

バンド理論

基底関数の一次結合
LCAO/Tight-binding/平面波法

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: 任意の複素数 c^* は基底ベクトル $1, i$ を使って

$$c^* = C_1 1 + C_i i \text{ と表せる}$$

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

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

完全基底系で展開できない場合は、近似となる:

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

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

u_n : 基底関数

平面波

: Plain Wave (PW)

原子の波動関数

: Atomic Orbital (AO)

Gauss型

: Gaussian-type Orbital (GTO)

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

一電子波動関数、基底状態の波動関数、など

基底関数を用いた一般解法

正確な波動関数 Ψ を基底関数 u_n の一次結合であらわす

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

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

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

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

変分法: Roothaan-Hall方程式

リッツの変分原理:

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

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

正確な波動関数 Ψ を基底関数 u_n の一次結合であらわす

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

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

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

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

量子計算の方程式は多くの場合、固有値問題に帰着する

Roothaan-Hall方程式

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

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

共鳴積分 (Fock matrix)

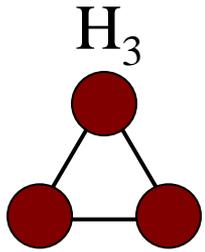
移送積分 (transfer matrix)

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

重なり積分 (transfer integral)

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

環状水素分子H₃



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

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

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad l \text{ は } 0 \sim 2 \text{ の整数, } a \text{ は原子間距離}$$

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

環状H₃分子の解

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

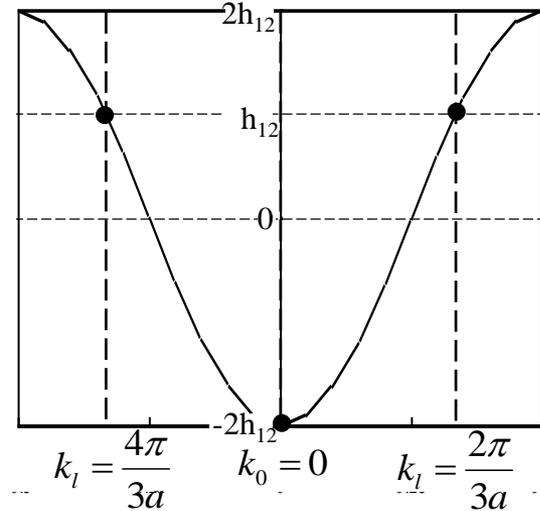
$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad N=3, l=0, 1, 2, \dots, N-1$$

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

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

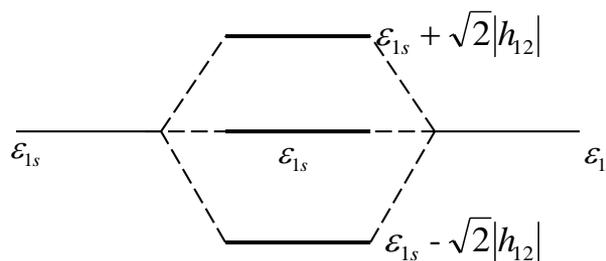
環状H₃分子のエネルギー準位

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



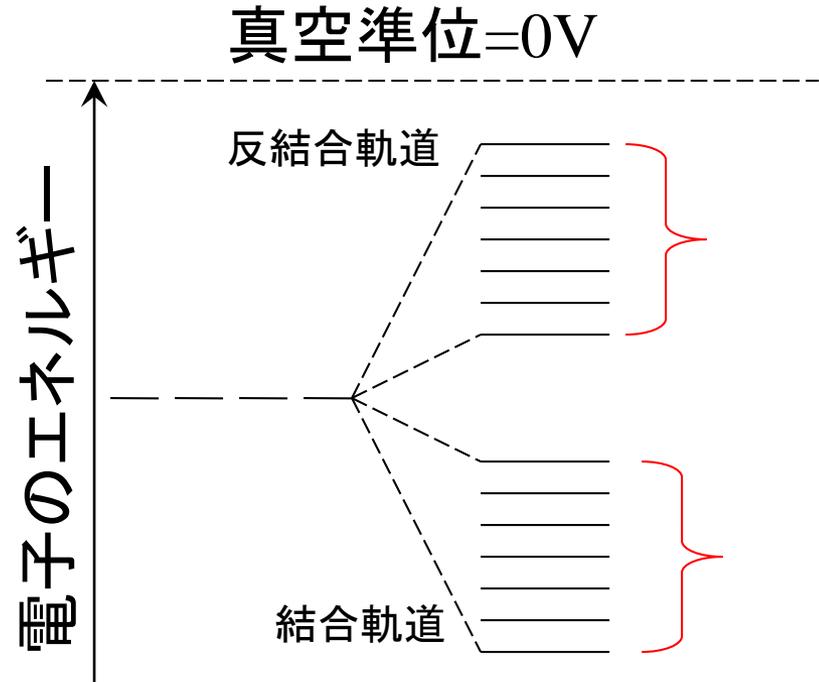
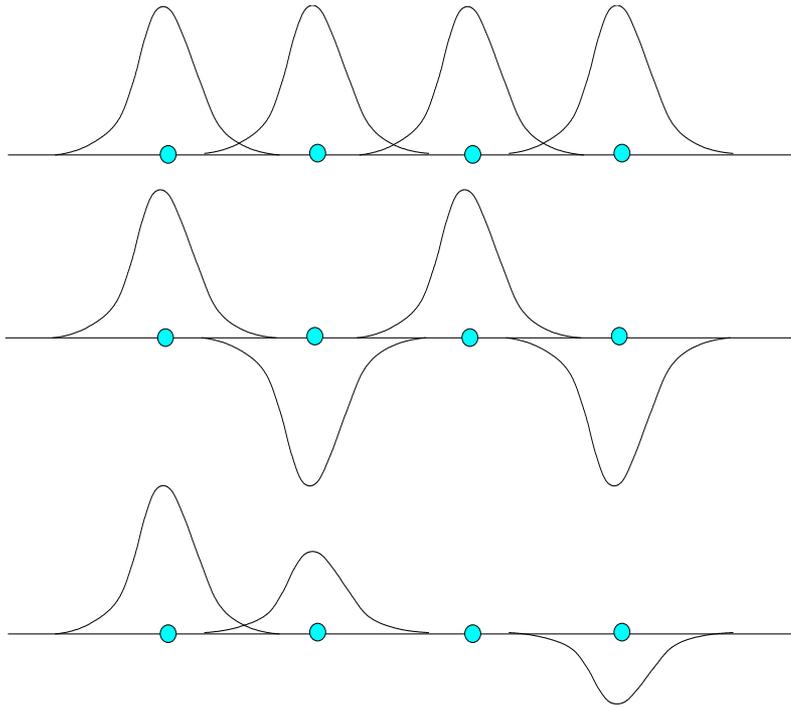
直線状H₃分子のエネルギー準位

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



水素原子がたくさんつながると...

$$\psi(k) = e^{ikx_A} \psi(A) + e^{ikx_B} \psi(B) + e^{ikx_C} \psi(C) + e^{ikx_D} \psi(D) + \dots$$



結晶(無限周期を持つ):
エネルギーバンドを作る

1種類の波動関数が周期的に 並んでいる場合の解

環状 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 H_N 分子にそのまま拡張できる。

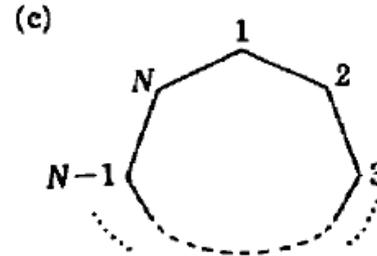
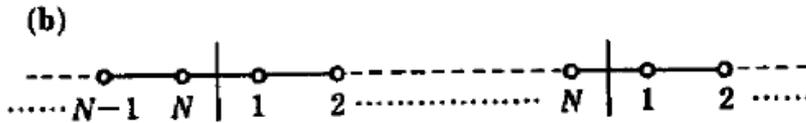
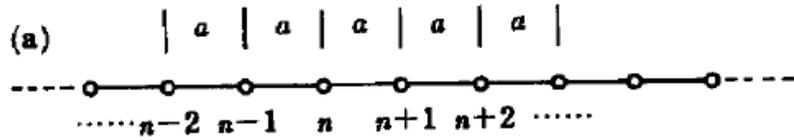
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

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

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

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

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

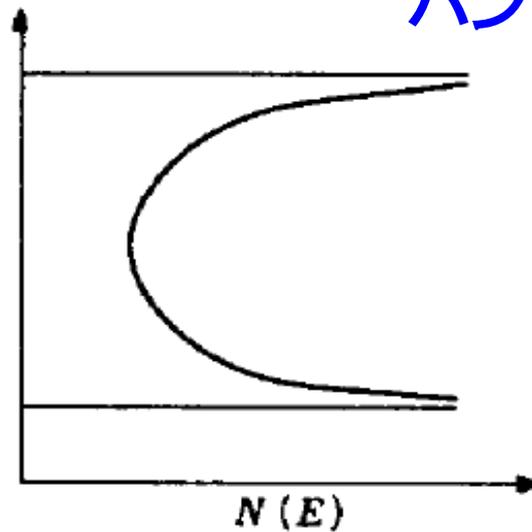
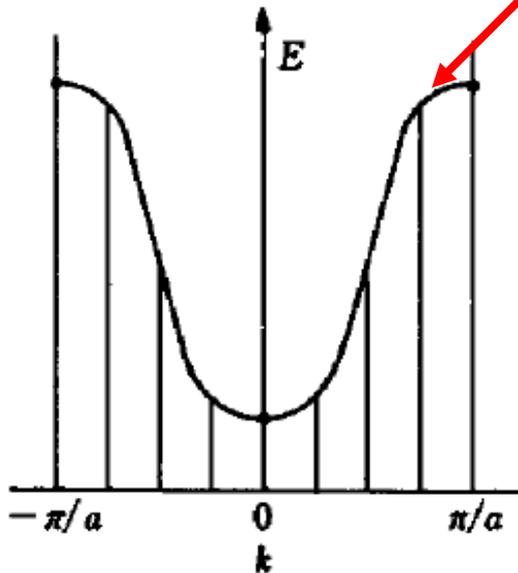


$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \dots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

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

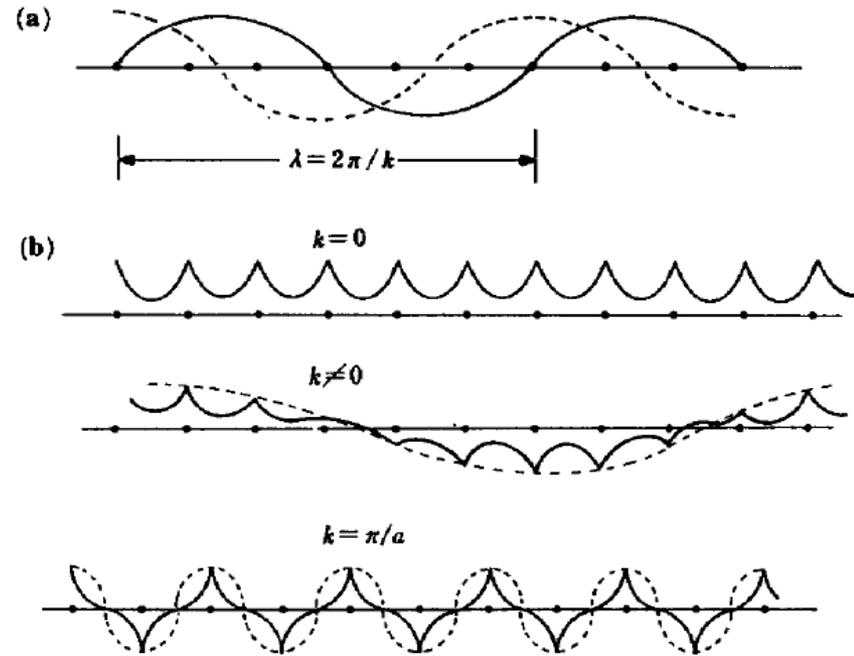
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

バンド幅 $4|h_{12}|$



Blochの定理

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

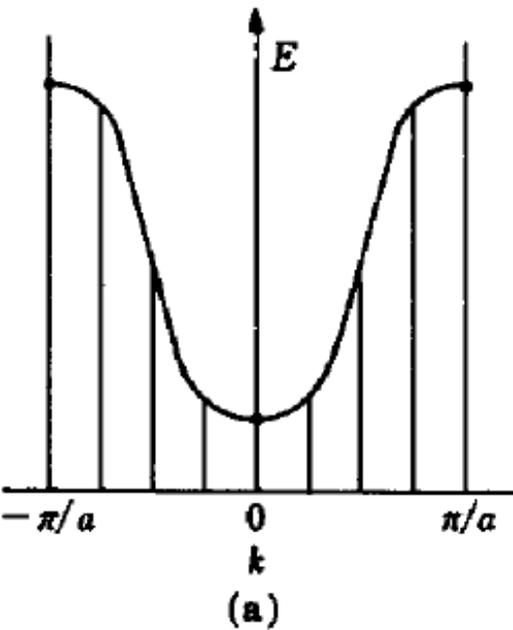


$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

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

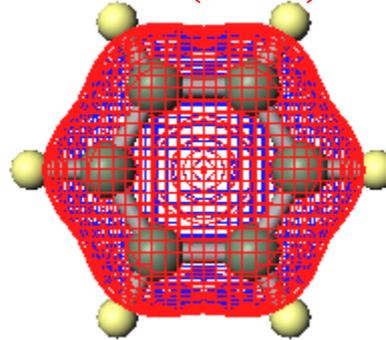
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

ベンゼン(C₆H₆)の波動関数とBlochの定理

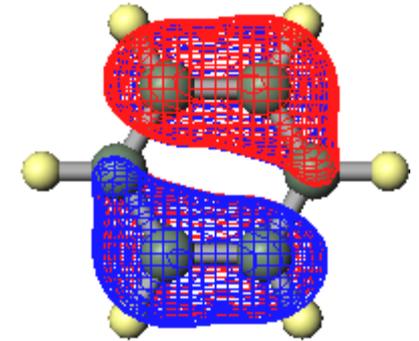


(b)

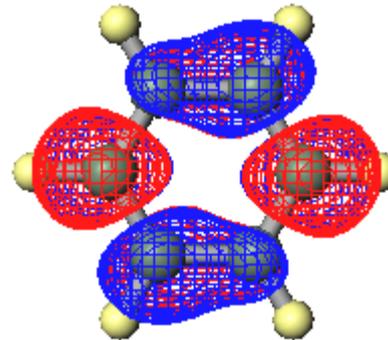
#11 A_{2u} -13.381 eV
k = 0 (Γ点)



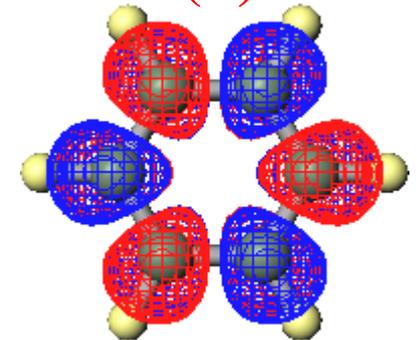
#14,15 E_{1g} -9.653 eV
k = 1/(3d)



#16,17 E_{2u} 0.555 eV
k = 1/(2d)



#18 B_{1g} 2.978 eV
k = 1/(d)

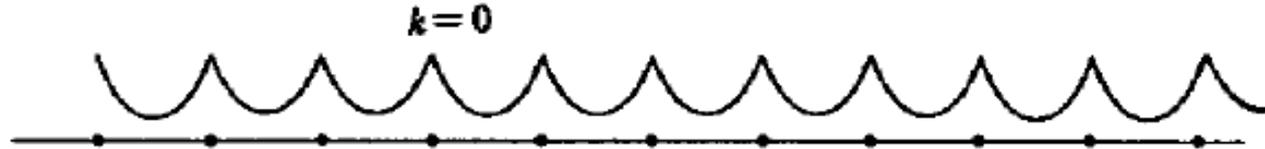


波数ベクトルと結晶軌道

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

Blochの定理

Γ 点 ($k=0$): 結合性

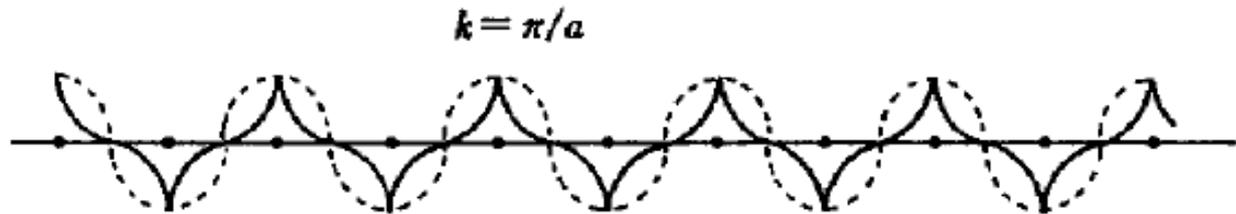


任意の $k \neq 0$:

$1/k$ 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



LCAOバンドの計算: 一般理論

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)

