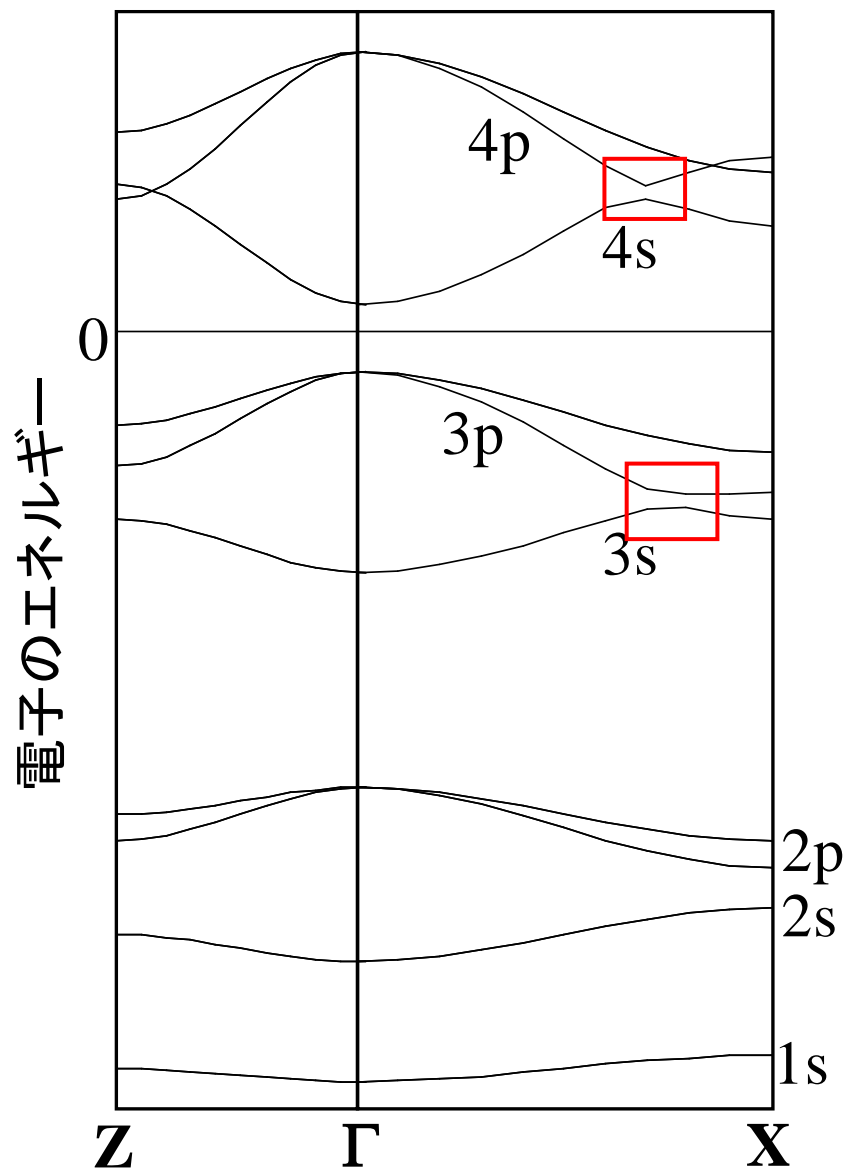
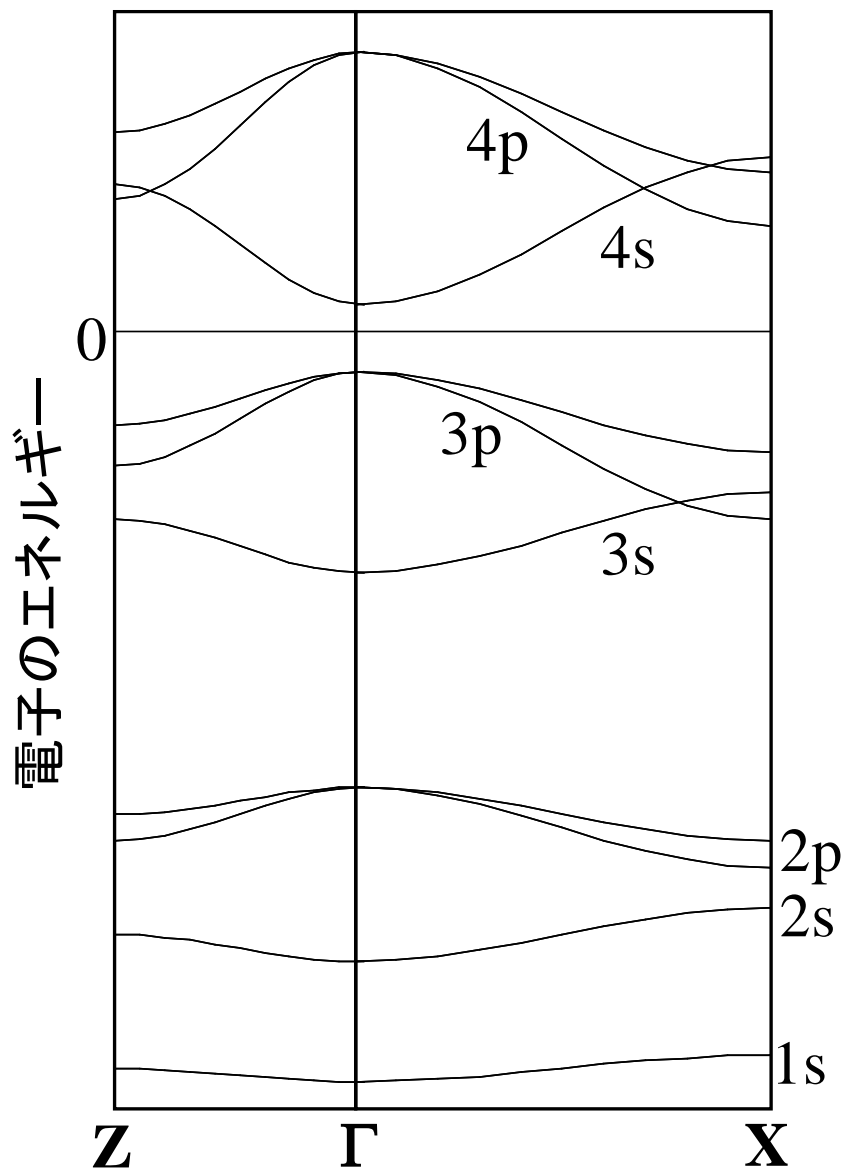
$$H_{4s4p} = \langle 4s | H | 4p \rangle$$

系の対称性に含まれる対称操作

- ハミルトニアンは**不変**
- 波動関数の符号は  
 変わらない (+) か、 $\langle$ =対称状態  
 反転する (-)                       $\langle$ =反対称状態

- 波動関数の対称性が異なれば、  
 $H_{4s4p} = 0 \Rightarrow$  バンドは交差できる
- 波動関数の対称性が同じならば、  
 $H_{4s4p} \neq 0 \Rightarrow$  バンドは交差しない

# より 'らしい' バンド構造: バンドの交差と分裂



# Kronig-Penneyモデル

# 質量を含んだShrödinger方程式の境界条件

$$\frac{\hbar^2}{2m(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = 2(V(x) - E)\psi(x)$$

$m(x)$ は  $x_0 - h \sim x_0$  と  $x_0 \sim x_0 + h$  の範囲で一定とし、  
両辺を  $x_0 - h$  から  $x_0 + h$  の範囲で積分する

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m(x_0 + h)} \psi'(x_0 + h) - \frac{\hbar^2}{2m(x_0 - h)} \psi'(x_0 - h) &= \int_{x_0 - h}^{x_0 + h} (V(x) - E)\psi(x) dx \\ &= h[(V(x_0 + h) - E)\psi(x_0 + h) + (V(x_0 - h) - E)\psi(x_0 - h)] \\ &\sim h[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]\psi(x_0) \end{aligned}$$

最後の変形で、 $x_0$  において  $\psi(x)$  が連続の条件を用いた。

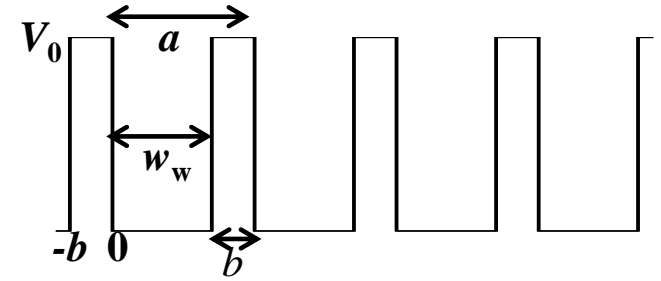
さらに、 $[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]$  が  $1/h$  よりも十分小さければ、 $h \Rightarrow 0$  で

$$m(x_0 + h)^{-1} \psi'(x_0 + h) = m(x_0 - h)^{-1} \psi'(x_0 - h)$$

有限の井戸型ポテンシャルでは  $h \Rightarrow 0$  で  $hV_0 \Rightarrow 0$  であるから、  
一次微分も  $x_0$  で連続である必要がある。

# バンド理論: Kronig-Penneyモデル

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



$$\phi_k(x) = \exp(ikx)u(x), u(x+a) = u(x)$$

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

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

井戸-障壁での境界条件:  $x = 0, -b$  で  $\phi_k(x), \phi_k'(x)$  が連続

Blochの定理

$$: \phi_k(x + a) = \lambda \phi_k(x), \lambda = \exp(ika)$$

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

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

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

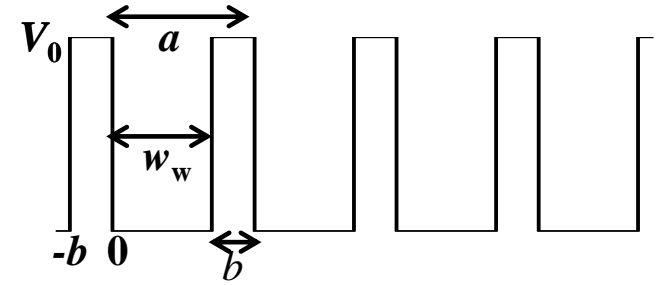
# バンド理論: Kronig-Penneyモデル

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

$$\phi_k(x) = \exp(ikx)u(x), u(x+a) = u(x)$$

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

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



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

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

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

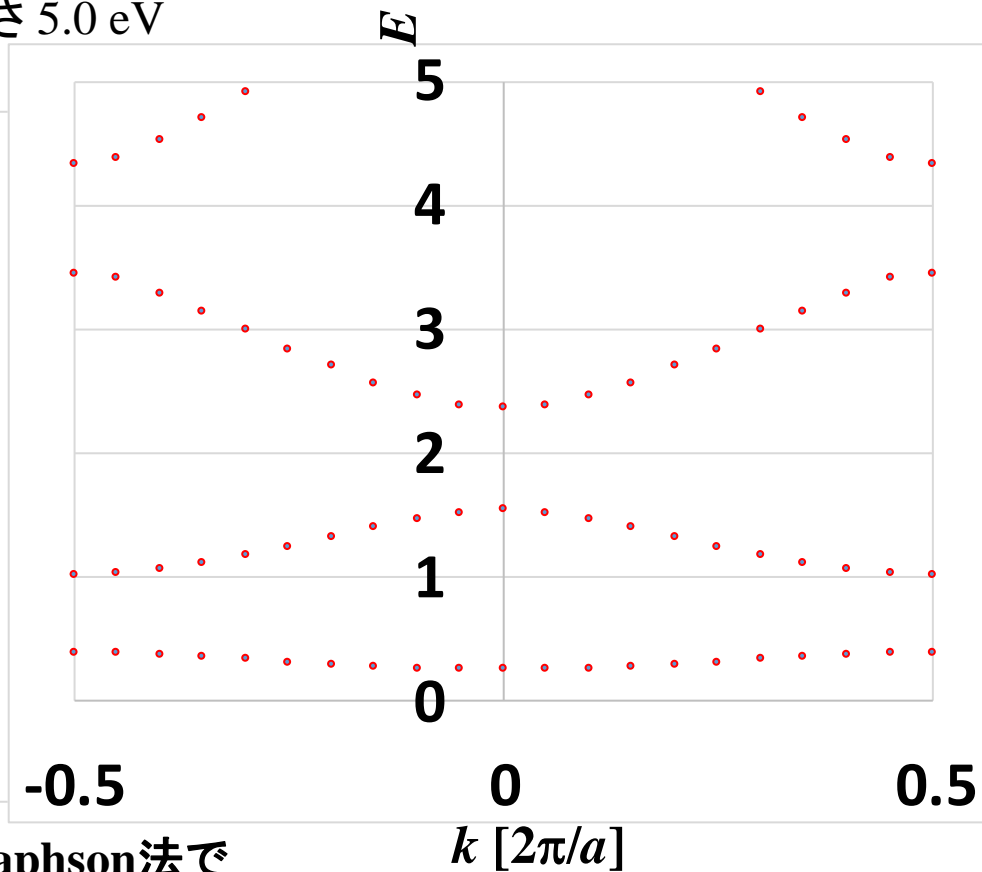
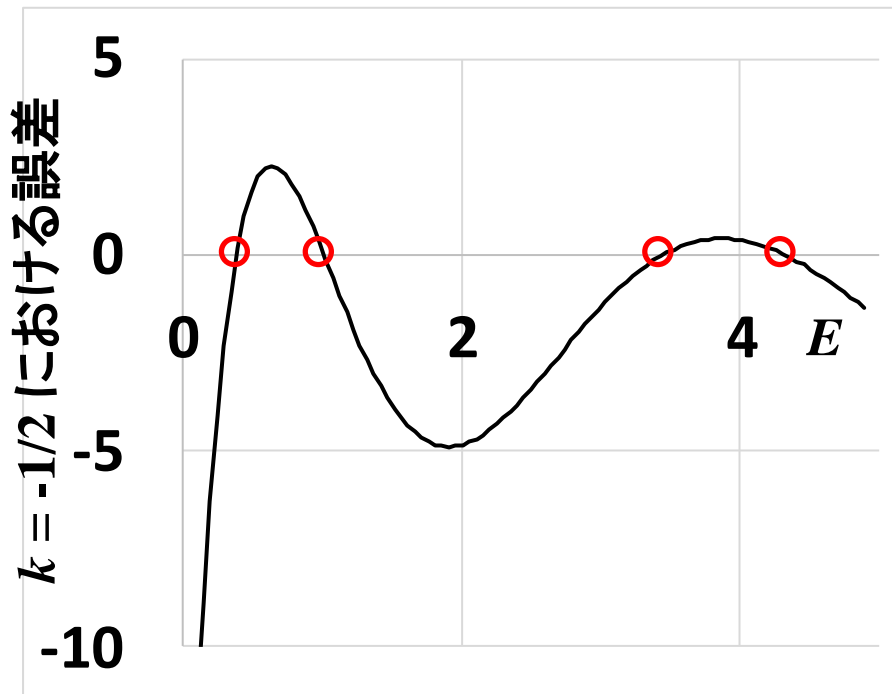


