

固体物理学 Assignment (第9回)

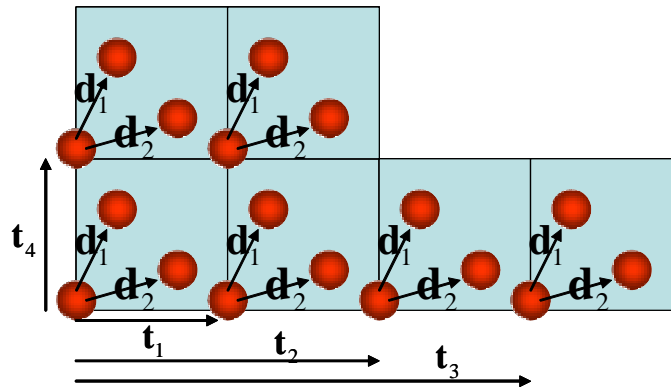
ここでは今日勉強した強結合近似(tight binding model)を用いて fcc 構造を持った固体のバンド構造を計算してみることにしましょう。

1)このために、まず初めに授業で出てきた tight binding model をもう少し一般化します。一般に結晶固体は単位胞(unit cell)の繰り返しにより構成されています。そしてこの単位胞の形やその中の原子の位置により bcc, fcc といった結晶構造が区別されています。そこで一般にある結晶(例えば fcc)の単位胞中では位置 \mathbf{d}_μ ($\mu=1, 2, 3, \dots$) に原子が居るものとします。またそれぞれの原子の軌道(例えば s 軌道、p 軌道などのこと)を i ($i=s, p, \text{etc.}$) であらわすことにしましょう。そして位置 \mathbf{r} で感じる、単位胞内の位置 \mathbf{d}_μ に居る原子の軌道 i の波動関数を $\phi_{\mu,i}(\mathbf{r}-\mathbf{d}_\mu)$ と書くことにします。

このとき、次の関数 $\Phi_{\mu,i}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は Bloch 関数となっていることを確認して下さい。

$$\Phi_{\mu,i}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \phi_{\mu,i}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{t}_m) \quad \text{---- (1)}$$

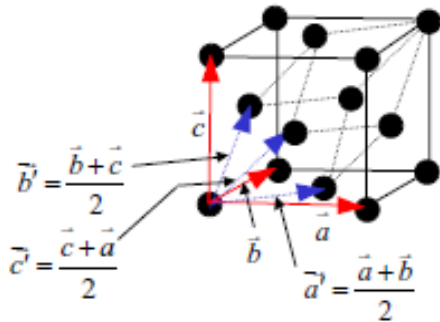
ただしここで \mathbf{t}_m はゼロ番目の単位胞から m 番目の単位胞までの距離を表すベクトルであり、 N は考えている結晶固体中に含まれる単位胞の総数を表します。また \mathbf{t}_m 記号はゼロ番目の単位胞から数えて N 番目の単位胞までの和を意味します。



2)次に fcc 構造に特有な事情を考慮することになります。ご存知のように fcc 構造の単位胞には1個の原子が含まれます。すなわち、上の一般を fcc に当てはめた場合には $\mu=1$ だけを考慮すればよいことがわかります。またバンドに寄与する軌道としては最外殻の s 軌道および p 軌道 (p_x, p_y, p_z 軌道) を考えれば十分です。つまり $i=s, p_x, p_y, p_z$ の4つを考えることになります。また tight binding model では、授業で扱った最もシンプルな場合にもあったように、各原子の軌道間の overlap は第一近接原子までを取り込むことになります。こ

このとき fcc 結晶における第一近接原子は $\mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1), \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0)$ の12個を取れ

ばよいことがわかります。以上に述べたことを、fccの結晶構造や周期表を眺めて、自分なりに納得して下さい。



室温もしくは数字で表された絶対温度における元素の主な結晶構造 (fcc, hcp, bcc)

H ⁺																	He ⁺	
Li ⁺	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na ⁺	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar ⁺	
K ⁺	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr ⁺	
Rb ⁺	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe ⁺	
Cs ⁺	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mg	Nd	Lu		

