

# ブロッホの定理と格子周期関数

香山正憲\*

## 1. はじめに

ブロッホの定理は、結晶など同じ単位構造が繰り返す系において、波動方程式の解としての電子や格子振動(フォノン)の固有状態が満たすべき条件を与える。本稿では電子の波動方程式(シュレディンガー方程式)について解説する。ブロッホの定理は、固体物理の教科書の初めの方に載っているが、すんなりと腑に落ちるものではない。厳密には群論<sup>(1)(2)</sup>に基づく議論が必要だが、簡単のためそれを避けた説明が多いためである。その辺りを含めて説明する。関連して頻出する格子周期関数の取り扱い方についても説明する。

## 2. 結晶の並進対称性

結晶では同じ単位構造が格子の周期で繰り返す。結晶の格子ベクトル  $\vec{R}$  は基本並進ベクトルを  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  として、 $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  ( $n_1, n_2, n_3$  は任意の整数) で表される。単位胞(格子点当たりの空間)として、 $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$  の体積を持つ平行六面体を取ることができる(図1)。単位胞は原子1個や数個の場合、あるいは多数原子を含むスーパーセルの場合がある。格子点は単位胞の位置を示し、原子の位置は単位胞内の相対座標  $\vec{t}_i$  を用いて  $\vec{R} + \vec{t}_i$  で表される。

結晶内で電子の感じるポテンシャル  $V(\vec{r})$  は単位胞内のものが格子の周期で繰り返す。任意の格子ベクトル  $\vec{R}$  につき

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (1)$$

となる。これを系に「並進対称性」があるという。

ここで、結晶全体に広がった電子の波動関数(固有関数)  $\phi(\vec{r})$  を考える。 $\vec{r}$  での  $\phi$  の値は複素数で、ノルムの二乗  $|\phi(\vec{r})|^2$  が電子の存在確率に比例する。格子ベクトル  $\vec{R}$  の並進操作の演算子を  $T_{\vec{R}}$  と定義し、波動関数に作用させると

$$T_{\vec{R}}\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2)$$

で、 $\vec{R}$  だけ並進した関数になる。今、 $\phi(\vec{r})$  は、ハミルトニアン  $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$  の固有エネルギー  $E$  の固有関数で

$$H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (3)$$

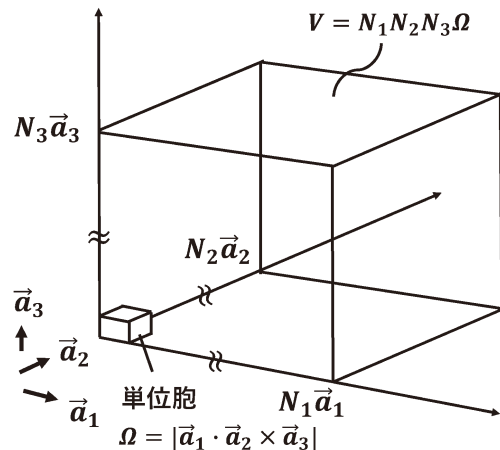


図1 結晶を構成する単位胞の並びとボルン-フォンカルマンの周期境界条件。基本並進ベクトル  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  の結晶では、単位胞(体積  $\Omega$ ) が格子ベクトルの周期で繰り返す。一方、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  の三方向に  $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$  のサイズ ( $N_1, N_2, N_3$  は非常に大きい整数) の体積  $V$  の結晶部分が、さらに外側に繰り返すボルン-フォンカルマンの境界条件を考える。

を満たすとする。両辺に  $T_{\vec{R}}$  を作用させると、ハミルトニアン  $H$  (ポテンシャル  $V(\vec{r})$ ) を変えないので ( $H$  と  $T_{\vec{R}}$  が可換)、次式が得られる。

$$T_{\vec{R}}H\phi(\vec{r}) = T_{\vec{R}}E\phi(\vec{r}) \quad (4)$$

$$HT_{\vec{R}}\phi(\vec{r}) = ET_{\vec{R}}\phi(\vec{r}) \quad (5)$$

$$H\phi(\vec{r} + \vec{R}) = E\phi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (6)$$