# Kronig-Penney方程式の解法

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

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

有効質量  $m_e$ ,  $k = (2\pi/a)[-1/2, 1/2]$



Newton-Raphson法で  
誤差  $10^{-10}$  で計算

左図から求めた近似値

0.3675

0.3934

1.0045

1.0244

3.4545

3.4585

4.3365

4.3345

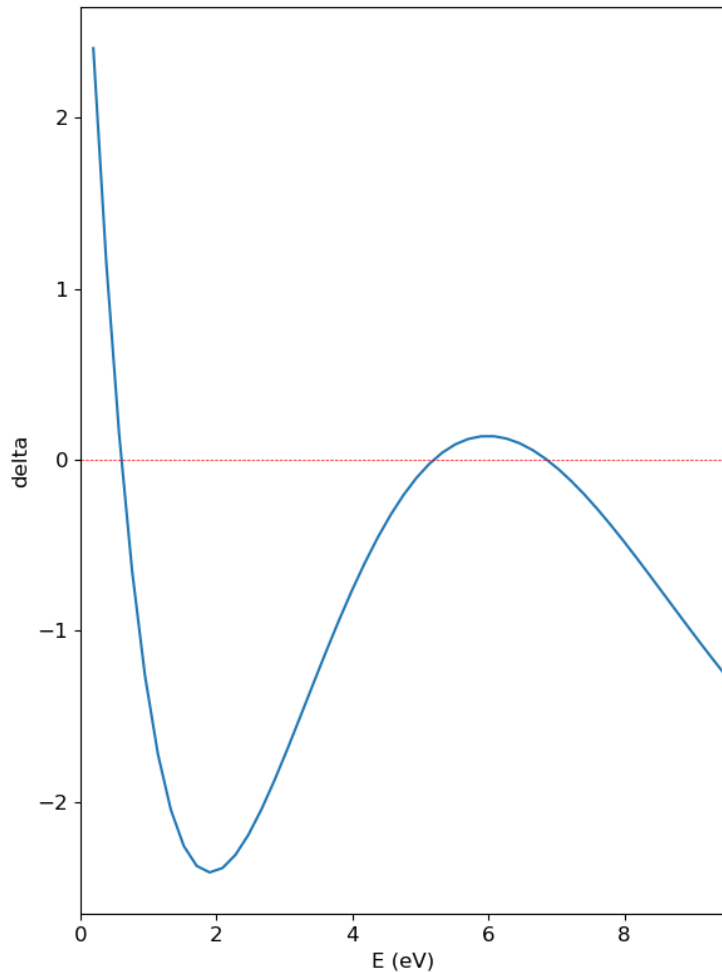
# プログラム: Kronig-Penneyモデル

kronig\_penney.py

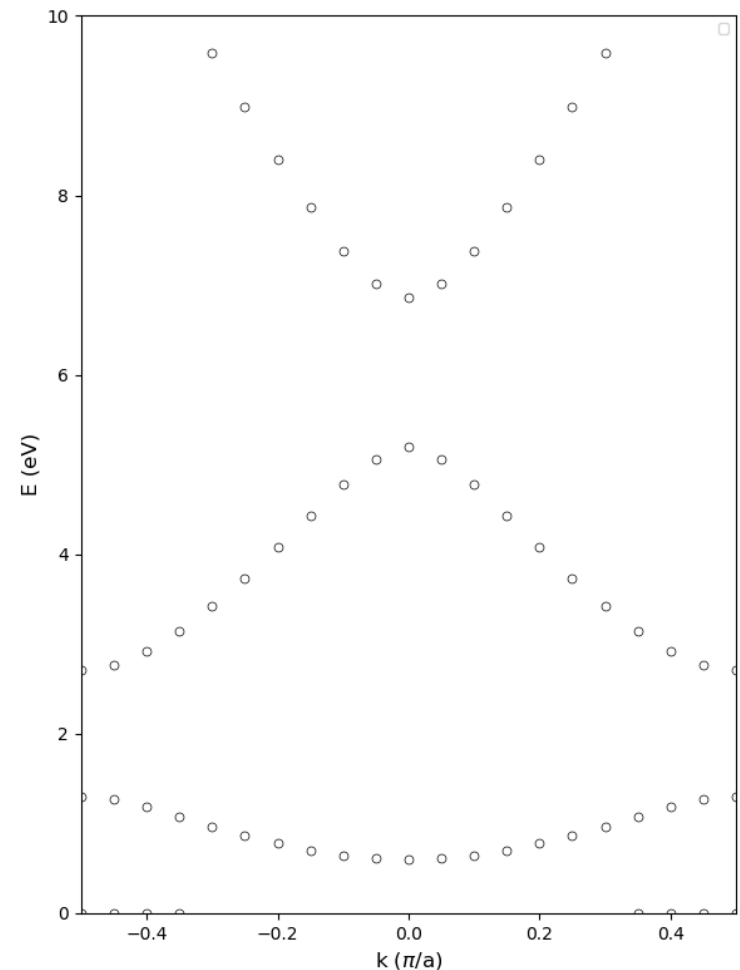
Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$

障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

python kronig\_penney.py



python kronig\_penney.py band



# プログラム: Kronig-Penneyモデル

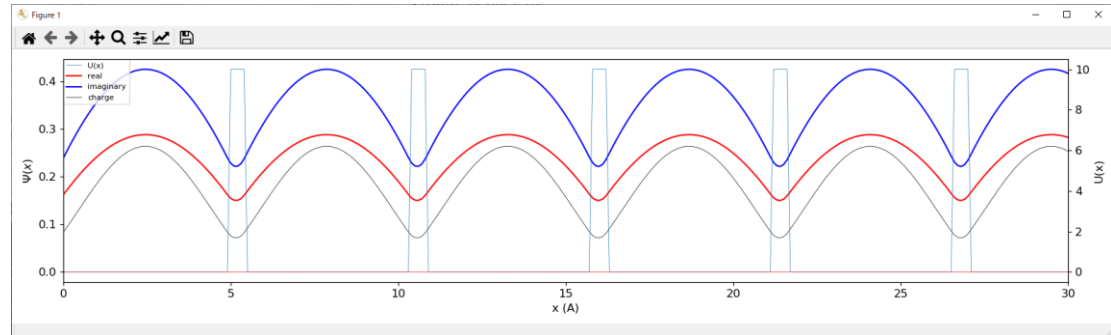
kronig\_penney.py

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

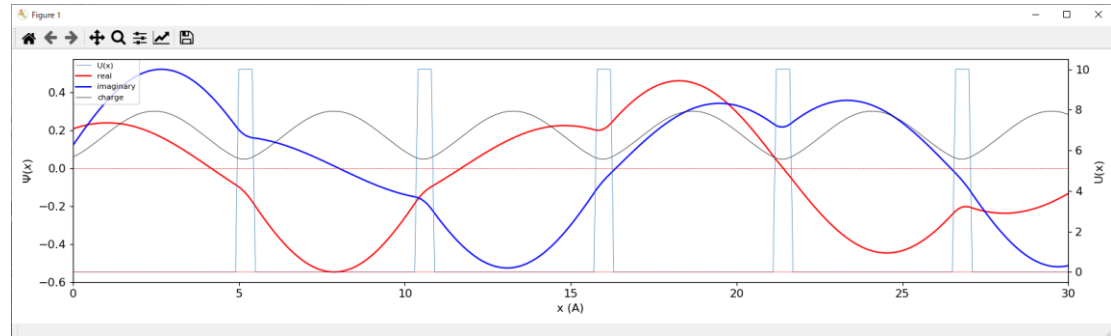
障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

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

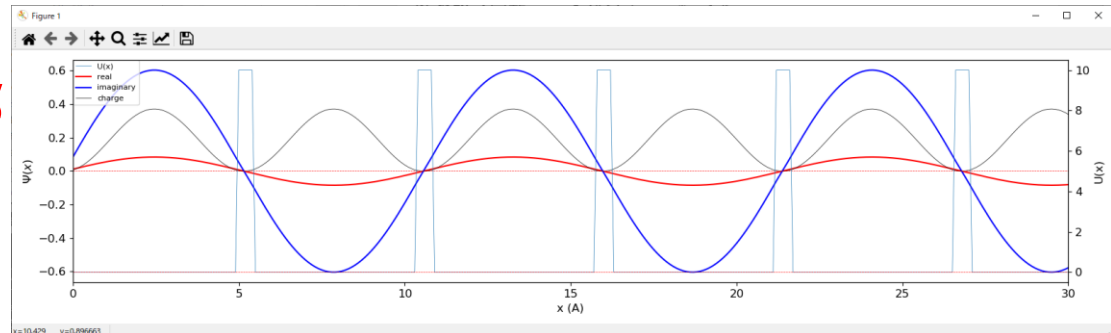
$k = 0$



$k = 0.3$



$k = 0.5$



# プログラム: 一次元平面波法

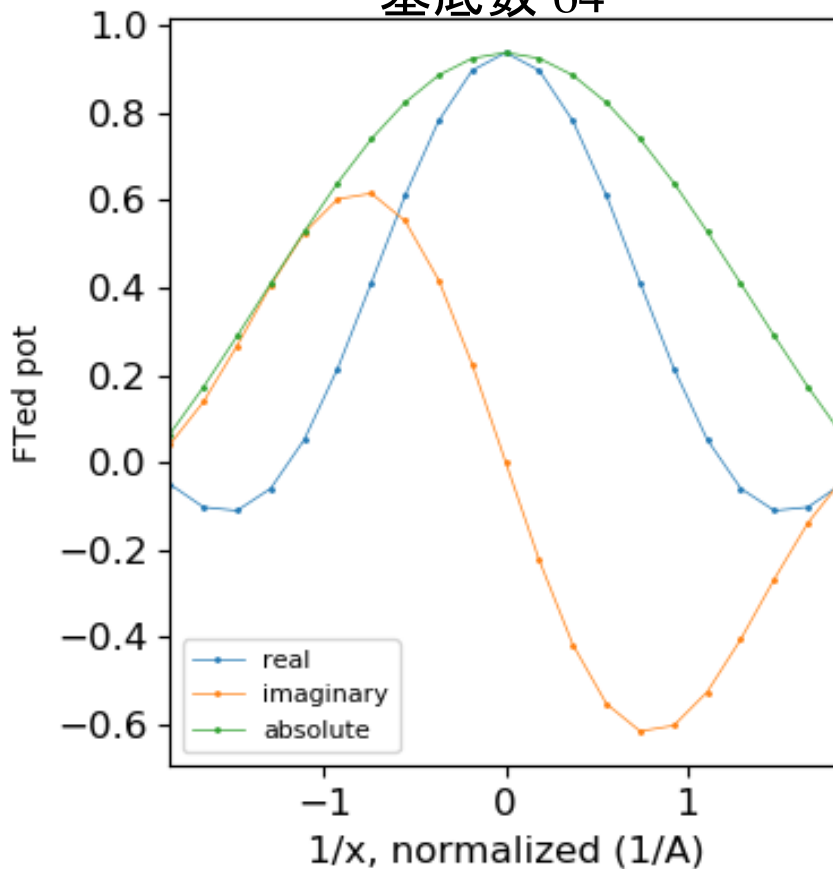
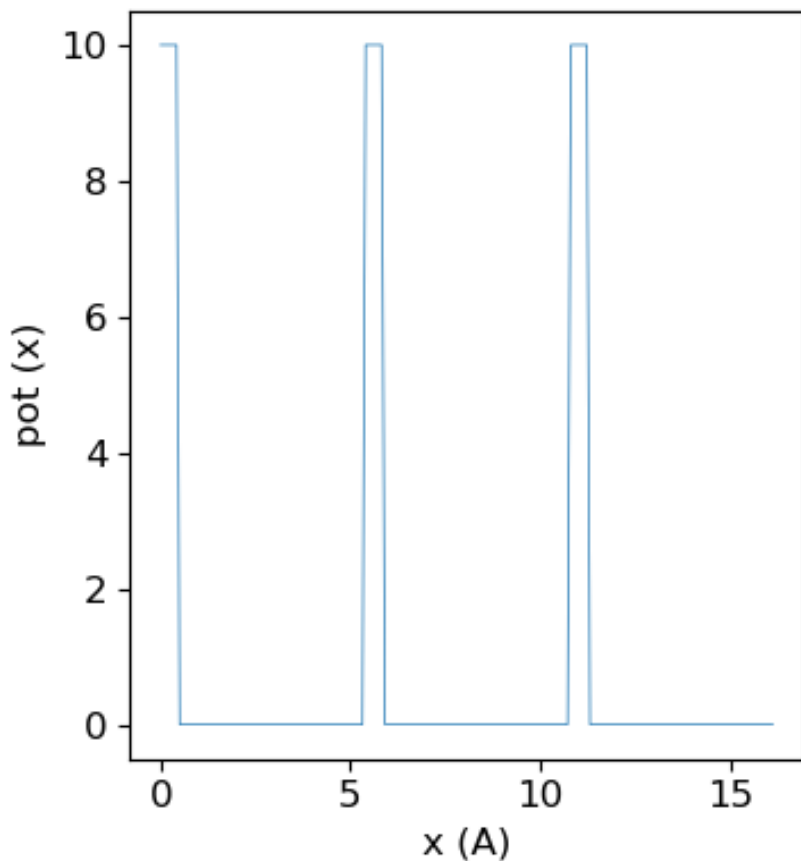
pw1d.py

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  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

`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  
基底数 64



# プログラム: 一次元平面波法

pw1d.py

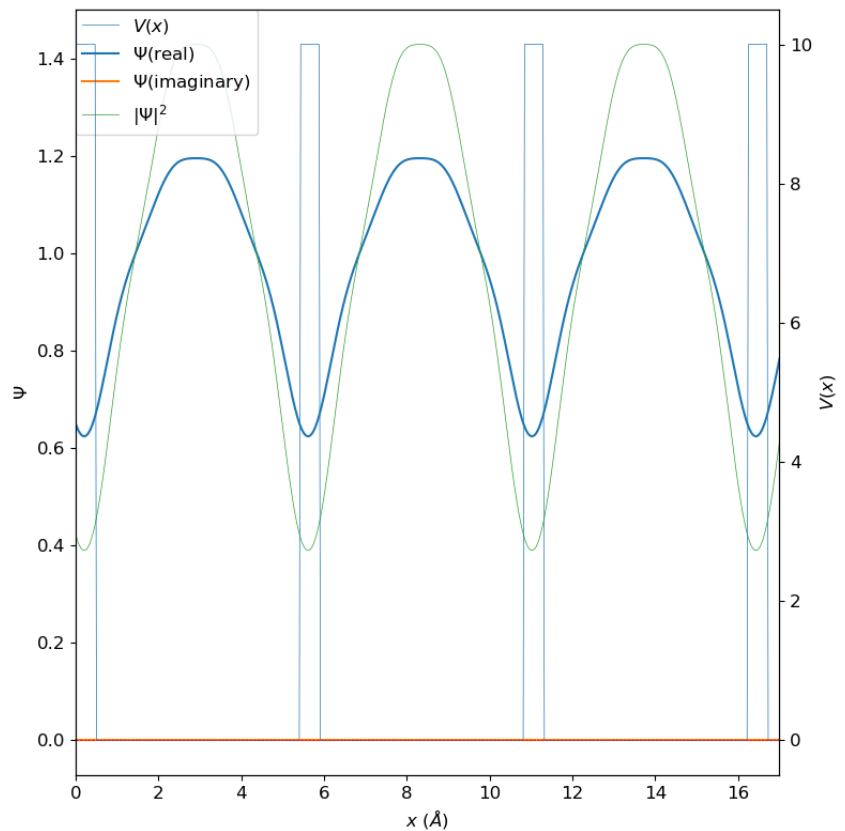
Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$

