

周期系

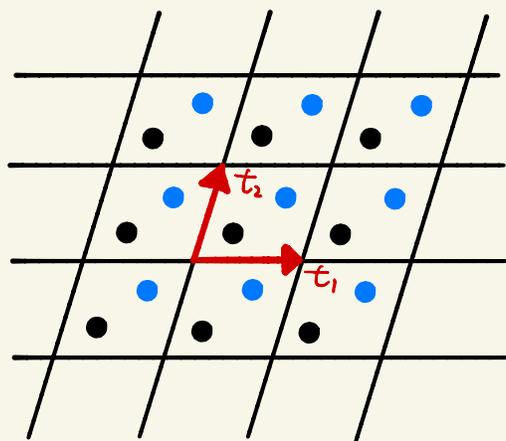
①

周期系では右図の様に

並進ベクトル

$$\vec{T}_n = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

n_1, n_2, n_3 は 整数 --- (1)



により系を移動した際に原子配置中

電子密度は変化しない。

したがってポテンシャル V もまた次式を満たす。

$$V(\vec{r} + \vec{T}_n) = V(\vec{r}) \quad \text{--- (2)}$$

$V(\vec{r})$ を Fourier 変換する。

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \hat{V}(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad \text{--- (3)}$$

$$\hat{V}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} V(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad \text{--- (4)}$$

(3) は (2) を満たすべきである。
 Ω = ユニットセル内の積分

計算してみる。

$$V(\vec{r} + \vec{T}_n) = \sum_{\vec{G}} \hat{V}(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T}_n)}$$

$$= \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{T}_n} \quad (2)$$

$e^{-i\vec{G}\cdot\vec{T}_n} = 1$ であるならば (3) は (2) を満たす。

つまり $\vec{G}\cdot\vec{T}_n = 2\pi \times \text{整数}$ ----- (5)

であるならばよい。

(5) を満たすには \vec{G} は次の

様に選択すれば良い。

$$\vec{G}_m = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3 \quad \dots (6)$$

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)$$

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{t}_3 \times \vec{t}_1)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{t}_1 \times \vec{t}_2)$$

m_1, m_2, m_3 は
整数である。

逆格子
ベクトルと呼ぶ

$$\Omega = \vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3) \quad \dots (8)$$

この時 $\vec{g}_i \cdot \vec{t}_j = 2\pi \delta_{ij}$ となる ----- (9)

また $\vec{G}_m \cdot \vec{T}_n = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)$ であり、
たしかに (5) を満たす。

Bloch の定理

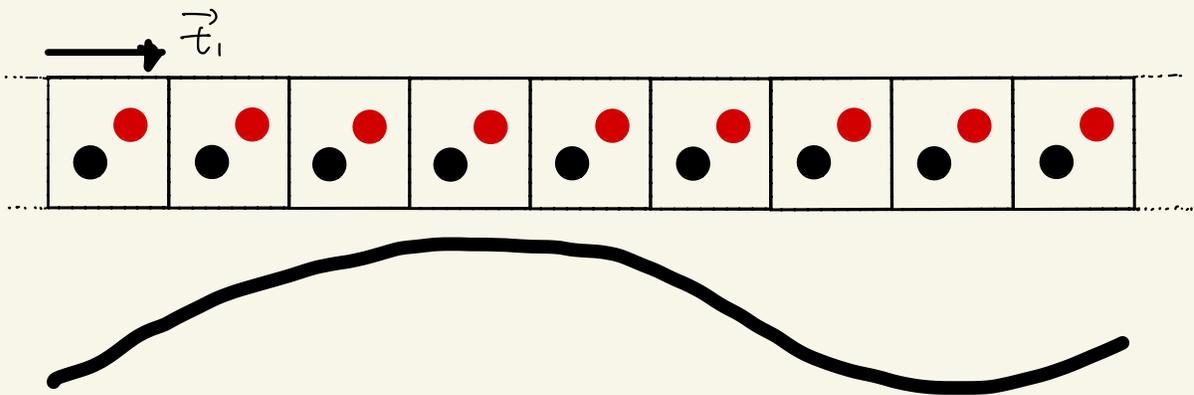
③

周期系における固有状態を見出した。

まず平面波 $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ を考え、Born-Von Karman 条件を導く。