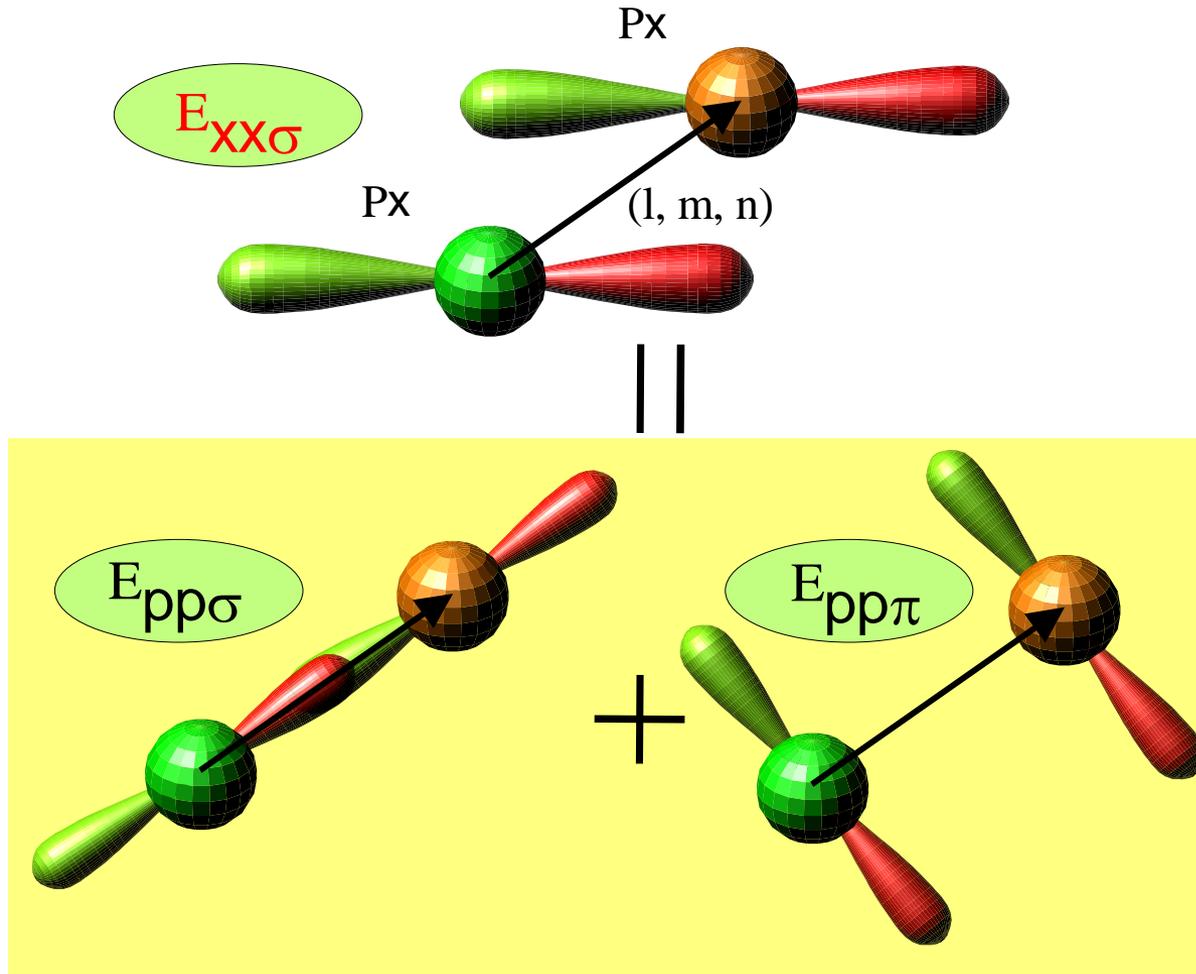
移送積分 (transfer matrix)

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



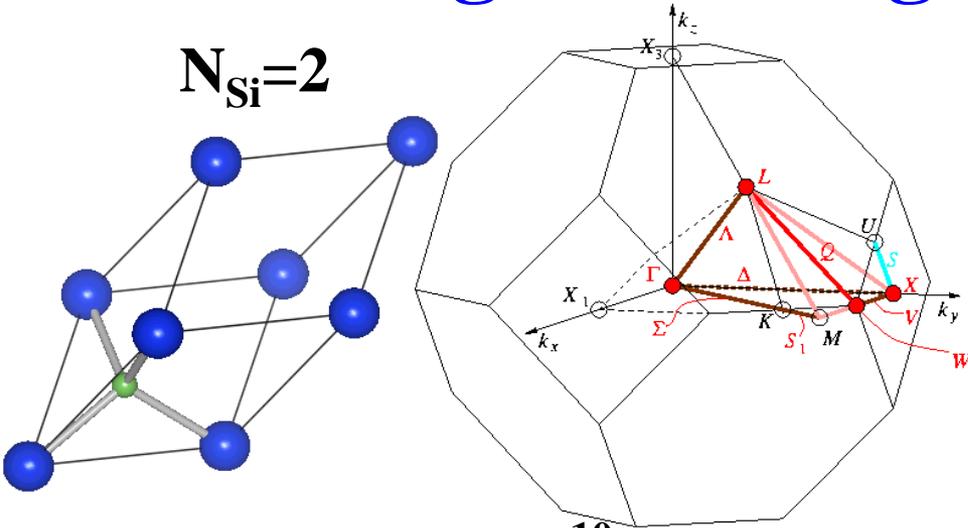
$$E_{s,s} = V_{ss\sigma} \quad E_{x,x} = l^2 V_{pp\sigma} + (1-l^2) V_{pp\pi}$$

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

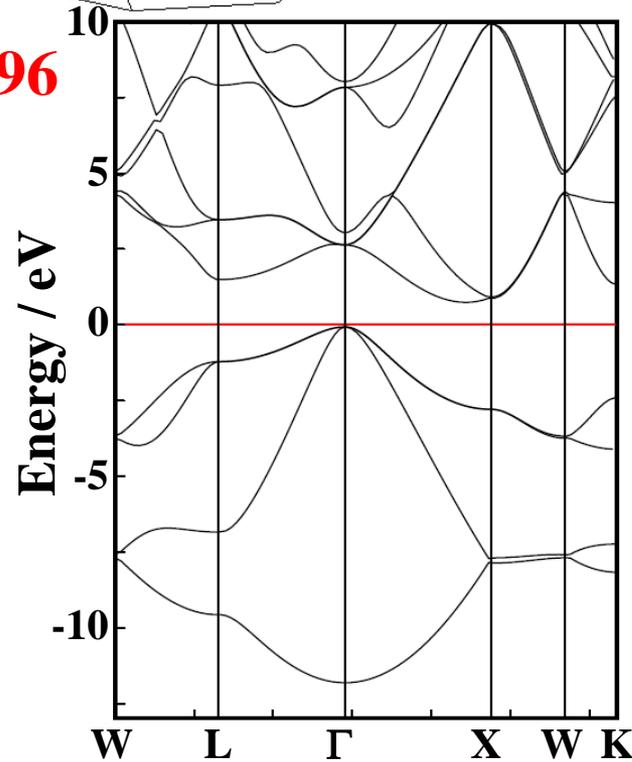
表 20-1 原子間行列要素の Slater と Koster (1954) の表で、左の状態から右の状態へ向かうベクトルの方向余弦, l, m, n の関数として表してある. これら以外の行列要素は指標を入れ換えると求まる. これらの表式と, f 及び g 軌道を含んだ具体的な表式に対する一般的公式は, 最近 Sharma (1979) が与えている.

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

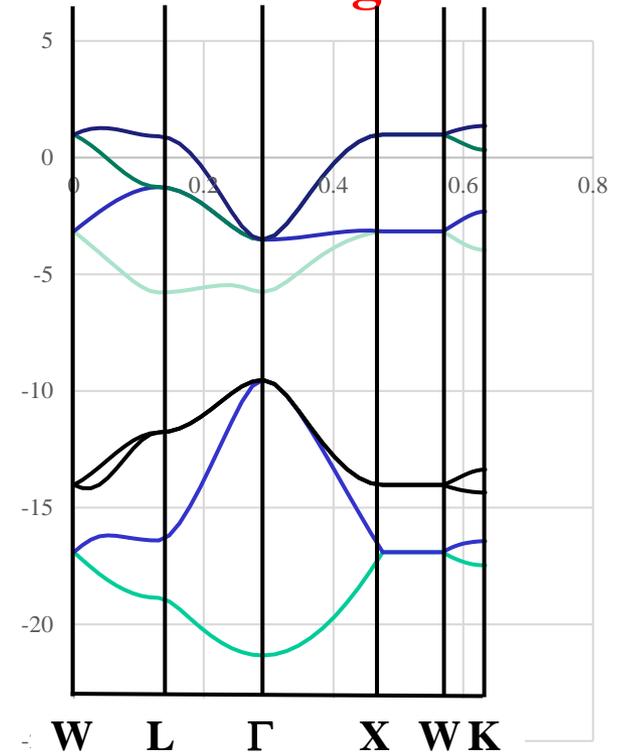
DFTとTight-bindingのバンド構造: Siの例



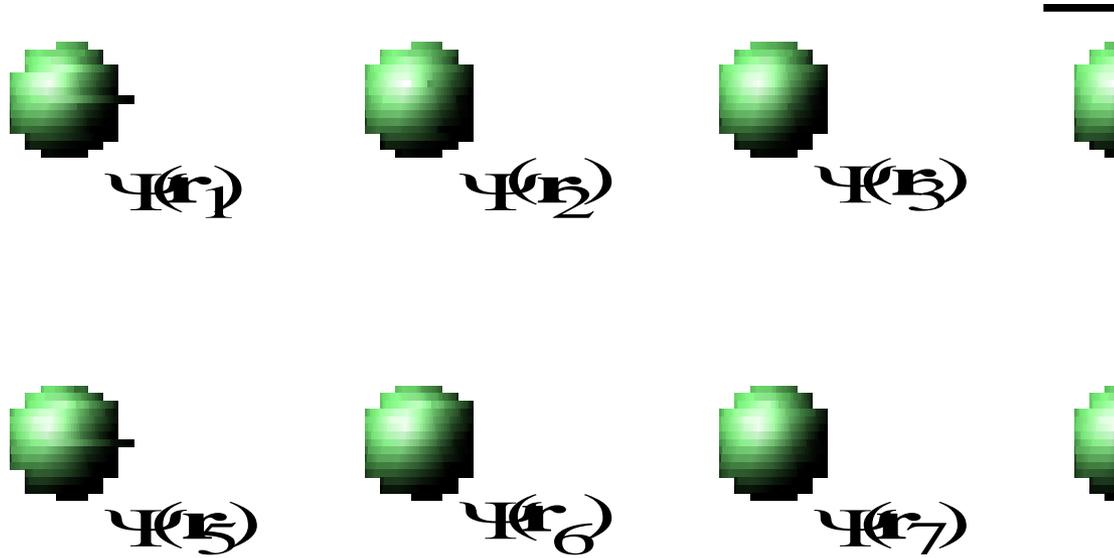
PBE96



Harrison's tight-binding



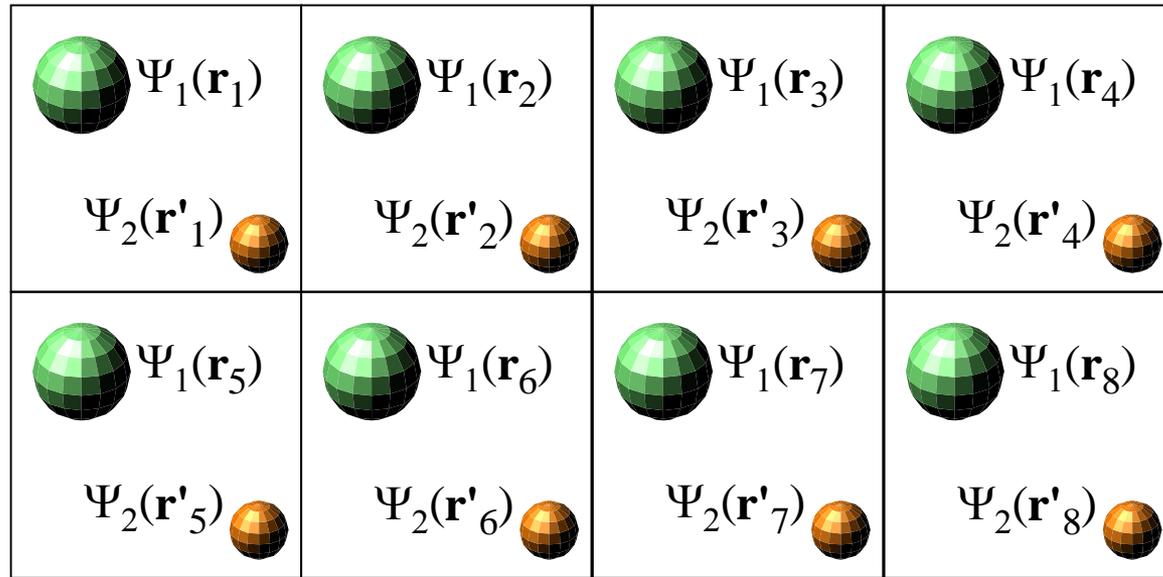
1原子だけを単位格子に含む場合



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



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

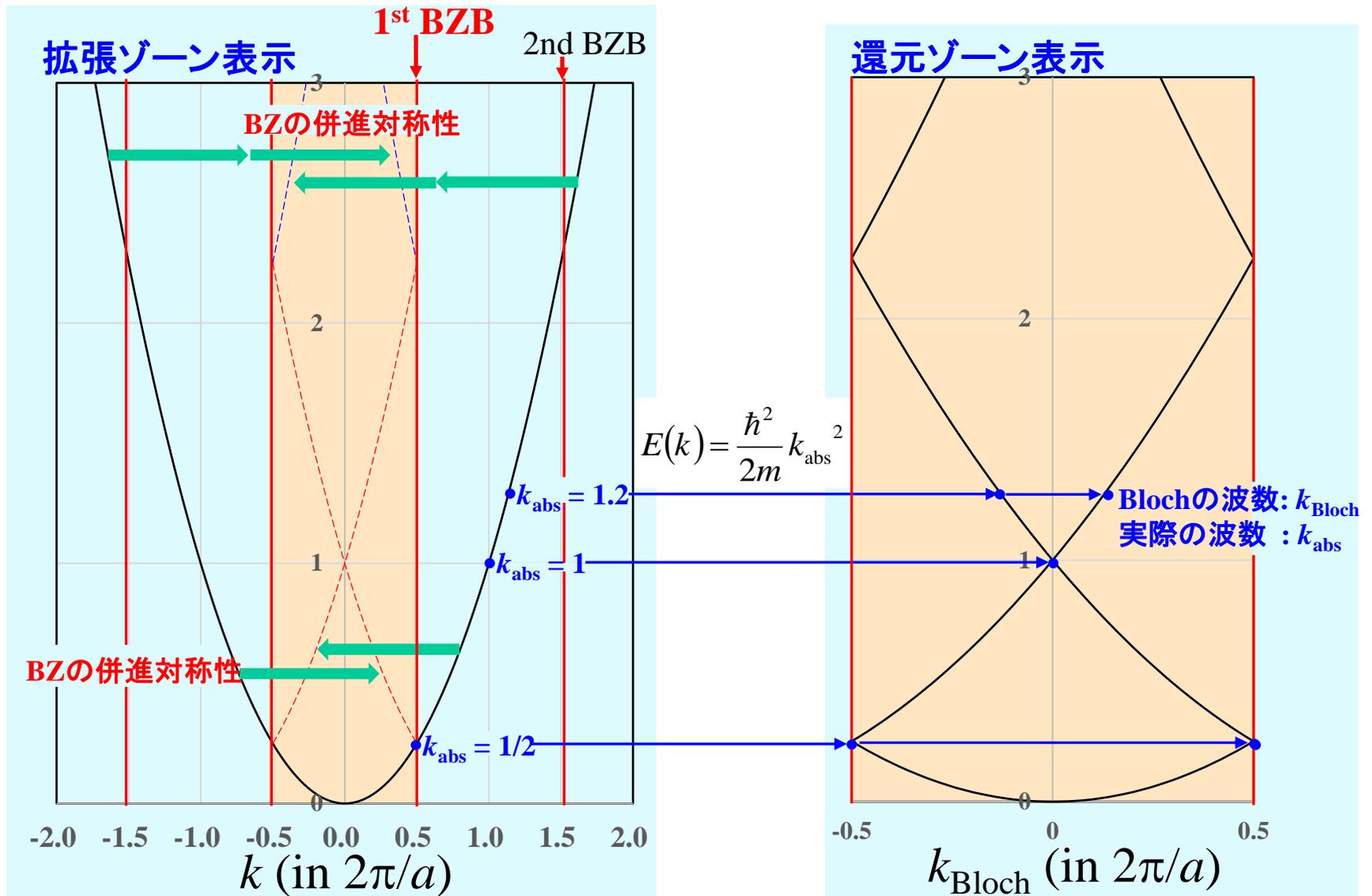
結晶軌道 $\Psi_{\text{CO}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\text{all independent atoms}} C_i \Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$