障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

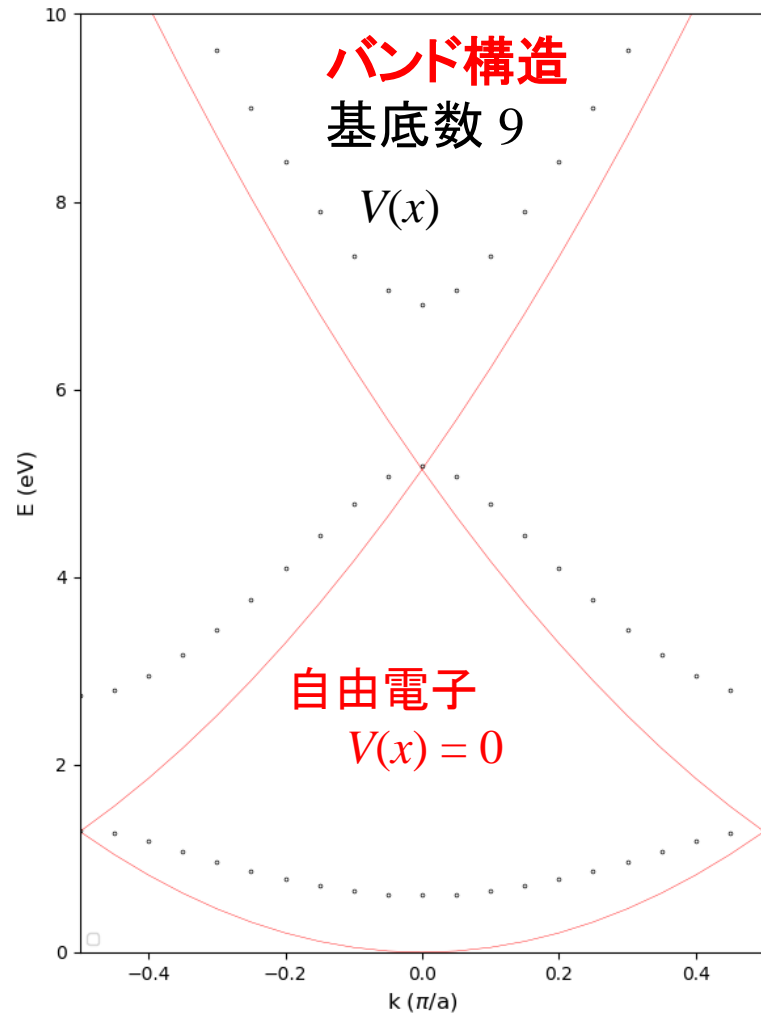
`python pw1d.py wf 5.4064 64 rect`

`0.5 10.0 9 0.0 2 0.0 17 501`

**K = 0.0, 2番目の準位 (E=0.608eV)の波動関数**



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



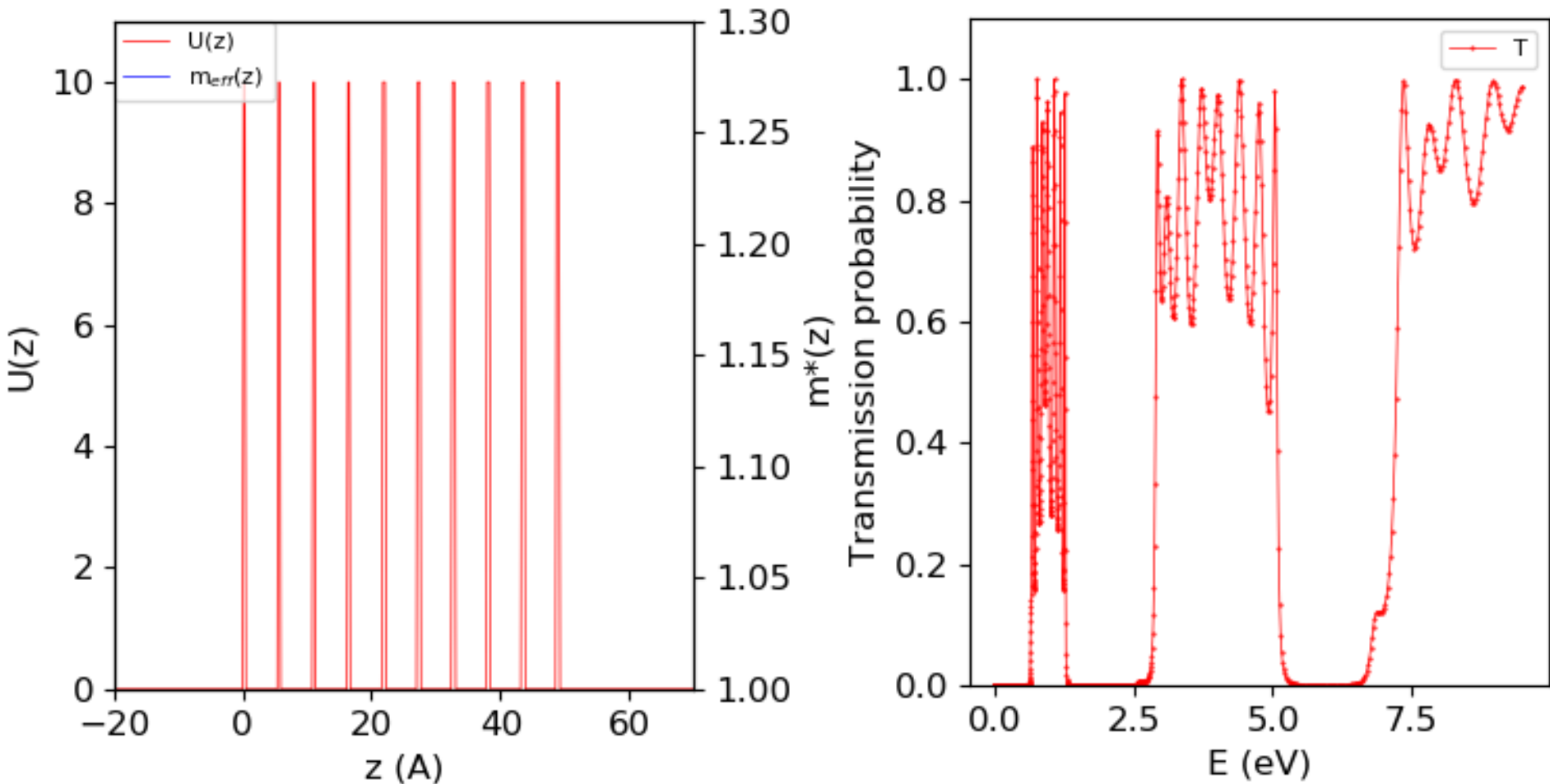
# プログラム: 転送行列法

Transfer\_matrix.py

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

障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$  10周期

`python transfer_matrix.py tr 501 0.1 0.01 9.5 2001`



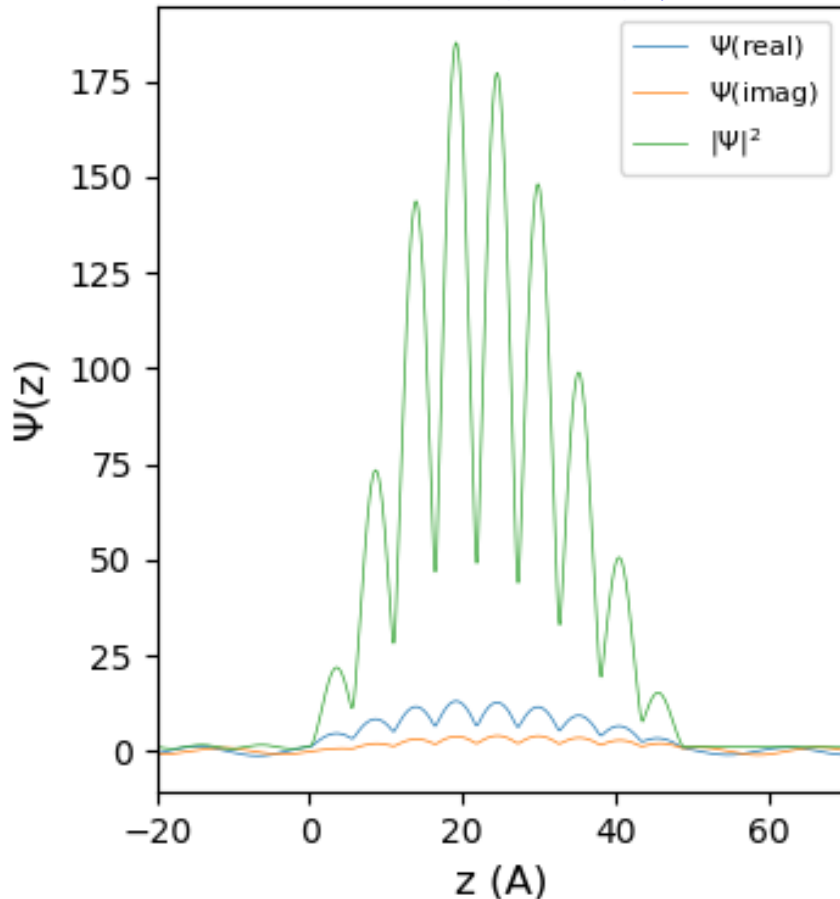
# プログラム: 転送行列法

Transfer\_matrix.py

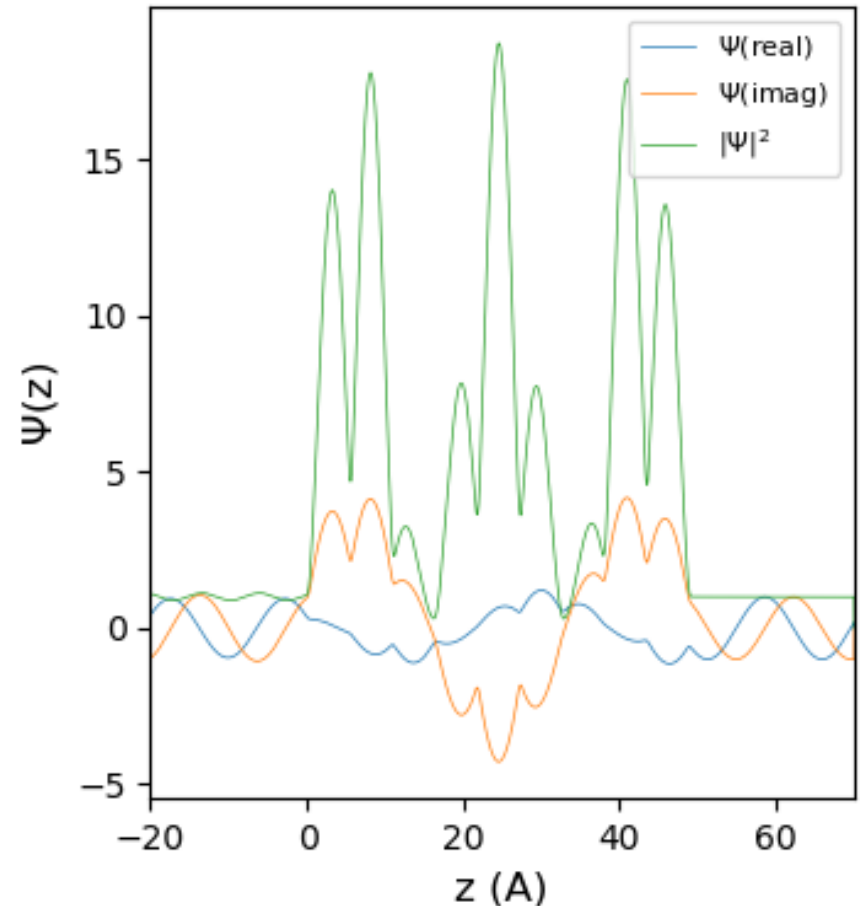
Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$   
障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$  10周期

`python transfer_matrix.py wf 5001 Ez`

**$E_z = 0.61371 \text{ eV}$**



**$E_z = 0.701645 \text{ eV}$**



# 電子の透過と反射とバンド



# バンド理論 課題 (2020/4/30)

1. 緩やかに変化するポテンシャル  $V(x)$  中の電子の状態を、波数  $k$  を持つ平面波の重ね合わせとしてあらわす。 $x$  を小さい幅  $h$  の区間に区切り、位置  $x_i \sim x_{i+1} = x_i + h$  の範囲ではポテンシャルは  $V(x_i)$  で一定と近似する。転送行列法の以下の関係式を導け。

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

## 境界条件

$$\Psi_i(x_{i+1}) = \Psi_{i+1}(x_{i+1}) \quad m_i^{-1} \Psi_i'(x_{i+1}) = m_{i+1}^{-1} \Psi_{i+1}'(x_{i+1})$$

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

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

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

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

PowerPoint 等のファイルで提出

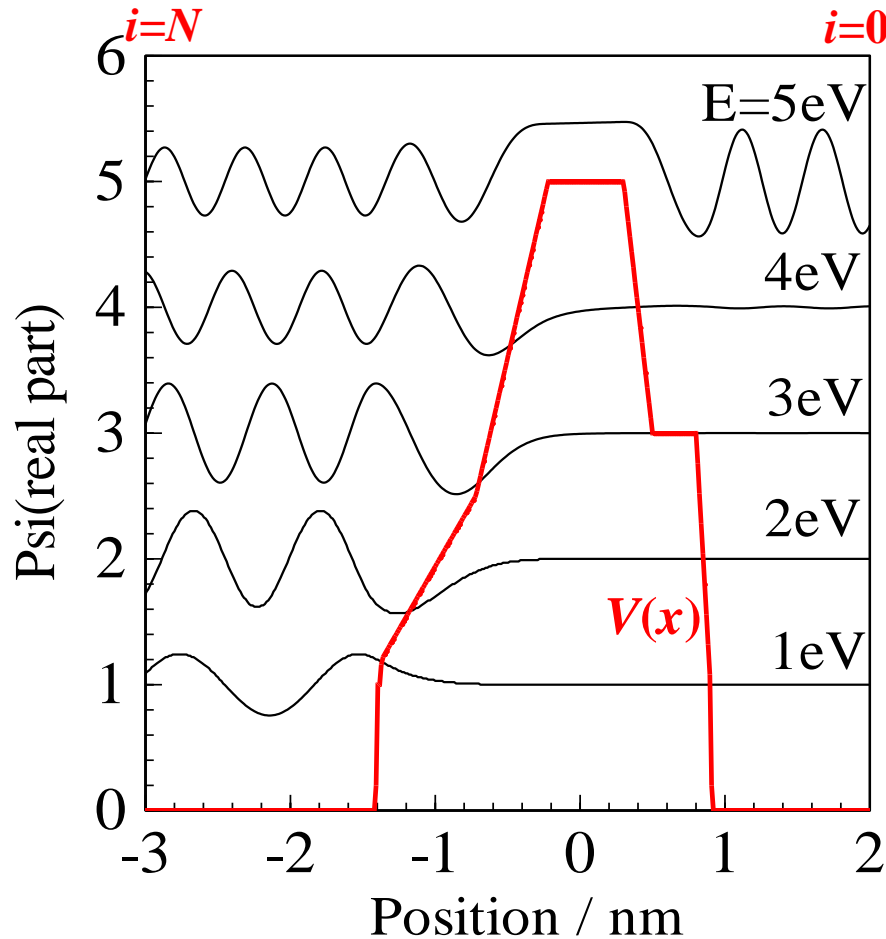
期限: 今日の17:00までにできたところまでで可

# 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

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

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

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

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

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

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

# 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)

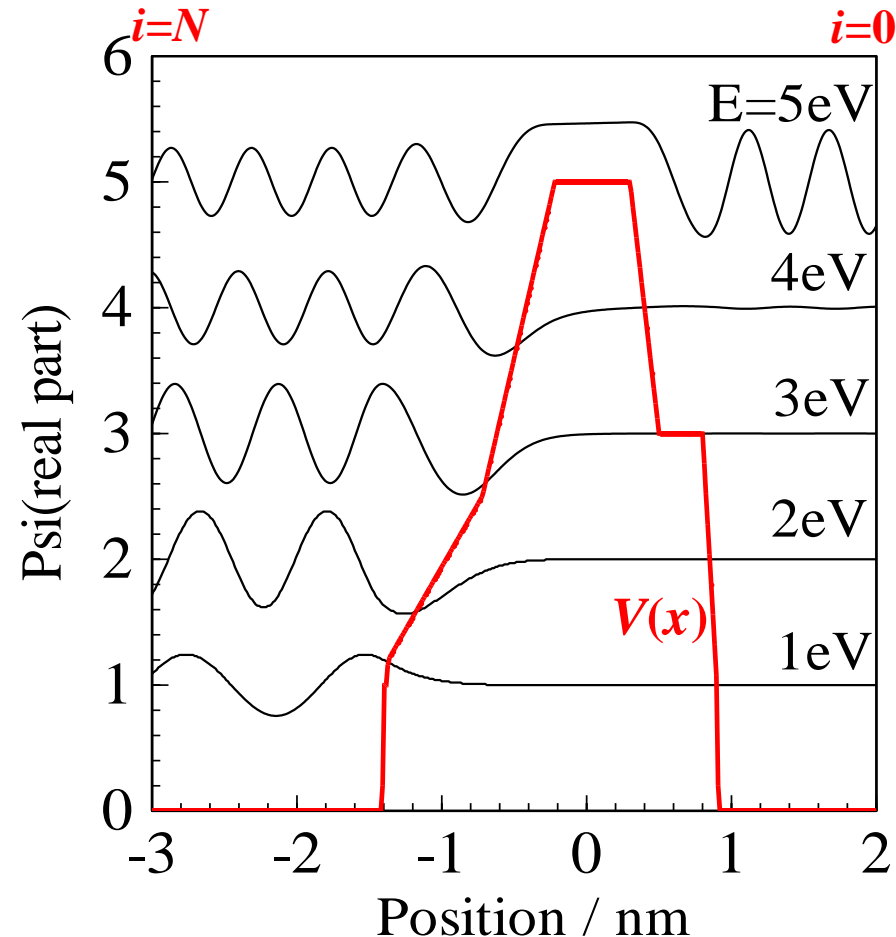
$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_{N-1} P_{N-1} & \alpha^-_{N-1} / Q_{N-1} \\ \alpha^-_{N-1} Q_{N-1} & \alpha^+_{N-1} / P_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} T_{N-2} \begin{pmatrix} A_{N-2} \\ B_{N-2} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

$$T = T_{N-1} T_{N-2} \cdots T_0$$

境界条件例:

放出側 ( $i = 0$ ) では  
進行波のみが残る

$$A_0 = 1, B_0 = 0$$



# 質量を含んだShrödinger方程式の境界条件

$$\frac{\hbar^2}{2m(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = 2(V(x) - E)\psi(x)$$

$m(x)$ は  $x_0 - h \sim x_0$  と  $x_0 \sim x_0 + h$  の範囲で一定とし、  
両辺を  $x_0 - h$  から  $x_0 + h$  の範囲で積分する

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m(x_0 + h)} \psi'(x_0 + h) - \frac{\hbar^2}{2m(x_0 - h)} \psi'(x_0 - h) &= \int_{x_0 - h}^{x_0 + h} (V(x) - E)\psi(x) dx \\ &= h[(V(x_0 + h) - E)\psi(x_0 + h) + (V(x_0 - h) - E)\psi(x_0 - h)] \\ &\sim h[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]\psi(x_0) \end{aligned}$$

最後の変形で、 $x_0$  において  $\psi(x)$  が連続の条件を用いた。

さらに、 $[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]$  が  $1/h$  よりも十分小さければ、 $h \Rightarrow 0$  で

$$m(x_0 + h)^{-1} \psi'(x_0 + h) = m(x_0 - h)^{-1} \psi'(x_0 - h)$$

有限の井戸型ポテンシャルでは  $h \Rightarrow 0$  で  $hV_0 \Rightarrow 0$  であるから、  
一次微分も  $x_0$  で連続である必要がある。