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \dots (10)$$

Born-von Karman 条件



$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ が拡張したスーパーセルに対して周期的だとする。このスーパーセルは $N = N_1 \times N_2 \times N_3$

のユニットセルから構成される。スーパーセルに対する周期的ベクトルは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \vec{r}_1^{(s)} &= N_1 \vec{r}_1 & \vec{r}_n^{(s)} &= n_1 \vec{r}_1^{(s)} + n_2 \vec{r}_2^{(s)} + n_3 \vec{r}_3^{(s)} \\ \vec{r}_2^{(s)} &= N_2 \vec{r}_2 & \dots & (11) \\ \vec{r}_3^{(s)} &= N_3 \vec{r}_3 \end{aligned}$$

(11) で定義される スーパーセル について

(4)

(10) が 周期的であるとする。

$$\Phi_{\vec{h}}(\vec{r} + \vec{t}_i^{(s)}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{h} \cdot (\vec{r} + \vec{t}_i^{(s)})} = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{h} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{h} \cdot (N_i \vec{t}_i)}$$

$e^{i\vec{h} \cdot (N_i \vec{t}_i)} = 1$ であれば良いのである。

$$\vec{h} \cdot (N_i \vec{t}_i) = N_i \vec{h} \cdot \vec{t}_i = 2\pi n_i \dots (12)$$

となれば良い。 n_i は整数

逆格子ベクトル $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ を用いる。 \vec{h} は次式でかける。

$$\vec{h} = \alpha_1 \vec{g}_1 + \alpha_2 \vec{g}_2 + \alpha_3 \vec{g}_3 \dots (13)$$

(13) を (12) に代入すれば、

$$N_i (\alpha_1 \vec{g}_1 + \alpha_2 \vec{g}_2 + \alpha_3 \vec{g}_3) \cdot \vec{t}_i = 2\pi n_i$$

$$N_i \alpha_i 2\pi = 2\pi n_i$$

$$\alpha_i = \frac{n_i}{N_i} \dots (14)$$

$$n_i = 0, 1, \dots, N_i - 1$$

したがって α_i は離散化されている。

また変化する。

$N_i \leq n_i$ に取っても $e^{i\vec{h} \cdot \vec{r}}$ の

周期性から同じものになる。

(14) の下で 直交性が確認できる。

(5)

$$\int_{\vec{r} \in N\Omega} d\vec{r}^3 \varphi_{\vec{h}}^* (\vec{r}) \varphi_{\vec{h}'} (\vec{r}) = \frac{1}{N\Omega} \int_{\vec{r} \in N\Omega} d\vec{r}^3 e^{i(\vec{h}' - \vec{h}) \cdot \vec{r}}$$

$\Rightarrow \text{②}$

$$\vec{r} = \beta_1 \vec{t}_1 + \beta_2 \vec{t}_2 + \beta_3 \vec{t}_3 \quad \text{とある。}$$

$$(\vec{h}' - \vec{h}) \cdot \vec{r} = \left(\frac{(n'_1 - n_1)}{N_1} \vec{g}_1 + \frac{(n'_2 - n_2)}{N_2} \vec{g}_2 + \frac{(n'_3 - n_3)}{N_3} \vec{g}_3 \right)$$

$$\cdot \left(\beta_1 \vec{t}_1 + \beta_2 \vec{t}_2 + \beta_3 \vec{t}_3 \right)$$

$$= 2\pi \left(\frac{(n'_1 - n_1)}{N_1} \beta_1 + \frac{(n'_2 - n_2)}{N_2} \beta_2 + \frac{(n'_3 - n_3)}{N_3} \beta_3 \right)$$

これを代入

$$\int_{\vec{r} \in N\Omega} d\vec{r}^3 e^{i(\vec{h}' - \vec{h}) \cdot \vec{r}} \propto \int_0^{N_1} d\beta_1 e^{i 2\pi \frac{(n'_1 - n_1)}{N_1} \beta_1}$$
$$\times \int_0^{N_2} d\beta_2 e^{i 2\pi \frac{(n'_2 - n_2)}{N_2} \beta_2}$$
$$\times \int_0^{N_3} d\beta_3 e^{i 2\pi \frac{(n'_3 - n_3)}{N_3} \beta_3}$$

$$= \frac{N_1}{i 2\pi (n'_1 - n_1)} \left[e^{i 2\pi \frac{(n'_1 - n_1)}{N_1} \beta_1} \right]_0^{N_1} \times \frac{N_2}{i 2\pi (n'_2 - n_2)} \left[e^{i 2\pi \frac{(n'_2 - n_2)}{N_2} \beta_2} \right]_0^{N_2} \times \frac{N_3}{i 2\pi (n'_3 - n_3)} \left[e^{i 2\pi \frac{(n'_3 - n_3)}{N_3} \beta_3} \right]_0^{N_3}$$

