

tight-binding model

石田洋音

第 I 部

1 次元

1 1 次元計算

一次元の tight-binding model について状態密度を計算する。

1.1 問題設定

一次元の軸上で等間隔に並んで固定された水素原子を考える。原子間距離は a とする。各原子は l で番号付けされており、0 番目の原子は軸上の原点に固定されているとする。また、境界条件として周期境界条件を課す。

原点から 1 番目の原子を指す位置ベクトルを

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

とすると l 番目の原子の位置ベクトルは $l\mathbf{a}$ と表すことができる。そのため、 l 番目の原子が位置 \mathbf{r} に作るポテンシャル $v_l(\mathbf{r})$ は

$$v_l(\mathbf{r}) = -\frac{1}{|\mathbf{r} - l\mathbf{a}|} \quad (2)$$

となる。原子全体が位置 \mathbf{r} につくるポテンシャル $v_l(\mathbf{r})$ はこれを足し合して

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} v_l(\mathbf{r}) \quad (3)$$

また、電子は各原子核の 1s 軌道に強く束縛されていて、その原子のエネルギーのより高い軌道へは移動しないとする。1s 軌道の電子の波動関数を $\varphi_{1sl}(\mathbf{r})$ とすると、これは

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_l(\mathbf{r})\right)\varphi_{1sl}(\mathbf{r}) = E_{1s}\varphi_{1sl}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

を満たしている。電子が 1s 軌道に束縛されているため、場の演算子は 1s 軌道の波動関数のみで表される。生成演算子 $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$ は

$$\Psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi_{1sl}(\mathbf{r})c_{l\sigma} \quad (5)$$

1s 軌道の波動関数は実数で表すことができるため、 $\varphi_{1sl}^*(\mathbf{r}) = \varphi_{1sl}(\mathbf{r})$. したがって消滅演算子は

$$\Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^{\dagger} \quad (6)$$

となる.

1.2 1 表示のハミルトニアン

この系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$= \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left(\sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^{\dagger} \right) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{j=-\infty}^{\infty} v_j(\mathbf{r}) \right) \left(\sum_{l'=-\infty}^{\infty} \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l'\sigma} \right) \quad (8)$$

$$= \sum_{\sigma ll'} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^{\dagger} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{j=-\infty}^{\infty} v_j(\mathbf{r}) \right) \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l'\sigma} \quad (9)$$

j に関する和を次の様に分割して考える. (1) $-\frac{1}{2} \nabla^2$ と $j = l'$ の項 ($\equiv H_1$), (2) $j \neq l'$ かつ $l = l'$ の項 (\equiv_2), (3) $j \neq l'$ かつ $l \neq l'$ の項 ($\equiv H_3$).

(1) $-\frac{1}{2} \nabla^2$ と $j = l'$ の項

$$H_1 = \sum_{\sigma ll'} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^{\dagger} \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{l'} \right)}_{=E_{1s} \phi_{1sl}(\mathbf{r})} \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l'\sigma} \quad (10)$$

$$= E_{1s} \sum_{\sigma ll'} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) \underbrace{c_{l\sigma}^{\dagger} c_{l'\sigma}}_{=\delta_{ll'}} \quad (11)$$

$$= E_{1s} \sum_{\sigma l} c_{l\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} \quad (12)$$

(2) $j \neq l'$ かつ $l = l'$ の項 (\equiv_2) の項

$$H_2 = \sum_{\sigma l} \sum_{l' \neq j} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^{\dagger} v_j \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l'\sigma} \quad (13)$$

(3) $j \neq l'$ かつ $l \neq l'$ の項

$$H_3 = \sum_{\sigma l} \sum_{l' \neq l} \sum_{j \neq l'} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^\dagger v_j \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l'\sigma} \quad (14)$$

$$= \sum_{\sigma l} \sum_{l' \neq l} \sum_{j \neq l'} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) v_j \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^\dagger c_{l'\sigma} \quad (15)$$

tight-binding を考えているため、各原子の電子は隣の原子にしか飛び移らないと仮定する。つまり l 番目の原子に着目した時、 l 番目の原子の電子は $l+1$ 番目と $l-1$ 番目の原子にしか飛び移ることができないとしそれ以外の原子は無視する。そのため、 l' の和を $l' = l \pm 1$ に限定される。

$$H_3 = \sum_{\sigma l} \sum_{l'=l \pm 1} \sum_{j=l} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) v_j \varphi_{1sl'}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^\dagger c_{l'\sigma} \quad (16)$$

$$= \sum_{\sigma l} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) v_l \varphi_{1sl+1}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} \quad (17)$$

$$+ \sum_{\sigma l} \int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) v_l \varphi_{1sl-1}(\mathbf{r}) c_{l\sigma}^\dagger c_{l-1\sigma} \quad (18)$$