# 転送行列法: 導出

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

境界条件: 波動関数の連続条件

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

$$A_i e^{ik_i x_{i+1}} + B_i e^{-ik_i x_{i+1}} = A_{i+1} e^{ik_{i+1} x_{i+1}} + B_{i+1} e^{-ik_{i+1} x_{i+1}}$$

$$A_{i+1} + B_{i+1} e^{-i2k_{i+1} x_{i+1}} = A_i e^{i(k_i - k_{i+1}) x_{i+1}} + B_i e^{-ik_i(k_i + k_{i+1}) x_{i+1}}$$

$$A_{i+1} + B_{i+1} e^{-i2k_{i+1} x_{i+1}} = A_i P_i + B_i / Q_i$$

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

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

境界条件: 波動関数の一次微分の連続条件

$$m_i^{-1} \Psi_i'(x_{i+1}) = m_{i+1}^{-1} \Psi_{i+1}'(x_{i+1})$$

$$k_i m_i^{-1} [A_i e^{ik_i x_{i+1}} - B_i e^{-ik_i x_{i+1}}] = k_{i+1} m_{i+1}^{-1} [A_{i+1} e^{ik_{i+1} x_{i+1}} - B_{i+1} e^{-ik_{i+1} x_{i+1}}]$$

$$A_{i+1} - B_{i+1} e^{-i2k_{i+1} x_{i+1}} = \beta_i [A_i P_i - B_i / Q_i]$$

$$\beta_i = (m_{i+1} / m_i) (k_i / k_{i+1})$$

# 転送行列法: 導出

$$A_{i+1} + B_{i+1}e^{-i2k_{i+1}x_{i+1}} = A_i P_i + B_i/Q_i$$

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

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

$$A_{i+1} - B_{i+1}e^{-i2k_{i+1}x_{i+1}} = \beta_i[A_i P_i - B_i/Q_i]$$

$$\beta_i = (m_{i+1}/m_i)(k_i/k_{i+1})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & e^{-i2k_{i+1}x_{i+1}} \\ 1 & -e^{-i2k_{i+1}x_{i+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_i & 1/Q_i \\ \beta_i P_i & -\beta_i/Q_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}e^{i2k_{i+1}x_{i+1}} \begin{pmatrix} -e^{-i2k_{i+1}x_{i+1}} & -e^{-i2k_{i+1}x_{i+1}} \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_i & \frac{1}{Q_i} \\ \beta_i P_i & -\frac{\beta_i}{Q_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{i2k_{i+1}x_{i+1}} & -e^{i2k_{i+1}x_{i+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_i & 1/Q_i \\ \beta_i P_i & -\beta_i/Q_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + \beta_i)P_i & (1 - \beta_i)/Q_i \\ e^{i2k_{i+1}x_{i+1}}(1 - \beta_i)P_i & e^{i2k_{i+1}x_{i+1}}(1 + \beta_i)/Q_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

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

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

# 物質流密度と連続の方程式

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r} = \int \left( \Psi^* \frac{d}{dt} \Psi + \frac{d}{dt} \Psi^* \Psi \right) d\mathbf{r}$$

$$\frac{d}{dt} \Psi = \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}) \Psi \right)$$

$$\frac{d}{dt} \Psi^* = -\frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V(\mathbf{r}) \Psi^* \right)$$

を用いて

$$-\frac{\hbar}{2mi} \int (\Psi^* \nabla^2 \Psi - (\nabla^2 \Psi^*) \Psi) d\mathbf{r} = -\frac{\hbar}{2mi} \int \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi) d\mathbf{r}$$

フラックス (物質流密度) を

$$J = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi)$$

と定義すると、連続の方程式

$$\frac{d}{dt} \Psi^* \Psi + \nabla J = 0$$

が得られる

# 一次元モデルの電流

H. Mizuta and T. Tanoue, The physics and applications of resonant tunneling diodes,  
Cambridge Univ Press (1995)

$z$  方向にポテンシャル  $V(z)$  があるとする

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + E_z \quad \mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$$

電子が左電極 (L,  $E_F^L$ ) から右電極 (R,  $E_F^R$ ) に流れる電流

$$J = J_{\rightarrow} - J_{\leftarrow}$$

$$J_{\rightarrow} = 2 \sum_{k_x, k_y, k_z > 0} e v_z T(E_z) f_L(\mathbf{k}) (1 - f_R(\mathbf{k})) \quad \text{Tsu-Esaki formula}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \int_0^{\infty} dk_z e v_z T(E_z) f_L(k_{\parallel}, k_z) [1 - f_R(k_{\parallel}, k_z)]$$

$$J_{\leftarrow} = 2 \sum_{k_x, k_y, k_z < 0} e v_z T(E_z) f_R(\mathbf{k}) (1 - f_L(\mathbf{k}))$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \int_{-\infty}^0 dk_z e v_z T(E_z) f_R(k_{\parallel}, k_z) [1 - f_L(k_{\parallel}, k_z)]$$

$$f_{L,R}(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + \exp[(E(\mathbf{k}) - E_F^{L,R})/kT]}$$

$$v_z = \frac{dE(k_z)}{dk_z}$$

$k_x, k_y$  で積分して

$$J = \int_0^{\infty} dE_z T(E_z) S(E_z)$$



# 一次元モデルの電流

H. Mizuta and T. Tanoue, The physics and applications of resonant tunneling diodes,  
Cambridge Univ Press (1995)

$$J = \int_0^{\infty} dE_z T(E_z) S(E_z)$$

$$S(E_z) = \frac{m^* e k T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left[ \frac{1 + [(E(k) - E_F^L)/kT]}{1 + [(E(k) - E_F^R)/kT]} \right]$$

## 転送行列法より

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

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

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

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

$$(A^L, B^R) = (A_0, B_N) = (1, 0)$$

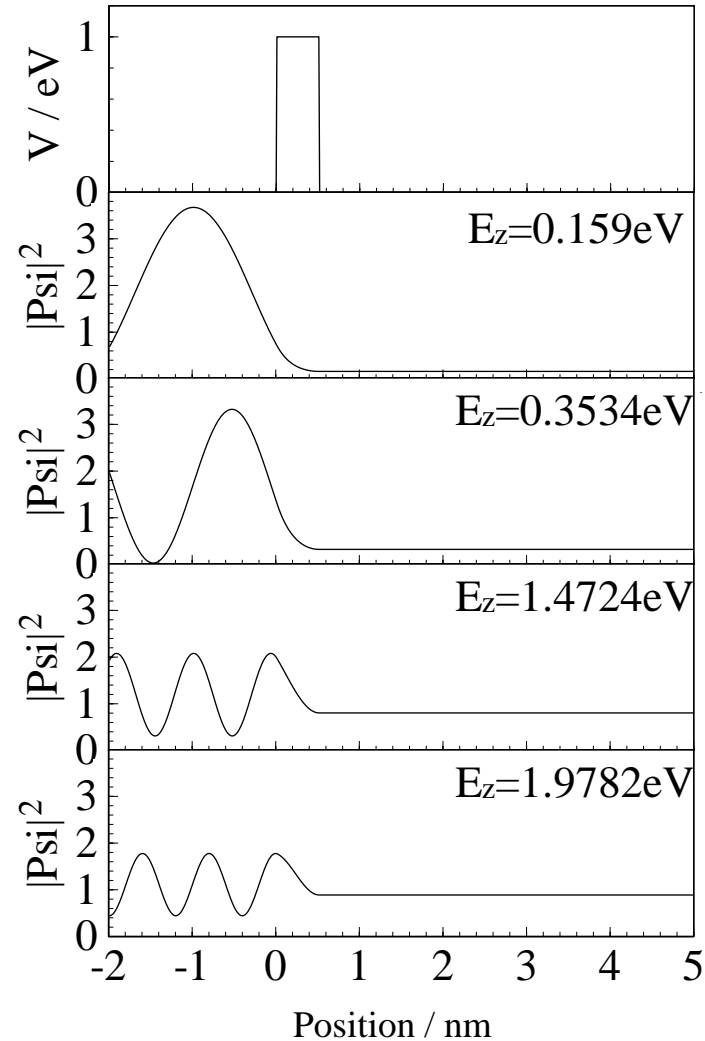
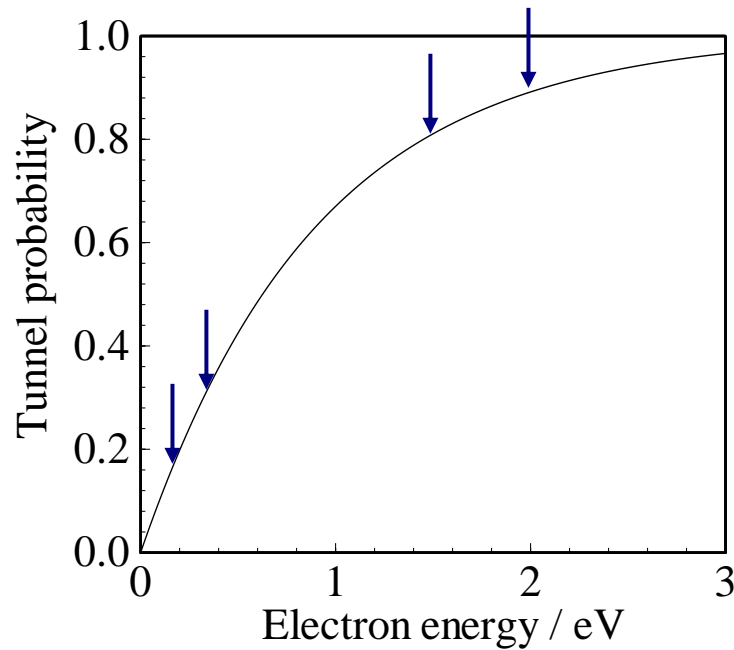
$\Psi = A \exp(ikx)$  が担う電流は

$$J = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi) = \frac{\hbar}{2m} k |A|^2$$

より、

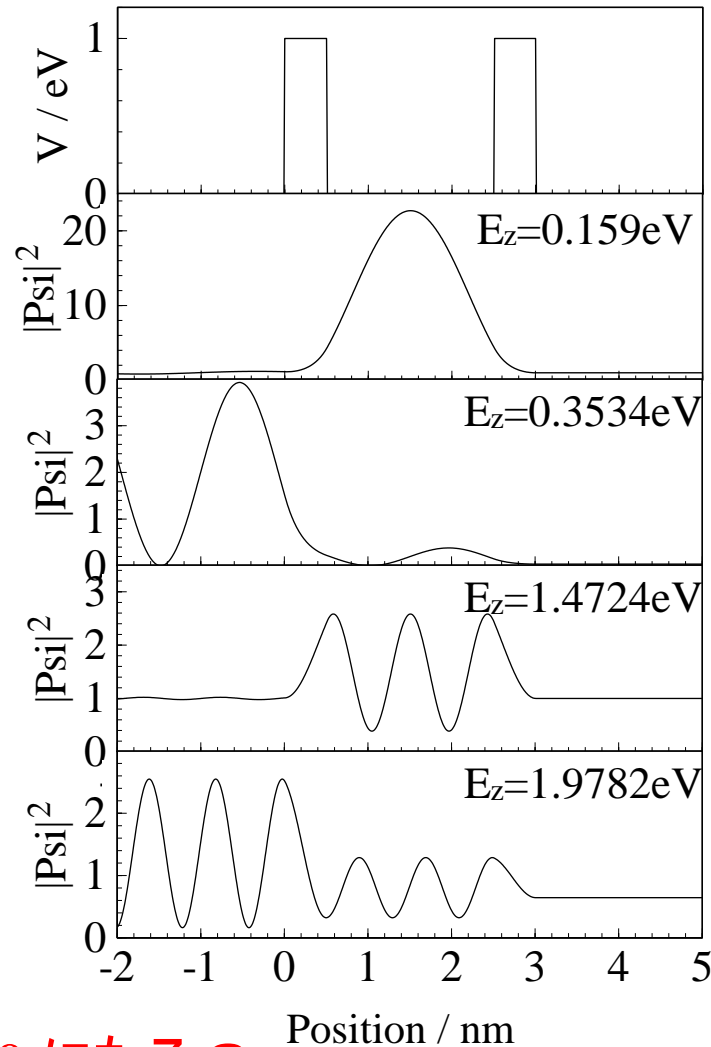
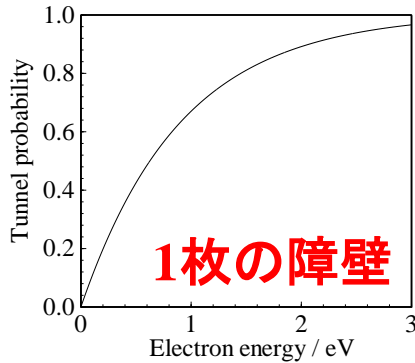
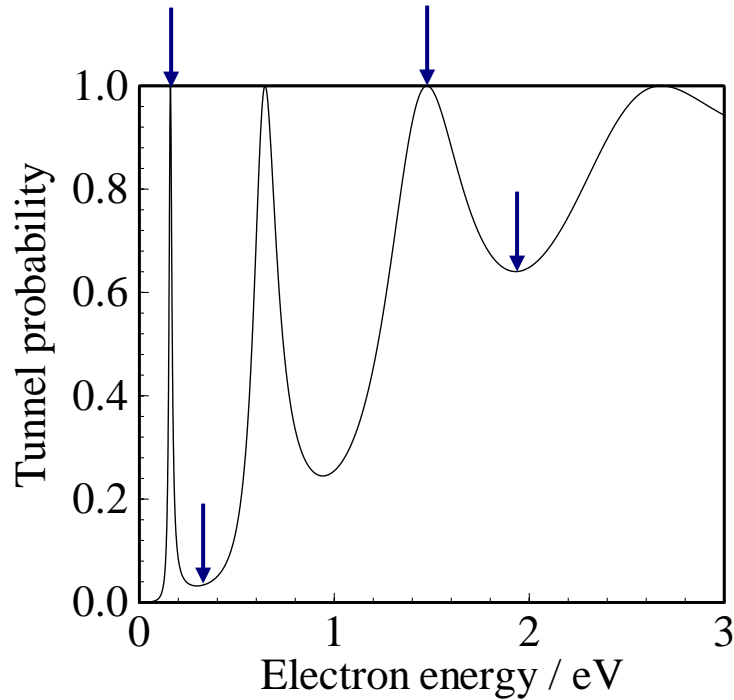
$$T(E_z) = \frac{m^{*L} k^R |A^R|^2}{m^{*R} k^L |A^L|^2}$$