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

自由電子近似

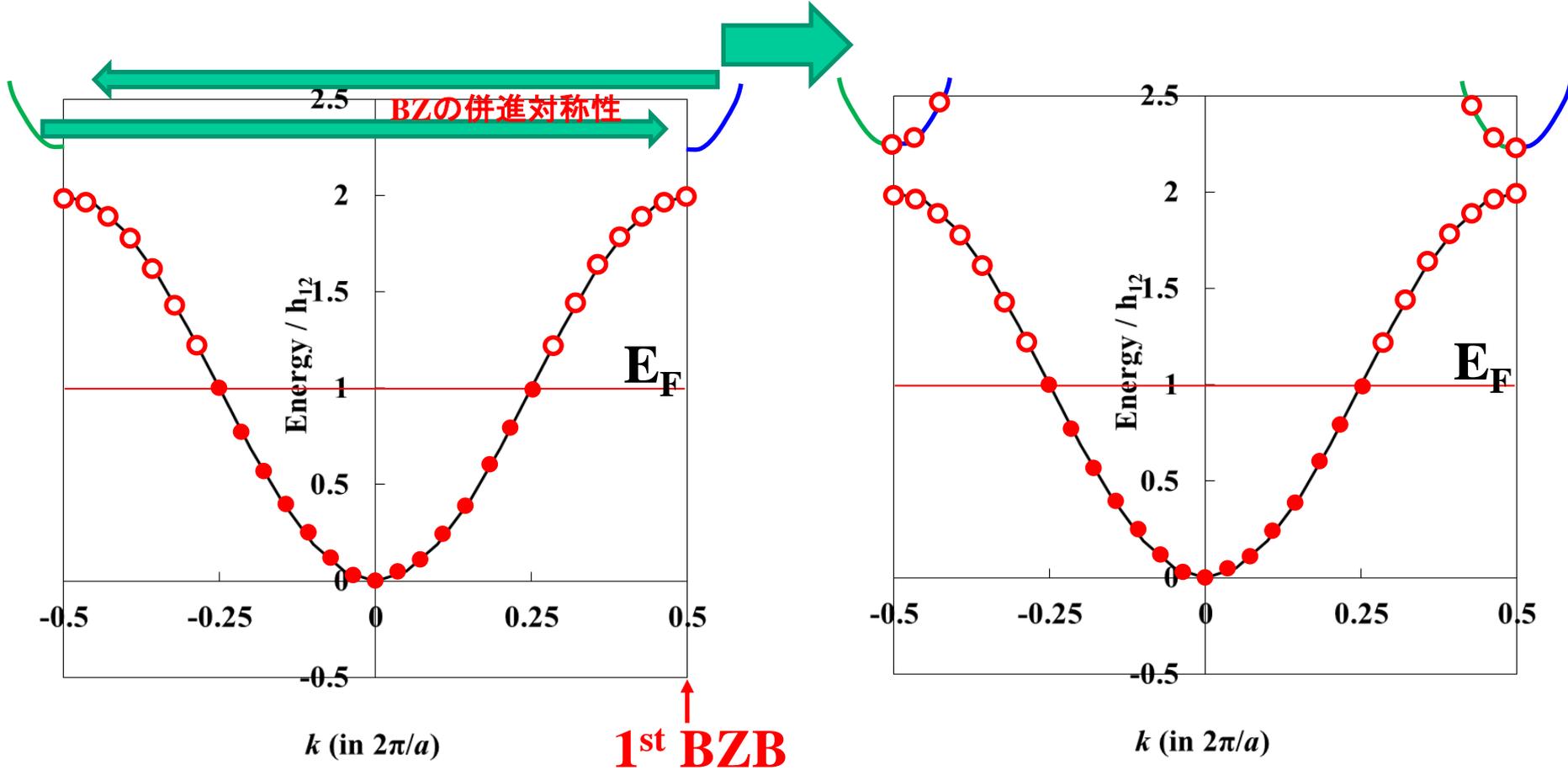
自由電子 (空格子) バンド

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



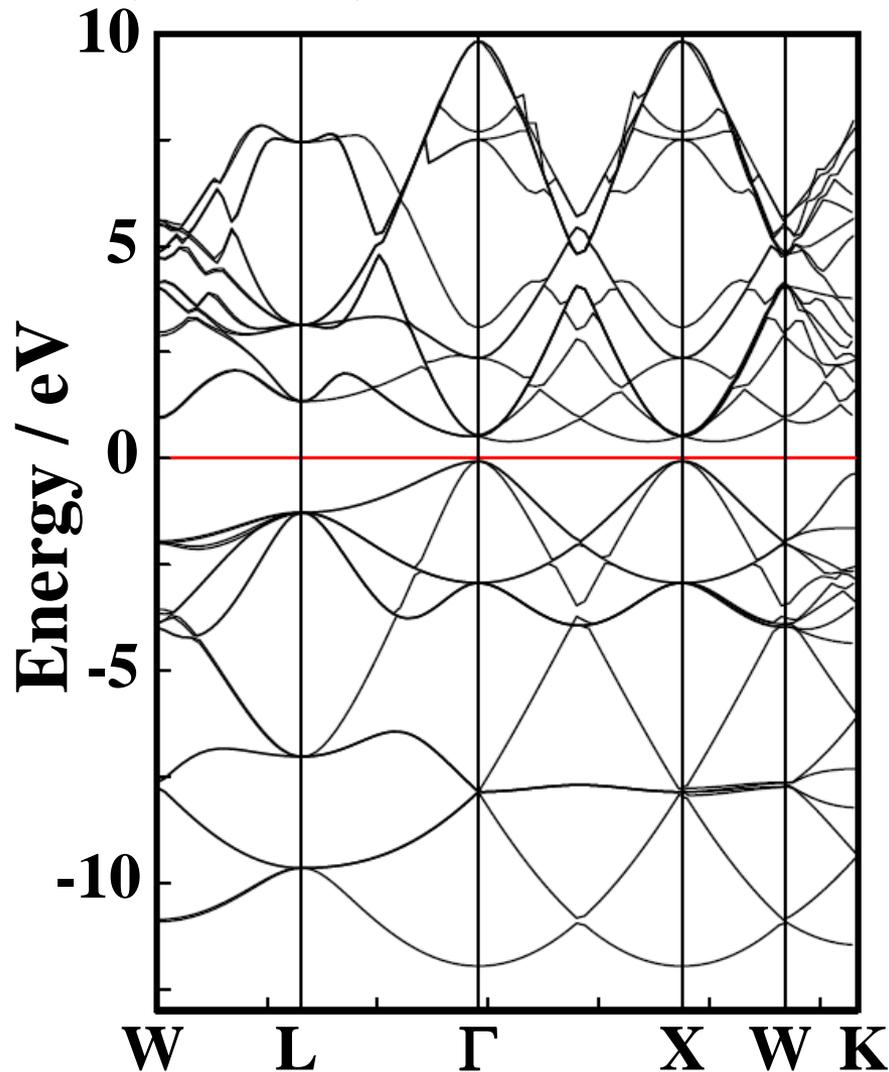
一次元バンド構造

還元ゾーン表示



(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

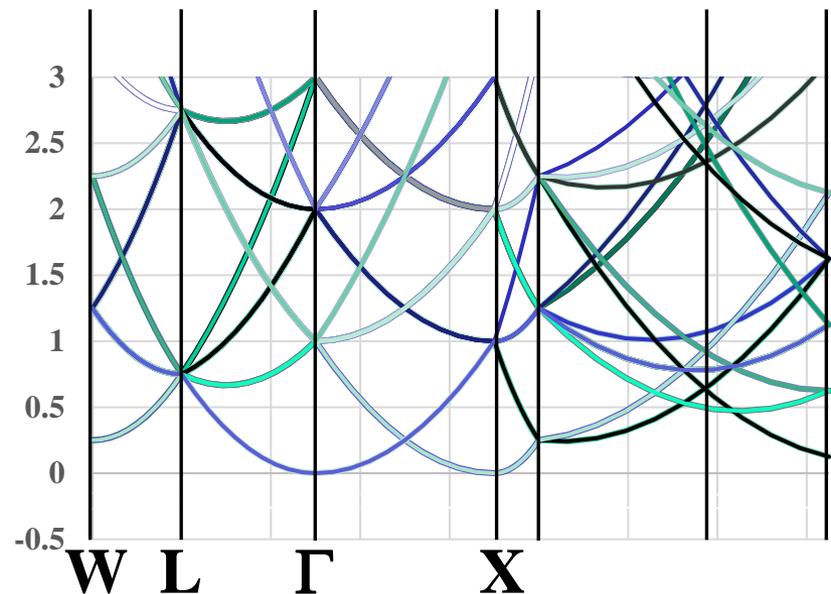
VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

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

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

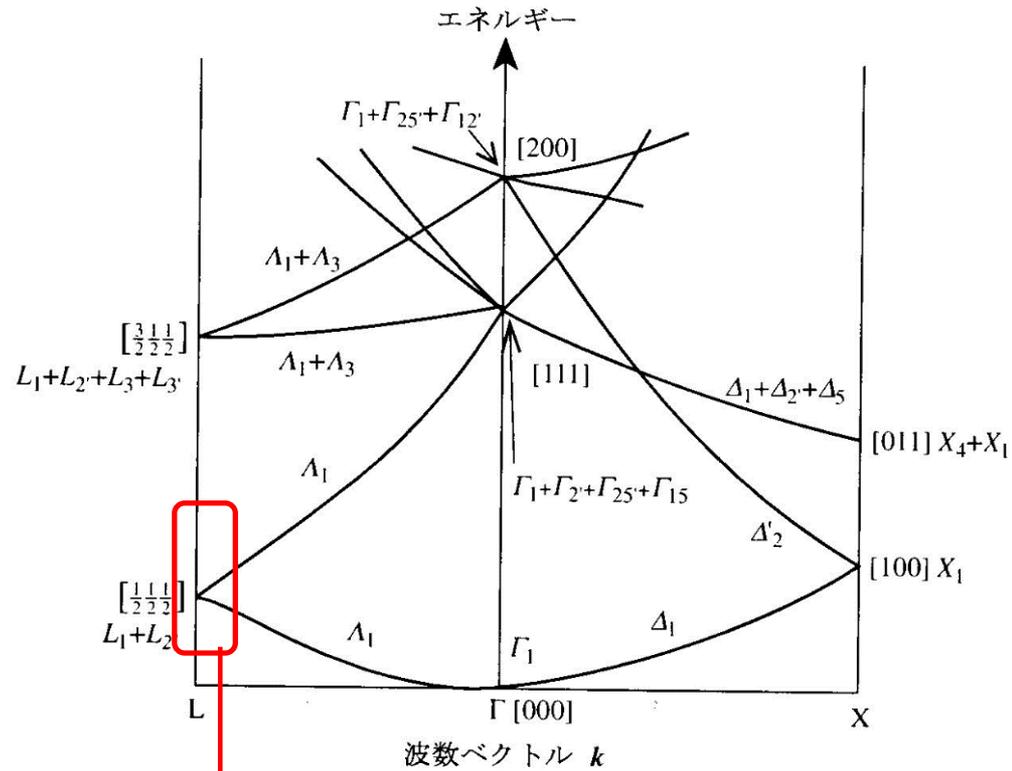
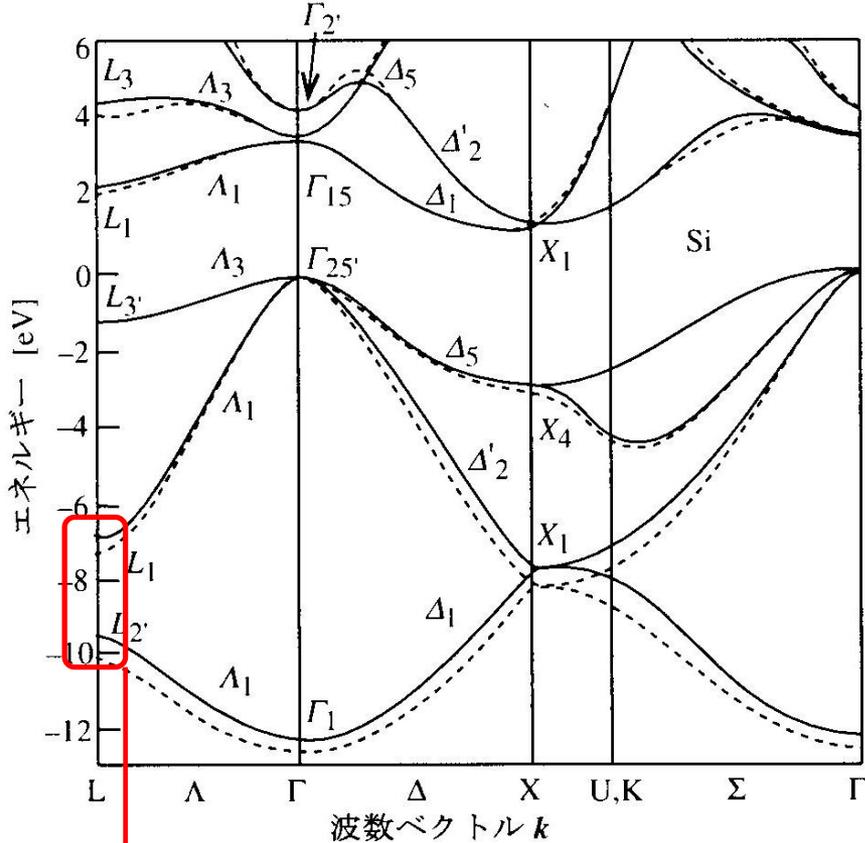


自由電子バンドと実際のSiのバンド構造

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

自由電子モデル



BZ境界でバンドギャップが開く

自由電子モデルなのでE(k)は連続

Kronig-Penneyモデル

Shrödinger方程式の境界条件

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

両辺を $x_0 - h$ から $x_0 + h$ の範囲で積分する

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

最後の変形で、 x_0 で $\Psi(x)$ が連続とした。

さらに、 x_0 で $V(x)$ の変化が $1/h$ より小さければ、
 $h \Rightarrow 0$ で一次微分は連続 $\Psi'(x+h) = \Psi'(x-h)$

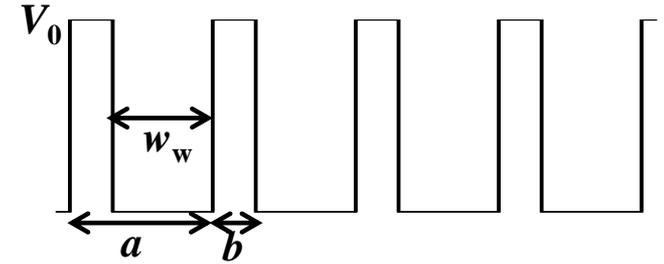
有限の井戸型ポテンシャルでは $h \Rightarrow 0$ で $hV_0 \Rightarrow 0$ であるから、
一次微分も x_0 で連続である必要がある。

バンド理論: Kronig-Penneyモデル

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

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

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



井戸-障壁での境界条件: ϕ, ϕ' が連続

Blochの定理: $\phi(x+a) = \lambda \phi(x)$ $\lambda = \exp(ika)$

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

左辺の行列の行列式が 0 になる必要がある

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

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

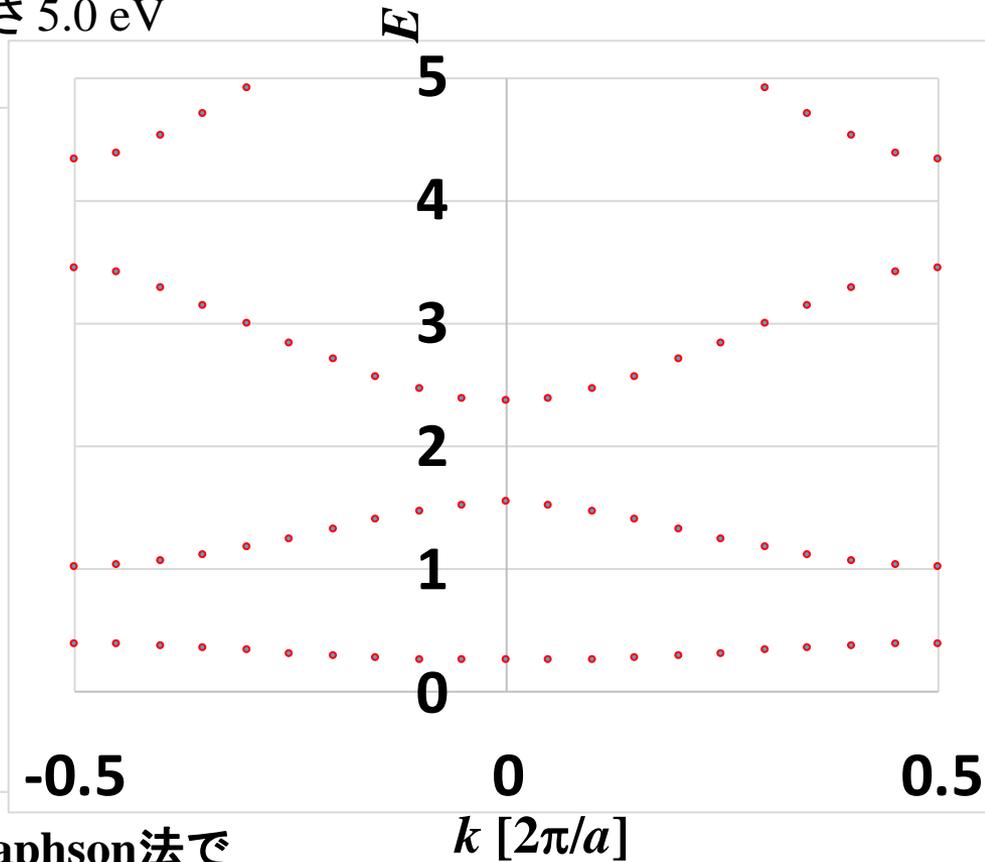
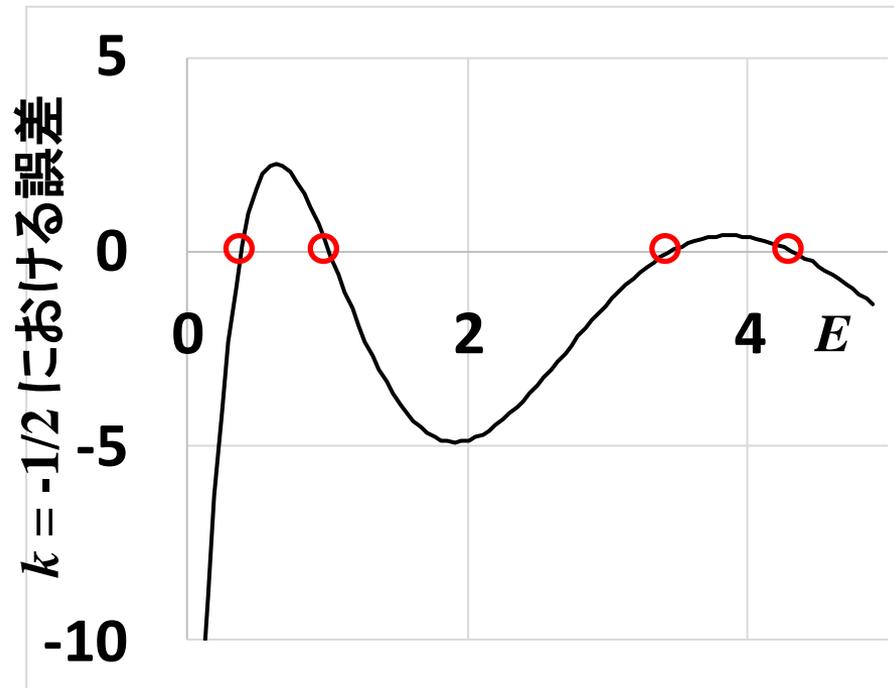
$$2 \cos ka = \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\alpha} b \sin \alpha a + 2 \cos \alpha a \right) \longrightarrow \cos ka = \left(\frac{mV_0}{\hbar^2} \frac{b}{\alpha} \sin \alpha a + \cos \alpha a \right)$$

Kronig-Penney方程式の解法

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

周期 $a = 1 \text{ nm}$, 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

1.0045

3.4545

4.3365

0.3934

1.0244

3.4585

4.3345

Kronig-Pennyモデル

水谷宇一郎著、金属電子論、内田老鶴圃 (1995)