$= 0$ となる。つまり $\vec{h}' \neq \vec{h}$ のとき積は zero ⑥

$\vec{h}' = \vec{h}$ のときは、その内積は 1 となる。

したがって

$$\int_{\vec{r} \in \Omega} d^3r \varphi_{\vec{h}}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{h}'}(\vec{r}) = \delta_{\vec{h}\vec{h}'} \dots (15)$$

また $\varphi_{\vec{h}}$ は “運動エネルギー” 演算子 $-\frac{1}{2}\nabla^2$

の固有状態である。

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_{\vec{h}}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2} \varphi_{\vec{h}}(\vec{r}) \dots (16)$$

式(3) $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{V}(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ を $\varphi_{\vec{h}}(\vec{r})$ に作用

させてみると、

$$V(\vec{r}) \varphi_{\vec{h}}(\vec{r}) = \left(\sum_m \tilde{V}(\vec{G}_m) e^{-i\vec{G}_m\cdot\vec{r}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}} \right)$$

$$= \sum_m \tilde{V}(\vec{G}_m) \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\vec{h}-\vec{G}_m)\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_m \tilde{V}(\vec{G}_m) \varphi_{\vec{h}-\vec{G}_m}(\vec{r}) \dots (17)$$

(17)より、周期ポテンシャルを作用させると、

$\varphi_{\vec{h}}$ は $\{\varphi_{\vec{h}-\vec{G}_m}\}$ と混成することが分かる。

したがって固有状態 $\Psi_{\vec{k}}$ は次式で書ける。⑦

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m a_m(\vec{k}) \Phi_{\vec{k}-\vec{G}_m}(\vec{r}) \dots (18)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \dots (19)$$

(16) と (17) より, $\Phi_{\vec{k}-\vec{G}_m}$ と $\Phi_{\vec{k}'-\vec{G}_{m'}}$ は混成できなことを注意する。

$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ が (1) で定義された並進ベクトル \vec{T}_n だけ移動した際にどのように変化するのを見よう。

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}_n) &= \sum_m a_m(\vec{k}) \Phi_{\vec{k}-\vec{G}_m}(\vec{r} + \vec{T}_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_m a_m(\vec{k}) e^{i(\vec{k}-\vec{G}_m) \cdot (\vec{r} + \vec{T}_n)} \quad (5) \text{ から} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_m a_m(\vec{k}) e^{i(\vec{k}-\vec{G}_m) \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_n} \underbrace{e^{-i\vec{G}_m \cdot \vec{T}_n}}_{1 \text{ になる。}} \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_m a_m(\vec{k}) e^{i(\vec{k}-\vec{G}_m) \cdot \vec{r}} \right] e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_n} \end{aligned}$$

したがって次式を得る。

(8)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}_m) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots (20)$$

(20) 式が Bloch の定理である。

電子密度の等価性も確認できる。

$$|\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}_n)|^2 = |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad \dots (21)$$

Brillouin Zone

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m a_m(\vec{k}) \varphi_{\vec{k} - \vec{G}_m}(\vec{r}) \quad \dots (18)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots (19)$$

(18) を (19) に代入し、 $\varphi_{\vec{k} - \vec{G}_m}^*$ を左から掛かけ、

$\int_{\Omega} d\vec{r}$ を積分すると次式が得られる。

$$\sum_{m'} \left[\varepsilon(\vec{k}) - \frac{1}{2} |\vec{k} - \vec{G}_m|^2 \delta_{mm'} - V_{mm'} \right] a_{m'}(\vec{k}) = 0 \quad \dots (22)$$

$$\Rightarrow V_{mm'} = \int d\vec{r} \varphi_{\vec{k} - \vec{G}_m}^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \varphi_{\vec{k} - \vec{G}_{m'}}(\vec{r}) \quad \dots (23)$$

$$\text{式(3)} \quad V(\vec{r}) = \sum_{m''} \tilde{V}(\vec{G}_{m''}) e^{-i\vec{G}_{m''} \cdot \vec{r}} \quad \text{を}$$