3) ではよいよ fcc のバンド構造を tight binding model で考えることにしましょう。まず手始めに s 軌道起因のバンド分散関係を tight binding model を使って求めます。この場合には (1) 式で $\mu=1$ および $i=s$ (つまり s 軌道の contribution だけを考える) とすればよいので、考慮すべき Bloch 関数は以下のように書けます。

$$\Phi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_m} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) \quad \text{----- (2)}$$

これが fcc 結晶中の各原子の s 軌道の overlap によって出来る固体中の電子状態を表します。そのエネルギー固有値は、結晶のハミルトニアンを H として、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \int \Phi_s^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Phi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{----- (3)}$$

と書けることに成ります。(3) 式に (2) 式を代入し、H を挟んだ overlap を第一近接原子までとることにより、以下に詳細にその過程を示すような計算を行って fcc 結晶中の s 軌道起因のバンド分散を求めることができることを自分でフォローし、納得してください。

< fcc 結晶の s 軌道起因のバンド分散の tight binding model 計算 >

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \int \Phi_s^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Phi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_n} \phi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_m} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} \quad \text{----- (4)} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \int \phi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

ここで overlap 積分は $n=m$ (つまり同じ単位胞中の同じ原子同士の積分) および第一近接原子 ($|n - m|=1$) 間の積分だけを考慮し、第二近接以遠の原子間の overlap 積分は無視(すなわちゼロと)することにする。つまり

$$\int \phi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{t}_n)H\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{t}_n)d\mathbf{r} = \varepsilon_s \quad \text{s 軌道のエネルギー}$$

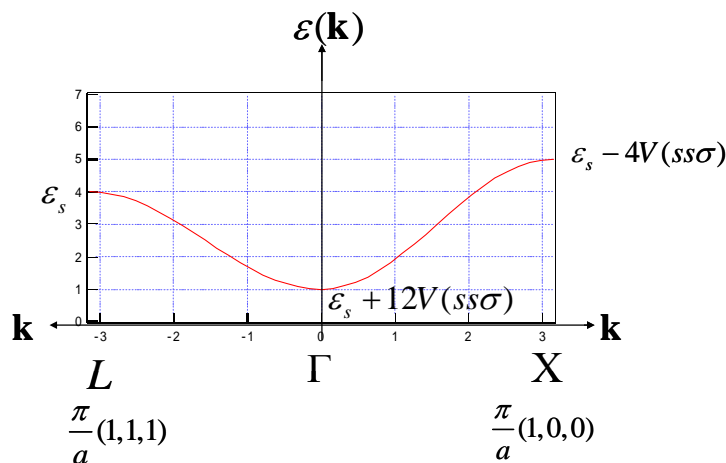
$$\int \phi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{t}_n)H\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{t}_n-\mathbf{t}_l)d\mathbf{r} \equiv V(ss\sigma) \quad \mathbf{t}_l \text{ は第一近接原子間距離} \quad \text{---- (5)}$$

$$\mathbf{t}_n \text{ と } \mathbf{t}_m \text{ が第二近接以遠では } \int \phi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{t}_n)H\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{t}_m)d\mathbf{r} = 0$$

とすると、各 n について m は $m=n$ あるいは $m=n$ の第一近接 (つまり 12 通りの \mathbf{t}_l) だけを取る場合にのみ overlap 積分はノンゼロの値を持つ。また各 n は $n=1 \sim N$ までの N 個の値を取れるので、結局 (4) 式は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \int \Phi_s^*(\mathbf{k},\mathbf{r})H\Phi_s(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{t}_m-\mathbf{t}_n)} \int \phi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{t}_n)H\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{t}_m)d\mathbf{r} \\ &= \varepsilon_s \quad n=m, \text{ 但し } n=1,2,\dots,N \\ &+ \sum_{\mathbf{t}_l} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_l} V(ss\sigma) |n-m|=1 \text{ の第一近接を表す 12 個の } \mathbf{t}_l \text{ に対する和} \\ &= \varepsilon_s + V(ss\sigma) \times \left\{ e^{i(k_x \frac{a}{2} + k_z \frac{a}{2})} + e^{i(k_y \frac{a}{2} - k_z \frac{a}{2})} + e^{i(-k_x \frac{a}{2} + k_z \frac{a}{2})} + e^{i(-k_y \frac{a}{2} - k_z \frac{a}{2})} \right. \\ &\quad + e^{i(k_x \frac{a}{2} + k_z \frac{a}{2})} + e^{i(k_x \frac{a}{2} - k_z \frac{a}{2})} + e^{i(-k_x \frac{a}{2} + k_z \frac{a}{2})} + e^{i(-k_x \frac{a}{2} - k_z \frac{a}{2})} \\ &\quad \left. + e^{i(k_x \frac{a}{2} + k_y \frac{a}{2})} + e^{i(k_x \frac{a}{2} - k_y \frac{a}{2})} + e^{i(-k_x \frac{a}{2} + k_y \frac{a}{2})} + e^{i(-k_x \frac{a}{2} - k_y \frac{a}{2})} \right\} \quad \text{---- (6)} \\ &= \varepsilon_s + 4V(ss\sigma) \left\{ \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right\} \end{aligned}$$