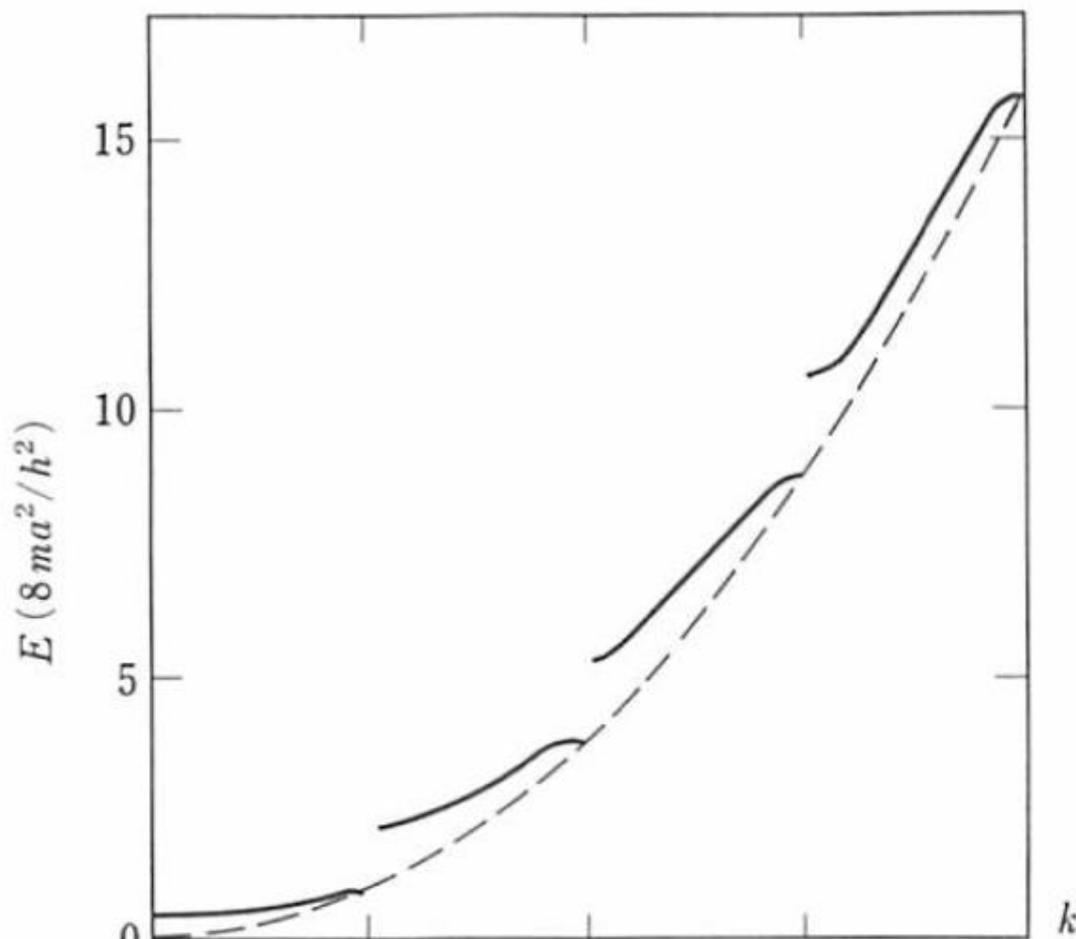


図 5-5 クローニッヒ-ペニー模型で得られるエネルギーと波数の関係. 破線は自由電子近似で得られる放物線. [A. Sommerfeld and H. Bethe, "Elektro-
nentheorie der Metalle", (Springer Verlag, 1967)]

転送行列法

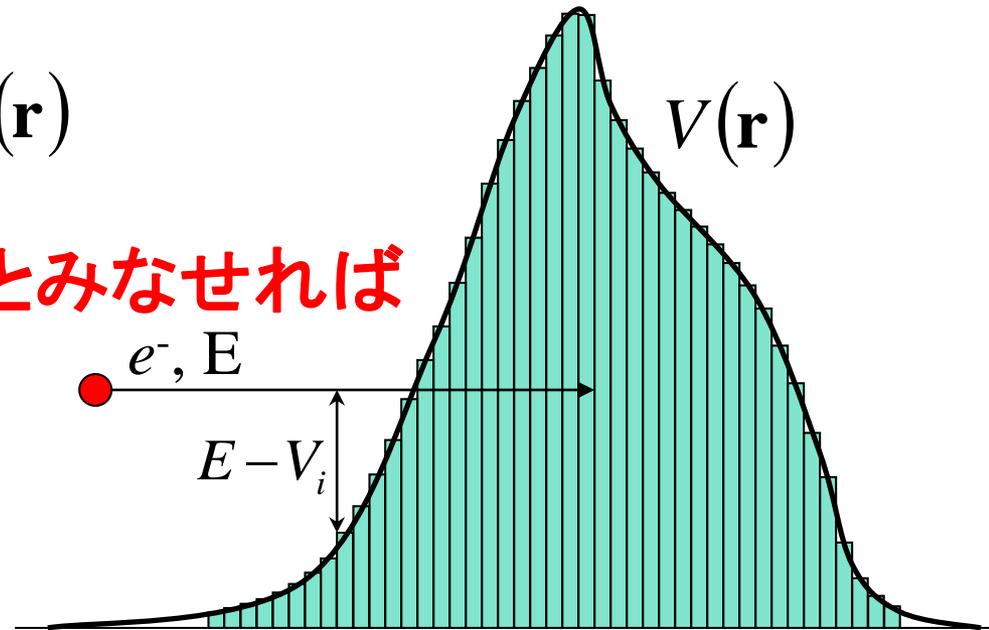
平面波近似: 電子は波である

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

平面波近似: 転送行列法

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

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

境界条件

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

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

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

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

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

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)

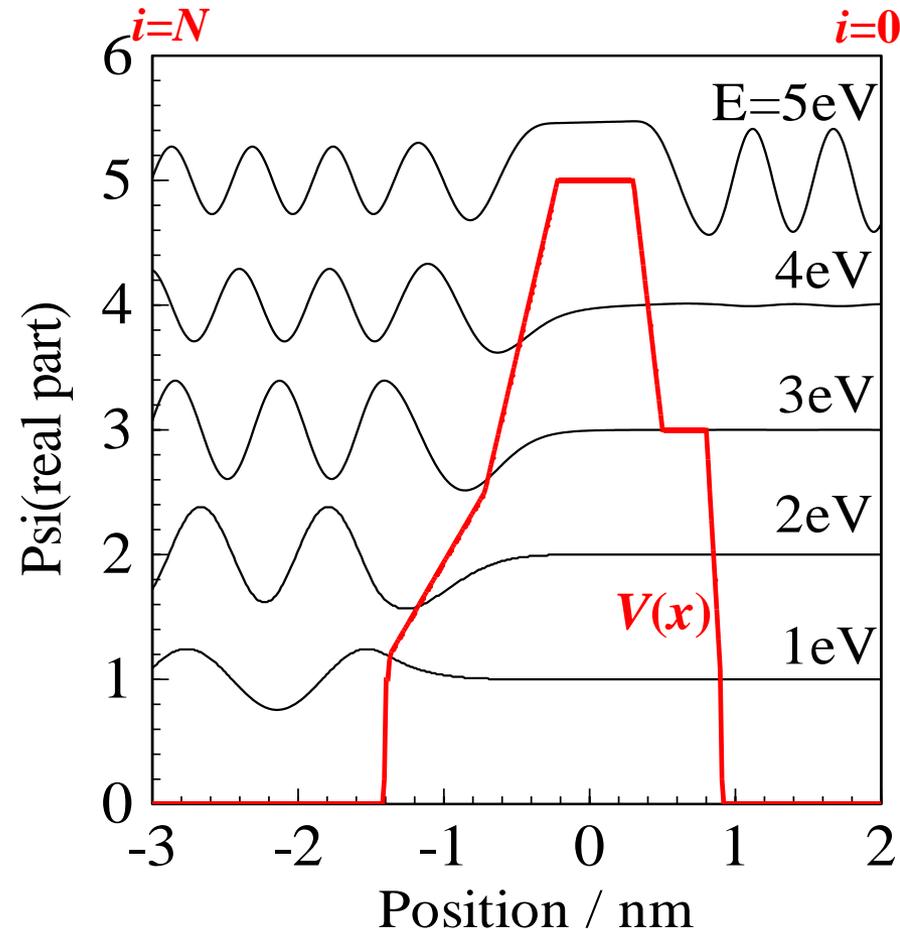
$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_{N-1} P_{N-1} & \alpha^-_{N-1} / Q_{N-1} \\ \alpha^-_{N-1} Q_{N-1} & \alpha^+_{N-1} / P_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} T_{N-2}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

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

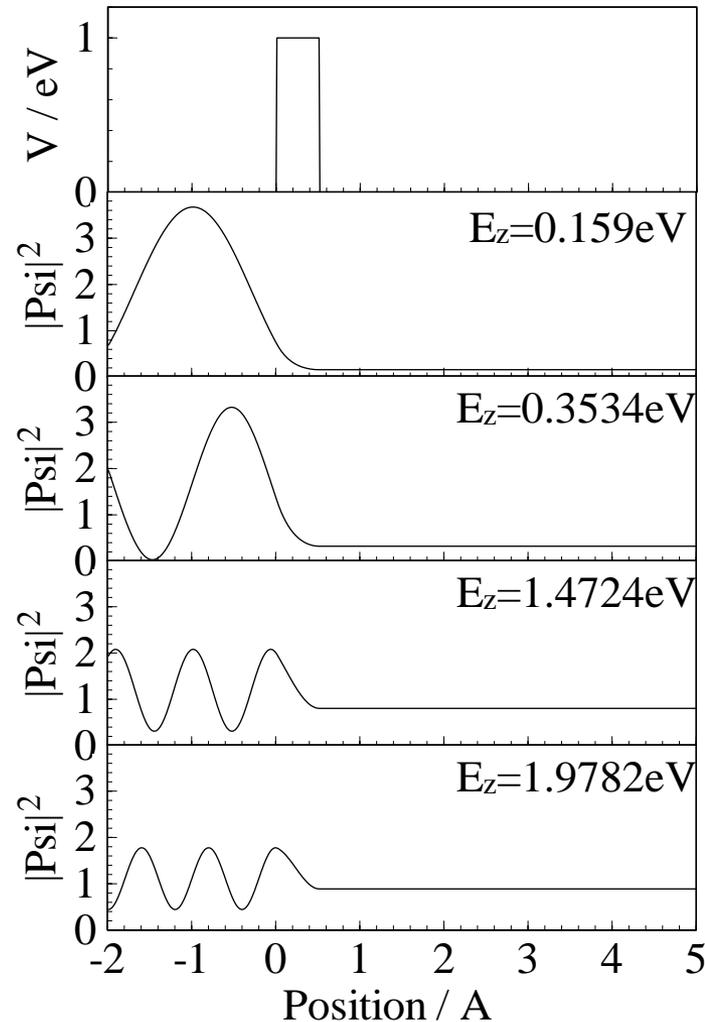
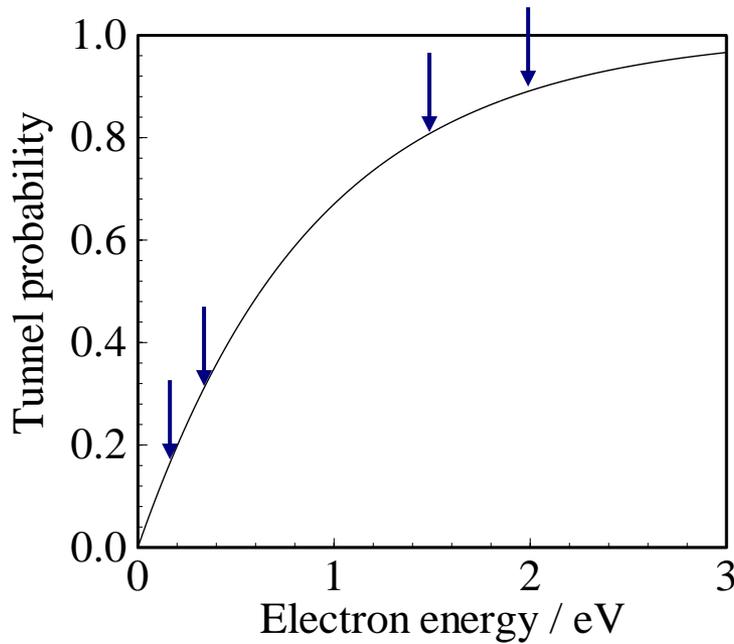
境界条件例:

**放出側 ($i = 0$) では
進行波のみが残る**

$$A_0 = 1, B_0 = 0$$

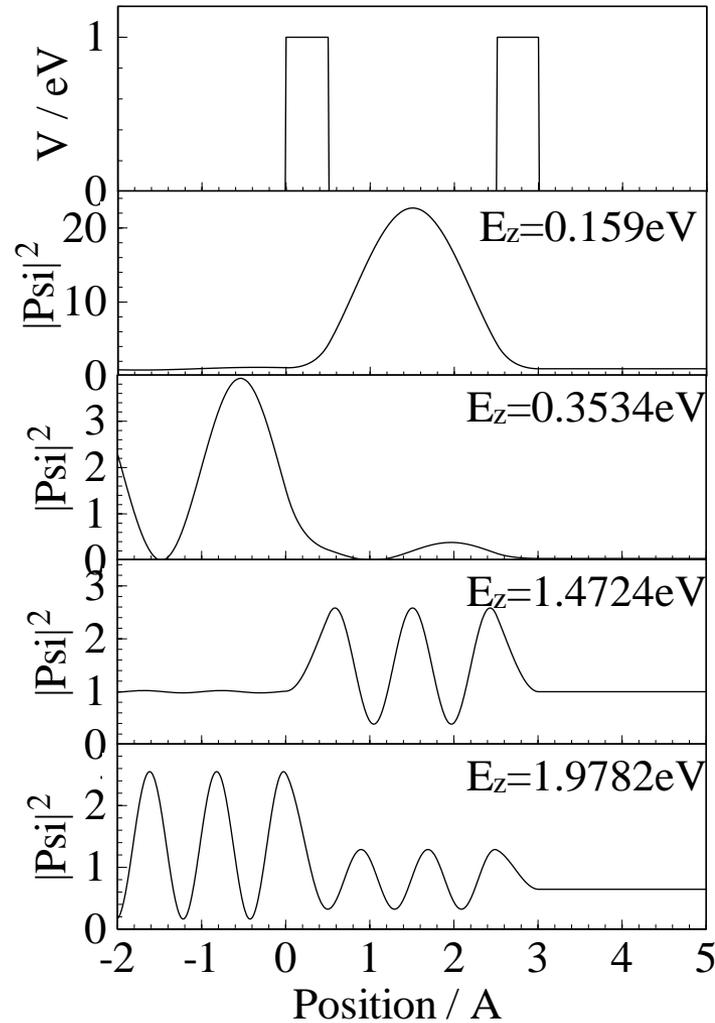
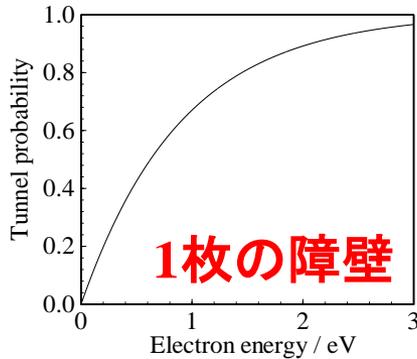
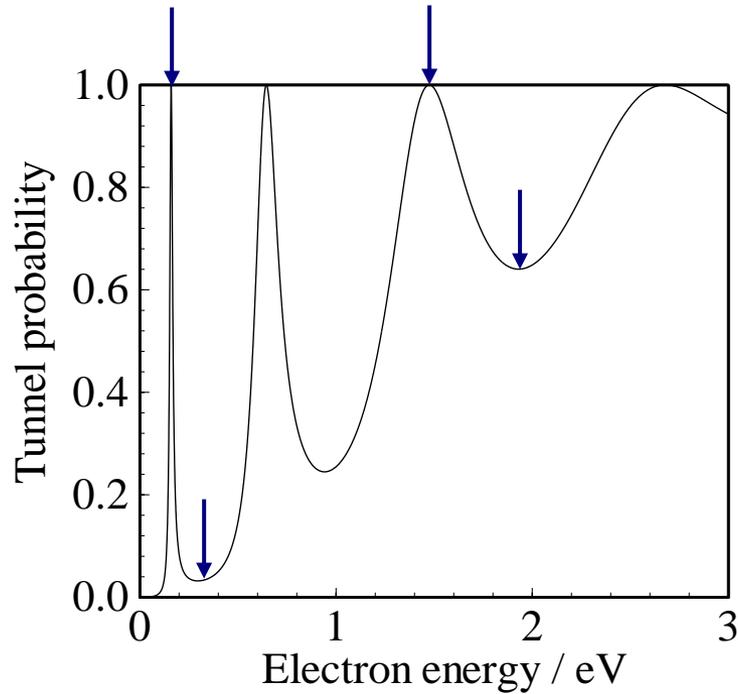


1枚の障壁のトンネル



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)