(9)

(23) に代入する。

$$V_{mm'} = \frac{1}{N\Omega} \sum_{m''} \tilde{V}(\vec{G}_{m''}) \int d\vec{r} e^{-i(\vec{k}-\vec{G}_m) \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G}_{m''} \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{k}-\vec{G}_m) \cdot \vec{r}}$$

$$\int d\vec{r} e^{i(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'} - \vec{G}_{m''}) \cdot \vec{r}} = N\Omega \delta_{\vec{G}_{m''}, \vec{G}_m - \vec{G}_{m'}}$$

↑
この積分は $\vec{G}_{m''} = \vec{G}_m - \vec{G}_{m'}$ の時のみ

Zero になる。

$$V_{mm'} = \frac{1}{N\Omega} \sum_{m''} \tilde{V}(\vec{G}_{m''}) \times N\Omega \delta_{\vec{G}_{m''}, \vec{G}_m - \vec{G}_{m'}}$$

$$V_{mm'} = \tilde{V}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad \dots (26)$$

したがって (19) は 次の固有値方程式となる。

$$H a(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) a(\vec{k}) \quad \dots (27)$$

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\vec{k} - \vec{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{mm'} \quad \dots (28)$$

$$V_{mm'} = \tilde{V}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad \dots (26)$$

逆格子空間において $\varepsilon(\vec{h})$ が周期的 (10)

であることを以下に示す。

変数変換を導入する。

$$\vec{G}_p = \vec{G}_m - \vec{G}_n, \quad \vec{G}_{p'} = \vec{G}_{m'} - \vec{G}_n \quad \dots (29)$$

その時

$$\vec{G}_m - \vec{G}_{m'} = \vec{G}_m - \vec{G}_n - (\vec{G}_{m'} - \vec{G}_n) = \vec{G}_p - \vec{G}_{p'} \quad \text{である。} \quad \dots (30)$$

$$\begin{aligned} \text{また } \vec{h} - \vec{G}_m &= (\vec{h} - \vec{G}_n) - (\vec{G}_m - \vec{G}_n) & \vec{h}' &= \vec{h} - \vec{G}_n \\ &= \vec{h}' - \vec{G}_p & & \dots (31) \end{aligned}$$

(30) と (31) を用いて、(28) は以下の様になる。

$$H_{mm'} \rightarrow H_{pp'} = \frac{1}{2} |\vec{h}' - \vec{G}_p| \delta_{pp'} + V_{pp'} \quad \dots (32)$$

m, m', p, p' は原理的に全ての整数を

走るのび、(32) と (28) の行列は等価である。

つまり固有値が等しい。したがって

$$\varepsilon_\nu(\vec{h}) = \varepsilon_\nu(\vec{h}' - \vec{G}_n) \quad \dots (33)$$

が得られる。 \vec{G}_n の並進に対して固有値は不変である。

$\varepsilon(\vec{k})$ の周期性のために、逆格子空間の (11)