4) ここでは詳細な議論は省きますが、通常 $V(ss\sigma) < 0$ となります。このため (6) 式で得られた fcc 結晶の s 軌道起源のバンド分散を $-L$ 方向 // (111) および $-X$ 方向 // (1,0,0) に沿って図示すると、次のようになることを確認して下さい。これは後に述べるように、fcc 結晶のバンド図における empty state のバンド分散関係に相当するものです。



5) fcc 結晶の s 軌道起因のバンド分散が無事に求まったので、次は p 軌道起因のバンド分散を tight binding model で計算してみることにしましょう。fcc を考えているので、s 軌道の場合と同様に単位胞に含まれる原子の数は 1 個、つまり一般的な Bloch 関数の表現 (1) 式で $\mu=1$ とおきます。ただし軌道の種類としては p 軌道の場合 p_x, p_y, p_z の 3 つを考えなければいけないので (1) 式で $i = p_x, p_y, p_z$ とおくことになります。つまり p 軌道に対しては、

$$\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) \quad \text{----- (7)}$$

ただし $i = p_x, p_y, p_z$ として

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_i c_i \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_x \Phi_x(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_y \Phi_y(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_z \Phi_z(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{----- (8)}$$

のような Bloch 関数を考えることにします。なお、(8) 式では本当は $i = p_x, p_y, p_z$ と書くべきですが、字が小さくなって見にくいのと、いちいち p を書くのが面倒くさい(ごめんなさい!) ので $i = p_x \rightarrow i = x, i = p_y \rightarrow i = y, i = p_z \rightarrow i = z$ のように簡略化して書きました。以降はこの簡略化した書き方を使わせて下さい。

以下で行うことのあらまは凡そ以下の通りです。結晶中のハミルトニアンを H とすると (8) 式がバンド電子の状態を表すのであれば、そのエネルギー分散を $\varepsilon(\mathbf{k})$ と書いて、以下のシュレディンガー方程式を満足するはずで

$$H\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{----- (9)}$$

実際には $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は (8) 式のように 3 つの要素 $\Phi_x(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \Phi_y(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \Phi_z(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を含むので、(9) 式の左からそれぞれ $\Phi_x(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \Phi_y(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \Phi_z(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ の complex conjugate を掛けて空間積分することにより、係数 c_x, c_y, c_z に関する 3 行 3 列の行列が求まります。これが有為であるためにはその行列式 = 0 という固有方程式が成り立つべきであり、これから fcc 結晶中の p 軌道起因のバンド分散関係 $\varepsilon(\mathbf{k})$ が具体的に求まります。

実際の計算は少し面倒ですが、以下にその詳細を示しますので、皆さんは実際にこの流れを自分で計算をフォローして(あるいは目で追って?) 手順を確認して見てください。

< fcc 結晶の p 軌道起因のバンド分散の tight binding model 計算 >

(9) 式の左から $\Phi_x^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ をかけて、結晶中の全空間について積分を行うと

$$\begin{aligned}
 & \int \Phi_x^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= c_x \int \Phi_x^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Phi_x(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + c_y \int \Phi_x^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Phi_y(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + c_z \int \Phi_x^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Phi_z(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= c_x \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{px}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} \quad (10) \\
 &+ c_y \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{py}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} \\
 &+ c_x \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{pz}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r}
 \end{aligned}$$