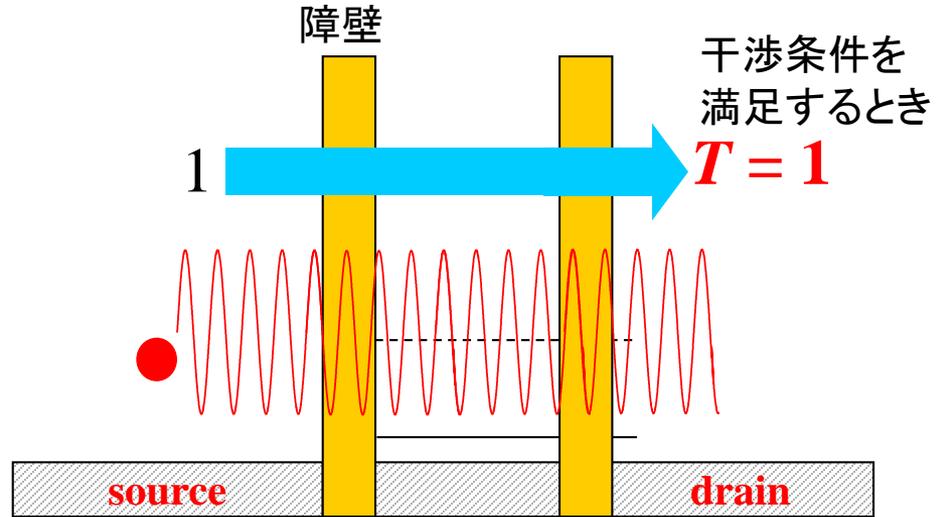
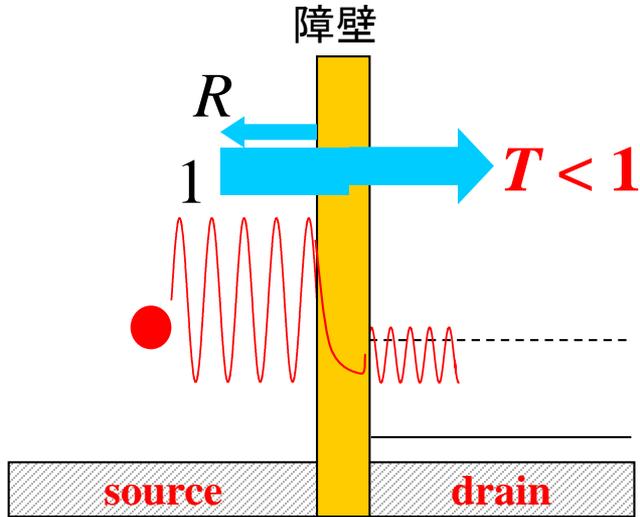


原子がたくさんあったら、透過率は0になる？

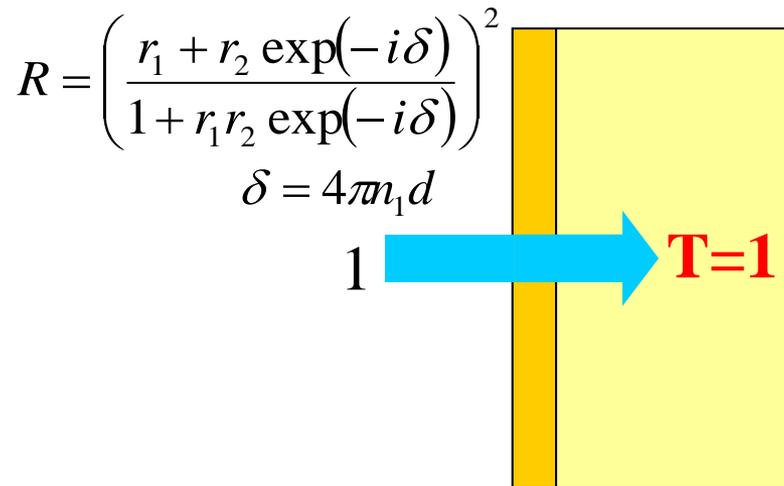
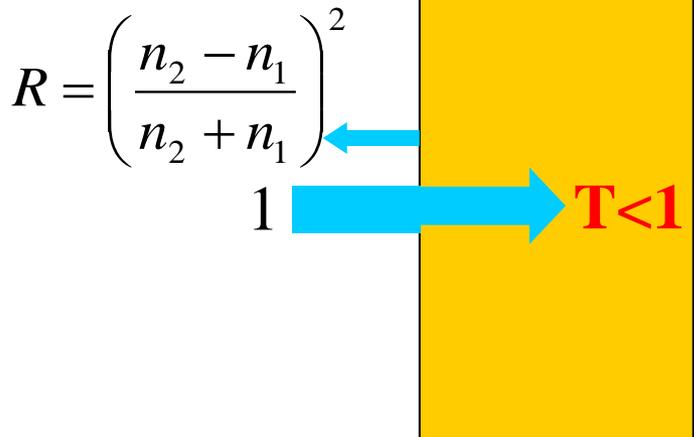
=> 原子 (障壁) が2つ以上あれば、特定のエネルギーで 100% 透過する

電子と光の散乱

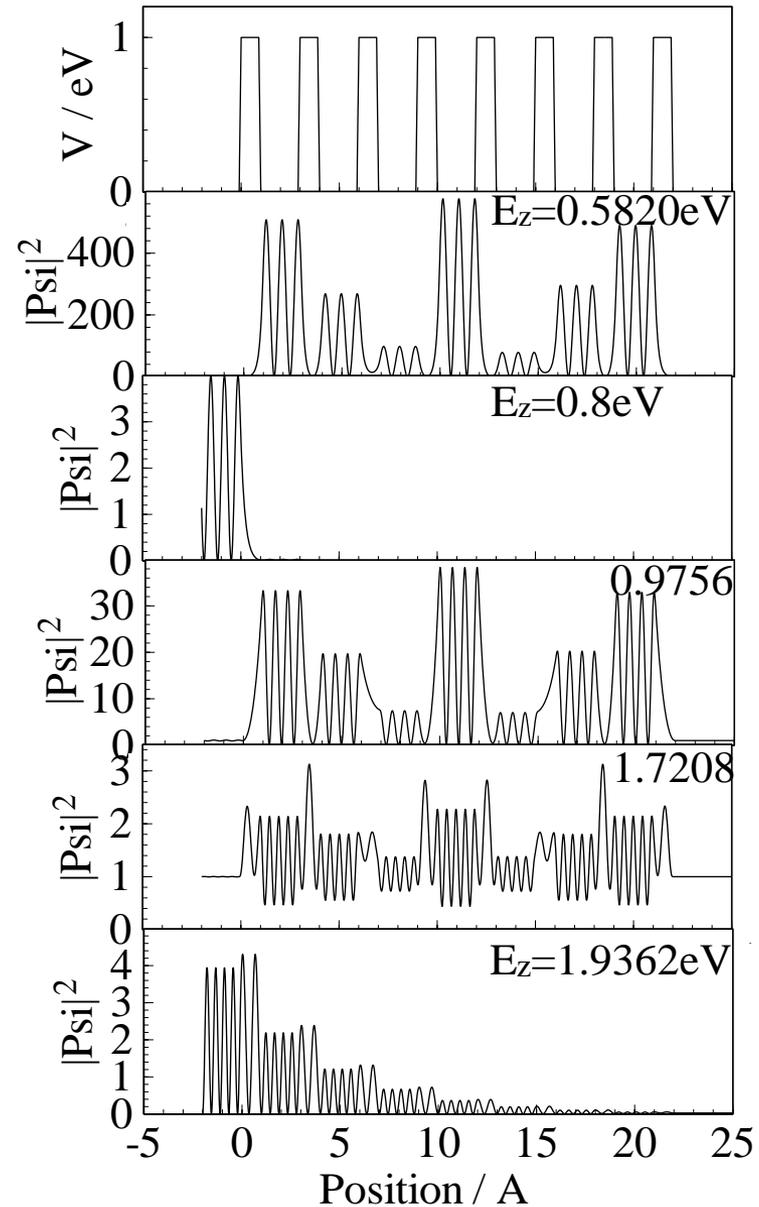
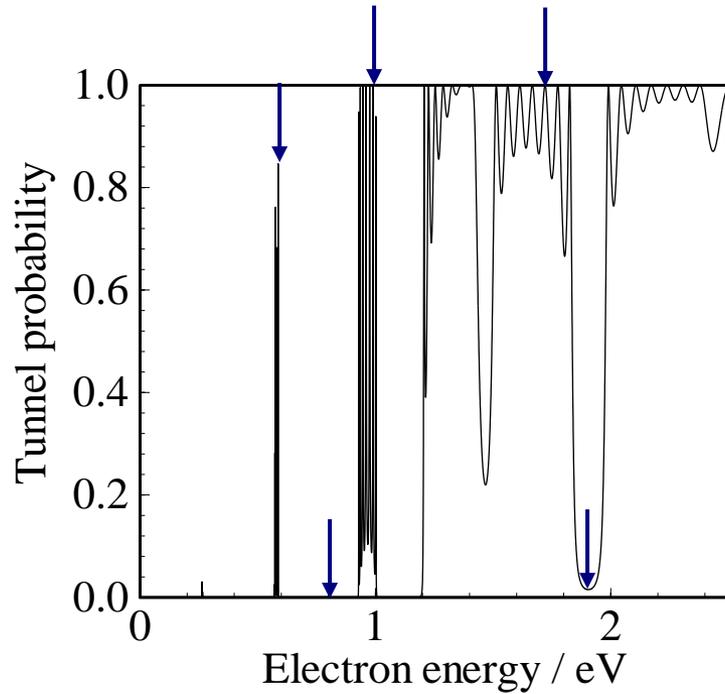
電子の透過と反射



光の透過と反射



多重量子井戸 (MQW) の透過: バンド



平面波法 I: 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 $|\mathbf{G}_{hkl}| < \mathbf{G}_{\max}$ の範囲で近似する**

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

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

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

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

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

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

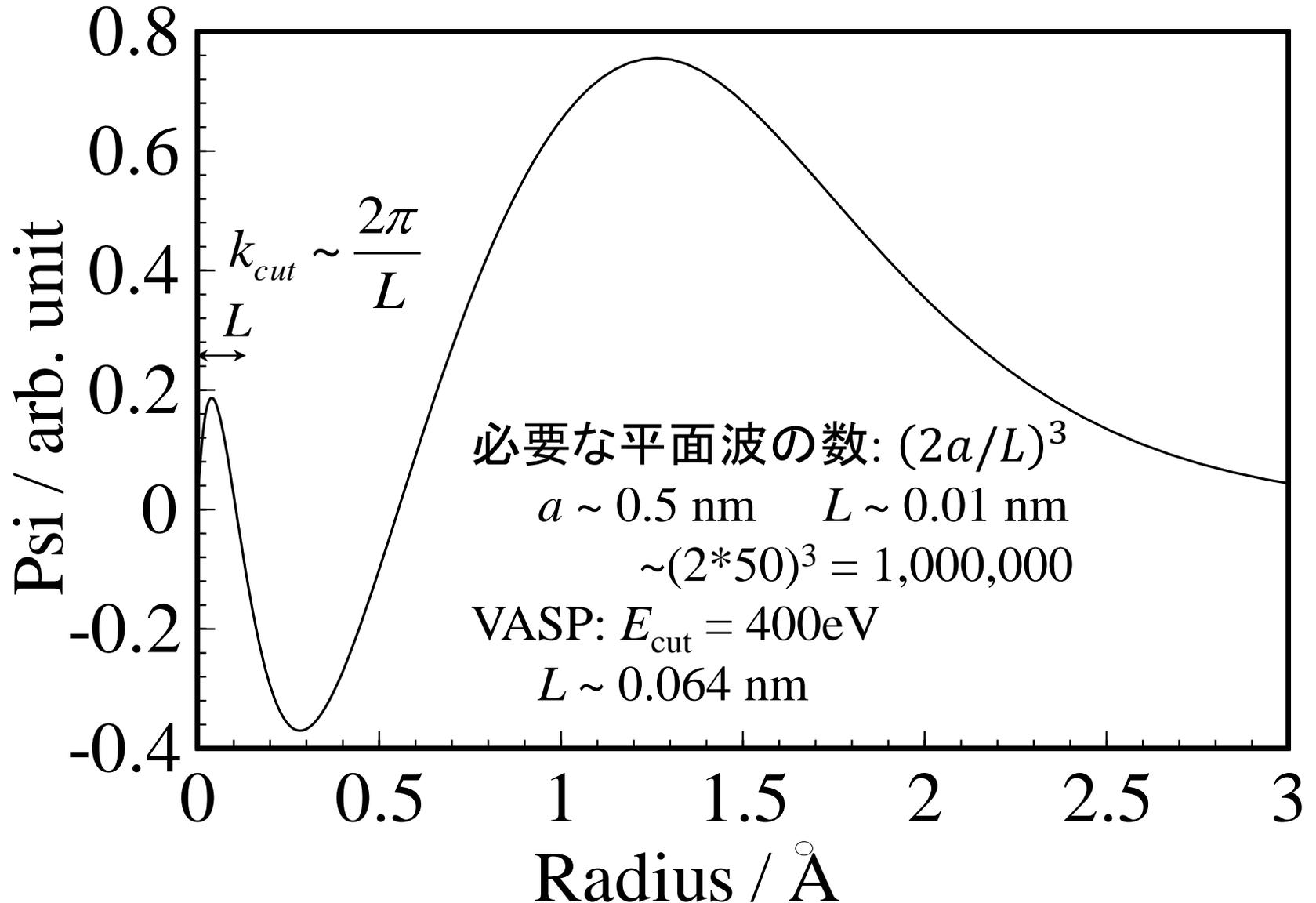
$$3\text{次元: } f(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} A_{h,k,l} \exp(i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r})$$

- ・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: $Rk_{\max} = \text{Min}(R_{\text{MT}}) * k_{cut}$)

Na原子の3s動径関数 (DV-X α 法で計算)



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

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

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

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

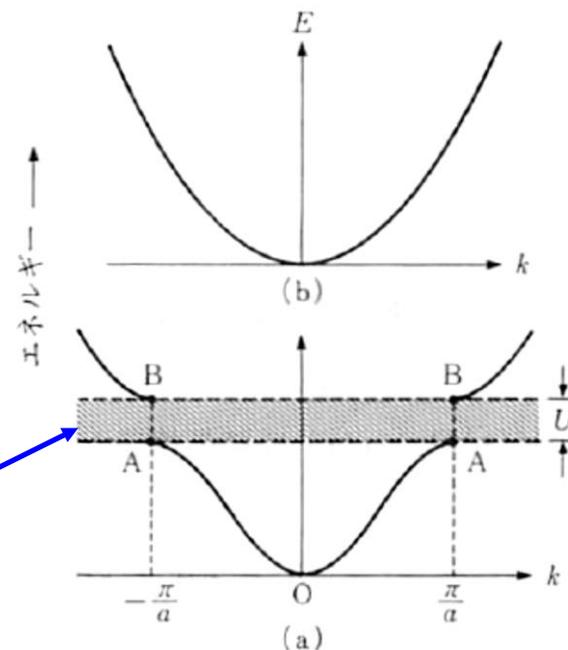
$$\begin{vmatrix} (\hbar^2/2m)k^2 - E & V_1^* \\ V_1 & (\hbar^2/2m)(k+G)^2 - E \end{vmatrix} = 0$$

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



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 α

平面波法 II: 一電子Schrödinger方程式から

バンド計算の方程式

一電子Schrödinger方程式

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

Blochの定理

$$\phi_{kl}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underline{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad \text{結晶格子の周期関数}$$

$$= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j c_{kj} \underline{u_{kj}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}$$

結晶格子の周期基底関数

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

バンド計算の方程式: 平面波基底

一電子Schrödinger方程式

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

Blochの定理

$$\phi_{kl}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

逆格子の波数を持つ平面波の重ね合わせ: 結晶格子の周期性

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum c_{\mathbf{G}_i} \exp(i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r})$$

$$\phi_{kl}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_i} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i} \exp(i[\mathbf{k} + \mathbf{G}_i] \cdot \mathbf{r})$$

$$\sum_{\mathbf{G}_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)^2 + V(\mathbf{r}) \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_i) \cdot \mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{G}_i} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_i) \cdot \mathbf{r}}$$

バンド計算の方程式: 平面波基底

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 + V(r) - E \right) c_{k+G_i} e^{i(k+G_i)\cdot r} = 0$$

$e^{i(k+G_i)\cdot r}$ の複素共役を左からかけて積分をとる。

$$\sum_{G_i} \left\langle e^{-i(k+G_j)\cdot r} \left| \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 + V(r) - E \right| e^{i(k+G_i)\cdot r} \right\rangle c_{k+G_i} = 0$$

$$\sum_{G_i} \left\langle e^{-i(k+G_j)\cdot r} \left| \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 - E \right| e^{i(k+G_i)\cdot r} \right\rangle c_{k+G_i} + \sum_{G_i} V_{G_j, G_i} c_{k+G_i} = 0$$

$$K_{G_j, G_i} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 - E \right] \int e^{i(G_i - G_j)\cdot r} dr$$

$G_i - G_j = G_{i'}$ が逆格子ベクトルのときのみゼロではない

$$V_{G_j, G_i} = \int e^{i(G_i - G_j)\cdot r} V(r) dr$$

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_{i'} - G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

一般性を失わずに下式のように書ける

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

k : 第一B.Z.内の任意の波数ベクトルにとれる

G_i, G_j : 格子ベクトル

平面波基底: 2基底

$$G_{-1,0,1} = -\frac{2\pi}{a}, 0$$

$$u_i(x) = e^{i(k-G)x}, e^{ikx}$$

$$V_{G_j, G_i} = \int e^{i(G_i - G_j)x} V(x) dx$$

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_i - G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 + V_0 - E & V_1 \\ V_{-1} & \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

平面波基底: 2基底, Γ 点

$$G_{-1,0,1} = -\frac{2\pi}{a}, 0$$

$$u_i(x) = e^{i(k-G)x}, e^{ikx}$$

$$V_{G_j, G_i} = \int e^{i(G_i - G_j)x} V(x) dx$$

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_i' - G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + V_0 - E & V_1 \\ V_{-1} & V_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + V_0 - E \right) (V_0 - E) - |V_1|^2 = 0$$

$$E^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + 2V_0 \right) E + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + V_0 \right) V_0 - |V_1|^2 = 0$$

$$x^2 + bx + c = 0$$

$$(x + b/2)^2 - b^2/4 + c = 0$$

$$x = [-b \pm \sqrt{(b^2 - 4c)}] / 2$$

$$E = \frac{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + 2V_0 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + 2V_0 \right)^2 - 4 \left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + V_0 \right) V_0 - |V_1|^2 \right)}}{2}$$

平面波基底: 2基底, X点

$$G_{-1,0,1} = -\frac{2\pi}{a}, 0$$

$$u_i(x) = e^{i(k-G)x}, e^{ikx}$$

$$k = \frac{\pi}{a}$$

$$V_{G_j, G_i} = \int e^{i(G_i - G_j)x} V(x) dx$$

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_i' - G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + V_0 - E & V_1 \\ V_{-1} & \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + V_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + V_0 \pm |V_1|$$