限定された領域のみを考えるとよい。

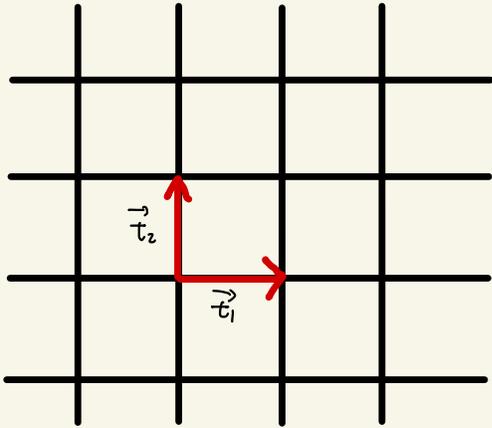
一般に用いられる領域は実格子における

Wigner-Seitz cell の考えを逆格子に適用し、

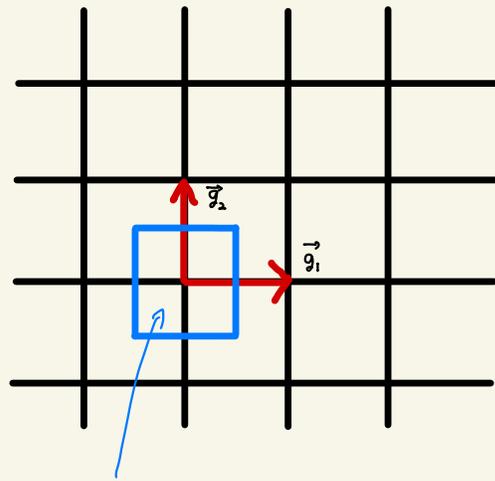
得られるものである。例えば正方格子の場合には、

次のようになる。

実格子



逆格子



青い Box の中が

第一 Brillouin zone

である。

空格子近似

(28) において $V_{mm'} = 0$ とおくと、ただし周期性は保持する。

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\vec{p} - \vec{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{mm'} \rightarrow H_{mm'} = \frac{1}{2} |\vec{p} - \vec{G}_m|^2 \delta_{mm'} \dots (34)$$