ここまでは特に近似は入っていません。tight binding model ではここで上の (10) 式の個々の積分について、遠く離れた軌道間の相互作用は十分小さいので無視してよからうという立場のもとに以下のような近似を入れます。

$\mathbf{t}_n = \mathbf{t}_m$ の場合 (つまり同じ原子の上では)

$$\begin{cases}
 \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{px}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} = \varepsilon_p & \varepsilon_p \text{ は p 軌道のエネルギー} \\
 \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{py}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} = 0 & \text{同じ原子の } p_x \text{ と } p_y \text{ 軌道は直交} \\
 \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{pz}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} = 0 & \text{同じ原子の } p_x \text{ と } p_z \text{ 軌道は直交}
 \end{cases} \quad \text{--- (11)}$$

$\mathbf{t}_n = \mathbf{t}_m + \mathbf{t}_i$ の場合 (つまり第一近接原子間では)

$$\begin{cases}
 \int \phi_{px}^*(\mathbf{r}) H \phi_{px}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) d\mathbf{r} = \ell_x^2 V(pp\sigma) + (1 - \ell_x^2) V(pp\pi) \\
 \int \phi_{px}^*(\mathbf{r}) H \phi_{py}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) d\mathbf{r} = \ell_x \ell_y \{ V(pp\sigma) - V(pp\pi) \} \\
 \int \phi_{px}^*(\mathbf{r}) H \phi_{pz}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) d\mathbf{r} = \ell_x \ell_z \{ V(pp\sigma) - V(pp\pi) \}
 \end{cases} \quad \text{---- (12)}$$

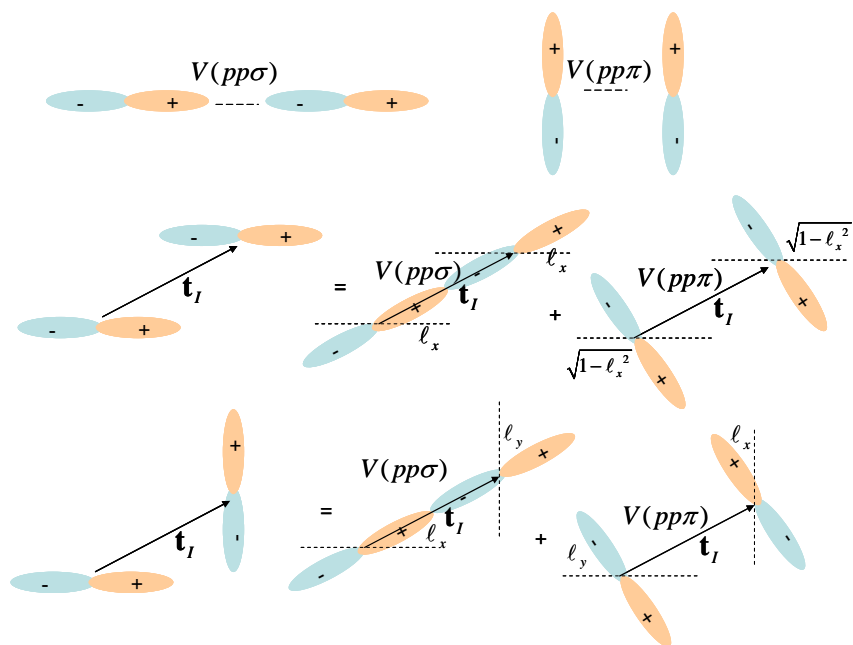
\mathbf{t}_n と \mathbf{t}_m が第二近接以上離れている場合は積分は全てゼロ

ただしここで出てきた ℓ_i は i 方向 (i = x, y, z) と第一近接原子に向かう位置ベクトル \mathbf{t}_i の方向余弦で、具体的には次表のような値を取ります。

\mathbf{t}_i	ℓ_x	ℓ_y	ℓ_z
$\frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$	0	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$
$\frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1)$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$
$\frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0)$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	0

