

Blochの定理

Blochの定理

周期構造を持つ系 (結晶) の固有状態:

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

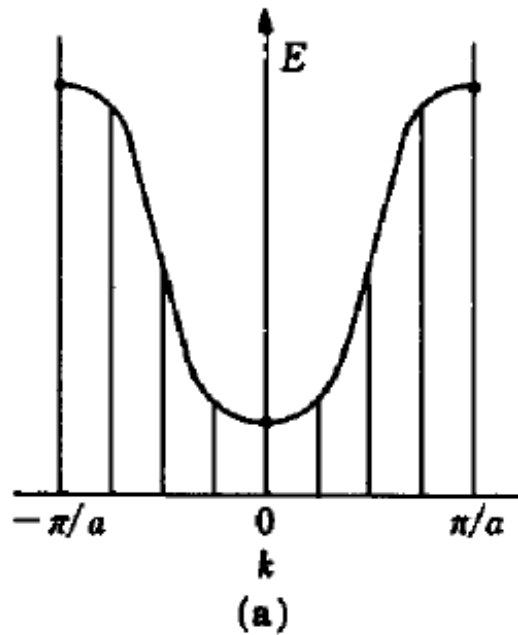
$$\phi_k(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \varphi(x - x_j) \underbrace{\exp(ikx_j)}_{\text{Bloch因子}}$$

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

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

ベンゼン(C₆H₆)の波動関数とBlochの定理

a : 原子間距離



$\equiv$

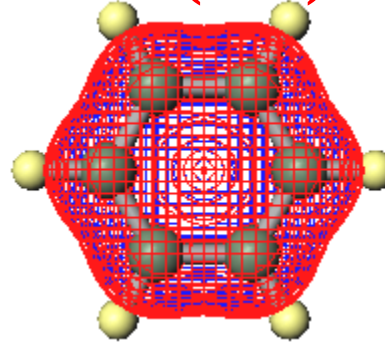
$\equiv$

$\equiv$

(b)

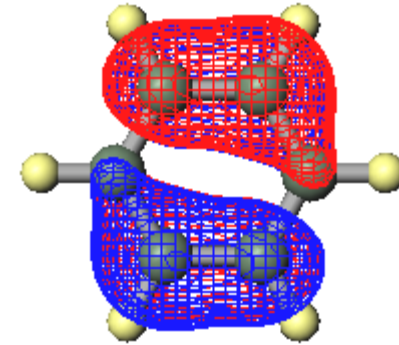
#11 A_{2u} -13.381 eV

$k = 0$ (Γ 点)



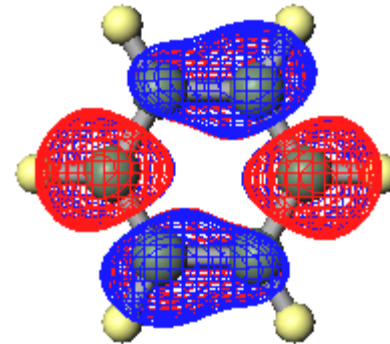
#14,15 E_{1g} -9.653 eV

$k = \pi/(3a)$



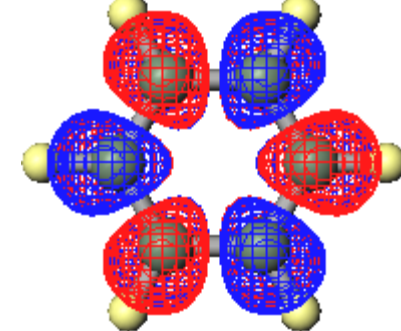
#16,17 E_{2u} 0.555 eV

$k = \pi/(2a)$



#18 B_{1g} 2.978 eV

$k = \pi/a$ (BZ境界)



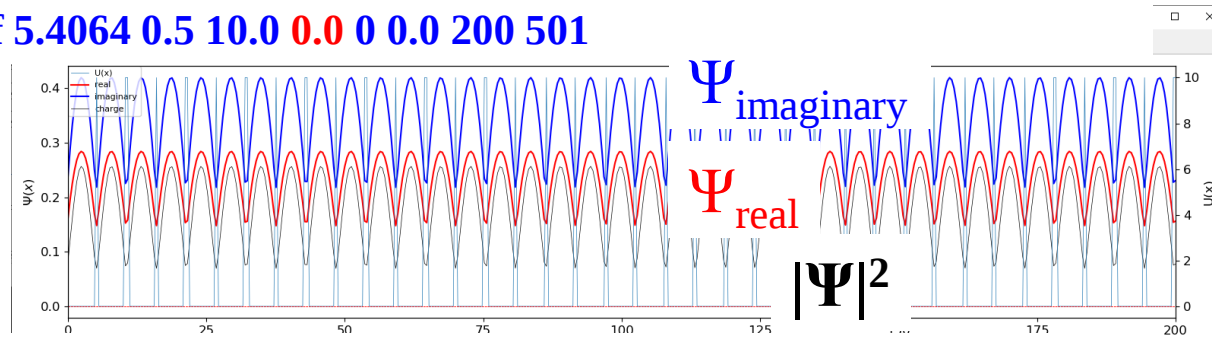
k ベクトルと波動関数: Kronig-Penneyモデル

プログラム kronig_penney.py: 結晶波動関数の表示

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

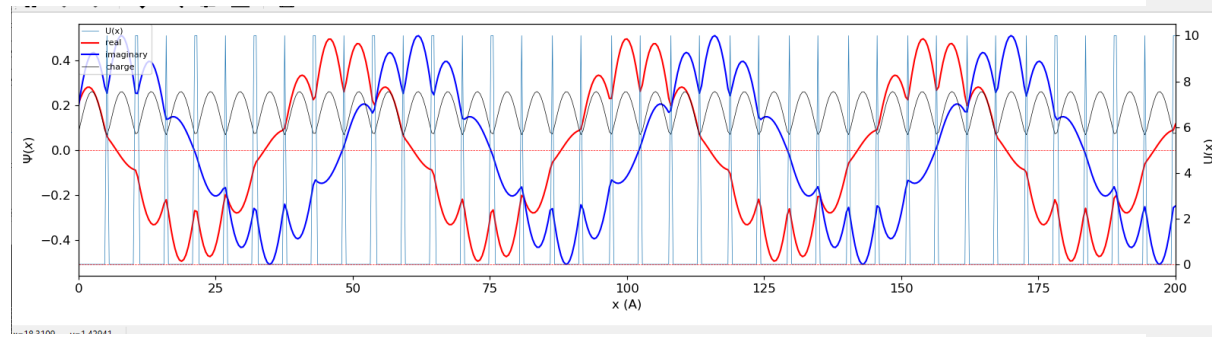
python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 **0.0** 0 0.0 200 501

$k = 0.0$
 Γ 点: 結合性



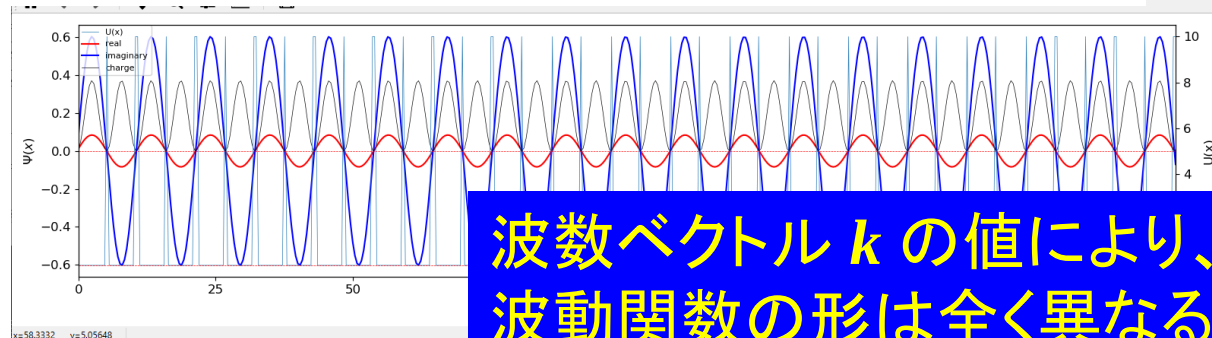
python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 **0.1** 0 0.0 200 501