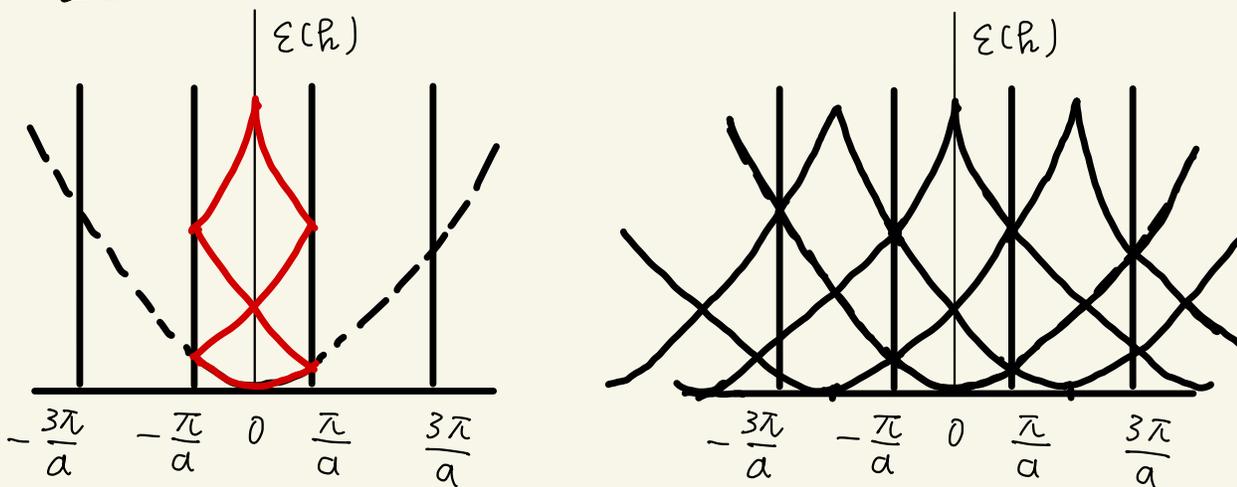
$$V_{mm'} = 0$$

周期性のため、固有値の周期性が保持される。

$$\epsilon_{\nu}(\vec{p}) = \epsilon_{\nu}(\vec{p} - \vec{G}_m)$$

例: 1次元格子のバンド構造

還元域方式 反復域方式



実際に格子定数 a を仮定し計算すれば、

上のバンドが得られる。ユニットセルの取り方

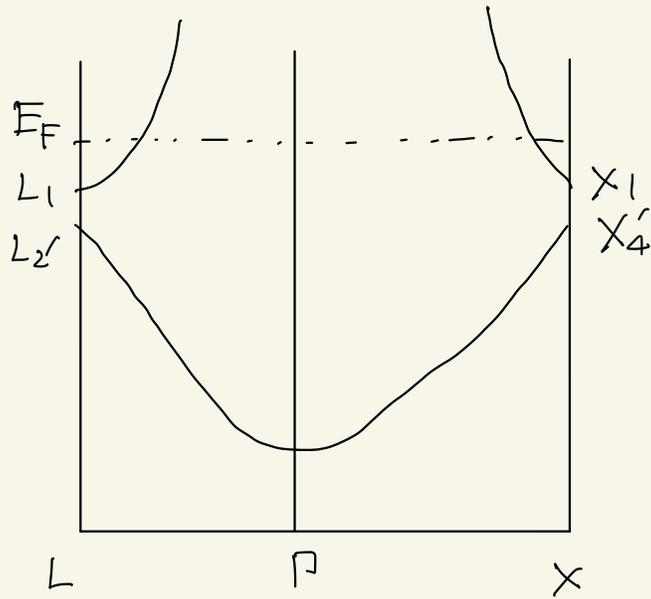
を変えることでバンド図が一見、異なると見える。

ARPES とバンド図の比較は注意を要する。

→ Band unfolding 法をいづれ議論する。

「ほとんど自由な電子」近似

fcc Al の Band 構造



fcc Al の Band 構造は空格子近似で良く再現できる。

DFT 計算との差異は Brillouin 域の境界付近のみに現われる。X, L 点。

X4 → p 的状態

X1 → s 的状態

(26) - (28) 式を用いてバンド構造を解析する。

境界 $\delta (\frac{1}{2}\vec{b}_1, 0, \frac{1}{2}\vec{b}_3)$ X 点 付近の波動関数は (18) にあて、

2つの成分が主要である。

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m a_m(\vec{k}) \varphi_{\vec{k}-\vec{G}_m}(\vec{r}) \quad \dots (18)$$

$$\approx a_{000}(\vec{k}) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) + a_{101}(\vec{k}) \varphi_{\vec{k}-\vec{G}_{101}}(\vec{r}) \quad \dots (35)$$

X 点 $(\frac{1}{2}\vec{b}_1, 0, \frac{1}{2}\vec{b}_3)$ にあて $\varphi_{\vec{k}}$ と $\varphi_{\vec{k}-\vec{G}_{101}}$ は

エネルギー的に縮重している。ゆえに強く混成する。

(26) ~ (28) と (35) から次式が得られる。

$\vec{V}(101)$ は fcc

の対称性が実数

$$\begin{pmatrix} \underbrace{\frac{1}{2}k^2 - E}_A & \underbrace{\tilde{V}(101)}_B \\ \tilde{V}(101) & \underbrace{\frac{1}{2}|\vec{k}-\vec{G}_{101}|^2 - E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{000}(\vec{k}) \\ a_{101}(\vec{k}) \end{pmatrix} = 0 \quad \dots (36)$$

(36) より

$$(A - E)(B - E) - \hat{V}(101)^2 = 0$$

$$E^2 - (A+B)E + AB - \hat{V}(101)^2 = 0$$

$$E(\vec{k}) = \frac{1}{2}(A+B) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(A-B)^2 + 4\hat{V}(101)^2} \dots (37)$$

X 点 での $|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{Q}_{101}|$ なるので

$$E_x^\pm = A \pm \hat{V}(101) \dots (38)$$

を得る。また X 点 での $\vec{k} - \vec{Q}_{101} = -\vec{k}$ なるので

$$\Psi_x^+ = \frac{1}{\sqrt{2N\Omega}} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) = \frac{2}{\sqrt{2N\Omega}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})$$

S-的

$$\Psi_x^- = \frac{1}{\sqrt{2N\Omega}} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) = \frac{2i}{\sqrt{2N\Omega}} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r})$$

P-的 (39)

(38) より X 点 での エネルギー-gap は

$$E_{\text{gap}} = E_x^+ - E_x^- = 2\hat{V}(101) \dots (40)$$

実験的に決定された gap $E_{\text{gap}} = 1.68 \text{ eV}$

H. J. Levinson et al., PRB 27, 727 (1983).

ゆえに $\hat{V}(101) = 0.84 \text{ eV} \dots (41)$

と推定される。核の強い引力はどのようにしたのか?