式(6)は、固有関数  $\phi(\vec{r})$  を空間で並進した関数  $\phi(\vec{r} + \vec{R})$  も同じ固有値  $E$  の固有状態であることを意味する。ここでは、固有値  $E$  の固有状態は一つしかない(縮退していない)とする。格子ベクトル  $\vec{R}$  は  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  から始めて無数にある。 $\phi(\vec{r})$  も  $\phi(\vec{r} + \vec{R})$  も同じ固有状態なので、固有関数の表現が無数にあることになる。この  $\phi(\vec{r})$  と  $\phi(\vec{r} + \vec{R})$  との関係がブロッホの定理の肝である。波動関数が  $\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + \vec{R})$  の格子周期関数なら条件を満たすが、それは特殊解で、一般解ではない。複素数である波動関数の「位相の不定性」がこの謎に関係する(後述)。

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所エネルギー・環境領域電池技術研究部門；名誉リサーチャー(〒563-8577 池田市緑が丘1-8-31) 2021年7月14日受理[doi:10.2320/materia.60.717]

### 3. 結晶の巨視的な周期境界条件(ボルン-フォンカルマンの周期境界条件)

ここで,  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  の三方向に  $N_1\bar{a}_1, N_2\bar{a}_2, N_3\bar{a}_3$  のサイズ ( $N_i$  は非常に大きい整数) の体積  $V = N_1N_2N_3\Omega = N\Omega$  の結晶部分が, さらにマクロに繰り返す周期境界条件を設定する. ボルン-フォンカルマン (Born-von Karman) の周期境界条件という (図 1). この境界条件では, 結晶中に広がった波動関数は体積  $V$  の結晶部分毎, 同じものが繰り返すと考える.

$$\phi(\bar{r} + N_i\bar{a}_i) = \phi(\bar{r}), \quad i = 1 \sim 3 \quad (7)$$

並進操作  $T_{\bar{R}}$  は, このマクロの周期条件で巡回的と見なす.

$$T_{\bar{R} + N_i\bar{a}_i} = T_{\bar{R}}, \quad i = 1 \sim 3 \quad (8)$$

並進操作の集合  $\{T_{\bar{R}}\}$  は, 三方向に  $N_1\bar{a}_1, N_2\bar{a}_2, N_3\bar{a}_3$  を超えない体積  $V$  の結晶領域の全格子点 (格子ベクトル)  $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$  ( $0 \leq n_i \leq N_i - 1$ ) への並進操作, 合計  $N = N_1N_2N_3$  個を独立な操作として扱う. 並進操作  $T_{\bar{R}}$  や関数  $\phi(\bar{r} + \bar{R})$  の総数が各々  $N$  個に絞られるわけである. トリックであるが, 後で  $N_1, N_2, N_3$  を事実上無限大と考えれば問題ない.

### 4. 一次元既約表現

上記の  $N$  個の並進操作の集合  $\{T_{\bar{R}}\}$  は, 群論で言うところの「群」を構成する<sup>(1)(2)</sup>. それは巡回群 (全要素が基本要素の積で形成される) で且つアーベル群 (全要素の積が前後に交換可能) という特殊なものである. 例えば, 和  $\bar{R} + \bar{R}'$  の並進操作が  $\bar{R}, \bar{R}'$  の各並進操作の可換の積で表される.

$$T_{\bar{R} + \bar{R}'}\phi(\bar{r}) = T_{\bar{R}}T_{\bar{R}'}\phi(\bar{r}) = T_{\bar{R}'}T_{\bar{R}}\phi(\bar{r}) = \phi(\bar{r} + \bar{R} + \bar{R}') \quad (9)$$