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



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

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



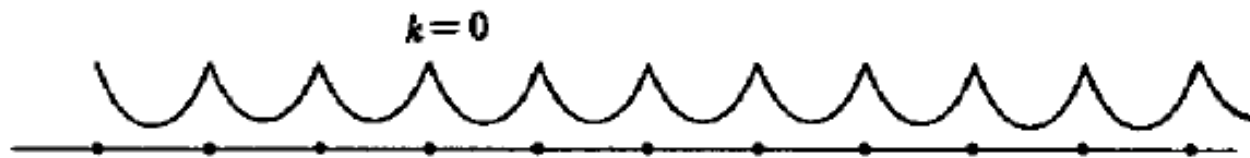
波数ベクトル k の値により、
波動関数の形は全く異なる

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

Γ 点 ($k = 0$): 結合性

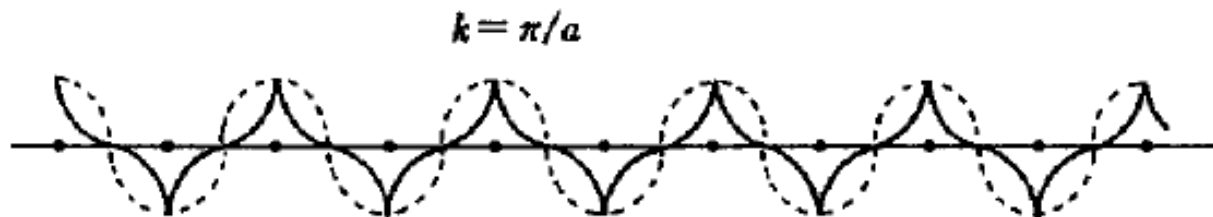


任意の $k \neq 0$:

1/kに比例する数($2\pi/ka$)の
単位格子を考慮している

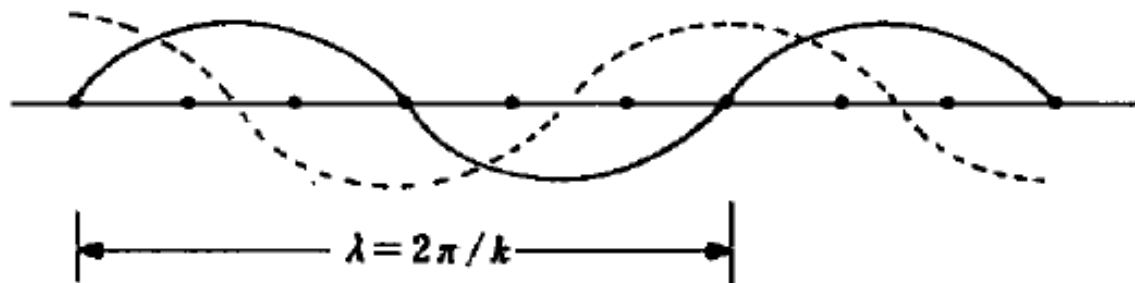


BZ境界: 反結合性



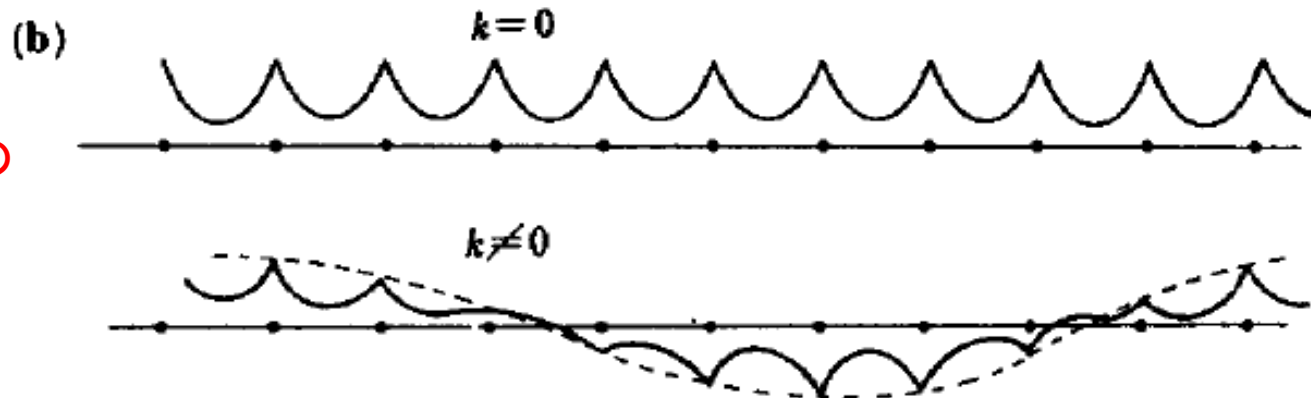
Blochの k ベクトルの意味

Γ 点 ($k=0$): 結合性 (a)

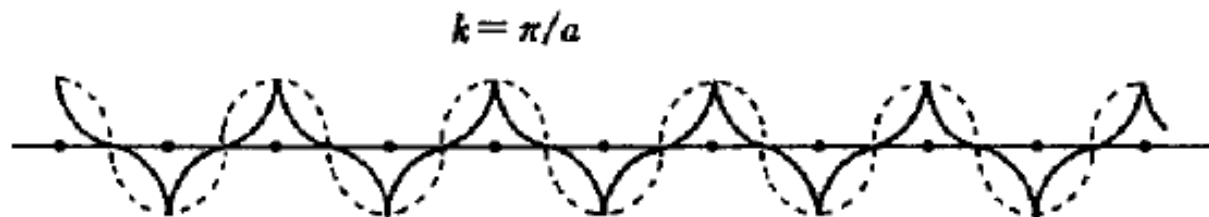


任意の $k \neq 0$:

1/ k に比例する数($2\pi/ka$)の
単位格子を考慮している



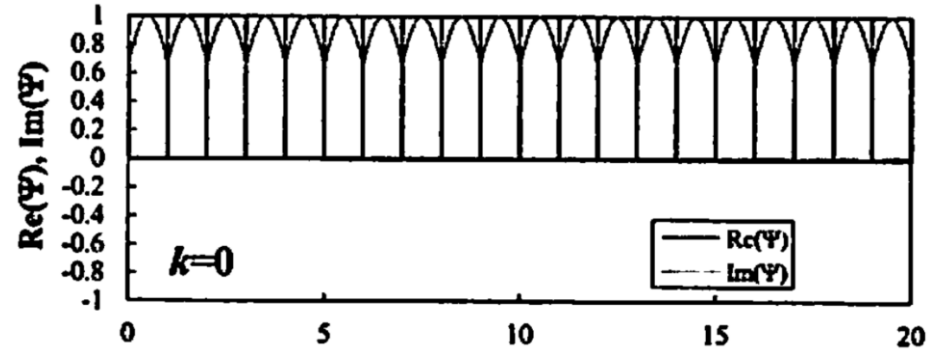
BZ境界: 反結合性



Blochの k ベクトルの意味

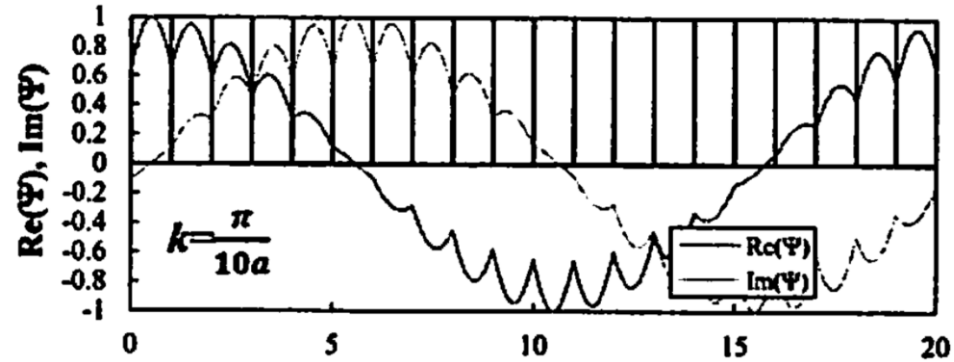
杉山、結晶工学スクールテキスト p. 110

Γ 点 ($k=0$): 結合性

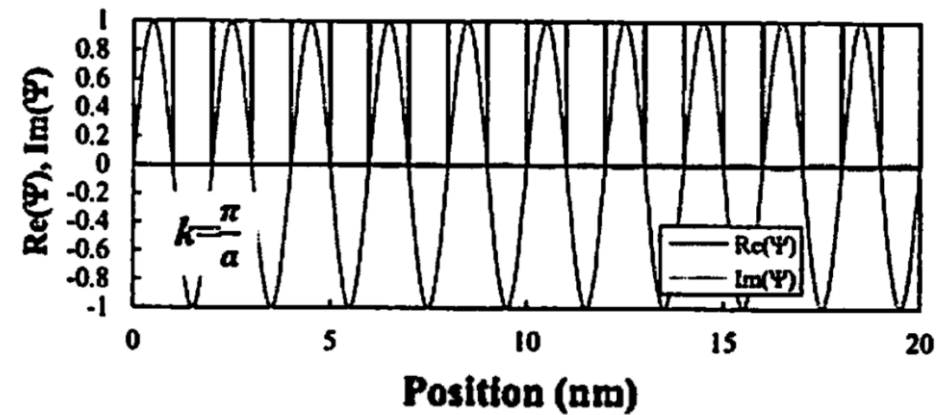


任意の $k \neq 0$:

$1/k$ 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



バンド計算の方程式

Schrödinger方程式

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

Blochの定理

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

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

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

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

結晶の逆空間にも並進対称性がある：逆格子

ブリルアンゾーン

Blochの定理: 波数空間 (逆空間) の周期性

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

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

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

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

$x_j = ja$ から、

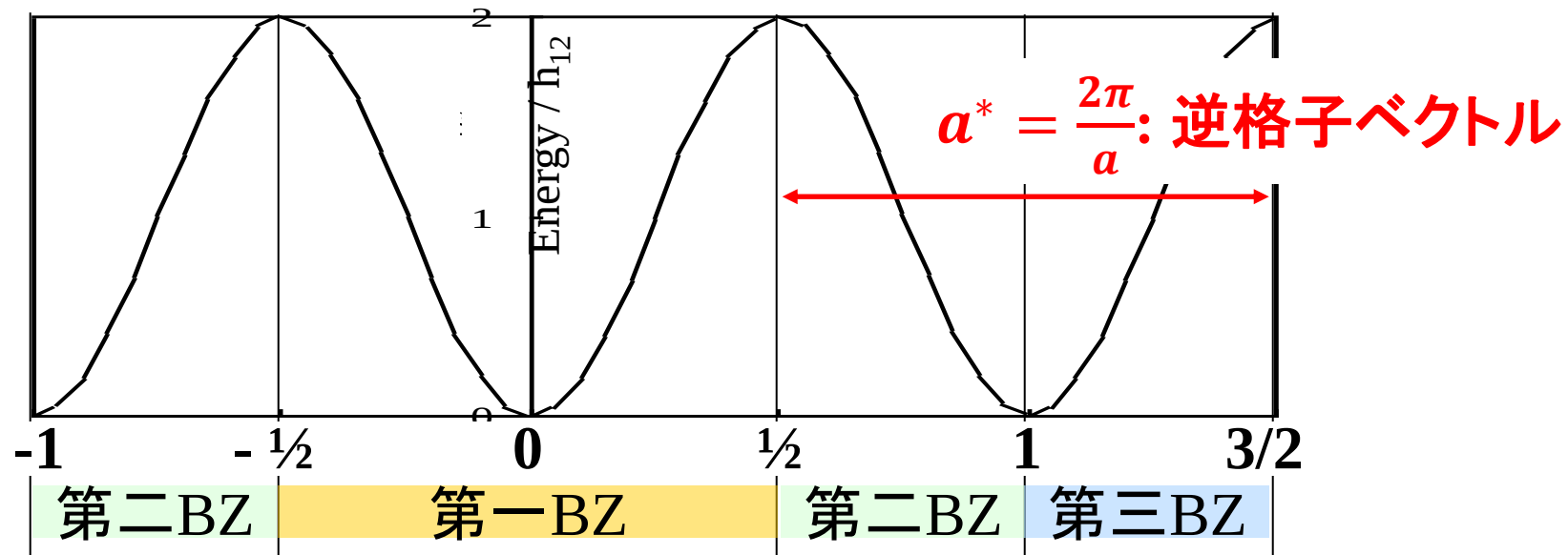
$$\begin{aligned} \phi_{k+\frac{2\pi}{a}n}(x) &= \sum \varphi(x - x_j) \exp\left(i\left(kx_j + \frac{2\pi}{a}anj\right)\right) \\ &= \sum \varphi(x - x_j) \exp(kx_j) = \phi_k(x) \end{aligned}$$

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

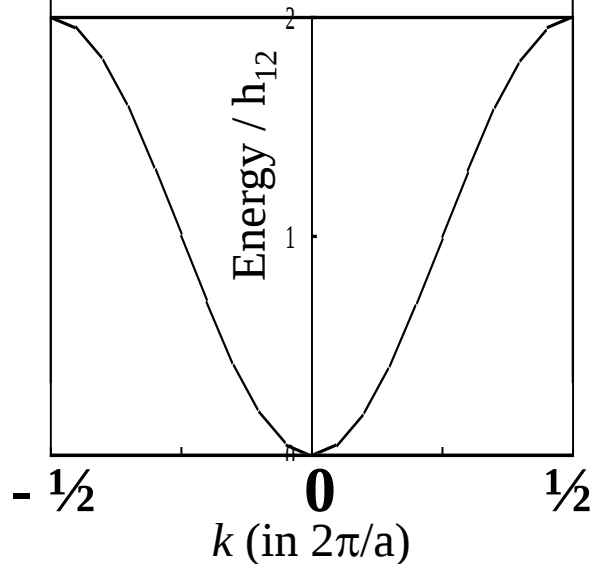
逆格子 (BZ) にも周期性がある

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

全逆空間の情報を第一BZだけで表示できる



拡張ゾーン表示



還元ゾーン表示

第一BZ内の k は
[-1/2, 1/2]の
内部座標で表示する

波数ベクトル k と第一原理計算

- ・異なる波数 k をもつ結晶軌道の形は異なる
- ・異なる波数 k をもつ電子密度は異なる
- ・静電ポテンシャルを正確に計算するには、すべての k での電子密度を足し合わせないといけない
- ・電子密度(波動関数)は k の連続関数なので、第一ブリルアンゾーン内の何点かを計算すればよい

k 点数が各辺で $N^{(1)}$ 個ずつ:

k によって考慮している単位格子の数 $\sim N^{(1)}$

神谷の経験: $N^{(1)}a \sim 2 \sim 4 \text{ nm}$

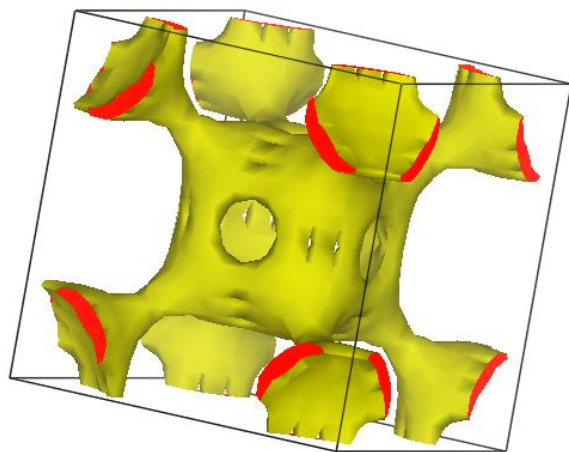
一般的な酸化物: $a \sim 0.5 \text{ nm}$ 、 $N^{(1)} = 4 \sim 8$ 、三次元で $N^{(3)} = 100 \sim 500$