平面波基底: 3基底

$$G_{-1,0,1} = -\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a}$$

$$u_i(x) = e^{i(k-G)x}, e^{ikx}, e^{i(k+G)x}$$

$$V_{G_j, G_i} = \int e^{i(G_i - G_j)x} V(x) dx$$

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_i - G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 + V_0 - E & V_1 & 0 \\ V_{-1} & \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 - E & V_{-1} \\ 0 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a} \right)^2 + V_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

平面波基底: 3基底, Γ 点

$$G_{-1,0,1} = -\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a}$$

$$u_i(x) = e^{i(k-G)x}, e^{ikx}, e^{i(k+G)x}$$

$$k=0$$

$$V_{G_j, G_i} = \int e^{i(G_i - G_j)x} V(x) dx$$

$$\sum_{G_i} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_i)^2 \delta_{G_i, G_i - G_j} + V_{G_i, G_j} - E \right) c_{k+G_i} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 + V_0 - E & V_1 & 0 \\ V_{-1} & V_0 - E & V_{-1} \\ 0 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 + V_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

Fourier変換

Fourier変換

いくつかの定義がある

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fourier変換} \\ \text{Fourier逆変換} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt \\ f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fourier変換} \\ \text{Fourier逆変換} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(i2\pi ft) dt \\ f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(-i2\pi ft) d\omega \end{array}$$

Fourier変換の特徴

- ・時系列データを周波数データに変換
- ・空間系列データを波数(波長)データに変換
- ・元データの原点はFTデータの全空間に拡張される
- ・元の全空間データはFTデータの原点に還元される

幅 W のGauss関数のFourier変換は、幅 W^{-1} のGauss関数
Fourier変換したデータをFourier逆変換すると元のデータに戻る

Fourier級数展開

$$x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n}{T} t + b_n \sin \frac{2\pi n}{T} t \right)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \cos \frac{2\pi n}{T} t dt$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \sin \frac{2\pi n}{T} t dt$$

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp\left(i \frac{2\pi n}{T} t\right)$$

$$c_n = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) \exp\left(-i \frac{2\pi n}{T} t\right) dt$$

リーマン・ルベーグの定理: $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = 0$

離散フーリエ変換 (DFT)

$x(t)$ は $[0, T^w]$ 以外では 0 とし、 $x(0) = x(T^w)$ を仮定する

$$X(f) = T_s^w \sum_{j=0}^{N-1} x(t_j) \exp(-i2\pi f j T^w / N) \quad T_s^w = T^w / N$$

通常、係数を含まない式を離散フーリエ変換として使う

$$y(f_k) = \sum_{j=0}^{N-1} x(t_j) \exp(-i2\pi k j / N) \quad f_k = k / T^w$$

三角関数の計算を毎回せずに離散Fourier変換できる

$$y_k = \sum_{j=0}^{N-1} x_j w_N^{kj} \quad w_N = \exp(-i2\pi / N) : \text{回転因子}$$

$$\begin{aligned} w_N^{k+1} &= (\cos(-2\pi k / N) + i \sin(-2\pi k / N)) (\cos(-2\pi / N) + i \sin(-2\pi / N)) \\ &= (\cos(-2\pi k / N) w_{N,r} - \sin(-2\pi k / N) w_{N,i}) \\ &\quad + i (\cos(-2\pi k / N) w_{N,i} + \sin(-2\pi k / N) w_{N,r}) \\ &= (w_{N,r}^k w_{N,r} - w_{N,i}^k w_{N,i}) + i (w_{N,r}^k w_{N,i} + w_{N,i}^k w_{N,r}) \end{aligned}$$

離散フーリエ変換: 行列表現

離散Fourier変換

$$\begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_{N-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & & & & & & & \\ & 1 & w_N & & & & & & \\ & & w_N^2 & & & & & & \\ & & & w_N & & & & & \\ & & & & w_N^2 & & & & \\ & & & & & w_N & & & \\ & & & & & & w_N^2 & & \\ & & & & & & & w_N & \\ & & & & & & & & w_N^{(N-1)(N-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_{N-1} \end{pmatrix}$$

逆離散Fourier変換

$$\begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_{N-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 1 & 1 & & & & & & & \\ & 1 & w_N^{-1} & & & & & & \\ & & w_N^{-2} & & & & & & \\ & & & w_N & & & & & \\ & & & & w_N^2 & & & & \\ & & & & & w_N & & & \\ & & & & & & w_N^2 & & \\ & & & & & & & w_N & \\ & & & & & & & & w_N^{-(N-1)(N-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_{N-1} \end{pmatrix}$$

$w_N^k = w_N^{k \bmod N}$, $w_N^{k+N/2} = -w_N^k$ なので、 $k = 1 \sim N/2$ までの
計算だけすればよい

高速フーリエ変換 (FFT)

金谷健一, これならわかる応用数学教室, 共立出版社 (2003)

データ数は $N = 2^m$ でなければいけない

DFT (計算量 N^2) と同じ計算だが、 $M \log N$ の計算量ですむ

簡単なハード回路で実装でき、多並列化が容易 (GPU)

離散Fourier変換は、 $w_N^k = z$ と置き換えると、 x_j を係数とする多項式になる

$$y_k = \sum_{j=0}^{N-1} x_j w_N^{kj} = \sum_{j=0}^{N-1} x_j z^j$$

$$\begin{aligned} y_k &= x_0 z^0 + x_1 z^1 + x_2 z^2 + \cdots + x_{N-1} z^{N-1} \\ &= x_0 z^0 + x_2 z^2 + \cdots + x_{N-2} z^{N-2} \\ &\quad + z(x_1 z^0 + x_3 z^2 + \cdots + x_{N-1} z^{N-2}) \end{aligned}$$

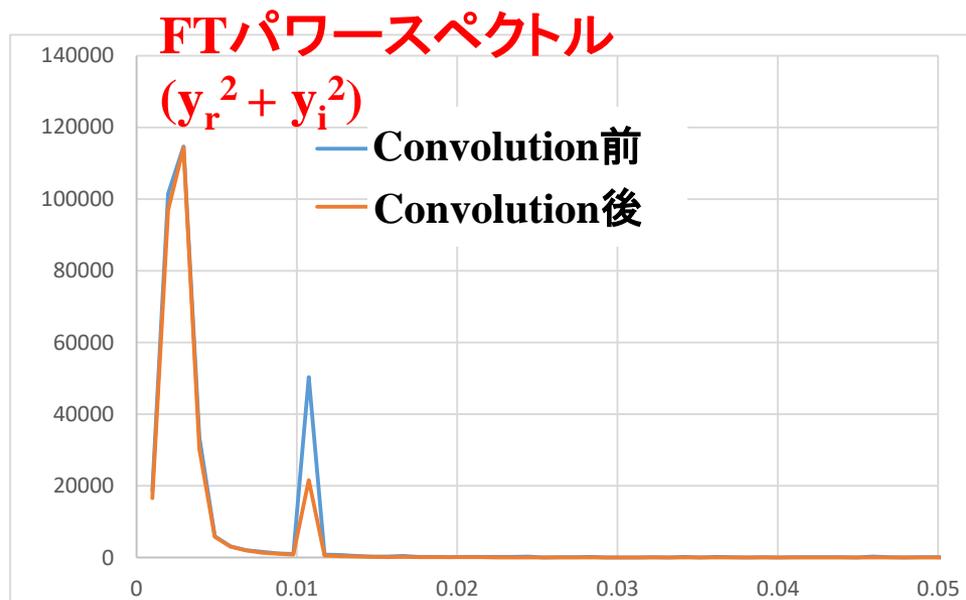
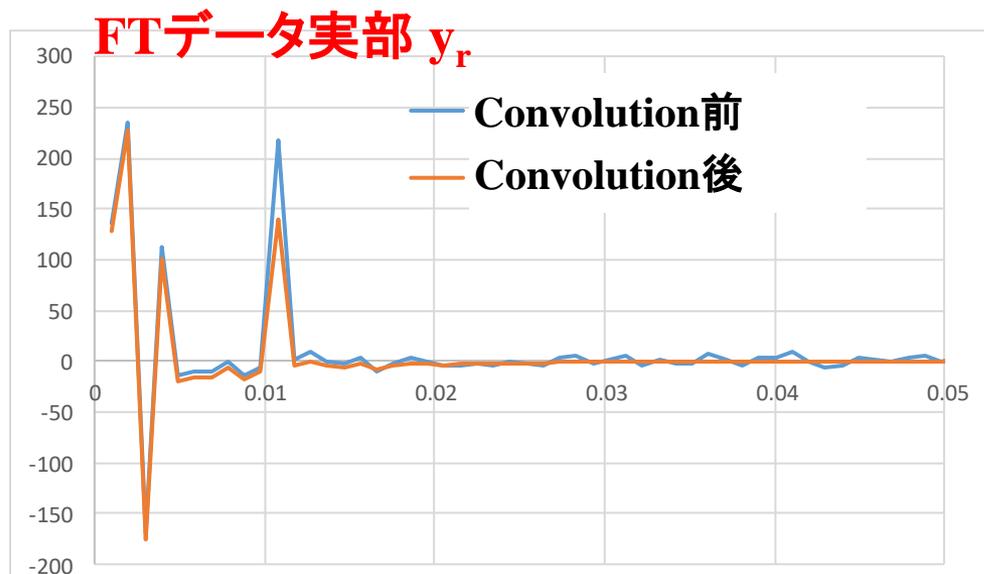
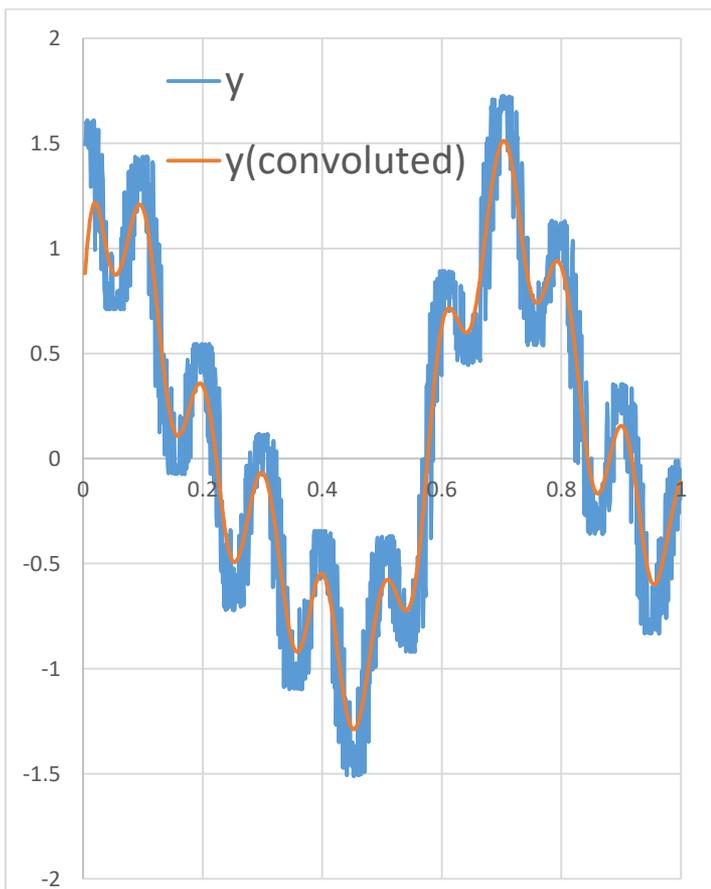
と変形すると、最後の式は、

項の数が $1/2$ で $z_2 = z^2$ に関する多項式であることがわかる

$$y_k = \sum_{j=0}^{N/2-1} x_{2j} z_2^j + z \sum_{j=0}^{N/2-1} x_{2j+1} z_2^j$$

Fourier変換の例

```
my ($f1, $p1, $A1) = ( 1.5, $pi/4.0, 1.0);  
my ($f2, $p2, $A2) = ( 3.0, $pi/3.0, 0.3);  
my ($f3, $p3, $A3) = (10.0, $pi/6.0, 0.5);  
$x += rand(0.03); # ノイズを入れる  
my $y = $A1 * sin(2.0*$pi * $f1 * $x + $p1)  
      + $A2 * sin(2.0*$pi * $f2 * $x + $p2)  
      + $A3 * sin(2.0*$pi * $f3 * $x + $p3);  
Convolution: w = 0.03 のGauss関数
```



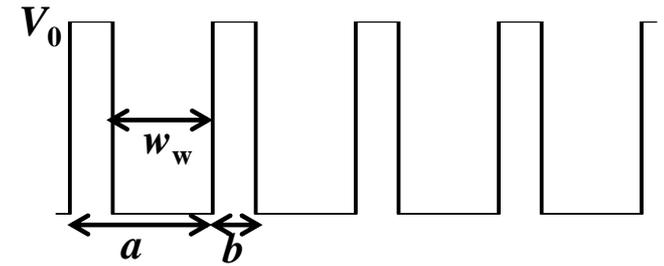
数值解法

バンド理論: Kronig-Penneyモデル

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

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

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



井戸-障壁での境界条件: ϕ, ϕ' が連続

Blochの定理: $\phi(x+a) = \lambda \phi(x)$ $\lambda = \exp(ika)$

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

左辺の行列の行列式が 0 になる必要がある

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

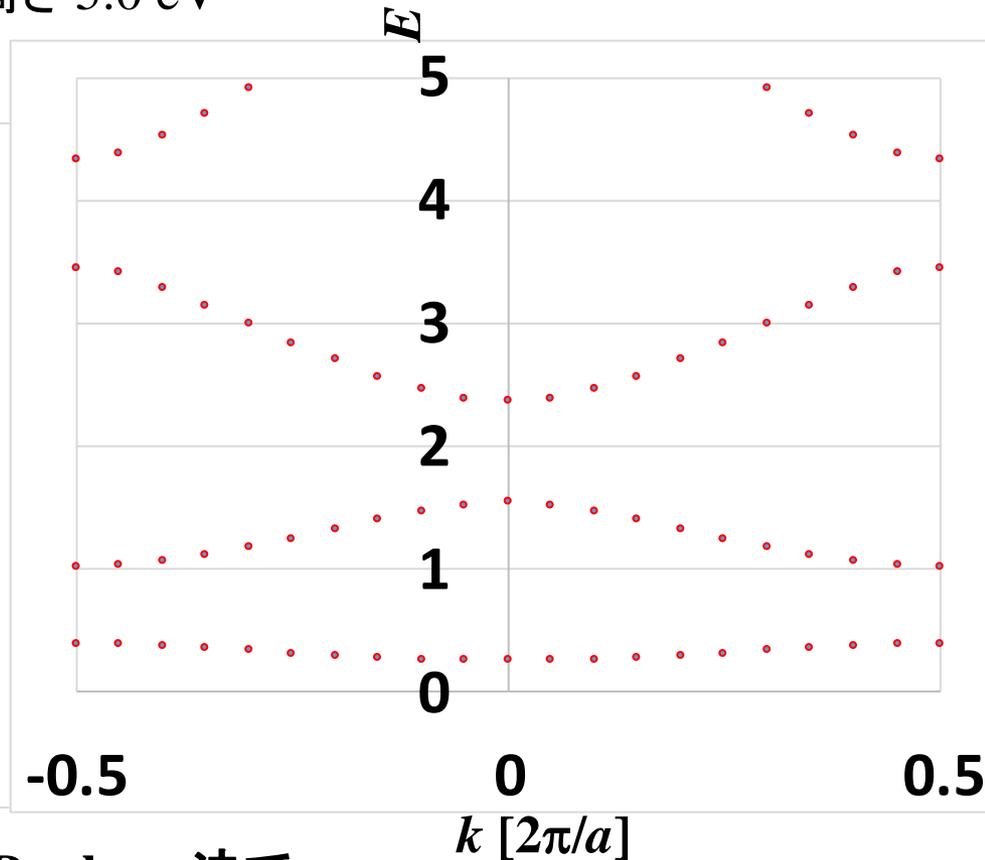
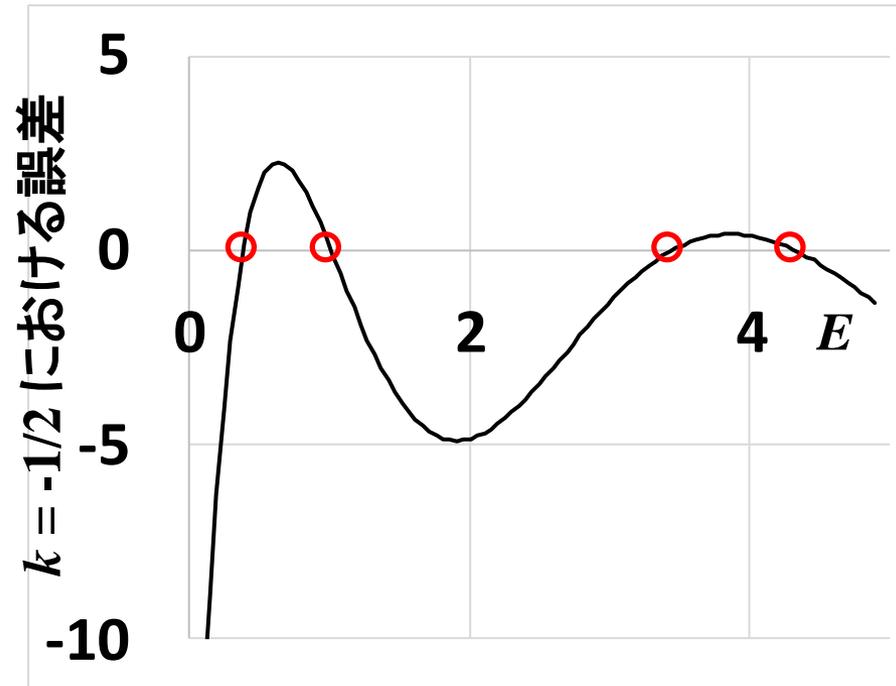
bV_0 が一定の条件で $b \Rightarrow 0$ の近似を取ると

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

Kronig-Penney方程式の解法

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

有効質量 m_e , $k = (2\pi/a)[-1/2, 1/2]$



左図から求めた近似値

0.3675

1.0045

3.4545

4.3365

Newton-Raphson法で

誤差 10^{-10} で計算

0.3934

1.0244

3.4585

4.3345

常微分方程式の境界値問題: ノイメロフ積分

菅野暁 監修, 足立裕彦、塚田 著, スレーター分子軌道計算, 第3章
東京大学出版会 (1982)