# 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)

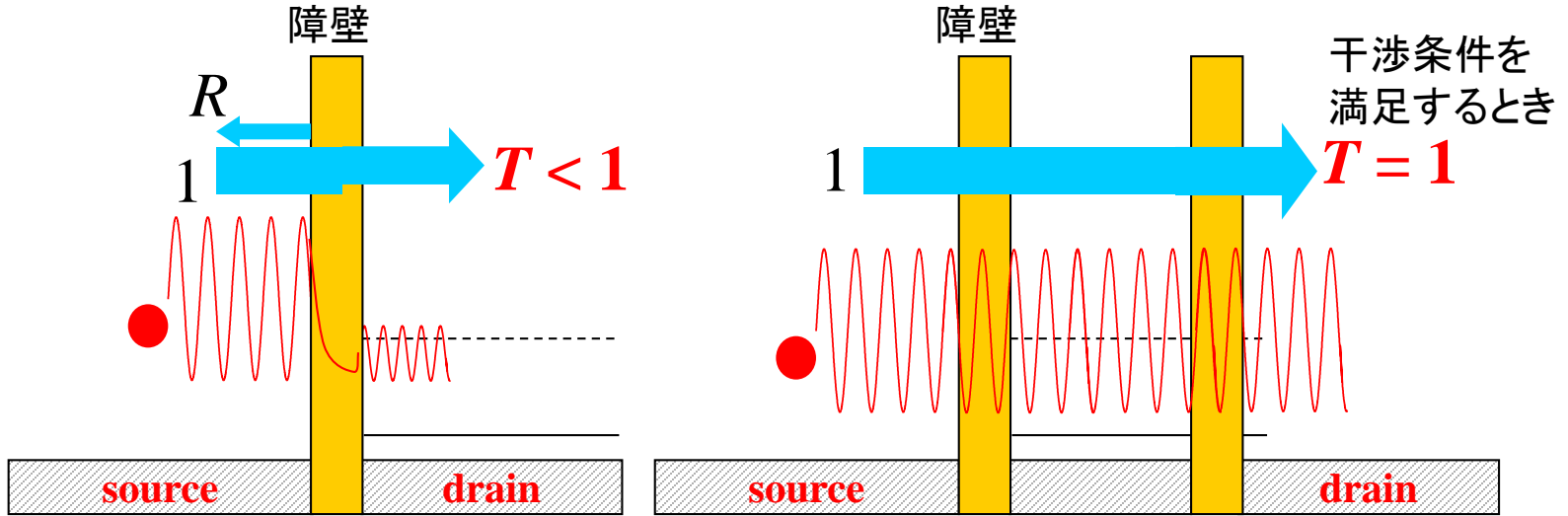


原子がたくさんあったら、透過率は0になる？

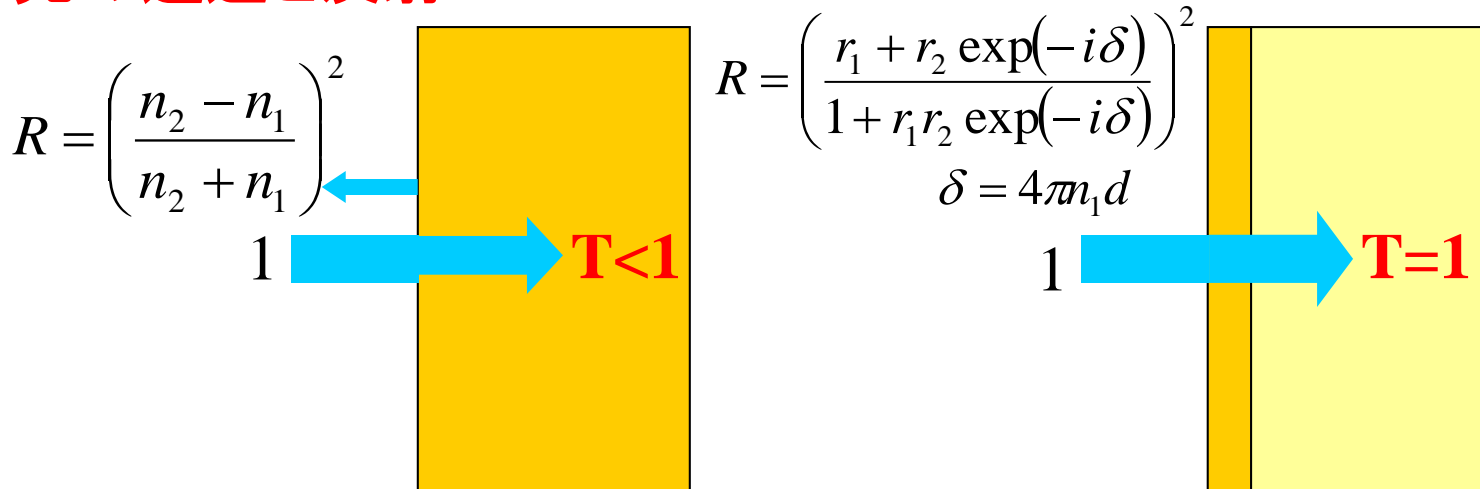
=> 原子 (障壁) が2つ以上あれば、特定のエネルギーで 100% 透過する

# 電子と光の散乱

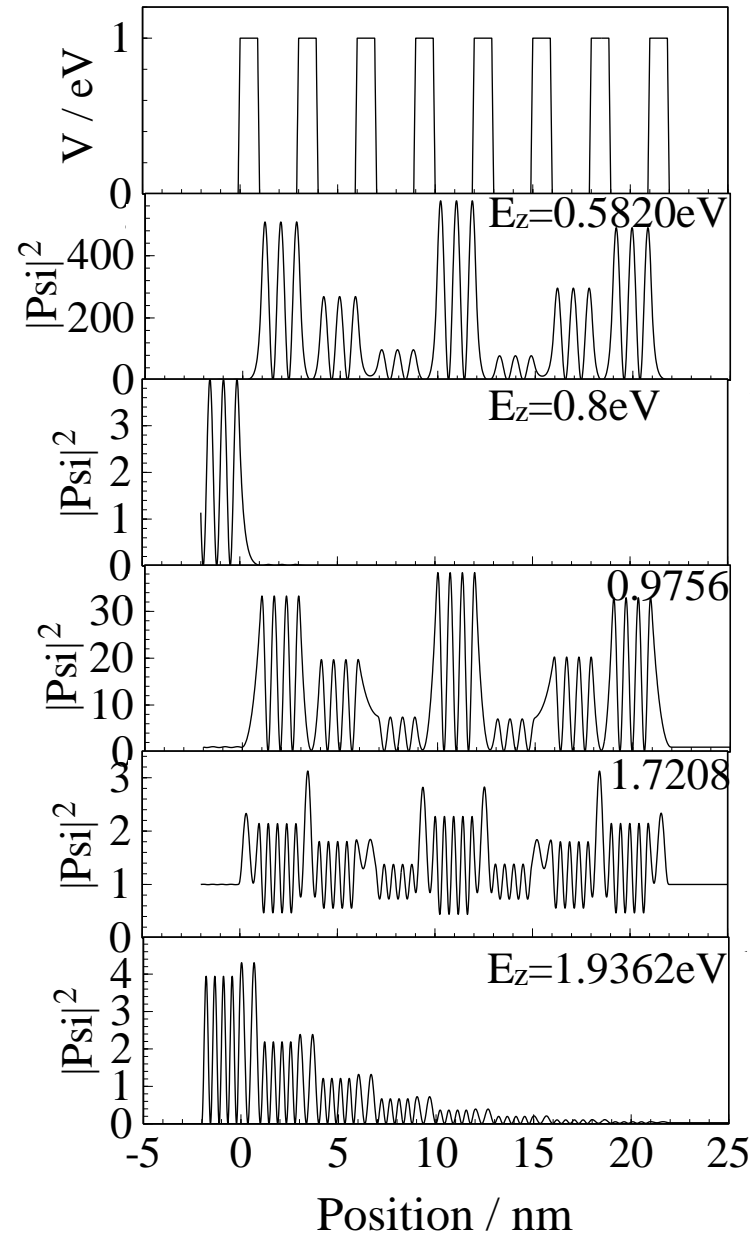
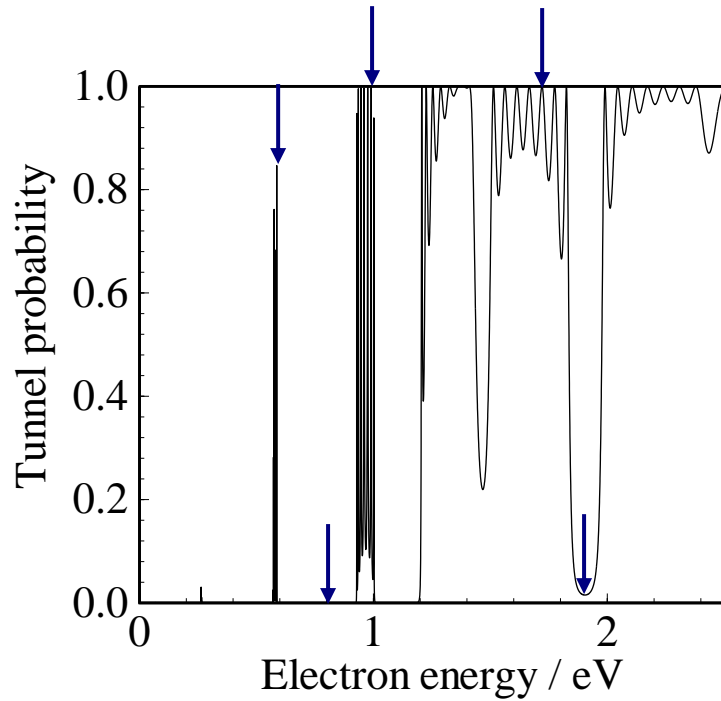
## 電子の透過と反射



## 光の透過と反射



# 多重量子井戸 (MQW) の透過: バンド



# Fe/MgO/Fe TMR素子のスピン依存透過率

W.H. Butler, X.-G. Zhang and T.C. Schulthess, Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches

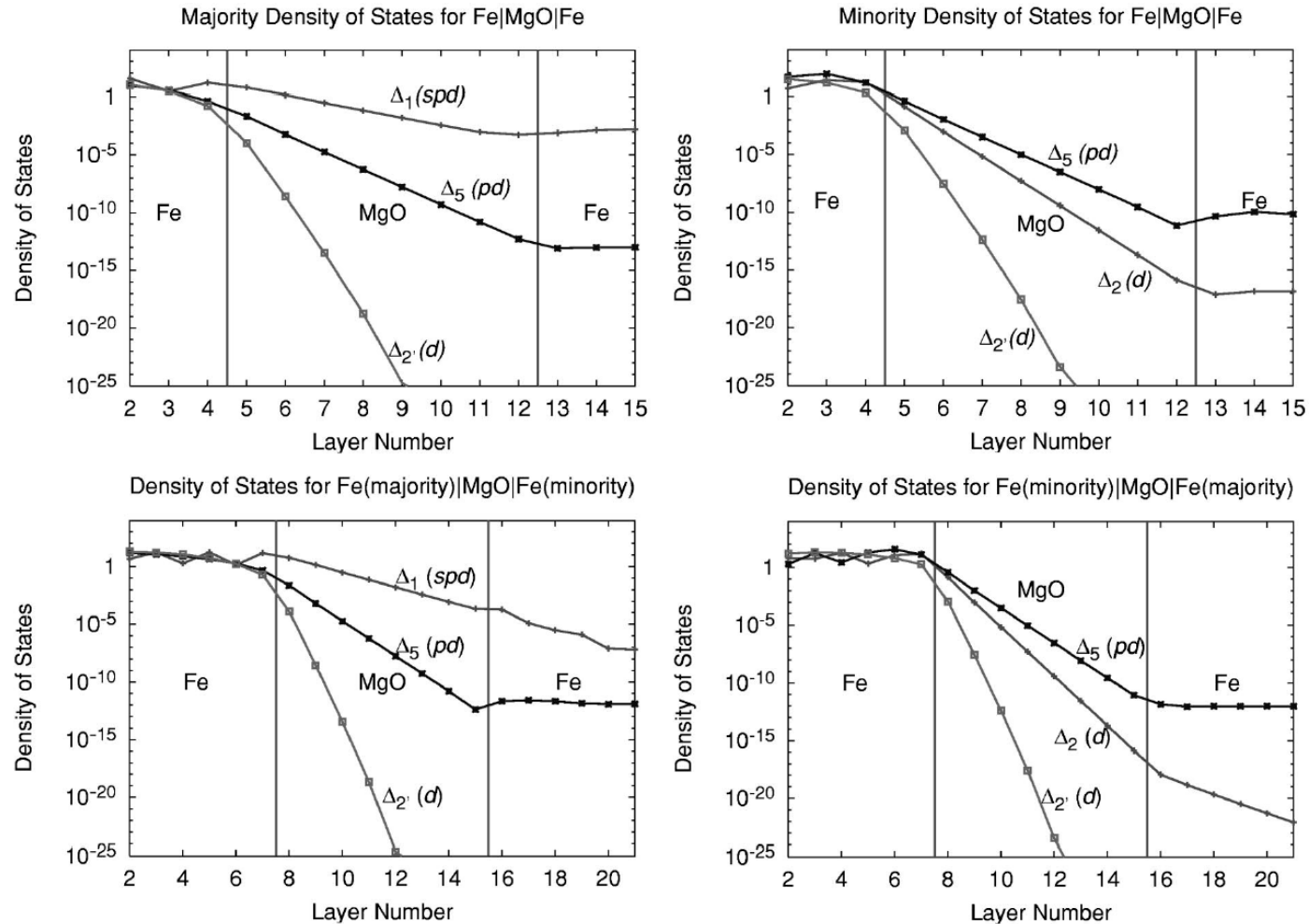
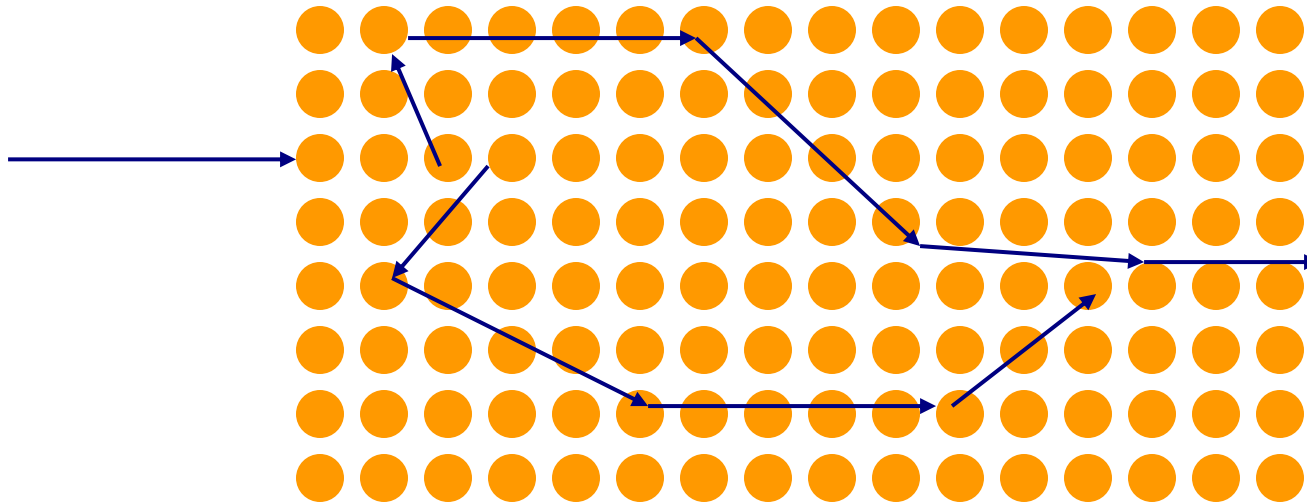


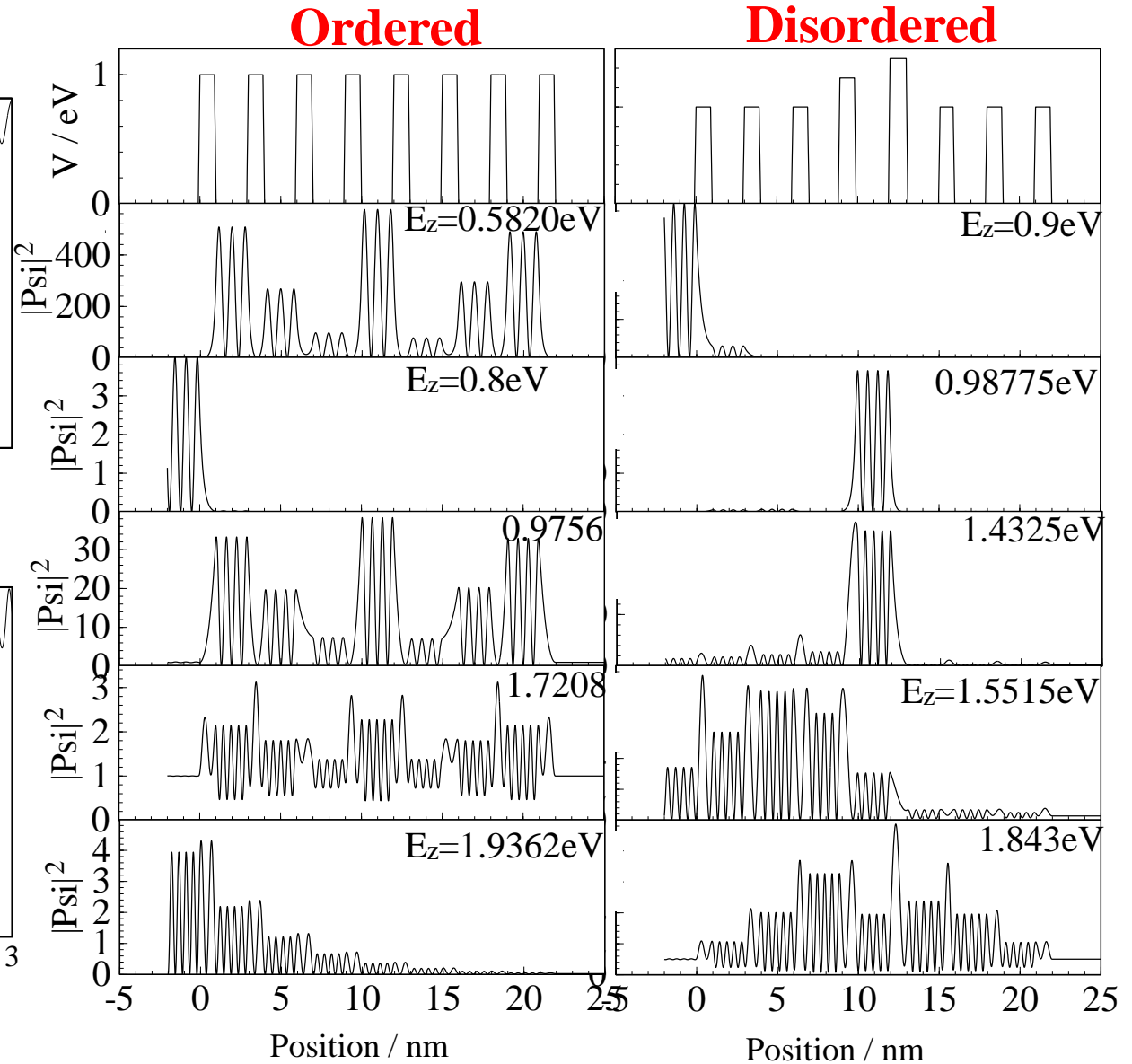
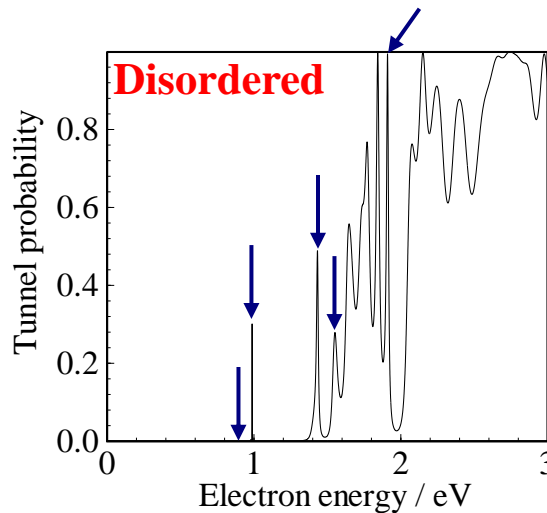
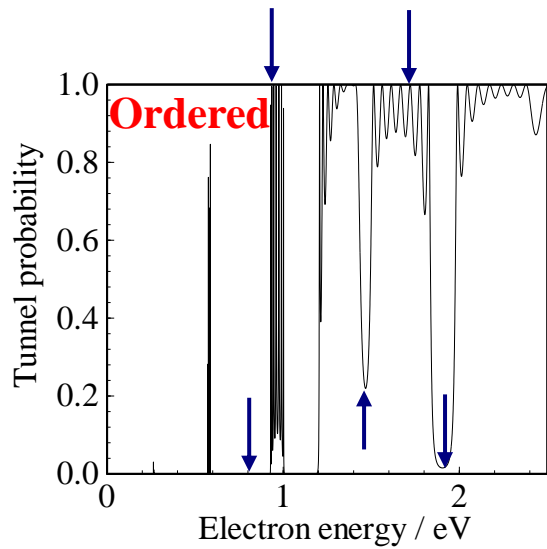
FIG. 7. Tunneling DOS for  $k_{\parallel}=0$  for Fe(100)|8MgO|Fe(100). The four panels show the tunneling DOS for majority (upper left) minority (upper right), and antiparallel alignment of the moments in the two electrodes (lower panels). Additional Fe layers are included in the lower panels to show the TDOS variation in the Fe. Each TDOS curve is labeled by the symmetry of the incident Bloch state in the left Fe electrode.