本稿では群論の結果を利用する<sup>(1)(2)</sup>. アーベル群 (巡回群) についての群論の定理により, 並進操作  $T_{\bar{R}}$  を系の固有関数  $\phi(\bar{r})$  に作用させると, 複素数である定数  $C_{\bar{R}}$  を用いて

$$T_{\bar{R}}\phi(\bar{r}) = \phi(\bar{r} + \bar{R}) = C_{\bar{R}}\phi(\bar{r}) \quad (10)$$

と表現できる (一次元既約表現という). これが上述の同じ固有状態である  $\phi(\bar{r})$  と  $\phi(\bar{r} + \bar{R})$  との関係である.  $\{T_{\bar{R}}\}$  の並進対称性を有する系の固有状態ならば, 波動関数  $\phi(\bar{r})$  は  $\bar{R}$  の並進に対して必ず  $C_{\bar{R}}\phi(\bar{r})$  と表せる「構造」を持つ.

$\bar{R}$  に依存する定数  $C_{\bar{R}}$  について考える. 上記の議論から最小の並進として

$$T_{\bar{a}_i}\phi(\bar{r}) = C_{\bar{a}_i}\phi(\bar{r}), \quad i = 1 \sim 3 \quad (11)$$

これらを順繰りに作用させれば, 式 (9) から, 一般に  $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$  の並進について

$$T_{\bar{R}}\phi(\bar{r}) = \phi(\bar{r} + \bar{R}) = C_{\bar{R}}\phi(\bar{r}) = T_{\bar{a}_1}^{n_1}T_{\bar{a}_2}^{n_2}T_{\bar{a}_3}^{n_3}\phi(\bar{r}) = C_{\bar{a}_1}^{n_1}C_{\bar{a}_2}^{n_2}C_{\bar{a}_3}^{n_3}\phi(\bar{r}) \quad (12)$$

と表せる.

一方, ボルン-フォンカルマンの周期境界条件式 (7) から

$$T_{\bar{a}_i}^{N_i}\phi(\bar{r}) = C_{\bar{a}_i}^{N_i}\phi(\bar{r}) = \phi(\bar{r}), \quad i = 1 \sim 3 \quad (13)$$

$$C_{\bar{a}_1}^{N_1} = 1 = \exp(i2\pi m_1), \quad C_{\bar{a}_2}^{N_2} = 1 = \exp(i2\pi m_2),$$

$$C_{\bar{a}_3}^{N_3} = 1 = \exp(i2\pi m_3) \quad (14)$$

と書けるはずである ( $m_i$  は任意の整数). 従って

$$C_{\bar{a}_1} = \exp\left(i2\pi \frac{m_1}{N_1}\right), \quad C_{\bar{a}_2} = \exp\left(i2\pi \frac{m_2}{N_2}\right),$$

$$C_{\bar{a}_3} = \exp\left(i2\pi \frac{m_3}{N_3}\right) \quad (15)$$

となる.  $m_i$  は整数で, 一意的になるために  $0 \leq m_i \leq N_i - 1$  でなければならない. 式 (12) から  $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$  について

$$C_{\bar{R}} = C_{\bar{a}_1}^{n_1}C_{\bar{a}_2}^{n_2}C_{\bar{a}_3}^{n_3} = \exp\left[i2\pi \left(n_1 \frac{m_1}{N_1} + n_2 \frac{m_2}{N_2} + n_3 \frac{m_3}{N_3}\right)\right] = C_{\bar{R}}^m \quad (16)$$

となる. ここで ( $n_1, n_2, n_3$ ) は  $\bar{R}$  から決まる.  $\bar{R}$  の総数は  $N = N_1N_2N_3$  である. ( $m_1, m_2, m_3$ ) は上記条件 ( $0 \leq m_i \leq N_i - 1$ ) を満たせば,  $N = N_1N_2N_3$  種の選択の自由度がある. ( $m_1, m_2, m_3$ ) は固有状態の種類を指定し,  $C_{\bar{R}}$  を  $C_{\bar{R}}^m$  と書く (注:  $m$  乗という意味ではない).