原子のSchrödinger方程式の動径関数 (Rydberg単位)

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left[-\varepsilon + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad \lim_{r \rightarrow 0, \infty} R(r) = 0$$

$$P(r) = rR(r)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} P(r) = g(r)P(r) \quad g(r) = -\varepsilon + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} = -\varepsilon - 2\frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$$

$$P_{n+1} - 2P_n + P_{n-1} = h^2 P''_n + O(h^4) = h^2 g_n P_n + O(h^4) \quad \text{中央の式までは Verlet法}$$

$$P_{n+1} = (2 + h^2 g_n) P_n - P_{n-1}$$

ノイメロフ (Noumerov) 積分:

$$y_n = P_n - \frac{h^2 P''_n}{12} = P_n \left(1 - \frac{h^2 g_n}{12} \right) \quad \text{として次の式を使うと、さらに精度が上がる}$$

$$y_{n+1} = \left(2 + \frac{h^2 g_n}{1 - h^2 g_n / 12} \right) y_n - y_{n-1} + O(h^6)$$

常微分方程式の境界値問題: 波動関数

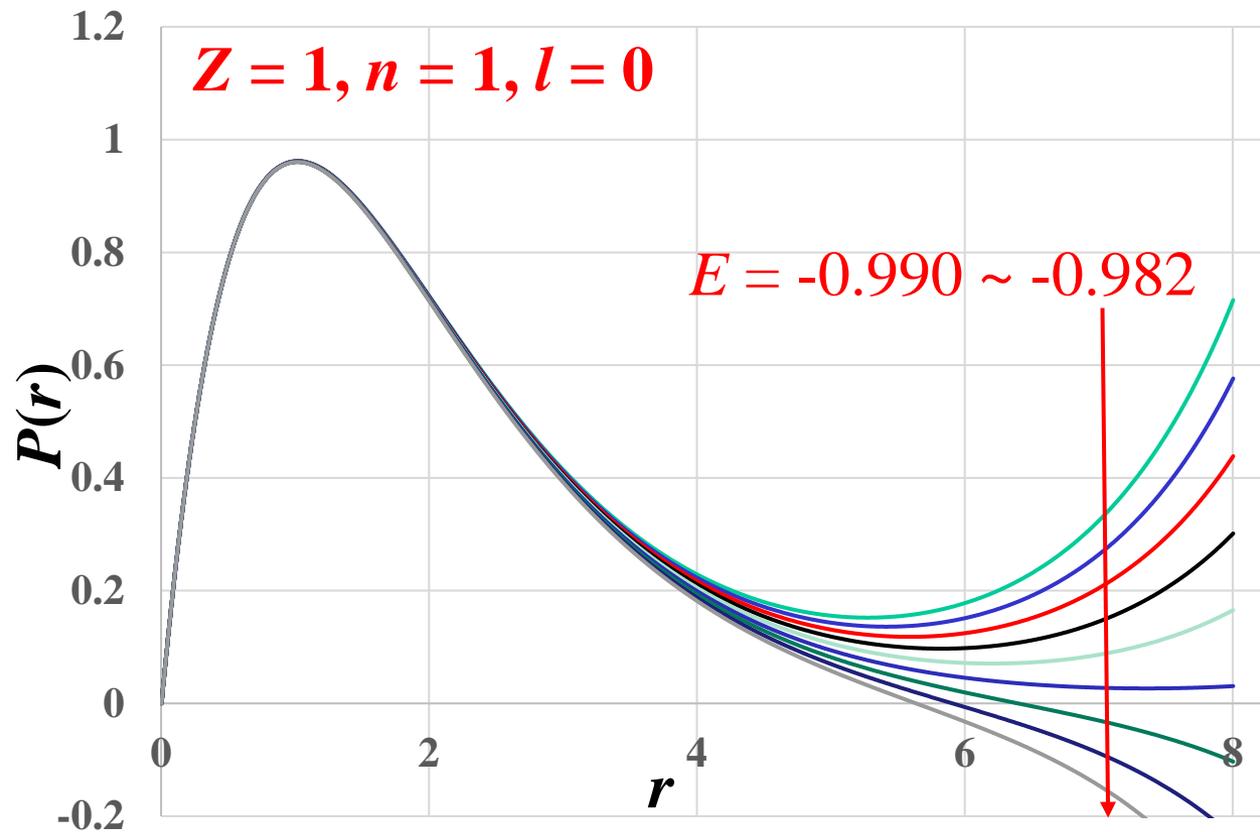
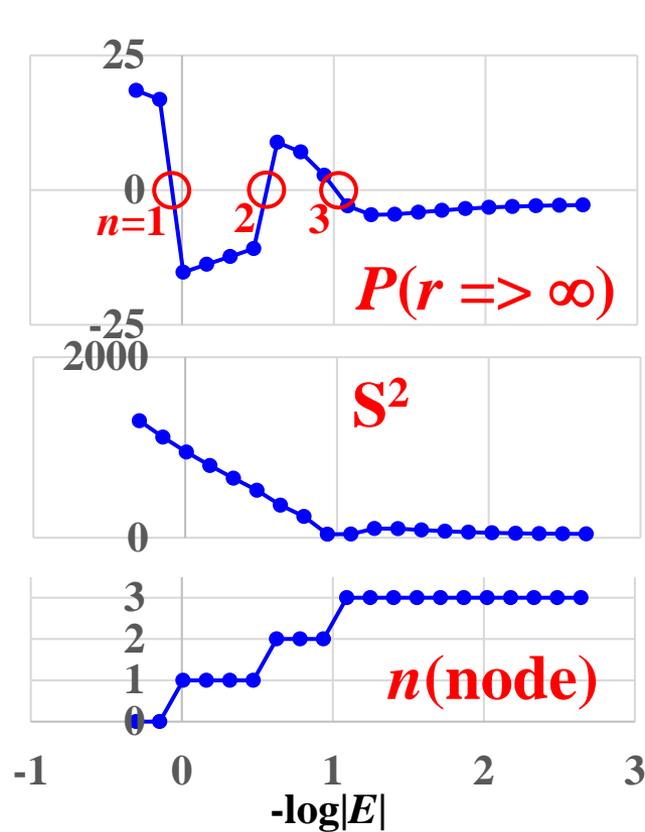
菅野暁 監修, 足立裕彦、塚田 著, スレーター分子軌道計算, 第3章
 東京大学出版会 (1982)

$$P(r) = rR(r)$$

$$P_{n+1} = (2 + h^2 g_n)P_n - P_{n-1} \quad g_n = -E - 2\frac{Z}{r_n} + \frac{l(l+1)}{r_n^2}$$

初期条件: $P_0 = 0, P_1 = \alpha$

E を変えて境界条件 $\lim_{r \rightarrow 0, \infty} P(r) = 0$ を満たすようにする



常微分方程式の境界値問題: 波動関数

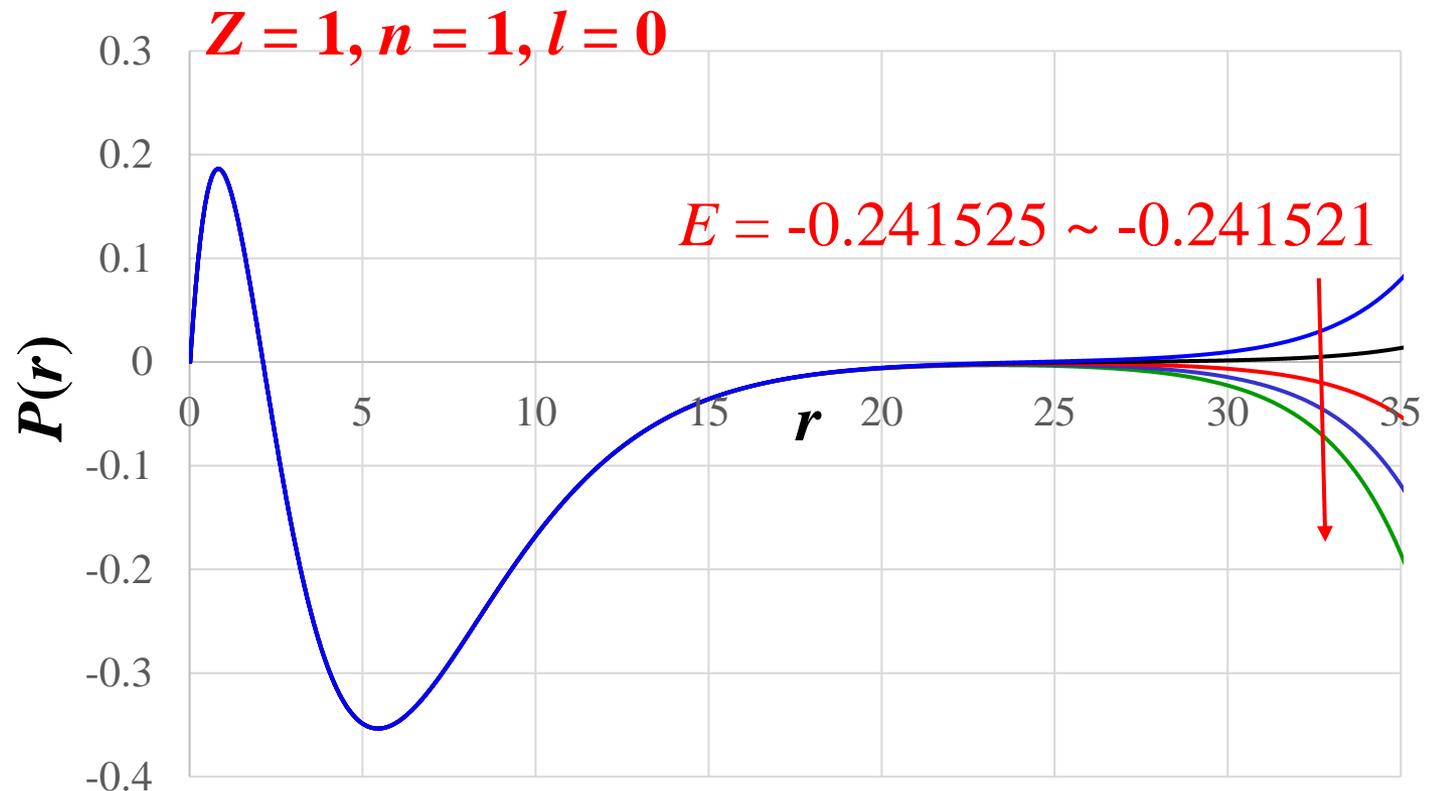
菅野暁 監修, 足立裕彦、塚田 著, スレーター分子軌道計算, 第3章
東京大学出版会 (1982)

$$P(r) = rR(r)$$

$$P_{n+1} = (2 + h^2 g_n)P_n - P_{n-1} \quad g_n = -E - 2\frac{Z}{r_n} + \frac{l(l+1)}{r_n^2}$$

初期条件: $P_0 = 0, P_1 = \alpha$

境界条件: $\lim_{r \rightarrow 0, \infty} P(r) = 0$



動径関数の境界値

菅野暁 監修, スレーター分子軌道計算, 第3章, 東京大学出版会 (1982)

藤原毅夫著、固体電子構造論、内田老鶴圃 (2015)

$$P(r) = rR(r)$$

$$P_{n+1} = (2 + h^2 g_n)P_n - P_{n-1} \quad g_n = -E - 2\frac{Z}{r_n} + \frac{l(l+1)}{r_n^2}$$

境界条件1 ($r \sim 0$): $R_l(r) \propto r^l + \dots$
 $P_l(r) \propto r^{l+1} + \dots$

境界条件2 ($r \rightarrow \infty$): $R_l(r) \propto \exp(-\sqrt{-E}r)$
 $P_l(r) \propto r \exp(-\sqrt{-E}r)$ (原子単位)

- (1) $P_l^{\text{in}}(r)$ を $r = 0$ から r が増加する方向に $r = r_c$ まで積分
- (2) $P_l^{\text{out}}(r)$ を 大きな $r = r_{\text{out}}$ から r が減少する方向に $r = r_c$ まで積分
- (3) 係数を調整して、 $P_l^{\text{in}}(r_c) = P_l^{\text{out}}(r_c)$ とする
- (4) $dP_l^{\text{in}}(r_c) / dr = dP_l^{\text{out}}(r_c) / dr$ となるように E を調整する
- (5) $\varepsilon = |dP_l^{\text{in}}(r_c) / dr - dP_l^{\text{out}}(r_c) / dr|$ がある微少数以下になったら解が得られたとする

動径関数の境界値問題の解法

菅野暁 監修, スレーター分子軌道計算, 第3章, 東京大学出版会 (1982)

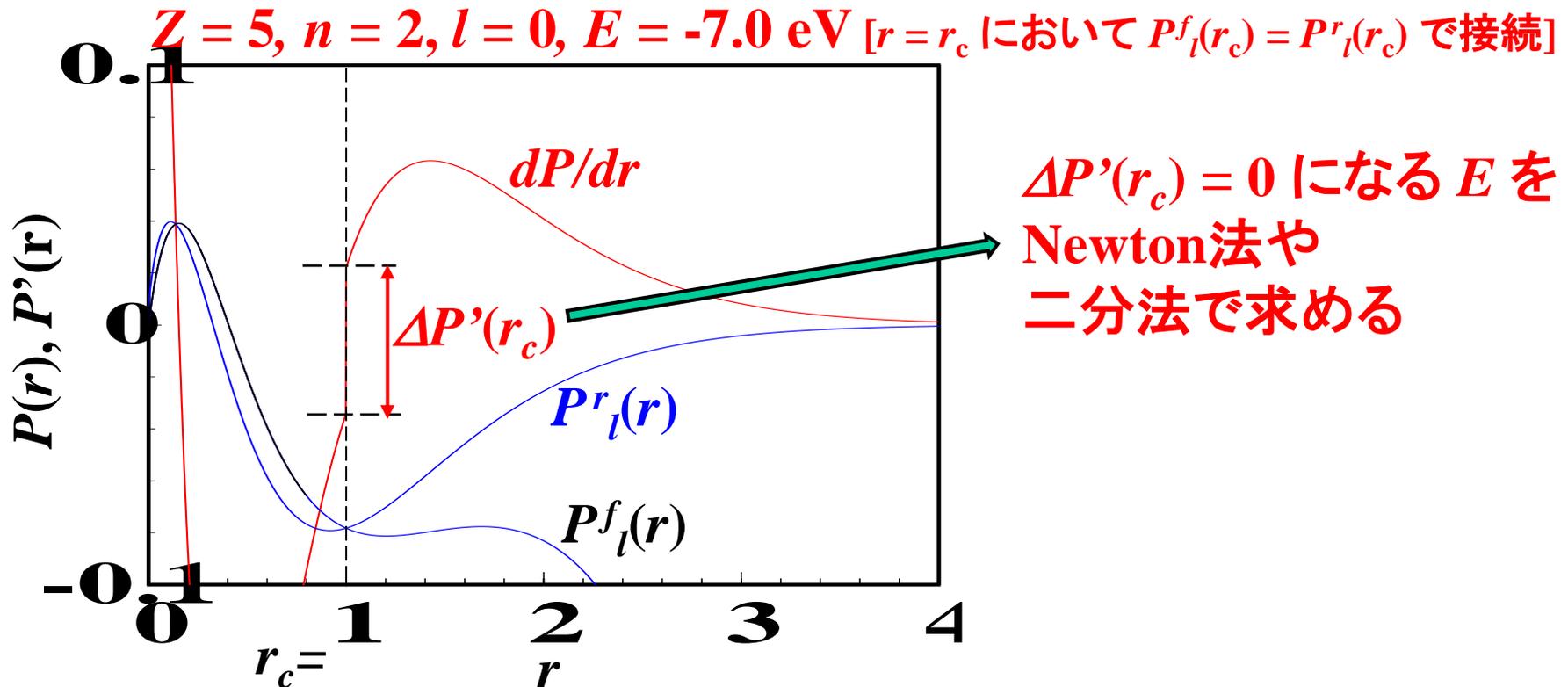
藤原毅夫著, 固体電子構造論, 内田老鶴圃 (2015)

$$P(r) = rR(r)$$

$$P_{n+1} = (2 + h^2 g_n) P_n - P_{n-1} \quad g_n = -E - 2 \frac{Z}{r_n} + \frac{l(l+1)}{r_n^2}$$