# 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

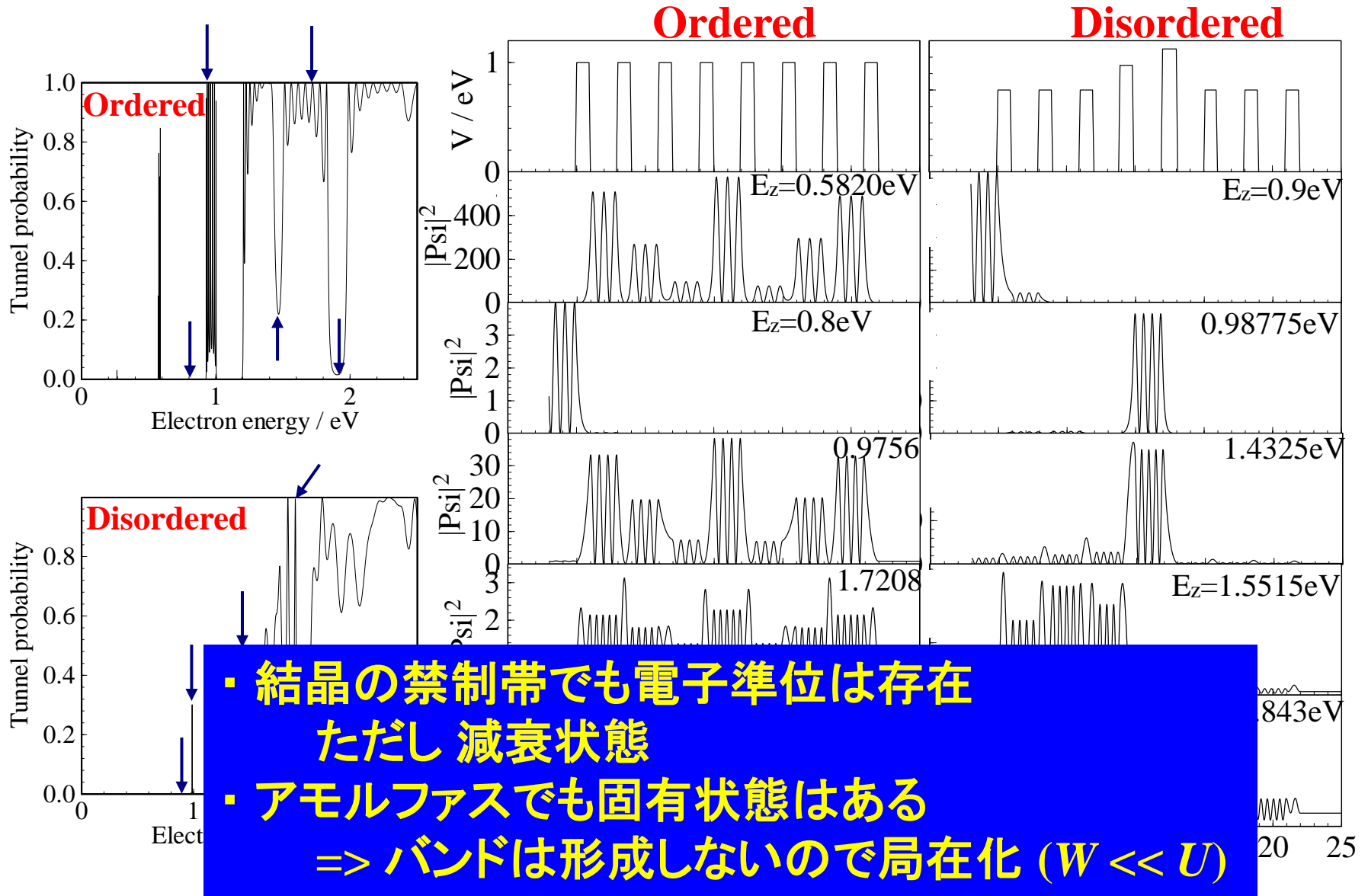


# 乱れのあるMQWの透過



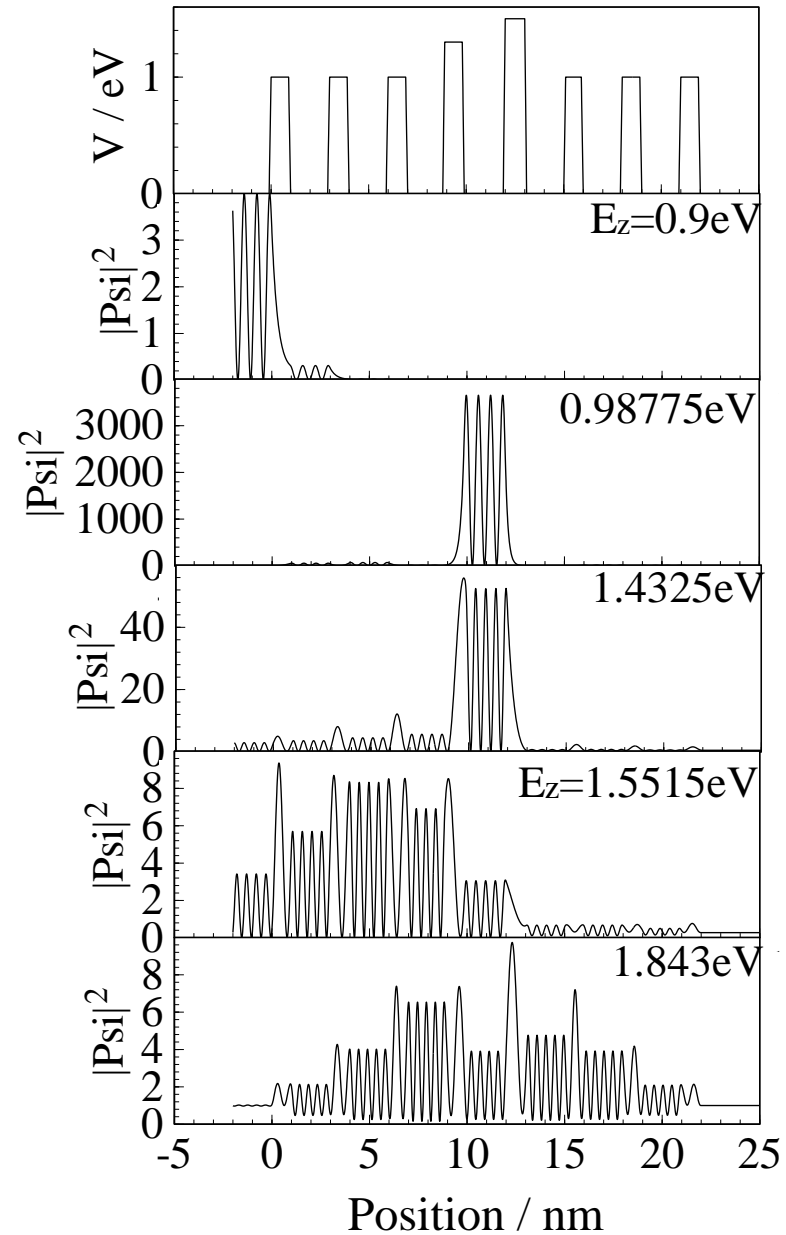
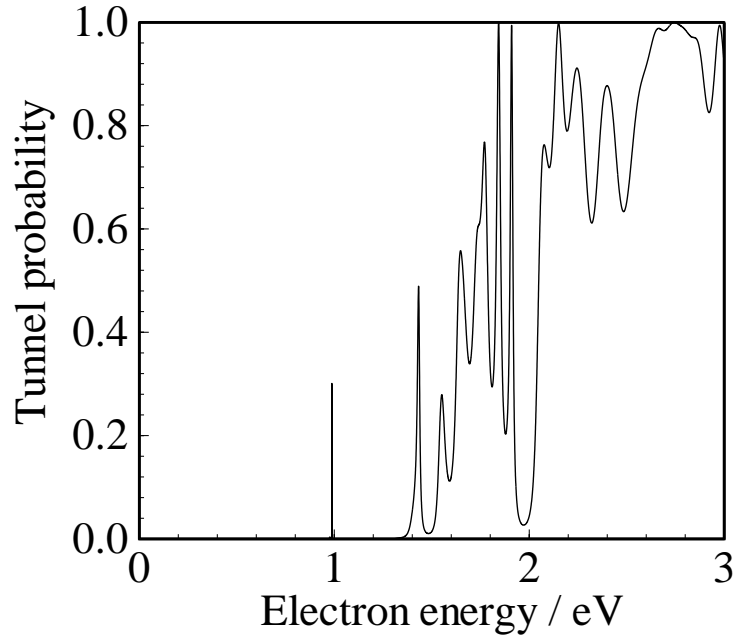


# 乱れのあるMQWの透過



- 結晶の禁制帯でも電子準位は存在  
ただし減衰状態
- アモルファスでも固有状態はある  
=> バンドは形成しないので局在化 ( $W \ll U$ )

# Disordered MQWの透過



# ポテンシャルゆらぎと局在

田中一宣他著、アモルファスシリコン、オーム社

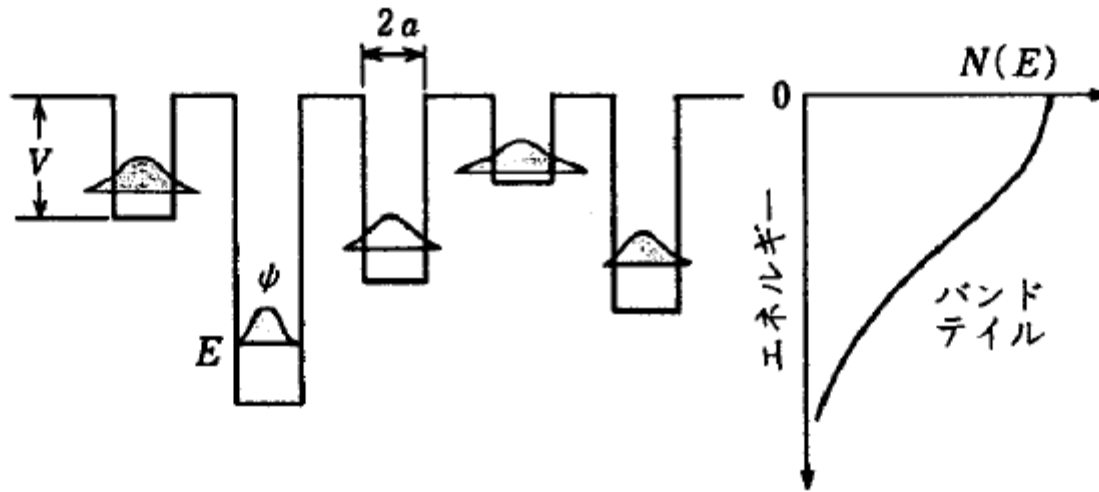
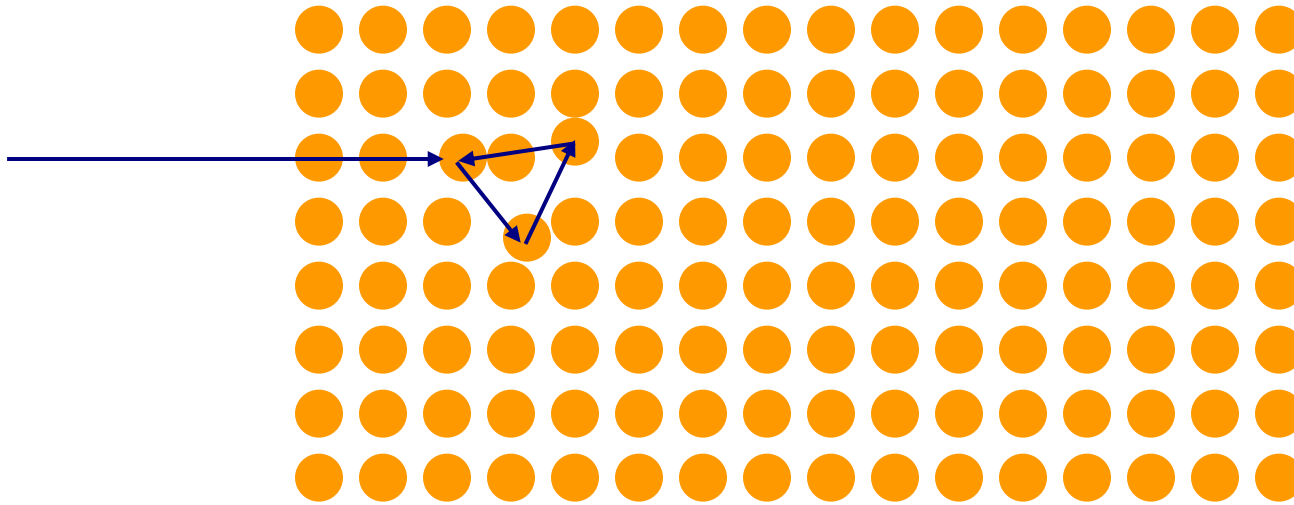
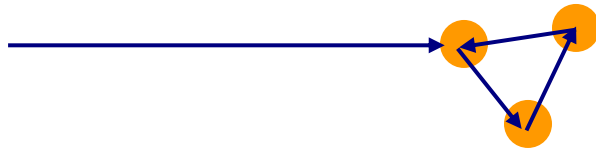