### 5. 逆格子とブリルアンゾーンの導入

$C_{\bar{R}}^m$  や ( $m_1, m_2, m_3$ ) の意味を考えるため, ここで「逆格子」とその単位胞としての「ブリルアンゾーン」 (Brillouin zone) が導入される. 基本並進ベクトル  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  で構成される実格子に対し, 基本逆格子ベクトル  $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3$  を  $\bar{g}_i = 2\pi \frac{\bar{a}_j \times \bar{a}_k}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}$  (ただし ( $i, j, k$ ) = (1, 2, 3), (2, 3, 1), (3, 1, 2)) で構築すれば,

$$\bar{a}_i \cdot \bar{g}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (17)$$

を満たす. 基本逆格子ベクトルで格子 (逆格子) を組み立てれば, 逆格子点 (逆格子ベクトル)  $\bar{G} = l_1\bar{g}_1 + l_2\bar{g}_2 + l_3\bar{g}_3$  が定義され ( $l_i$  は整数), 任意の格子ベクトル  $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$  に対し, 式 (17) から必ず

$$\bar{G} \cdot \bar{R} = 2\pi(l_1n_1 + l_2n_2 + l_3n_3) = 2\pi M \quad (18)$$

( $M$  は整数) となる. 従って  $\exp[i\bar{G} \cdot \bar{R}] = 1$  である.

実格子の単位胞に対して, 逆格子空間 ( $\bar{k}$  空間;  $\bar{k}$  は波数ベクトル) の単位胞として  $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3$  で構成される平行六面体を考える. この領域の体積は  $|\bar{g}_1 \cdot \bar{g}_2 \times \bar{g}_3| = (2\pi)^3/\Omega$  で, ブリルアンゾーンに相当する (注: 通常, ブリルアンゾーンは原点を中心とした近隣の逆格子点への垂直二等分面で形成されるものを指すが, 原点を頂点の一つとした平行六面体に取っても部分的に平行移動するので同じである). 平行六面体の稜  $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3$  の各々を平行に  $N_1, N_2, N_3$  分割したメッシュ grid で, 各々  $m_1, m_2, m_3$  番目 ( $0 \leq m_i \leq N_i - 1$ ) のメッシュの  $\bar{k}$  点

$$\bar{k}_m = \frac{m_1}{N_1}\bar{g}_1 + \frac{m_2}{N_2}\bar{g}_2 + \frac{m_3}{N_3}\bar{g}_3 \quad (19)$$

と書ける. 式 (16) の  $C_{\bar{R}}^m$  は,  $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$  に対し  $\bar{k}_m$  を用いて以下ようになる.

$$C_{\bar{R}}^m = \exp\left[i2\pi \left(n_1 \frac{m_1}{N_1} + n_2 \frac{m_2}{N_2} + n_3 \frac{m_3}{N_3}\right)\right] = \exp(i\bar{k}_m \cdot \bar{R}) \quad (20)$$

整理すると, 並進対称性のある系の固有状態  $\phi(\bar{r})$  は, ブリルアンゾーン内の  $\bar{k}_m$  点で指定 (識別) される. 固有エネルギー

ギ一, 固有関数は  $E_{\vec{k}_m}, \phi_{\vec{k}_m}(\vec{r})$  と表記でき, 並進操作に対し

$$T_{\vec{R}}\phi_{\vec{k}_m}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_m}(\vec{r} + \vec{R}) = C_{\vec{R}}^m \phi_{\vec{k}_m}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{R}) \phi_{\vec{k}_m}(\vec{r}) \quad (21)$$

の関数を持つ.  $\vec{k}_m$  点の総数, つまり識別される固有状態の種類総数は  $N = N_1 N_2 N_3$  (並進操作の総数と同じ) である.  $N_1, N_2, N_3$  を事実上無限大とみれば, 固有状態はブリルアンゾーン内の稠密な  $\vec{k}$  点で指定されるということである.