境界条件1 ($r \sim 0$): $P^f_l(r) \propto r^{l+1} + \dots$

境界条件2 ($r \rightarrow \infty$): $P^r_l(r) \propto r \exp(-\sqrt{-E}r)$



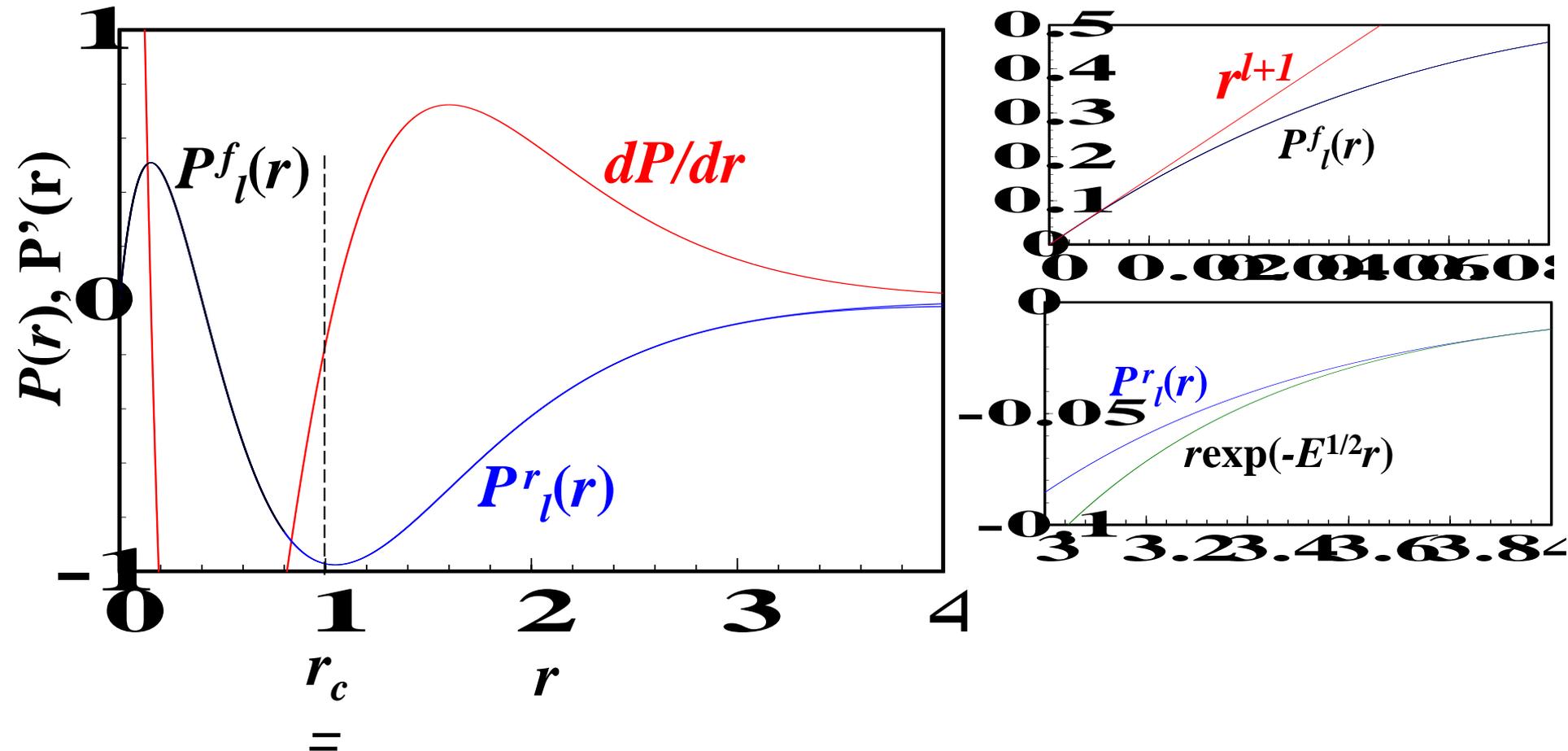
動径関数の境界値問題の解法

菅野暁 監修, スレーター分子軌道計算, 第3章, 東京大学出版会 (1982)

藤原毅夫著, 固体電子構造論, 内田老鶴圃 (2015)

$\Delta P'(r_c) = 0$ になる E をNewton法で求める

$Z = 5, n = 1, l = 0, E = -6.24983 \text{ eV}$ (精確値: $-Z^2/n^2 = -6.25$)



ノイメロフ積分: 規格化

菅野暁 監修, 足立裕彦、塚田 著, スレーター分子軌道計算, 付録A
東京大学出版会 (1982)

異なる原子で同じ r メッシュが使えるように規格化

$$r = \mu x = \left(9\pi^2 / 128Z\right)^{1/3} x$$

$$U(x) = \frac{\mu x}{2Z} V(x) : U(x) \text{ は } x = 0 \text{ で } 1、\text{無限大で } 0$$

(異なる原子でほぼ同一になる (Thomas-Fermi模型))

Thomas-Fermi模型の解を初期値に使う

以上のような座標点を用いて式 (A-13) を計算するのであるが, それにはポテンシャル $V(r)$ の初期値を与えなければならない. まず最初の計算の $V(r)$ の初期値 $V^{0l}(r)$ としてトーマス・フェルミの方程式

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = [\phi(x)]^{3/2} x^{-1/2} \quad (\text{A-18})$$

を境界条件 $\phi(0)=1, \phi(\infty)=0$ で求める. そして $V^{0l}(r)$ は

$$r V^{0l}(r) = -2Z\phi(x) \quad (\text{A-19})$$

の関係から得られる. また固有値の初期値 E_{nl}^{0l} としてはやはりトーマス・フェルミ模型によるエネルギー準位を採用する (計算は繰り返し行なってセルフコンシステントになるようにするので, これらの初期値の選択はそれほど重要ではない).

常微分方程式の境界値問題: Thomas-Fermiモデル

後藤憲一 他, 詳解現代物理学演習、共立出版 (1972)

$\phi(r)$: 遮蔽された原子核ポテンシャル

$$\phi(r) \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r} & (r \rightarrow 0) \\ 0 & (r \rightarrow \infty) \end{cases}$$

規格化

$$\chi(r) = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze} r\phi(r) = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze} r(E_F / e + \phi(r))$$
$$r = by = 0.8853Z^{-1/3} a_0 y$$
$$b = Z^{-1/3} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{a_0}{2}$$
$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.52921 \text{ \AA}$$

電子密度による近似 (Thomas-Fermiモデル)

$$y^{1/2} \frac{d^2 \chi}{dy^2} = \chi^{3/2} \quad \chi(y) \rightarrow 1 \quad (y \rightarrow 0)$$
$$0 \quad (E_F = 0, y \rightarrow \infty)$$

$$\int \rho(r) dv = Ze \quad \rho(r) = \epsilon_0 \nabla^2 \phi(r)$$

常微分方程式の境界値問題: Thomas-Fermiモデル

後藤憲一 他, 詳解現代物理学演習, 共立出版 (1972)

$$\frac{d^2 \chi}{dy^2} = y^{-1/2} \chi^{3/2}$$

$$\chi_{n+1} - 2\chi_n + \chi_{n-1} = h^2 \chi''_n + O(h^4) = h^2 y_n^{-1/2} \chi_n^{3/2} + O(h^4)$$

$$\chi_{n+1} = 2\chi_n - \chi_{n-1} + h^2 y_n^{-1/2} \chi_n^{3/2}$$

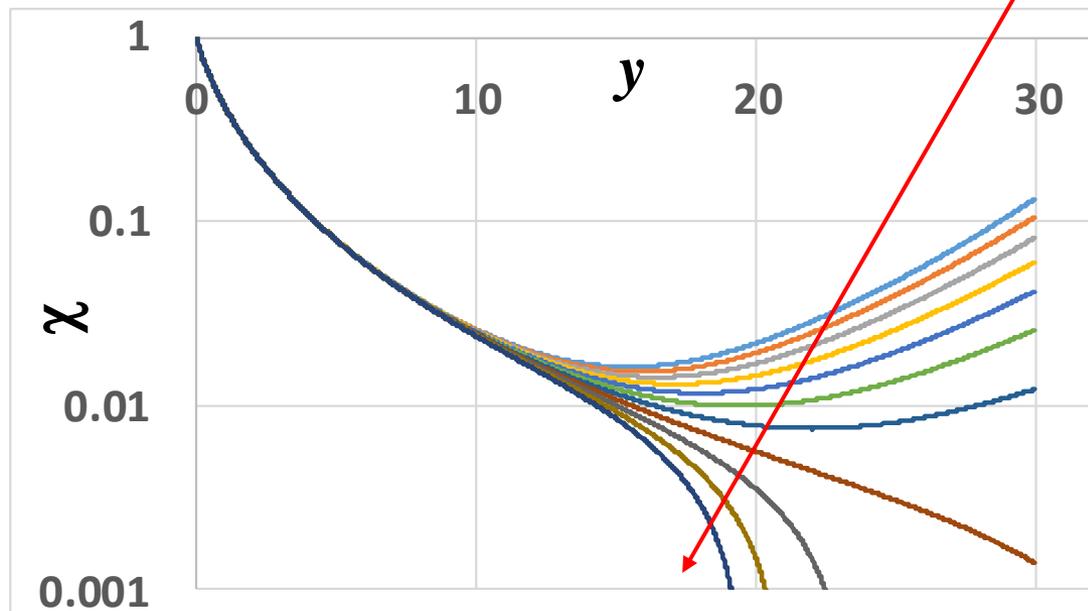
初期条件: $\chi_0 = 1$ $\chi_1 = 1 - \alpha$

境界条件:

$$\chi_n > 0, \quad |\chi_n| < \text{EPS}$$

$$\chi_n' < 0, \quad |\chi_n'| < \text{EPS}'$$

$$\alpha = 0.01442860$$
$$\sim 0.01442869$$



常微分方程式の境界値問題: Thomas-Fermiモデル

- 漸化式が与えられている

境界条件 ($y \sim 0$): Maclaurin展開^[1]

$$y(x) = 1 + Bx + \frac{4}{3}x\sqrt{x} + \frac{2}{5}Bx^{\frac{5}{2}} + \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

$$y'(x) = B + 2\sqrt{x} + Bx^{\frac{3}{2}} + x^2 + \frac{3}{20}Bx^{\frac{5}{2}} + \dots$$

$$B = y'(0) \sim -1.588076779$$

境界条件 ($y \rightarrow \infty$)^[2]: $\chi(y) \cong 144/y^3$

より遠方で^[3] $y(x) \simeq \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{3}{\lambda}}\right]^{\lambda}}, y'(x) \simeq -\frac{\frac{3}{x_0} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{3}{\lambda}-1}}{\left[1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{3}{\lambda}}\right]^{\lambda+1}}$

$$\lambda = 3.886, x_0 = 5.2415$$

[1] M.A. Noor, S.T. Mohyud-Din. Homotopy, Perturbation method for solving Thomas-Fermi equation using Pade approximation, *Int. J. Nonlinear Sci.* **8** (2009) 27

[2] R.G. パール, W. ヤング “原子・分子の密度汎関数法”, シュプリンガー・フェアラク東京 (1996)

[3] M. Desaix, D. Anderson, and M. Lisak, *Eur. J. Phys.* **25**(2004) 699.

常微分方程式の境界値問題: Thomas-Fermiモデル

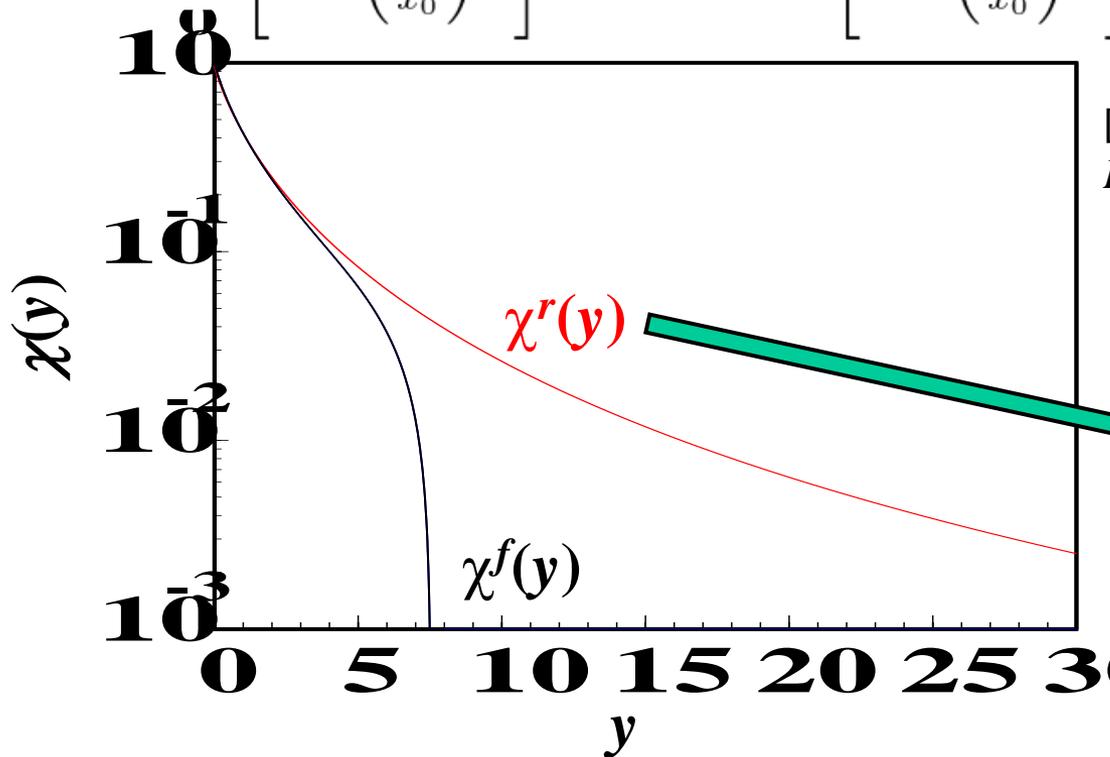
$r=0$ から前進解 $\chi^f(y)$ を求めると、 r が大きくなると発散する
 大きい $r=r_e$ から内側に $r=0$ まで $\chi^r(y)$ を解くほうがよい

次の漸近解 ($y \rightarrow \infty$) [1] を使うと、かなり良い結果が得られる

$$y(x) \simeq \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{3}{\lambda}}\right]^{\lambda}}, y'(x) \simeq -\frac{\frac{3}{x_0} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{3}{\lambda}-1}}{\left[1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{3}{\lambda}}\right]^{\lambda+1}}$$

$$\lambda = 3.886$$

$$\lambda x_0 = 5.2415$$



[1] M. Desaix, D. Anderson, and M. Lisak, *Eur. J. Phys.* **25**(2004) 699.

$\Delta y = 0.01$ で Verlet法を使うと、 $\chi(0) = 0.95998$ となり、4%の誤差が出る

常微分方程式の境界値問題: Thomas-Fermiモデル

最初から解く場合: 大きい $r = r_e$ で、 $\chi(r_e)$ と $\chi'(r_e)$ を与える必要

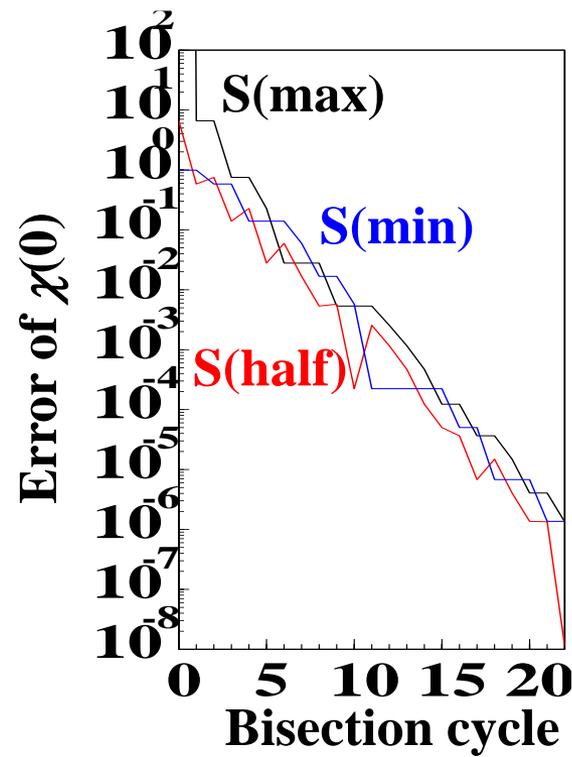
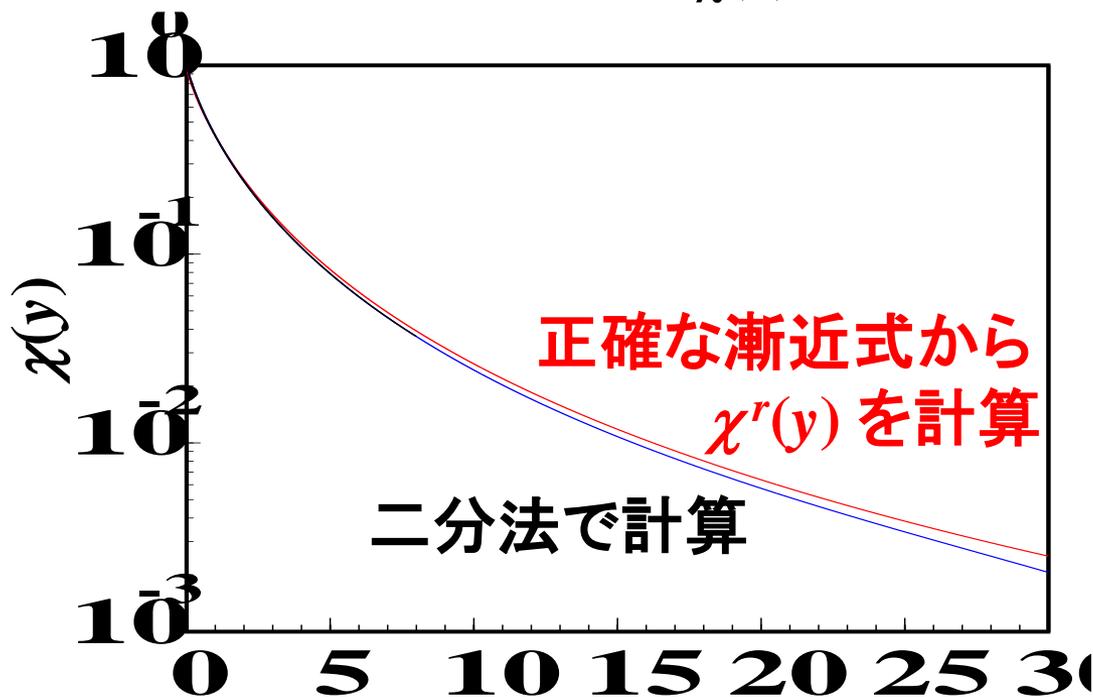
ここでは荒い漸近解^[1]を使ってみる

$$\chi(y) \cong B / y^3 \quad B = 144$$

[1] R.G. パール, W. ヤング “原子・分子の密度汎関数法”, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1996)

実際に $B = 144$ から $r = 0$ に向かって計算すると、

$\chi(0)$ が非常に大きくなる \Rightarrow 例えば $B = (10, 150)$ を初期値にし、 $\chi(0) = 1.0$ になるように二分法で解く



常微分方程式の境界値問題の解き方

典型的な場合：二階微分方程式では f_0, f'_0 が必要
境界条件を満足するためのパラメータが含まれる

Thomas-Fermi方程式:

初期条件は $\chi(0) = 1$ 。 $\chi'(0)$ を与える必要がある。

$\chi'(0)$ を境界条件 $\chi(r) \rightarrow 0$ ($r \rightarrow \infty$) を
満たすように調節する。

Schrödinger方程式の動径分布関数 $R(r)$:

初期条件は $R(0) = 0$ 。

斉次方程式では、 $R(r)$ の係数は任意のため、
 $R'(0)$ は適当に選んで構わない。

固有値 E を境界条件 $R(r) \rightarrow 0$ ($r \rightarrow \infty$) を
満たすように調節する。

・有限区間の境界値問題: 有限要素法など