図 4・4 バンド端でのポテンシャルゆらぎの単純化モデルとバンドテイル状態

# 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**

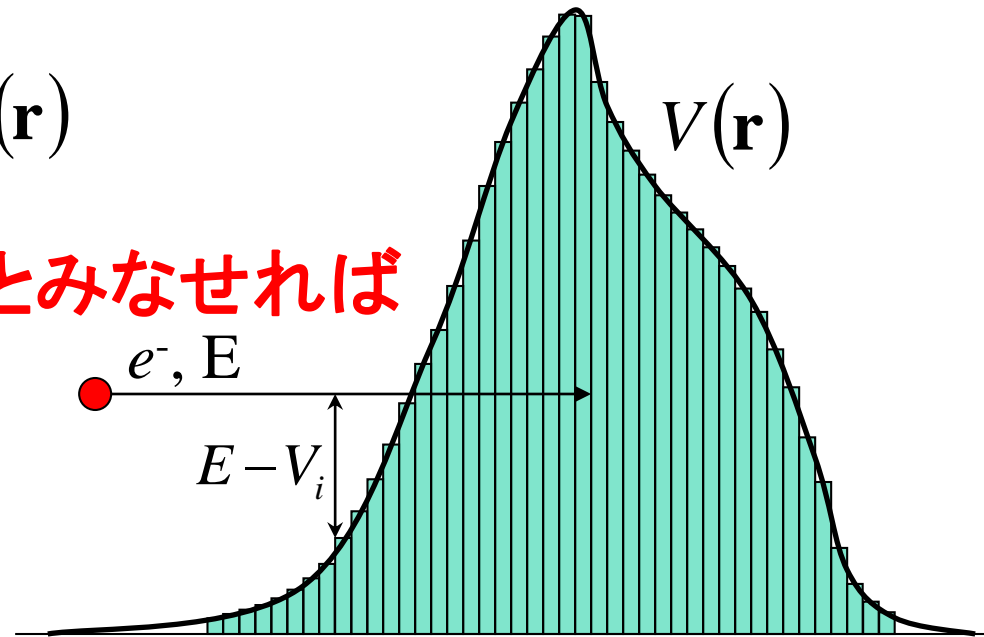
# 平面波近似: 電子は波である

## 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

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



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

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

区間ごとに波数の異なる平面波で接続できる

**平面波法：  
Roothan-Hall方程式から**

# 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**

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

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

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

**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**

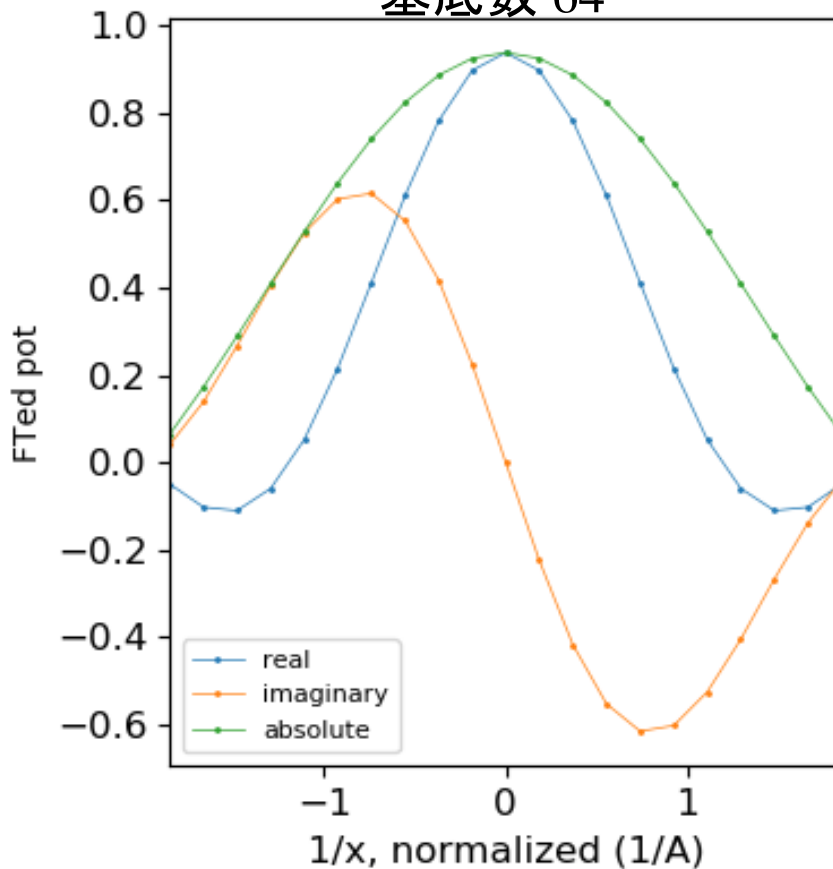
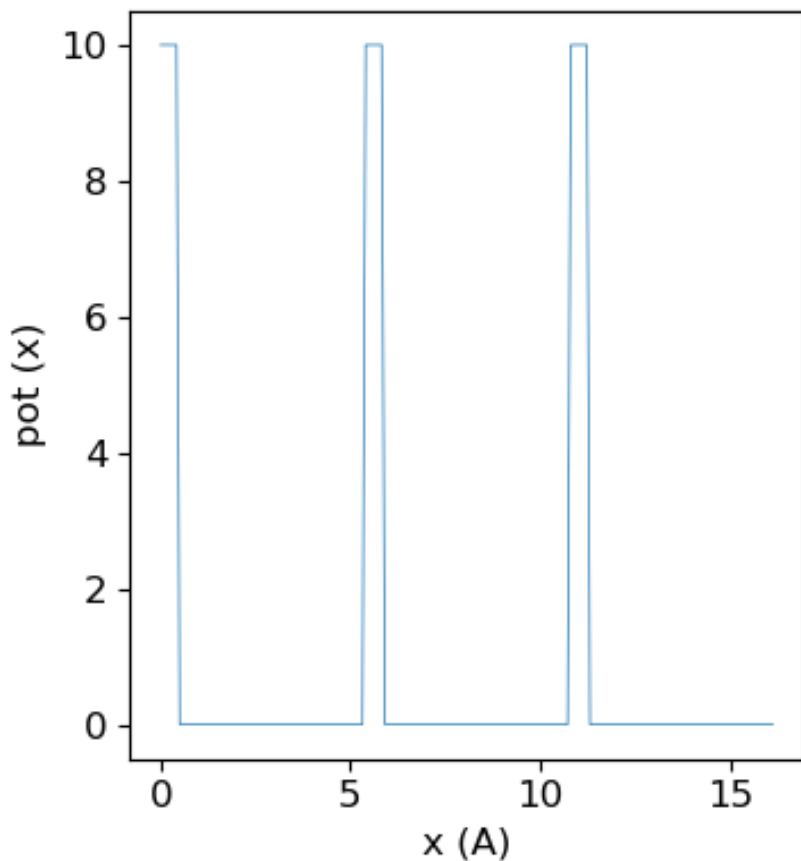
# プログラム: 一次元平面波法

pw1d.py

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  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

`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  
基底数 64





# プログラム: 一次元平面波法

pw1d.py

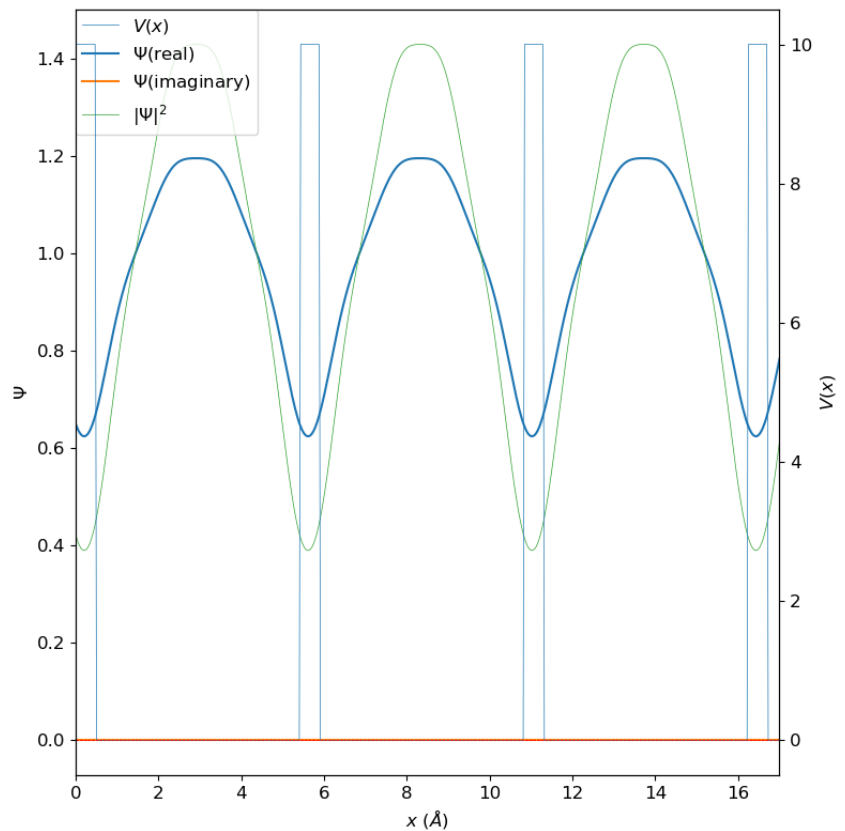
Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$

障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

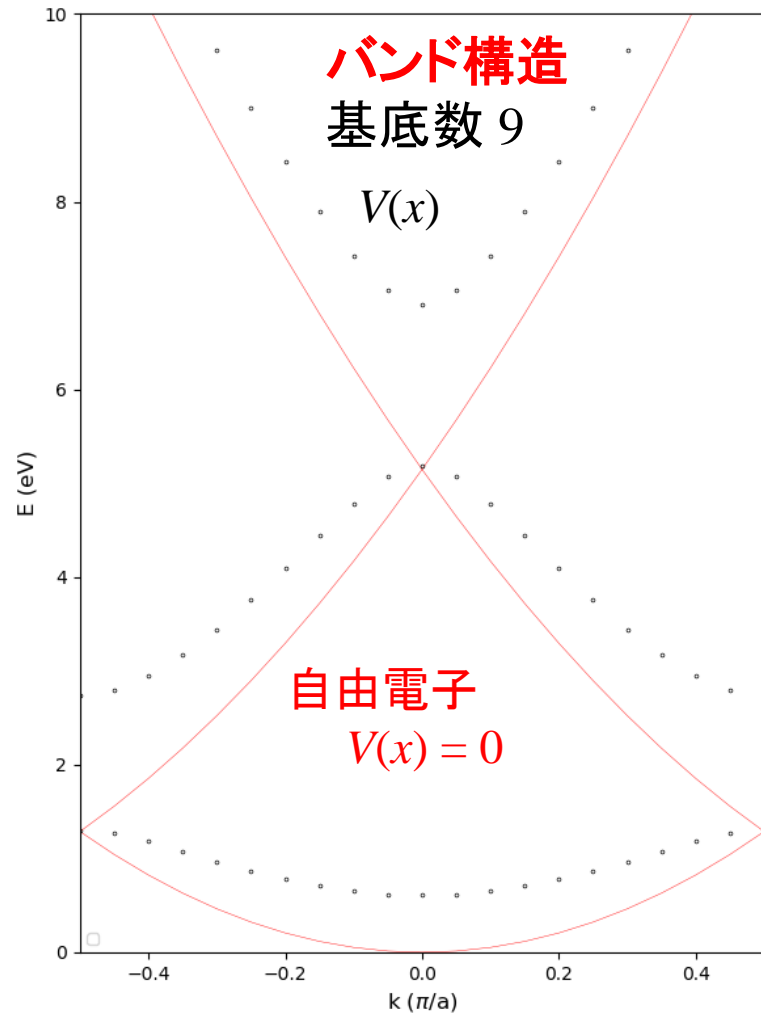
python pw1d.py wf 5.4064 64 rect

0.5 10.0 9 0.0 2 0.0 17 501

**K = 0.0, 2番目の準位 (E=0.608eV)の波動関数**



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



# ほとんど自由な電子近似 (NFE)

1次元で考える:  $\phi_k(x) = \exp(ikx) \sum C_h \exp\left[i\frac{2\pi}{a}hx\right]$

平面波法のうち、一番大きいフーリエ成分のみを使う

$$\langle u_0 | H | u_0 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$\langle u_1 | H | u_1 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2$$

$$\langle u_1 | H | u_0 \rangle = V_1^*$$

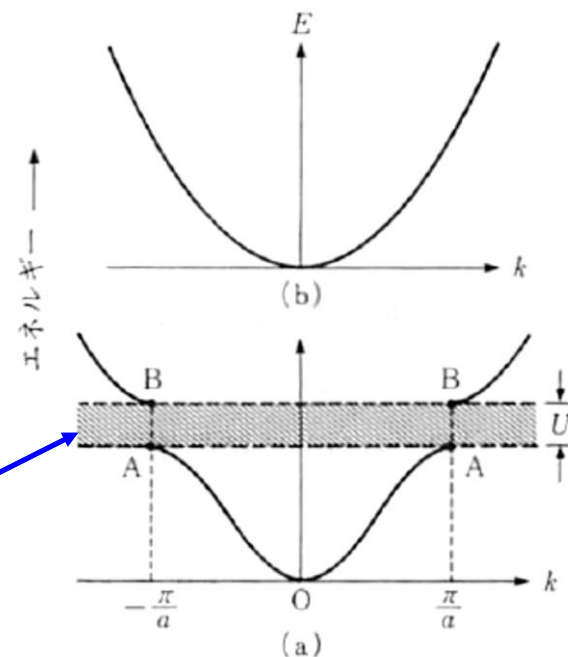
$$\begin{vmatrix} (\hbar^2/2m)k^2 - E & V_1^* \\ V_1 & (\hbar^2/2m)(k+G)^2 - E \end{vmatrix} = 0$$

注: 本来は  $u_{-1}$  も入れないといけないが、以下では BZ境界だけの議論をするので、ここでは無視する

$k = -G/2$  (BZ境界) 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



# 平面波基底

## Fourier変換

周期  $a$  の関数は **必ず**、波数  $k_l = \frac{2\pi}{a}l$  の平面波の和で表される

$$1\text{次元: } f(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} A_l \exp\left(i \frac{2\pi}{a} l x\right)$$

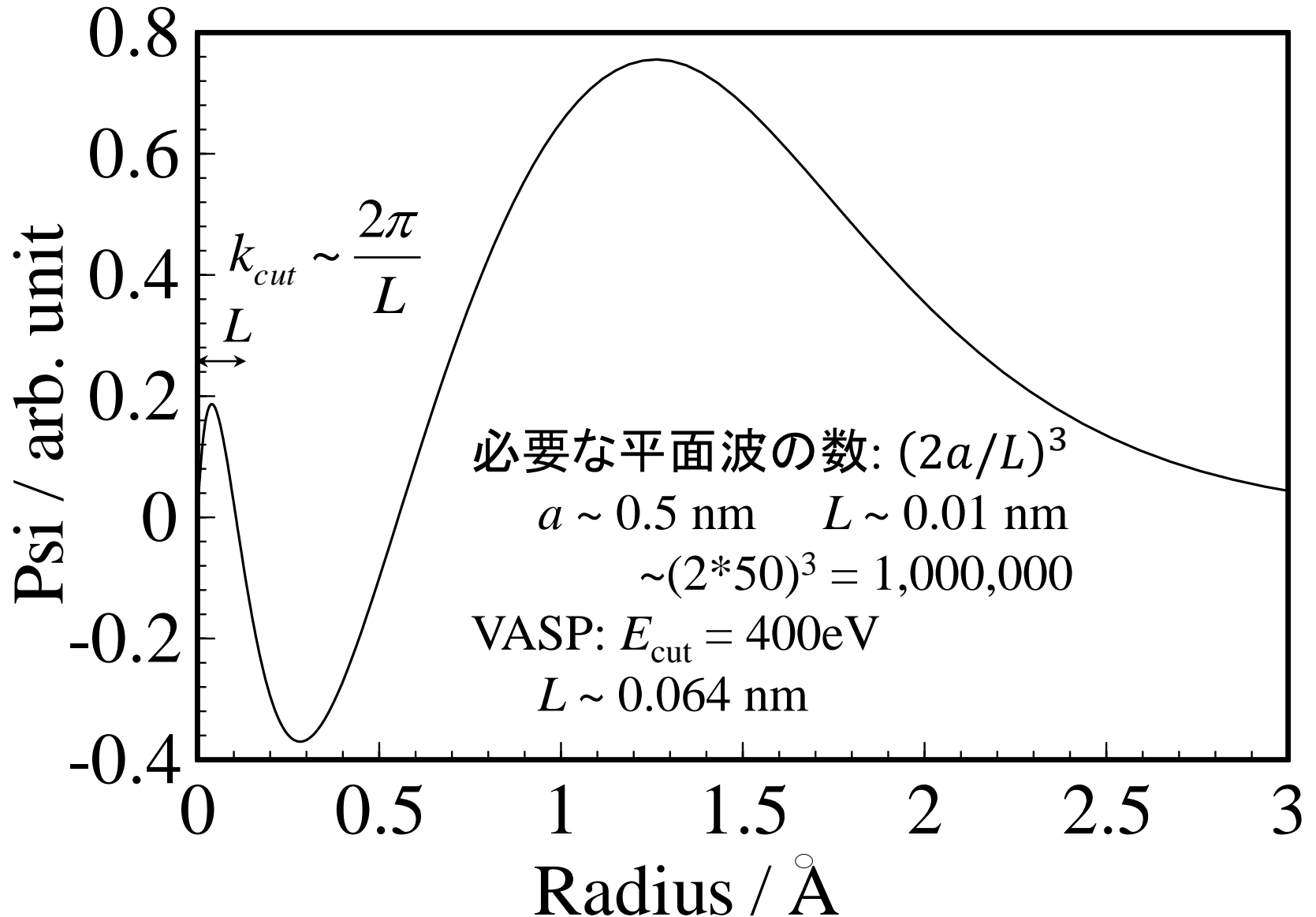
$$3\text{次元: } f(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} A_{h,k,l} \exp(i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r})$$

- ・無限個の平面波基底を使えば、  
どのような関数も正確に表現できる
- ・計算時間、メモリーの制限から、有限個の平面波だけを使う

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{cut}^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G}_{hkl,cut}|^2$$

cut-offエネルギーが基底の精度を決める  
(WIEN2kの場合:  $Rk_{\max} = \text{Min}(R_{\text{MT}}) * k_{\text{cut}}$ )

# Na原子の3s動径関数 (DV-X $\alpha$ 法で計算)



# 必要な平面波を減らす工夫

- ・直交化平面波法 (OPW: Orthogonalized Plane Wave Method)  
原子の内殻波動関数を使い、内殻軌道に直交する平面波を使う
- ・擬ポテンシャル法 (PP: Pseudo Potential Method)  
原子核の静電ポテンシャルが内殻電子によって平滑化される効果を「擬ポテンシャル」として扱うことにより、空間的変動の小さい有効ポテンシャルと価電子軌道を取り扱う

**CASTEP, VASP, PWscf**

- ・補強された平面波法

(L/APW: Linearized/Augmented Plane Wave Method)

原子の波動関数でよく表される領域(Muffin-Tin(MT)球)と、表せない領域に分け、価電子軌道をMT球内の原子基底で補強された平面波で表す

**WIEN2k**

- ・原子基底の一次結合法

(LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals)

平面波を使わず、原子の波動関数を使う

**CRYSTAL, Gaussian, Atomistic Toolkit (VNL), DV-X $\alpha$**

# LCAOバンドの計算: 一般理論

# LCAOバンドの計算式

$$u_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_i(\mathbf{r}) \quad \mathbf{R}_n: \text{格子ベクトル}$$

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \text{ in cell}} c_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

Bloch関数  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_n u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_n \sum_{j \text{ in cell}} c_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n) \\ &= \sum_{j \text{ in cell}} c_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j-\mathbf{R}_n)} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)} u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} u_i'(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\ u_i'(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)} u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_{j \text{ in cell}} c_j' \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \end{aligned}$$

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \text{ in cell}} c_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

# LCAOバンドの計算式

$$u_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_i(\mathbf{r}) \quad \mathbf{R}_n: \text{格子ベクトル}$$

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \text{ in cell}} c_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

Bloch関数  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_n u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)} u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} u_i'(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\ u_i'(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)} u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_{j \text{ in cell}} c_j' \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \end{aligned}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \sum_{j \text{ in cell}} c_j' \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \sum_{j \text{ in cell}} c_j'' e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n)$$

$$c_j'' = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} c_j$$

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{j, j' \text{ in cell}} c_j'^* c_{j'}' F_{jj', \mathbf{k}}$$