$C_{\vec{R}}^m$  は絶対値 1 の複素数なので, 式(21)は波動関数の位相を変えるだけである.  $\phi_{\vec{k}_m}(\vec{r})$  の  $\vec{r}$  での値が複素数  $Ae^{i\theta}$  で,  $C_{\vec{R}}^m = e^{i\delta}$  をかけると  $Ae^{i(\theta+\delta)}$ , 位相が  $\delta$  だけ変化する. 固有状態の波動関数は「位相の不定性」を持つ.  $\phi_{\vec{k}_m}(\vec{r})$  と  $\phi_{\vec{k}_m}(\vec{r} + \vec{R})$  は, 位相は異なるが同じ固有状態であるということである.

以上がブロッホの定理の結論である. 群論の言葉で言うと, 巡回群(アーベル群)は, 各操作が単独で類をなし, 類の数(操作の総数:  $\vec{R}$  の総数)と同じ数の次元既約表現(固有状態の種類総数:  $\vec{k}_m$  の総数)を持つ<sup>(1)(2)</sup>.

## 6. ブロッホの定理から導かれる固有関数の形

結晶の固有関数  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  は, その結晶のブリルアンゾーン内の  $\vec{k}$  点で特徴づけられ, 任意の格子ベクトル  $\vec{R}$  の並進操作に対し

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (22)$$

のように  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  をかけた値になる(位相が  $\vec{k} \cdot \vec{R}$  だけ変化). この固有関数の「構造」を具体的に考える.

ここで  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  という関数を設定すれば

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (23)$$

である. 式(23)の両辺で  $\vec{r}$  を  $\vec{r} + \vec{R}$  に替えれば

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (24)$$

一方, 式(23)を式(22)の右辺に代入すれば

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (25)$$

となる. 式(24)と式(25)から

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (26)$$

つまり,  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  は  $V(\vec{r})$  と同じく格子周期関数である.

結晶の固有関数  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  は, 式(23), (26)のように, 格子周期関数  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  に平面波  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  をかけた構造を持つ(ブロッホ関数と呼ぶ). 逆に格子周期関数  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$  について, 式(23)で組み立てられる関数  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  ならば, 任意の  $\vec{R}$  の並進操作に対し

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (27)$$

となり, ブロッホの定理(式(22))の条件を満たす.

図2に格子周期関数  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  と平面波  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  をかけた結晶の波動関数(ブロッホ関数)  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  の構造の概念図を示す. 同じく格子周期関数である結晶ポテンシャル  $V(\vec{r})$  も示す. 固有状態を識別する  $\vec{k}$  点( $\vec{k}$  ベクトル)が電子の波(ブロッホ波という)の進行方向と波長( $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ )を表す.  $\vec{k}$  点は  $\vec{k} = 0$  からブリルアンゾーン境界までであるので, ブロッホ波の波長は極めて長いものから短いものは  $2\pi/|\vec{g}_i|$  程度で, 基本並進ベク

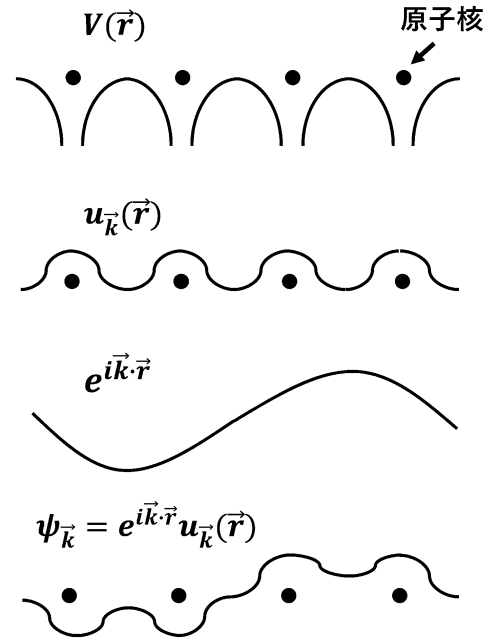


図2 結晶中の固有関数(ブロッホ関数)の概念図. 格子の周期ポテンシャル  $V(\vec{r})$  の元での電子の波動関数は, ブロッホの定理から格子周期関数  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  と平面波  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  の積の形を持つ.  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  や  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  は複素数であるが, 簡単のため実数成分のみの模式図で示す.