ただし、BZの対称性を考慮するともっと減る

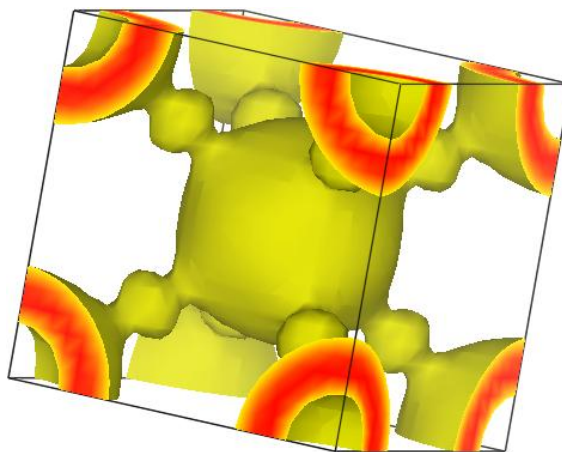
波数ベクトルと電子密度

Naの最高部分占有バンド

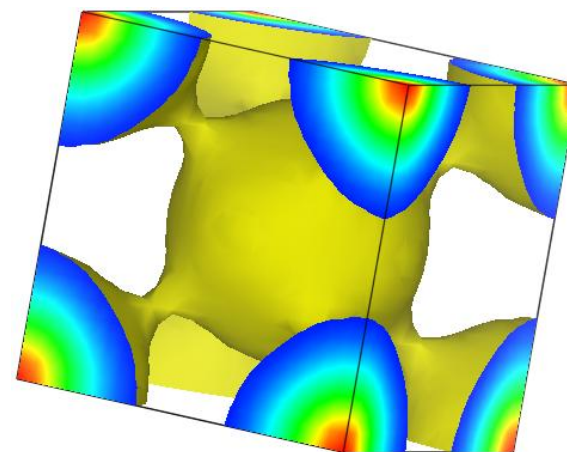
$$k_x = \frac{2\pi}{a} \cdot 0.0$$



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



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

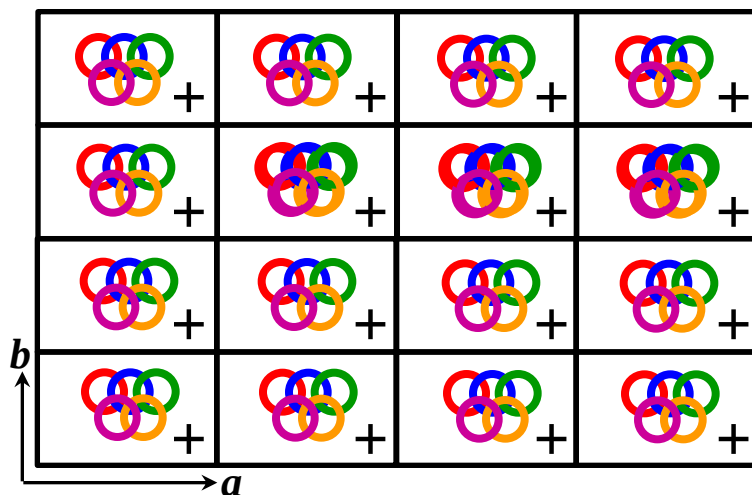


異なる波数 k をもつ電子密度は異なる

Blochの k ベクトルの意味

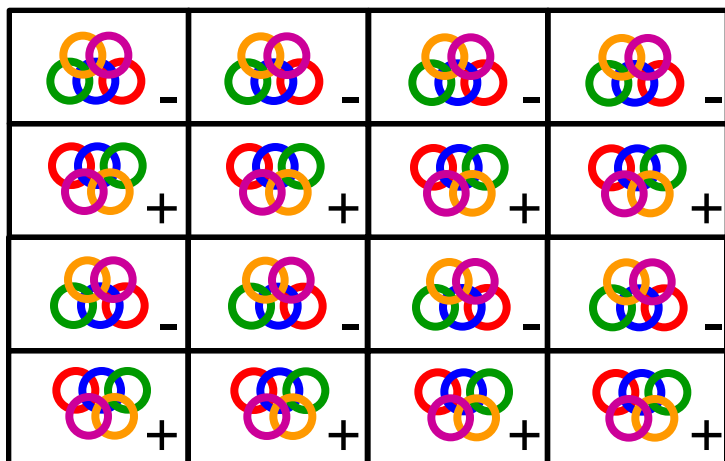
$\Gamma: k = (0, 0, 0)$

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



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

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

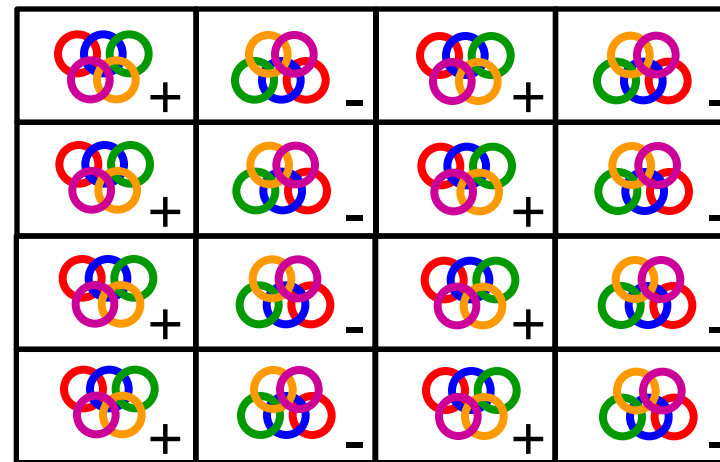


$X: k = (\pi/a, 0, 0)$ [波数単位]

$(\pi, 0, 0)$ [位相単位]

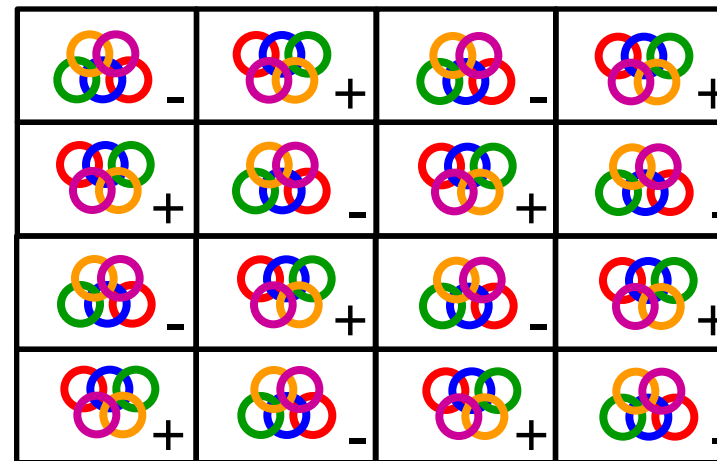
$(1/2, 0, 0)$ [逆格子定数単位 $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$]