また $V(pp\sigma)$, $V(pp\pi)$ は次図のような意味を持っています。2つの隣近接原子が位置ベクト

ル t_1 によってずれている場合には、この t_1 方向に平行および垂直成分を方向余弦を使って計算し、平行成分同士について $V(pp\sigma)$ 、垂直成分同士について $V(pp\pi)$ を割り当てたのが (12) 式の結果になっています。図にはこうした事情もわかるように説明が加えてあります。



以上を用いると (10) 式に含まれる各 \mathbf{t}_l に対応する項は以下のように計算できます。

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{px}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} \\
& = \varepsilon_p \quad : n = m \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_y a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) + (1-0) \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, +1, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_y a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) + (1-0) \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, +1, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_y a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) + (1-0) \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, -1, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_y a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) + (1-0) \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, -1, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, 0, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, 0, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, 0, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, 0, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, +1, 0) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} - \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, -1, 0) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, +1, 0) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} - \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times V(pp\sigma) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \times V(pp\pi) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, -1, 0) \text{ の場合} \\
& = \varepsilon_p + 2 \cos \frac{k_x a}{2} \left(\cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \right) \{V(pp\sigma) + V(pp\pi)\} \\
& + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} V(pp\pi) \\
& \equiv M_{xx}(\mathbf{k})
\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \int \phi_{px}^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) H \phi_{py}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) d\mathbf{r} \\
& = 0 \quad : n = m \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_y a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, +1, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_y a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, +1, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_y a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, -1, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_y a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(0, -1, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, 0, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, 0, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, 0, +1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right)} \{0 \times V(pp\sigma) - 1 \times V(pp\pi)\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, 0, -1) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times (V(pp\sigma) - V(pp\pi)) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, +1, 0) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(\frac{k_x a}{2} - \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ -\frac{1}{2} \times (V(pp\sigma) - V(pp\pi)) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(+1, -1, 0) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ -\frac{1}{2} \times (V(pp\sigma) - V(pp\pi)) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, +1, 0) \text{ の場合} \\
& + e^{i\left(-\frac{k_x a}{2} - \frac{k_y a}{2}\right)} \left\{ \frac{1}{2} \times (V(pp\sigma) - V(pp\pi)) \right\} \quad : \mathbf{t}_l = \frac{a}{2}(-1, -1, 0) \text{ の場合} \\
& = -2 \sin \frac{k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} (V(pp\sigma) - V(pp\pi)) \\
& \equiv M_{xy}(\mathbf{k})
\end{aligned}$$

こうした計算を丁寧に行っていくと、結局 fcc 結晶の p 軌道起因の Bloch 関数に対する (10) 式のシュレディンガー方程式は、次の固有値方程式に書き直されることがわかります。

$$\begin{bmatrix} M_{xx}(\mathbf{k}) - \varepsilon & M_{xy}(\mathbf{k}) & M_{xz}(\mathbf{k}) \\ M_{xy}^*(\mathbf{k}) & M_{yy}(\mathbf{k}) - \varepsilon & M_{yz}(\mathbf{k}) \\ M_{xz}^*(\mathbf{k}) & M_{yz}^*(\mathbf{k}) & M_{zz}(\mathbf{k}) - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} = 0$$

ただし M_{yz} などの上で求めた M_{xy} の表式で $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ のようにサイクリック

に x 、 y 、 z を入れ替えたものです。これから結局、fcc 結晶の p 軌道起因のバンド分散関係は次の行列式で与えられることがわかります。

$$\det \begin{bmatrix} M_{xx}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}) & M_{xy}(\mathbf{k}) & M_{xz}(\mathbf{k}) \\ M_{xy}^*(\mathbf{k}) & M_{yy}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}) & M_{yz}(\mathbf{k}) \\ M_{xz}^*(\mathbf{k}) & M_{yz}^*(\mathbf{k}) & M_{zz}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \quad \text{---- (1 3)}$$

このバンド分散関係はちょっと見にくい形なので、その概略を掴むためにいくつかの特別な \mathbf{k} 点に対してこの式が与えるエネルギー固有値を求めてみることにしましょう。