トルのサイズ(単位胞のサイズ)程度となる(単位胞に多数の原子を含むスーパーセルの場合は意味合いが少し異なる).

## 7. ブロッホの定理の効用

ブロッホの定理は, 結晶の並進対称性の元での固有状態(固有関数)の条件を示すが, 具体的な固有関数を与えるものではない. ハミルトニアンについてのシュレディンガー方程式をポテンシャル  $V(\vec{r})$  が自己無撞着になるように解かねばならない<sup>(3)(4)</sup>. 第一原理計算ではそれを実行するが,  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$  の形を用いることで, 結晶全体に広がった波動関数を扱わなくても, 格子周期関数  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  を単位胞内部だけで  $V(\vec{r})$  を扱って解けばよいことになり, 計算量を削減できる.

なお, 通常, 単位胞内に多数の電子や原子があるため,  $\vec{k}$  点毎に複数以上の固有状態を求める. それは, 同じ  $\vec{k}$  点に対し, 固有エネルギーの低い順に  $n$  で識別し,  $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) (u_{\vec{k}_n}(\vec{r}))$ ,  $E_{\vec{k}_n}$  を求める.  $n$  をバンド指標 (band index) という. 同じ  $n$  の固有状態, 固有エネルギー  $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}), E_{\vec{k}_n}$  のブリルアンゾーン内全  $\vec{k}$  点での集合が,  $n$  番目の「バンド」を構成する. 図3にバンドの概要を示す. 固有状態の種類を指定する  $\vec{k}_m$  点の総数は, 結晶の並進操作数(格子点数)と同じで  $N$ . ブリルアンゾーン内に  $N$  個の状態があり, 結晶内の電子は(スピン自由度から)2電子ずつが, 低い準位から順に占有し, 一つのバンドに  $2N$  個の電子が収容される. 磁性体等を除き,  $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}), E_{\vec{k}_n}$  が二種のスピンで同じであることを用いている.

一方, ブリルアンゾーン内の  $\vec{k}$  点毎に  $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}), E_{\vec{k}_n}$  を求める過程で, 解くべき  $\vec{k}$  点の数を絞ることができる. 上記のよ

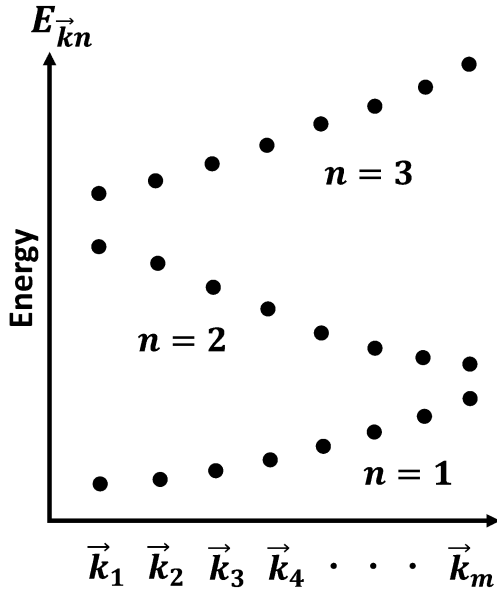


図3 ブリルアンゾーン内の  $\vec{k}$  点毎の電子の固有エネルギー  $E_{\vec{k}n}$  の様子 (バンド構造) の模式図.  $n$  はバンド指標.

うに  $\vec{k}_m$  点の総数は  $N = N_1 N_2 N_3$  で,  $N_1, N_2, N_3$  を事実上無限大とみれば, 稠密な  $\vec{k}$  点で固有状態が存在する. ここで, ブリルアンゾーン内で同じバンドを構成する  $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}), E_{\vec{k}n}$  は,  $\vec{k}$  に対し連続に変化するのので, 粗なメッシュで数を減らした  $\vec{k}$  点で計算を行い, 間の  $\vec{k}$  点の状態は内挿等で与えられるからである.