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



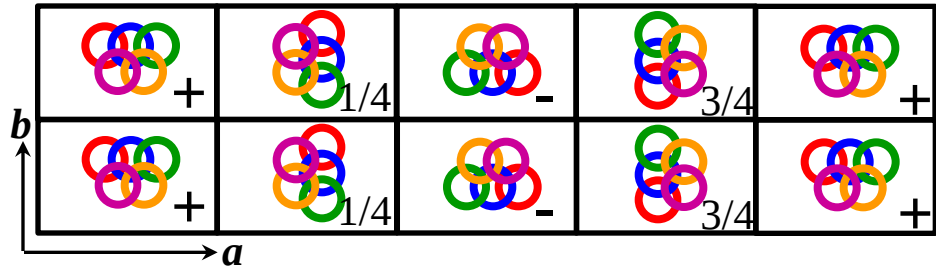
$M: k = (1/2, 1/2, 0)$

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

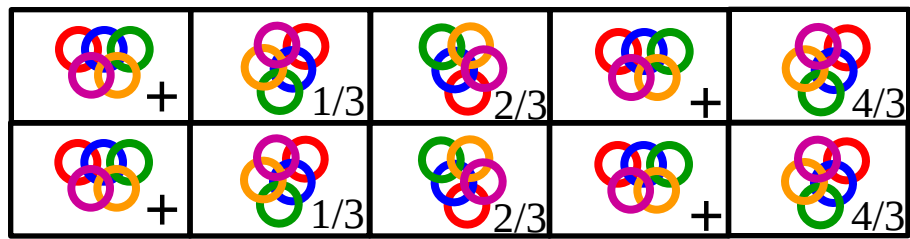


Blochの k ベクトルの意味

$\Delta_x : k = (1/4, 0, 0)$ [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



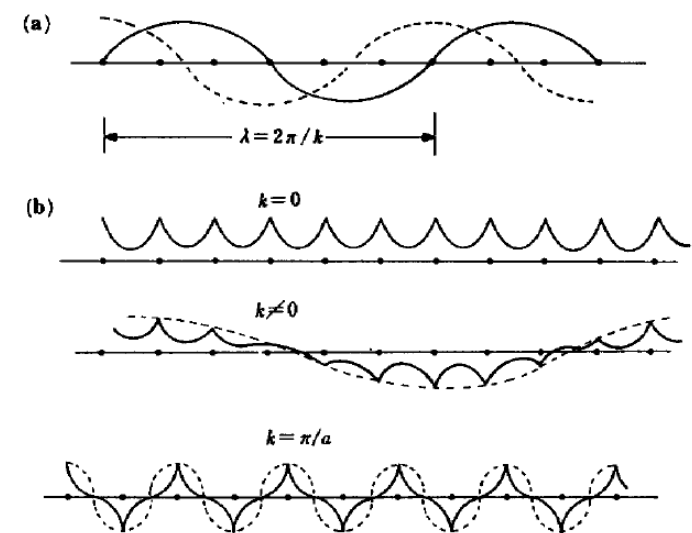
$\Delta_x : k = (1/3, 0, 0)$
 $\exp(ik \cdot r) = \exp[i\pi(n_x/3)]$: a 方向に3周期で位相が戻る



Γ 点 ($k = 0$): 結合性

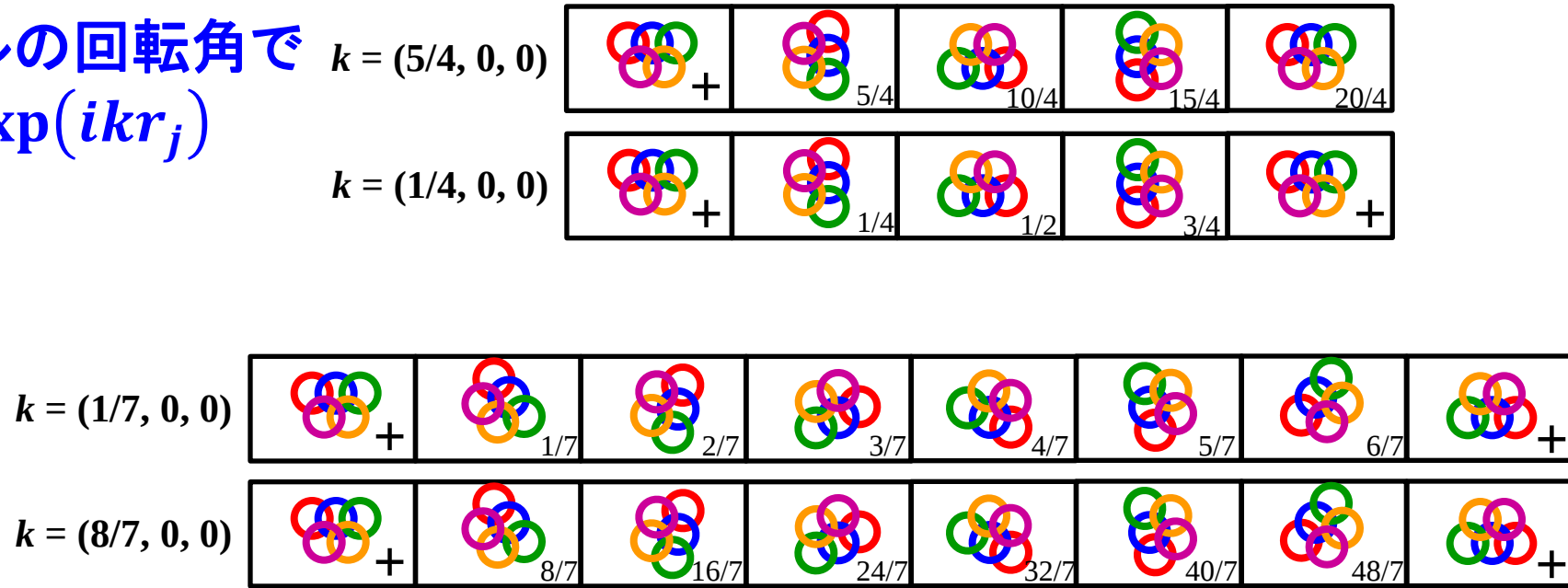
任意の $k \neq 0$:
 $1/k$ に比例する数($2\pi/ka$)の
 単位格子を考慮している