(A) 点 ($\mathbf{k} = (0, 0, 0)$) では

$$\begin{cases} M_{xx} = M_{yy} = M_{zz} = \varepsilon_p + 4V(pp\sigma) + 8V(pp\pi) \\ M_{xy} = M_{xz} = M_{yz} = 0 \end{cases}$$

従って (13) 式で与えられるエネルギーは

$$\varepsilon_{\Gamma} = \varepsilon_p + 4V(pp\sigma) + 8V(pp\pi) \quad \text{となつて、これは 3 重縮退しています。}$$

(B) X 点 ($\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right)$) では

$$\begin{cases} M_{xx} = \varepsilon_p - 4V(pp\sigma) \\ M_{yy} = M_{zz} = \varepsilon_p - V(pp\pi) \\ M_{xy} = M_{xz} = M_{yz} = 0 \end{cases}$$

従って (13) 式で与えられるエネルギーは

$$\varepsilon_X = \begin{cases} \varepsilon_p - 4V(pp\sigma) & : 1 \text{ 重} \\ \varepsilon_p - 4V(pp\pi) & : 2 \text{ 重縮退} \end{cases}$$

(C) L 点 ($\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$) では

$$\begin{cases} M_{xx} = M_{yy} = M_{zz} = \varepsilon_p \\ M_{xy} = M_{xz} = M_{yz} = -2V(pp\sigma) + 2V(pp\pi) \end{cases}$$

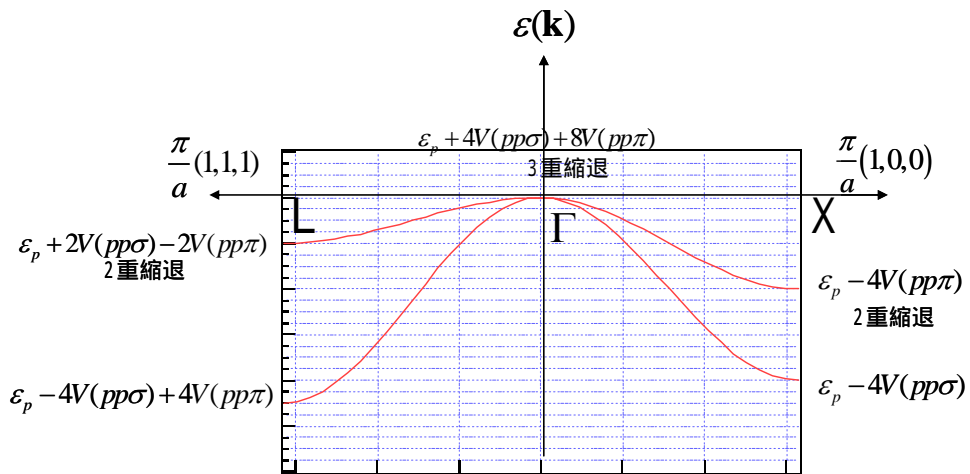
従って (13) 式で与えられるエネルギーは

$$\varepsilon_L = \begin{cases} \varepsilon_p + 2V(pp\sigma) - 2V(pp\pi) & : 2 \text{ 重縮退} \\ \varepsilon_p - 4V(pp\sigma) + 4V(pp\pi) & : 1 \text{ 重} \end{cases}$$

となります。ここでは詳細は省きますが、一般に

$$\begin{cases} V(pp\sigma) > 0 \\ V(pp\pi) < 0 \end{cases} \quad \text{かつ} \quad |V(pp\sigma)| > |V(pp\pi)| \quad \text{なので (13) 式で表される fcc}$$

結晶の p 軌道起因のバンド分散関係は下の図のようになります。



6) 以上で求めた s 軌道起源のバンド、p 軌道起源のバンドの特徴は、fcc 構造を基本構造とする (サブラティスとしたダイヤモンド構造、あるいはジंकブレンド構造を持つ) 半導体の価電子帯構造に共通して見られます。特に p 軌道起源のバンドは価電子帯のトップを形成するため、材料設計では重要な役割を担います。ご参考までに Si のバンド構造を示しておきます。Ge や GaAs, AlAs など、ここで示した Si に非常に似たバンド構造を持っています。そしてその価電子帯トップは p 軌道的な性格を持っています。