## 8. 格子周期関数の表現

格子周期関数とは, 単位胞内と同じものが結晶全体で繰り返す関数である. 上記の議論では, 結晶ポテンシャル  $V(\vec{r})$  や固有関数内の関数  $u_{\vec{k}n}(\vec{r})$  が出てきた. 結晶の電子密度分布関数  $\rho(\vec{r})$  もそうである. 実際の第一原理計算では, こうした格子周期関数は, 逆格子ベクトルのフーリエ級数展開の形で扱われる. 逆格子ベクトル  $\vec{G}$  による平面波  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$  は,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  で形成される単位胞の各両面の端で同じ位相になることから (式(18)参照), 様々な  $\vec{G}$  による平面波  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$  成分の重ね合わせ (フーリエ級数展開) が可能となる.

一次元周期関数  $f(x)$  のフーリエ級数展開から考える.

$$f(x+a) = f(x) \quad (28)$$

について

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp\left[\frac{i2\pi nx}{a}\right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp[ig_n x] \quad (29)$$

$$g_n = \frac{2\pi n}{a}, \quad g_n a = 2\pi n \quad (30)$$

$$c_n = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) \exp[-ig_n x] dx \quad (31)$$

である. 通常の連続関数なら無限個の和で表現できることが知られている<sup>(5)</sup>. この展開には, 以下の式の関係が必要.

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} \int_0^a \exp[-ig_n x] \exp[ig_{n'} x] dx &= \frac{1}{a} \int_0^a \exp\left[i2\pi \frac{n' - n}{a} x\right] dx \\ &= \frac{1}{i2\pi(n' - n)} \left[ \exp\left(i2\pi \frac{n' - n}{a} x\right) \right]_0^a = \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (32)$$

これらを三次元周期関数に拡張すれば

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) \quad (33)$$

について,  $\vec{R}$  の格子系から  $\vec{G}$  の逆格子を組み立て,

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f(\vec{G}) \exp[i\vec{G}\cdot\vec{r}] \quad (34)$$

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\vec{r}) \exp[-i\vec{G}\cdot\vec{r}] d\vec{r} \quad (35)$$

となる.  $\Omega$  は単位胞の体積. 式(18)のように  $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi M$  ( $M$  は整数) であることで,  $\exp[i\vec{G}\cdot\vec{r}]$  が  $f(\vec{r})$  が格子周期関数であることが保証される.

この展開には, 以下の式の関係が必要である.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i\vec{G}\cdot\vec{r}] \exp[i\vec{G}'\cdot\vec{r}] d\vec{r} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \quad (36)$$

積分は単位胞内のみであることに注意 (テキストによっては全空間としているものもあるが間違い). 式(36)の証明は以下で与えられる.  $\vec{G}' - \vec{G} = l_1 \vec{g}_1 + l_2 \vec{g}_2 + l_3 \vec{g}_3$  として, 単位胞内 (体積  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ ) の積分は, 原点から基本格子ベクトルの三方向で, パラメータ  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  の 0 から 1 の積分に変換する. 変数変換のヤコビアンが  $\Omega$  で,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i\vec{G}\cdot\vec{r}] \exp[i\vec{G}'\cdot\vec{r}] d\vec{r} &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[i(\vec{G}' - \vec{G})\cdot\vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_0^1 d\lambda_1 d\lambda_2 d\lambda_3 \exp\left[i \sum_{j=1}^3 l_j \vec{g}_j \cdot \lambda_j \vec{a}_j\right] \\ &= \int_0^1 d\lambda_1 d\lambda_2 d\lambda_3 \exp[i2\pi l_1 \lambda_1] \exp[i2\pi l_2 \lambda_2] \exp[i2\pi l_3 \lambda_3] \\ &= \left[ \frac{\exp[i2\pi l_1 \lambda_1]}{i2\pi l_1} \right]_0^1 \left[ \frac{\exp[i2\pi l_2 \lambda_2]}{i2\pi l_2} \right]_0^1 \left[ \frac{\exp[i2\pi l_3 \lambda_3]}{i2\pi l_3} \right]_0^1 \\ &= \delta_{\vec{G}' - \vec{G}, 0} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \end{aligned} \quad (37)$$