$F_{jj', \mathbf{k}}$



# LCAOバンドの計算式

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{nx,ny,nz} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \left( \sum_i^{\text{unit cell}} c_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n) \right)$$

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}) | H | \Psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_{nx,ny,nz} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nx,ny,nz}) \left( \sum_i^{\text{unit cell}} c_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) \right) \middle| H \middle| \sum_{nx,ny,nz} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \left( \sum_i^{\text{unit cell}} c_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n) \right) \right\rangle$$

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}) | H | \Psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i,i'}^{\text{unit cell}} c_{i'}^* c_i \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'})} \langle \phi_{i'}(\mathbf{r}_{i'} + \mathbf{R}_{n'}) | H | \phi_i(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n) \rangle$$

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}) | \Psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i,i'}^{\text{unit cell}} c_{i'}^* c_i \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})}$$

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}) | H | \Psi_k(\mathbf{r}) \rangle = N \sum_{i,i'}^{\text{unit cell}} c_{i'}^* c_i \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{i'})} \langle \phi_{i'}(\mathbf{r}_{i'}) | H | \phi_i(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n) \rangle$$

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}) | \Psi_k(\mathbf{r}) \rangle = N \sum_i^{\text{unit cell}} c_i^* c_i$$

# 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)

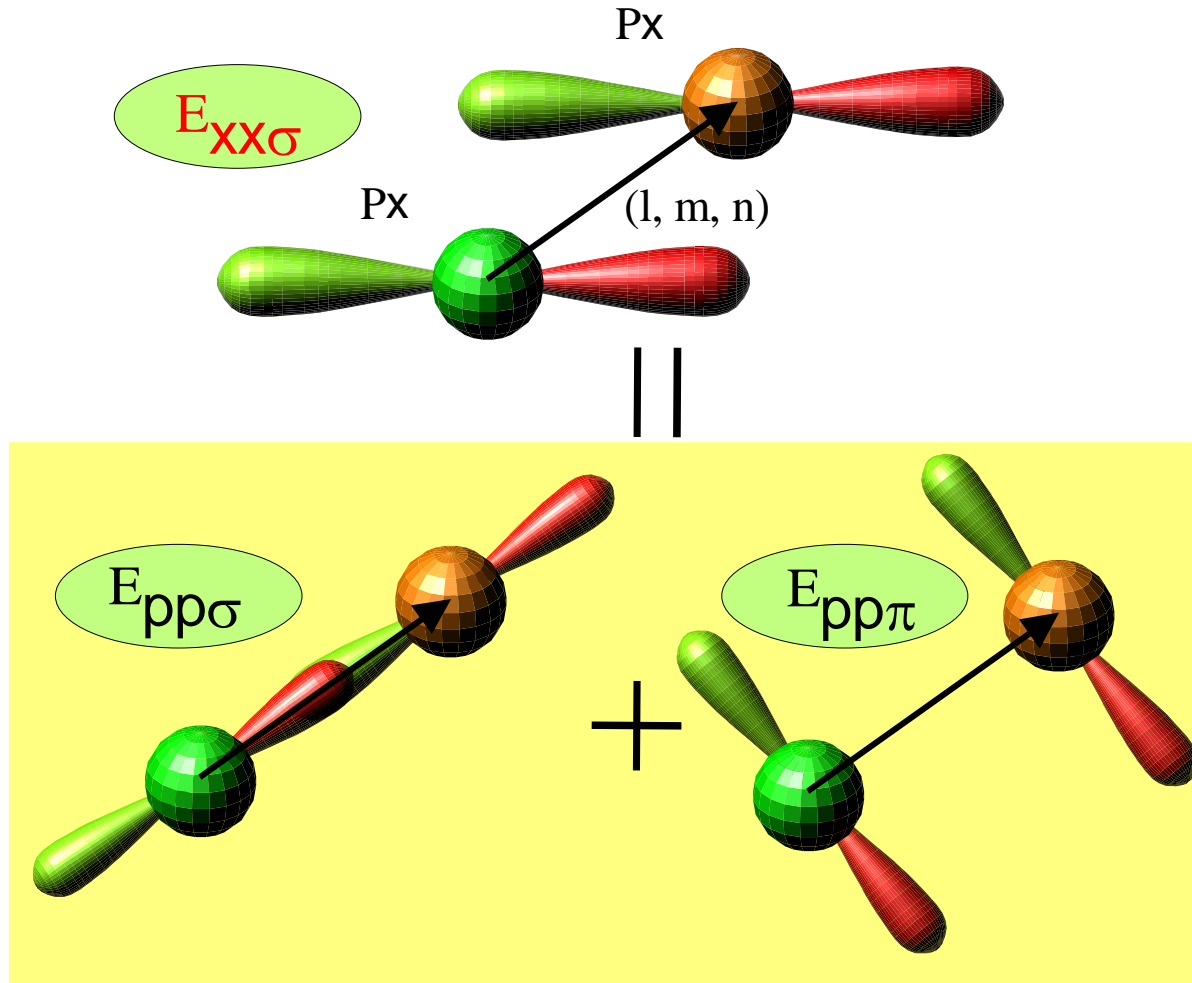
移送積分 (transfer matrix)

重なり積分 (transfer integral)

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

$$S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$$

# Fock行列の計算



$$E_{s,s} = V_{ss\sigma} \quad E_{x,x} = l^2 V_{pp\sigma} + (1 - l^2) V_{pp\pi}$$

$$E_{s,x} = l V_{sp\sigma} \quad E_{x,y} = lm V_{pp\sigma} - lm V_{pp\pi}$$

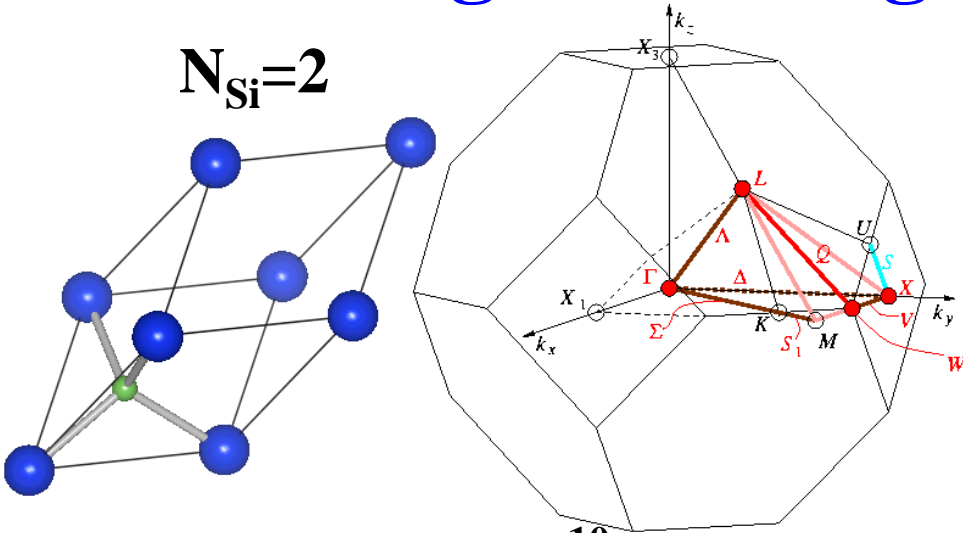
表 20-1 原子間行列要素の Slater と Koster (1954) の表で、左の状態から右の状態へ向かうベクトルの方向余弦,  $l, m, n$  の関数として表してある. これら以外の行列要素は指標を入れ換えると求まる. これらの表式と,  $f$  及び  $g$  軌道を含んだ具体的な表式に対する一般的公式は, 最近 Sharma (1979) が与えている.

---

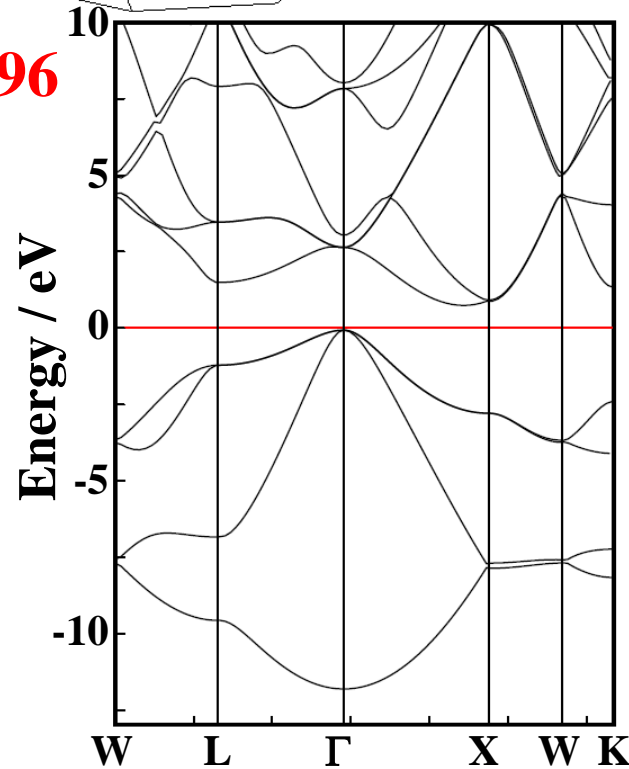
$E_{s, s} =$	$V_{ss\sigma}$
$E_{s, x} =$	$lV_{sp\sigma}$
$E_{x, x} =$	$l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$
$E_{x, y} =$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$
$E_{x, z} =$	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$
$E_{s, xy} =$	$3^{1/2}lmV_{sd\sigma}$
$E_{s, x^2-y^2} =$	$\frac{1}{2}3^{1/2}(l^2 - m^2)V_{sd\sigma}$
$E_{s, 3z^2-r^2} =$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V_{sd\sigma}$
$E_{x, xy} =$	$3^{1/2}l^2mV_{pd\sigma} + m(1 - 2l^2)V_{pd\pi}$
$E_{x, yz} =$	$3^{1/2}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi}$
$E_{x, zx} =$	$3^{1/2}l^2nV_{pd\sigma} + n(1 - 2l^2)V_{pd\pi}$
$E_{x, x^2-y^2} =$	$\frac{1}{2}3^{1/2}l(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} + l(1 - l^2 + m^2)V_{pd\pi}$
$E_{y, x^2-y^2} =$	$\frac{1}{2}3^{1/2}m(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - m(1 + l^2 - m^2)V_{pd\pi}$
$E_{z, x^2-y^2} =$	$\frac{1}{2}3^{1/2}n(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - n(l^2 - m^2)V_{pd\pi}$
$E_{x, 3z^2-r^2} =$	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V_{pd\sigma} - 3^{1/2}ln^2V_{pd\pi}$
$E_{y, 3z^2-r^2} =$	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V_{pd\sigma} - 3^{1/2}mn^2V_{pd\pi}$



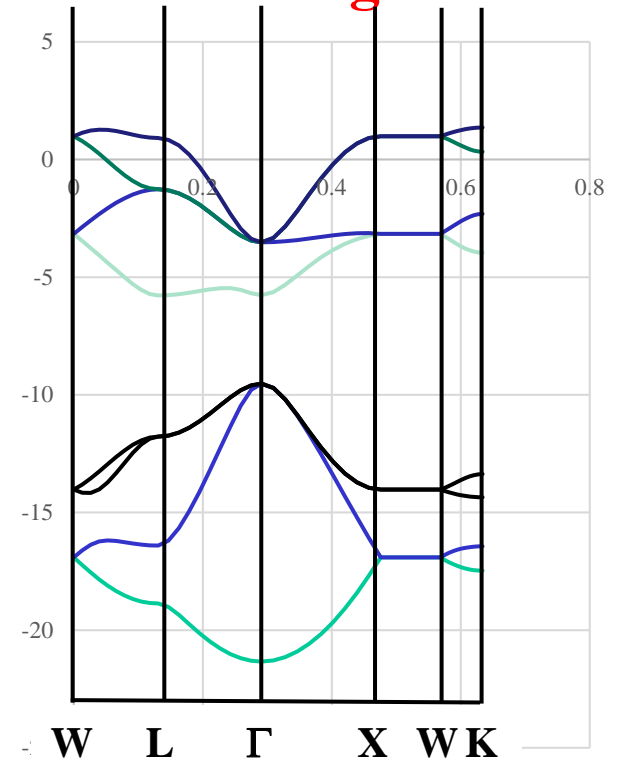
# DFTとTight-bindingのバンド構造: Siの例



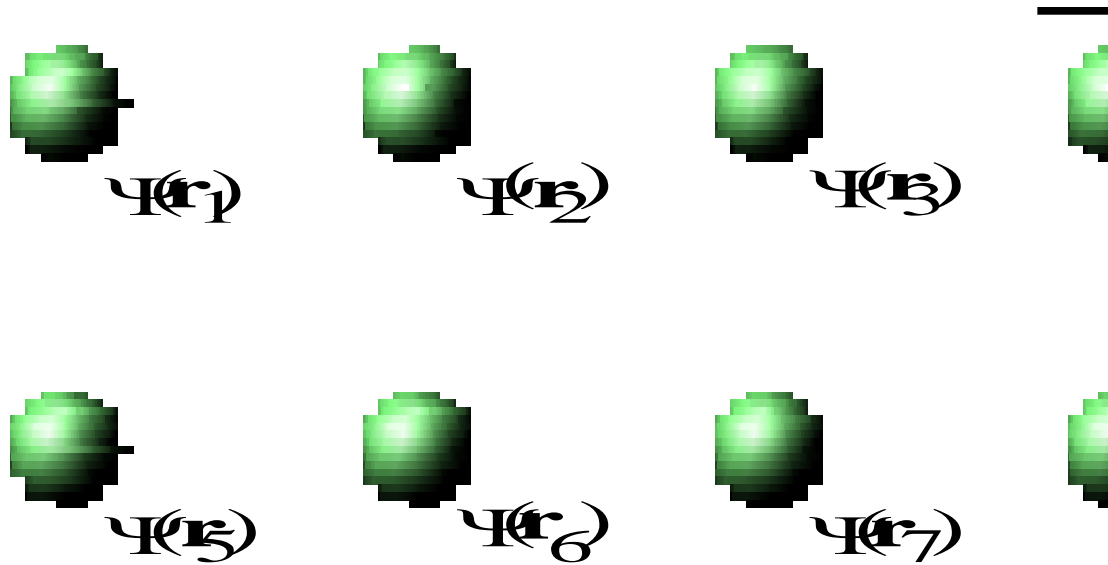
**PBE96**



**Harrison's tight-binding**



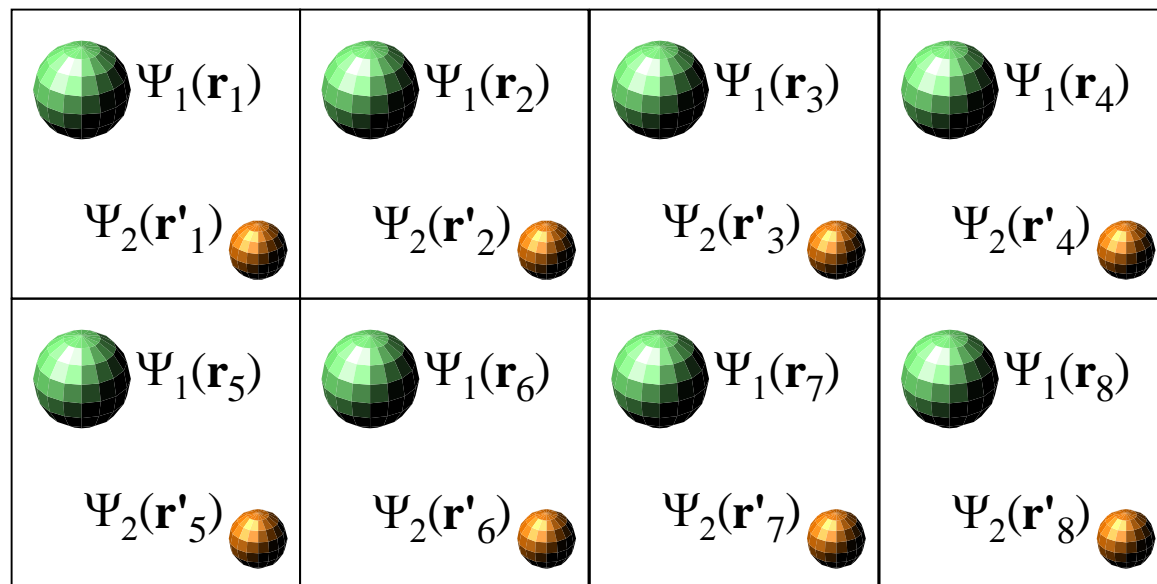
# 1原子だけを単位格子に含む場合



結晶軌道

$$\Psi_{\text{CO}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\text{equivalent atoms in all lattice}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

# 複数原子を単位格子に含む場合



$$\Psi_1(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \Psi_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad \Psi_2(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \Psi_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

結晶軌道  $\Psi_{\text{CO}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\text{all independent atoms}} C_i \Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$

$$\begin{vmatrix} H_{11}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}) & H_{12}(\mathbf{k}) \\ H_{12}(\mathbf{k}) & H_{22}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0$$