BZ境界: 反結合性



逆格子ベクトル G_{hkl} の周期性

五輪シンボルの回転角で
Bloch因子 $\exp(ikr_j)$
を表現



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

k (逆格子単位)で整数を加えても波動関数 (Bloch関数)は変わらない

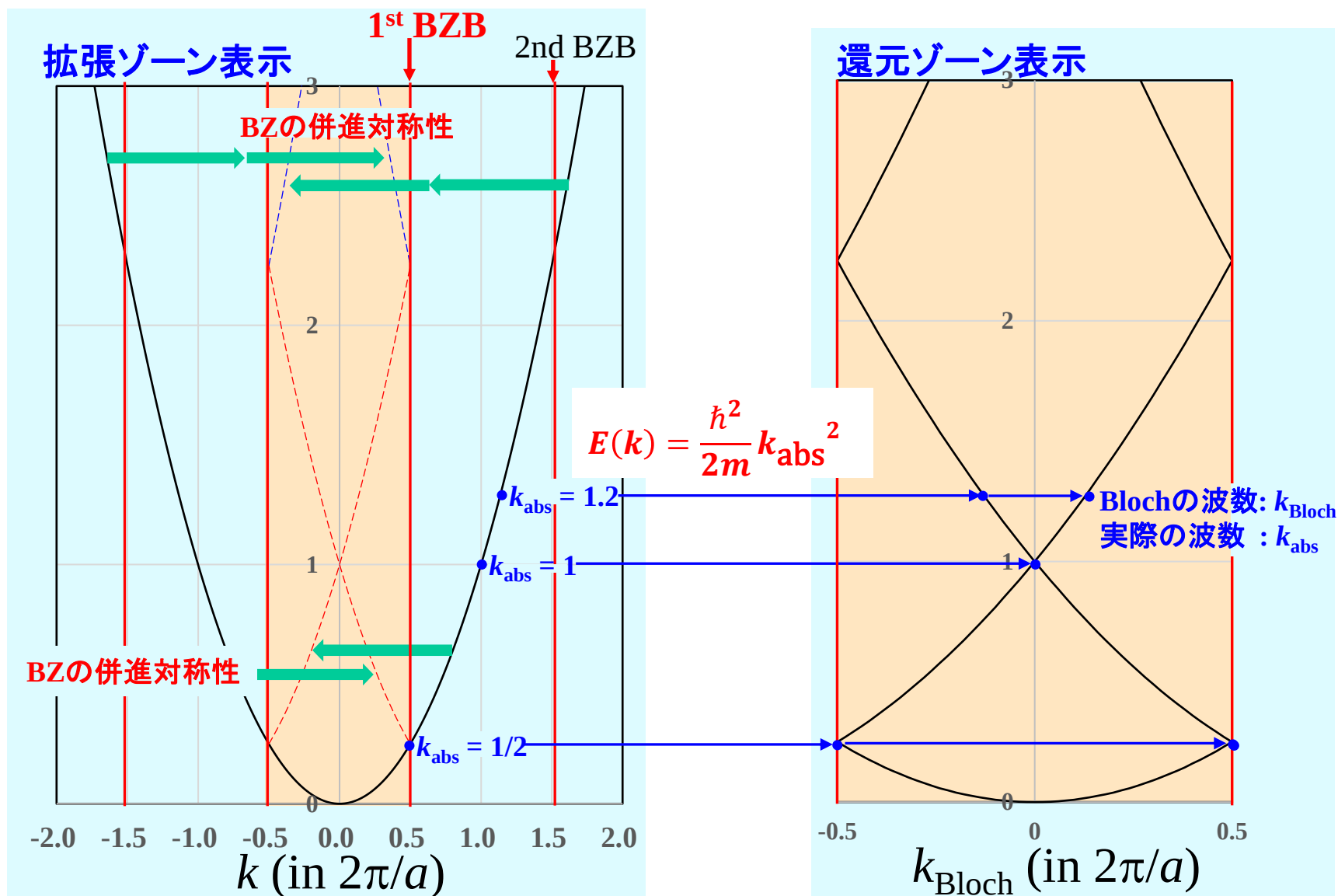
$k' = k + G_{hkl}$: 第一B.Z.への還元ゾーン表示を可能にする

バンド理論：自由電子近似

バンド構造は
真空中の電子の運動エネルギーで
だいたい説明できる

自由電子 (空格子) バンド

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



プログラム: 3次元自由電子バンド

python free_electron_band.py

Si の Bravais格子のk点に対してプロット

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

$$m^* = 1.0m_e$$

W: (1/2 0 1)

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

Γ : (0 0 0)

X: (0 0 1)

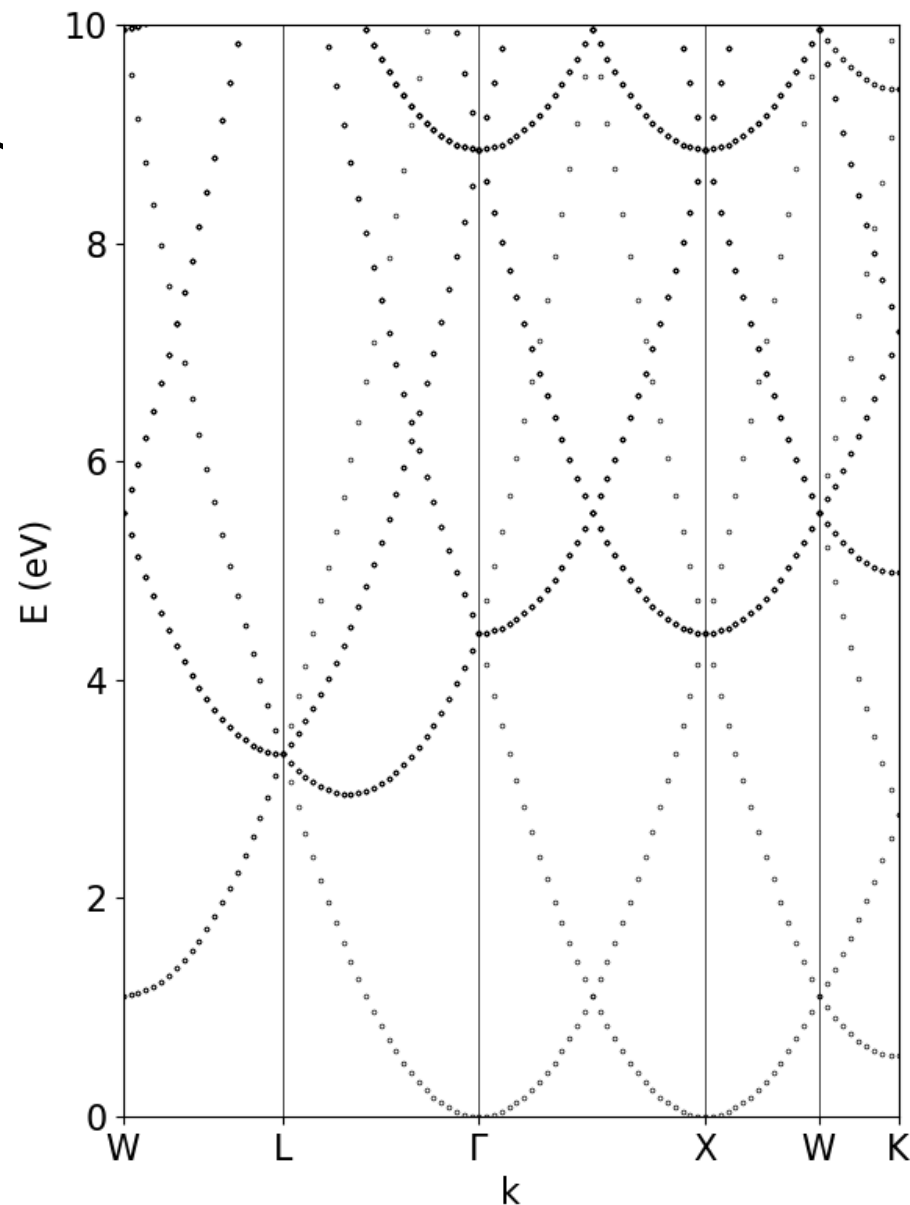
W: (1/2 0 1)

K: (3/4 0 3/4)

3次元逆空間では単純な

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

1次元のバンド図に変換したために
複雑な構造が現れる



free_electron_band.py

プログラム: 自由電子バンド

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

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

```
#逆格子のmetricsを計算
```

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

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

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

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

```
# バンド構造をプロットするk点の軌跡:
```

```
# [kx, ky, kz, k点名称]
```

```
klist = [
```

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

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

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

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

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

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

```
]
```

```
# プロットするバンド構造E(k)のk点数の概数
```

```
nk = 101
```

```
# Ehkl(k)を計算するhkl範囲
```

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

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

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

```
# プロットするエネルギー範囲
```

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

```
# 逆格子のmetrixから、2点のk点間の距離を計算
```

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

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

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

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

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

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

```
    return sqrt(r2)
```

プログラム: 自由電子バンド

k点を与えて自由電子のエネルギーを計算

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

```
    global rg
```

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

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

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

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

プロットするk点リスト klistとk点数の概数 nk から、

なるべくk点間隔が等間隔になるように、

計算するk点などをリストアップする

バンド構造プロットに必要なリストも返す

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

```
    ...
```

k点のリストとhkl範囲を与え、Ehkl(k)を計算

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

```
    yE = []
```

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

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

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

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

```
        Elist = []
```

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

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

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

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

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

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

```
    return yE
```

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',
              markeredgcolor = 'black',
              markeredgewidth = 0.5, markersize = 2.0)
```

Γ 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)
```