式(34)が様々な波長  $2\pi/|\vec{G}|$  の逆格子ベクトルの平面波  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$  の重ね合わせでの表現である. 通常,  $\vec{G}$  の和は  $\vec{G} = 0$  から始めて, ある程度の大きさ  $|\vec{G}|$  の  $\vec{G}$  まで取られる. 格子周期関数がスムーズでない場合は, 短波長 (大きな  $|\vec{G}|$ ) までの多数の  $\vec{G}$  での展開が必要となる. 第一原理計算では,  $V(\vec{r}), u_{\vec{k}n}(\vec{r}), \rho(\vec{r})$  など格子周期関数が式(34)のようにフーリエ展開され, 係数のセット  $\{V(\vec{G})\}, \{u_{\vec{k}n}(\vec{G})\}, \{\rho(\vec{G})\}$  の形で取り扱われる.

## 9. 平面波基底による波動関数の展開

式(23)の固有関数形  $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}n}(\vec{r})$  で, 格子周期関数  $u_{\vec{k}n}(\vec{r})$  のフーリエ級数展開 ( $\{u_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$  が展開係数) を用いれば

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}n}(\vec{G}) \exp[i\vec{G}\cdot\vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}n}(\vec{G}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}] \end{aligned} \quad (38)$$

と表現できる. 式(38)は波動関数の平面波基底展開と見な

せる.  $\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]$ が平面波基底で, 波動関数  $\phi_{\vec{k}n}$  を平面波基底の線形結合で表すわけである.  $\{u_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ が平面波基底での展開係数, 即ち求める固有ベクトルになる(ここでは規格化因子の議論は省いている).  $\vec{k}+\vec{G}$ が個々の平面波の進行方向と波長を表す.  $\vec{G}$ の和は  $\vec{G}=0$  から  $|\vec{k}+\vec{G}|$ がある程度の大きさ以内の  $\vec{G}$ まで取り, 基底の総数( $\vec{G}$ の総数)が  $N_{\vec{G}}$ である. ハミルトニアン<sup>1)</sup>の平面波基底表示として,  $\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]$ と  $\exp[i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}]$ の間の行列要素を計算すれば以下となる.

$$H_{\vec{G},\vec{G}'} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}+\vec{G}|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V(\vec{G}-\vec{G}') \quad (39)$$

第一項は運動エネルギー項, 第二項が結晶ポテンシャル項. 格子周期関数  $V(\vec{r})$ のフーリエ級数展開の  $\vec{G}-\vec{G}'$  項である. こうして,  $N_{\vec{G}}\times N_{\vec{G}}$  次元のハミルトニアン行列の固有値, 固有ベクトルとして  $E_{\vec{k}n}$ ,  $\{u_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ を求める問題となる. 詳細は, 平面波基底の第一原理計算法として文献(3)(4)を参照されたい.

## 10. さ い ご に

ブロッホの定理の導出と意味, 格子周期関数の表現について説明した. 最近<sup>2)</sup>は, 密度汎関数理論に基づく第一原理計算の進歩が著しく, 実験家を含めて, 汎用コードを使用する機会が増えている. その原理や方法の概要を材料研究者も理解しておくことが望ましい. 本稿の内容は, その基礎部分に関わるものであり, 理解の一助になれば幸いである.

## 文 献

- (1) G. バーンズ: 物性物理学のための群論入門, 培風館, (1983).
- (2) 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論(増補版), 裳華房, (1980).
- (3) R. M. マーチン: 物質の電子状態(上, 下), 丸善出版, (2012).
- (4) 藤原毅夫: 固体電子構造論, 内田老鶴圃, (2015).
- (5) 今村 勤: 物理とフーリエ変換, 岩波書店, (1976).