OPW (Orthogonalized Plane Wave) 法

C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

Plane wave を基底に用いる代わりに、内殻軌道に直交化した基底を導入する。

$$|OPW, \vec{k}\rangle = |PW, \vec{k}\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | PW, \vec{k}\rangle \dots (42)$$

(42) は Gram-Schmidt の直交化

$$|PW, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \dots (43)$$

内殻軌道は事前に解けておくとする。(原子の問題で)

$$\hat{H} |\psi_c\rangle = E_c |\psi_c\rangle \dots (44)$$

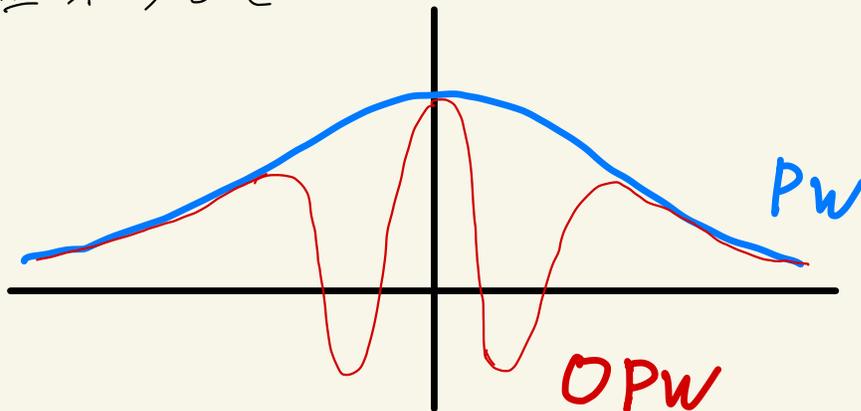
$|OPW, \vec{k}\rangle$ は $|\psi_c\rangle$ に直交化していることを確認できる。

$$\langle \psi_{c'} | OPW, \vec{k}\rangle = \langle \psi_{c'} | PW, \vec{k}\rangle - \sum_c \langle \psi_{c'} | \psi_c\rangle \langle \psi_c | PW, \vec{k}\rangle$$

$$= \langle \psi_{c'} | PW, \vec{k}\rangle - \langle \psi_{c'} | PW, \vec{k}\rangle$$

$$= 0 \dots (45) \quad \langle \psi_{c'} | \psi_c\rangle = \delta_{c'c} \text{ と仮定して}$$

OPW を図示すると



Phillips - Kleinman (PK) 法

Phys. Rev. 116, 287 (1959).

16

OPW を用いた Schrödinger 方程式を解く。

まず 波重関数のなめらかな部分を Plane wave
で表現する。
 $|\phi\rangle$

$$|\phi\rangle = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} |PW, \vec{G}\rangle \quad \dots (46)$$

$|\phi\rangle$ を内殻軌道に直交化させる。

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle \quad \dots (47)$$

(47) を用いた Schrödinger 方程式を解く。

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad \dots (48)$$

(48) の左辺 $\hat{H} |\psi\rangle \simeq E_c |\psi_c\rangle$ | (48) の右辺

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi\rangle &= \hat{H} |\phi\rangle - \sum_c \hat{H} |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle & | E |\psi\rangle &= \\ &\simeq H |\phi\rangle - \sum_c E_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | & | E |\phi\rangle - \sum_c E |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle & \\ &\dots (49) & | \dots (50) & \end{aligned}$$

(49) = (50) から

$$\left(\hat{H} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \right) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad \dots (51)$$

$$\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \quad \dots (52)$$

価電子に対して正

二波近似 + PK法

(17)

PK法で導出された \hat{V}_{eff} を用いた二波近似を解く。

$$\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

この時二波近似の固有値問題は、

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \hbar^2 - E & V_{\text{eff}} \\ V_{\text{eff}} & \frac{1}{2} |\vec{p} - \vec{G}_{101}|^2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad \dots (53)$$

$$V_{\text{eff}} = \hat{V}(101) + \sum_c (E_x - E_c) \langle \phi_{\vec{p}} | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \phi_{\vec{p} - \vec{G}_{101}} \rangle \quad \dots (54)$$

E_x は gap の中心に遷移。

potential のエネルギー依存性が

(53) を解けば、

消える。

$$E_x^+ - E_x^- = 2 \left| \hat{V}(101) + \sum_c \underbrace{(E_x - E_c)}_{\text{正}} \langle \phi_{\vec{p}} | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \phi_{\vec{p} - \vec{G}_{101}} \rangle \right| \quad \dots (55)$$

内殻電子との直交条件は価電子に対して

大きな正の有効ポテンシャルを与えて、核の

ポテンシャルを弱める。