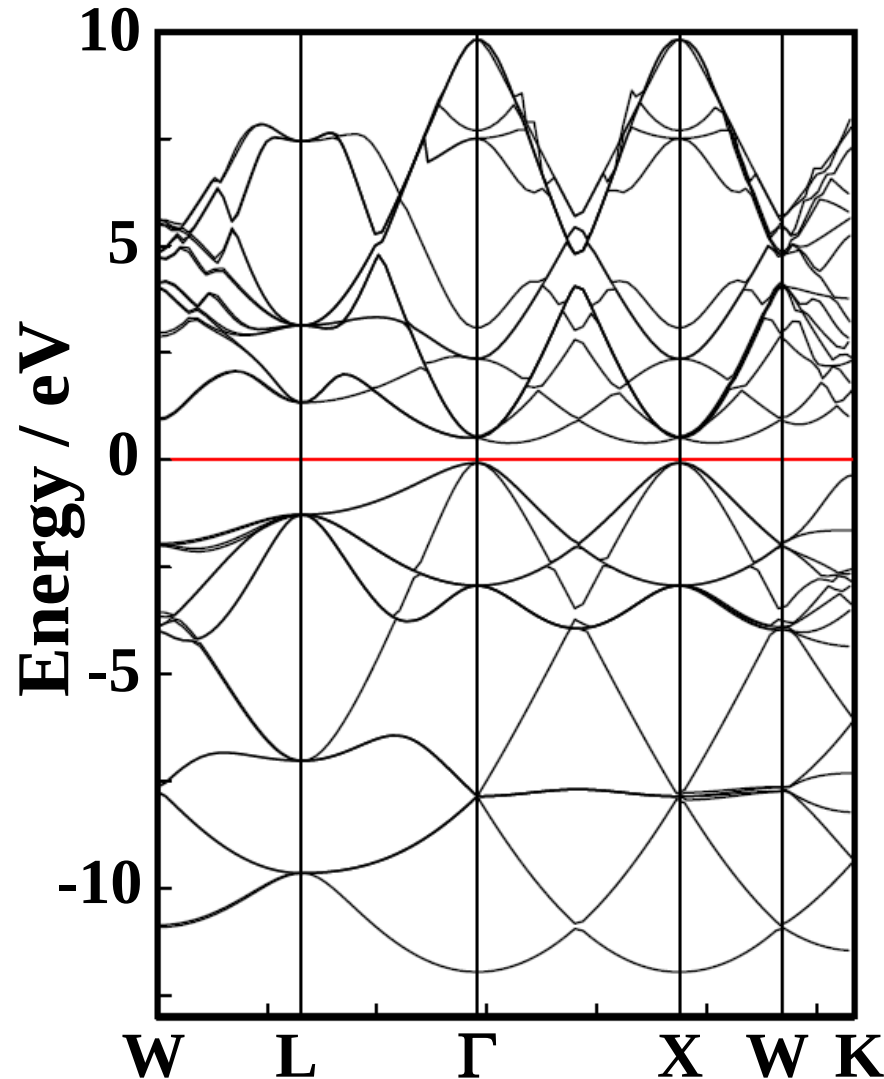
k軸の目盛りにk点の名称を表示する

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)
```

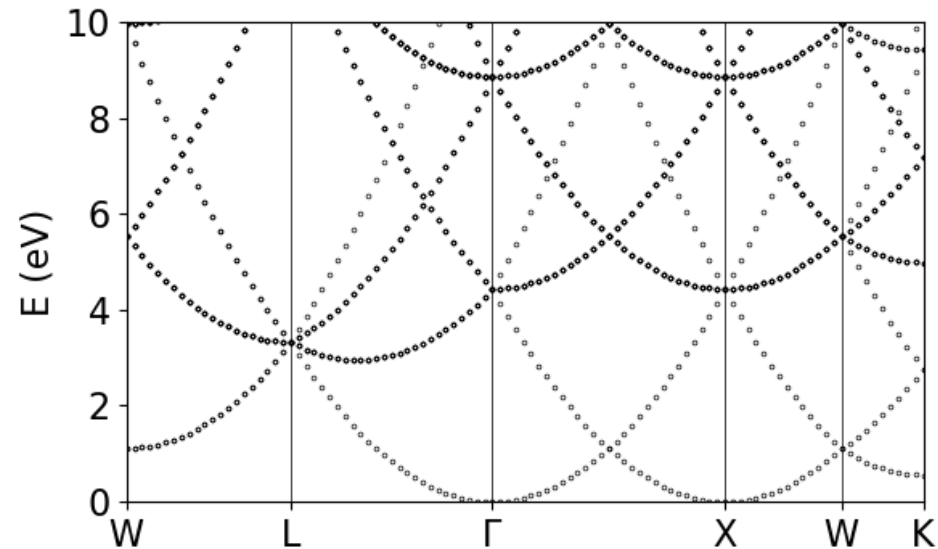
(広がった)バンド構造は 自由電子として理解できる: Siの例

VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

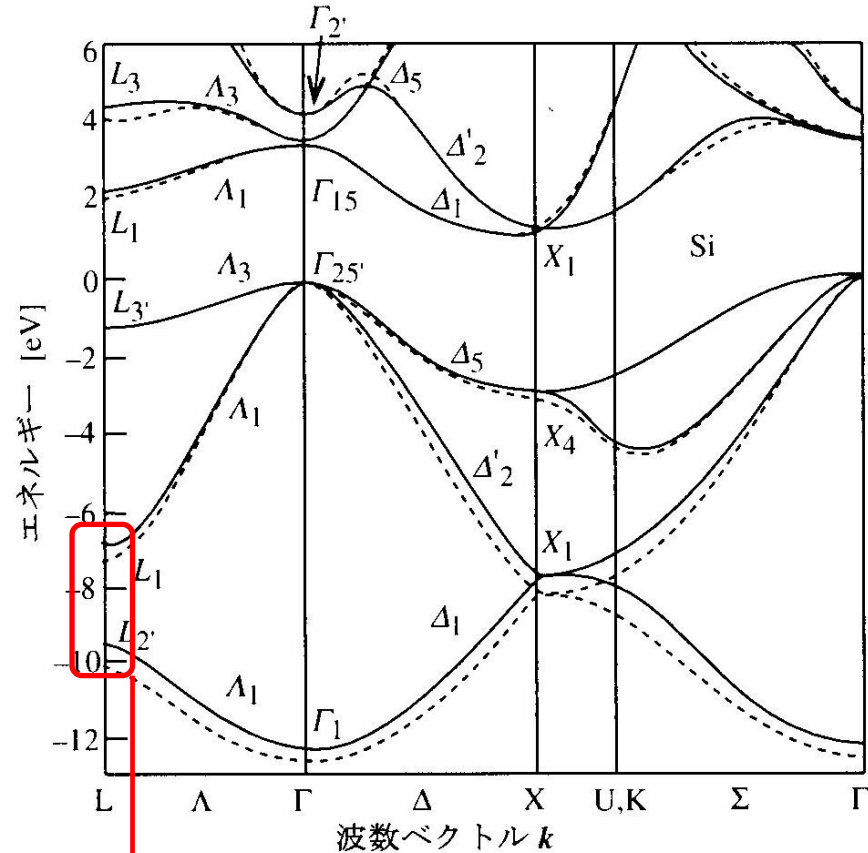
$$E_{free}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2$$
$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$



自由電子バンドと実際のSiのバンド構造

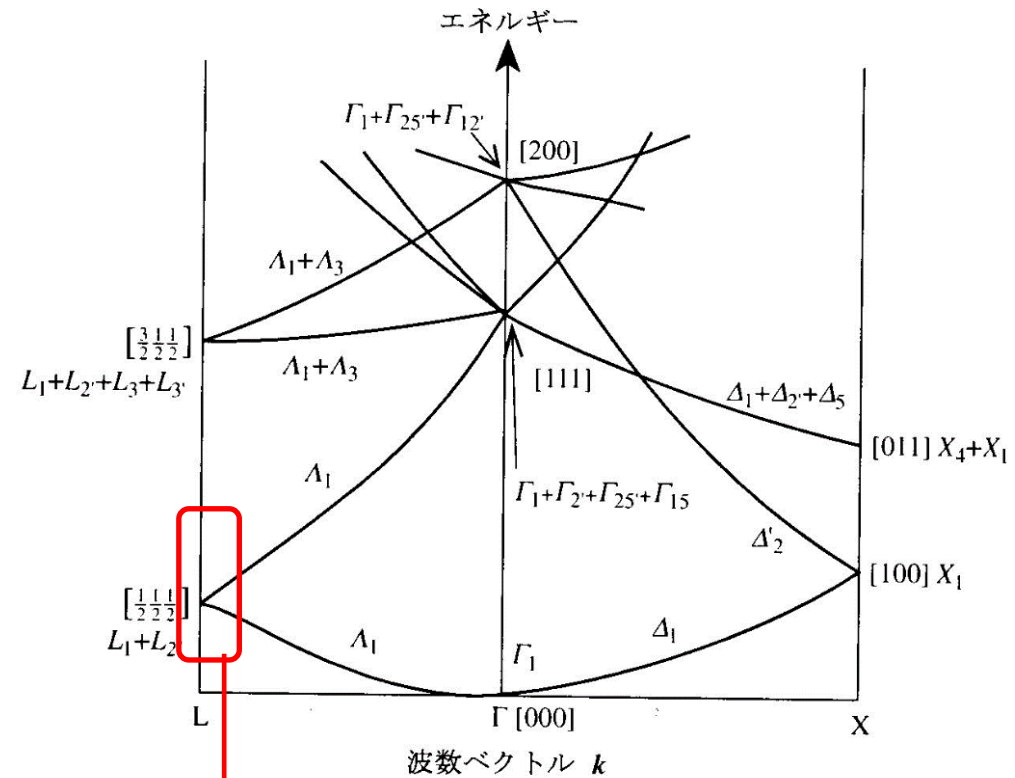
P.Y. ユー, M.カルドナ著, 半導体の基礎,
Springer (1999日本語訳)

擬ポテンシャル法



BZ境界でバンドギャップが開く

自由電子モデル



自由電子モデルなのでE(k)は連続

バンド構造の波数ベクトル

対称性の高い k 点だけが描かれている。

W, L, Γ , X, Kは逆空間における

対称性の高い点

データベースなどで調べられる。

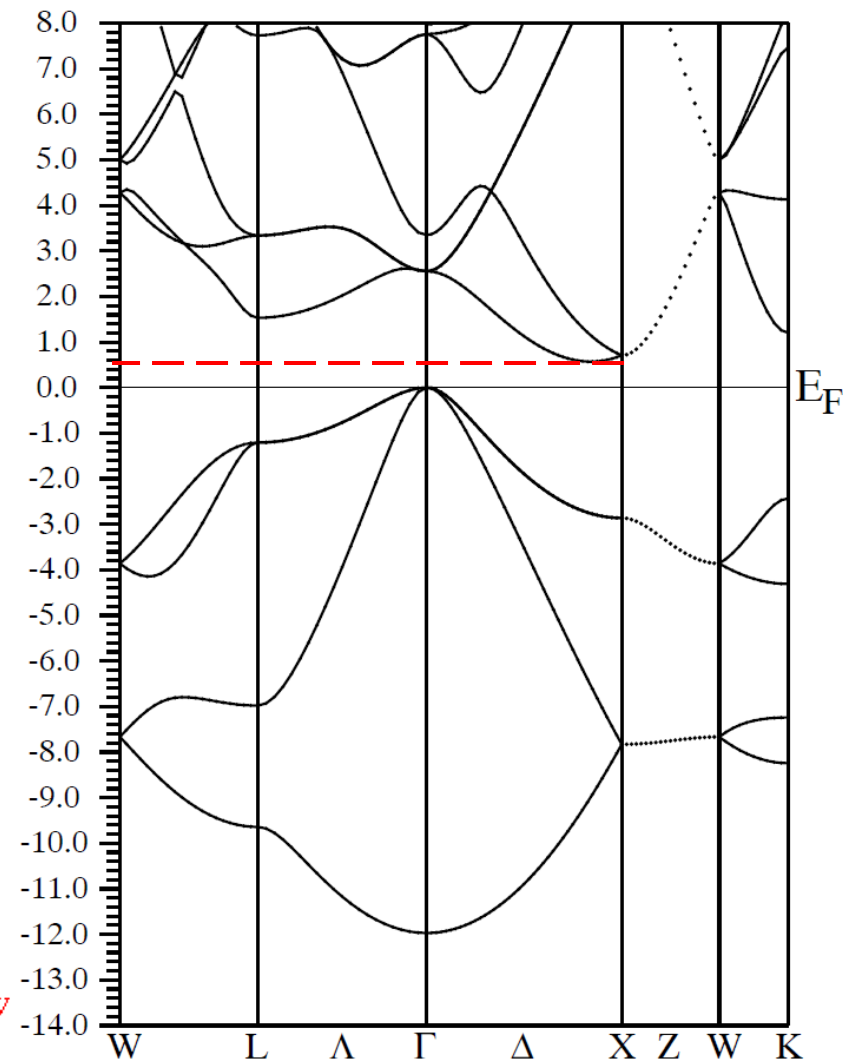
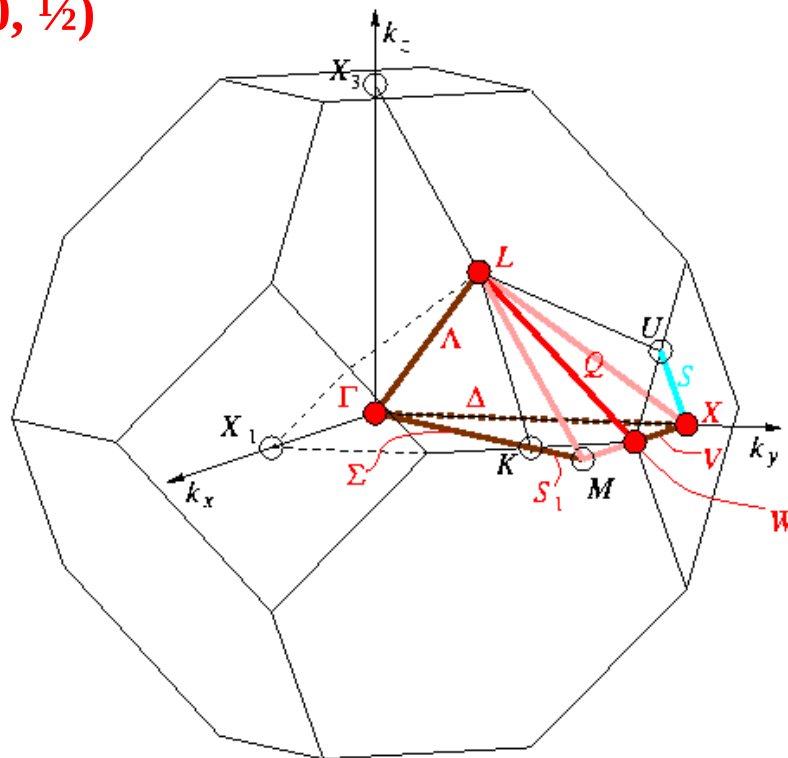
単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

Γ 点: $k = (0, 0, 0)$ (単位は $1/a$ など*)

X点: $(1/2, 0, 0)$

Z点: $(0, 0, 1/2)$

* 逆格子の基本ベクトル



波数ベクトル

対称性の高い逆格子点記号の調べ方

– Crystallographic database –

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

bilbao crystallographic server

Contact us About us Publications How to cite the server

Space-group symmetry

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

Quick access to some tables

- Space Groups
- Plane Groups
- Layer Groups

News:

- New Article: Acta Cryst. 2019, G45, 1-10. "Automated calculation of symmetry-adapted tensors in mu and non-mag materials: a tool of the Bilbao Crystallographic Server." Acta (2019) A75, 447.
- New Article: Nature 03, Vergnir et al.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Brillouin zone

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

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

Brillouin zone

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

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

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

The table with the k vectors.