ここで

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) v_l \varphi_{1sl+1}(\mathbf{r}) = -t \quad (19)$$

と定義する。これは $l+1$ から l への間の飛び移り積分である。また、 $l+1$ から l への飛び移りと $l-1$ から l への飛び移りはどちらもエネルギー利得は同じであるため、

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{1sl}(\mathbf{r}) v_l \varphi_{1sl-1}(\mathbf{r}) = -t \quad (20)$$

したがって

$$H_3 = -t \sum_{\sigma l} c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} - t \underbrace{\sum_{\sigma l} c_{l\sigma}^\dagger c_{l-1\sigma}}_{l \text{ はダミーのため } l \rightarrow l-1 \text{ とおきなおす}} \quad (21)$$

$$= -t \sum_{\sigma l} \left(c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} \right) \quad (22)$$

以上をまとめて

$$H = E_{1s} \sum_{\sigma l} c_{l\sigma}^\dagger c_{l\sigma} - t \sum_{\sigma l} \left(c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} \right) \quad (23)$$

1.3 k 表示

c をフーリエ変換する.

$$c_{l\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikx_l} c_{k\sigma} \quad (24)$$

$$c_{l\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikx_l} c_{k\sigma}^\dagger \quad (25)$$

ただし $x_l = al$ である. 周期境界条件より

$$e^{ikaN} = 1 \iff kaN = 2\pi n \quad (26)$$

$$\therefore k = \frac{2\pi n}{aN} \quad (27)$$

k の和を取りすぎないように k の範囲は第 1 ブリルアンゾーン (BZ) に限る. そのため,

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (28)$$

である. $k \in \text{BZ}$ のとき,

$$\sum_l e^{i(k-k')x_l} = \sum_l e^{i\frac{2\pi}{aN}(n-n')al} = \sum_l e^{i\frac{2\pi nl}{N}} = N\delta_{nn'} \quad (29)$$

ハミルトニアンを

$$H = E_{1s} \underbrace{\sum_{\sigma l} c_{l\sigma}^\dagger c_{l\sigma}}_{(1)} - t \underbrace{\sum_{\sigma l} c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma}}_{(2)} - t \underbrace{\sum_{\sigma l} c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma}}_{(3)} \quad (30)$$

として, $c_{l\sigma}^\dagger$ と $c_{l\sigma}$ のフーリエ変換を代入する

$$(1) = E_{1s} \sum_{\sigma l} \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{i(k-k')x_l} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \quad (31)$$

$$= E_{1s} \frac{1}{N} \sum_{kk'} \sum_{\sigma} \underbrace{\sum_l e^{i\frac{2\pi(n-n')l}{N}}}_{=N\delta_{nn'}} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \quad (32)$$

$$= E_{1s} \sum_{kk'\sigma} \delta_{nn'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \quad (33)$$

$$= E_{1s} \sum_{k\sigma} c_k^\dagger c_k \quad (34)$$

$$(2) = \sum_{l\sigma} c_{l+1}^\dagger c_l \quad (35)$$

$$= \sum_{l\sigma} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikx_{l+1}} c_k^\dagger \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{ik'x_l} c_{k'} \right) \quad (36)$$

$$= \sum_{l\sigma} \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{ika(l+1)} e^{i(k'-k)al} c_k^\dagger c_{k'} \quad (37)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{-ika} \sum_{\sigma} \underbrace{\sum_l e^{i\frac{2\pi(n'-n)}{N}l}}_{=N\delta_{nn'}} c_k^\dagger c_{k'} \quad (38)$$

$$= \sum_{kk'\sigma} e^{-ika} \delta_{nn'} c_k^\dagger c_{k'} \quad (39)$$

$$= \sum_{k\sigma} e^{-ika} c_k^\dagger c_k \quad (40)$$

(3) は (2) と同様.

$$(3) = \sum_{k\sigma} e^{ika} c_k^\dagger c_k \quad (41)$$

以上より, k 表示のハミルトニアンは

$$H = (1) + (2) + (3) \quad (42)$$

$$= E_{1s} \sum_{k\sigma} c_k^\dagger c_k - t \sum_{k\sigma} (e^{-ika} + e^{ika}) c_k^\dagger c_k \quad (43)$$

$$= \sum_{k\sigma} (E_{1s} - 2t \cos(ka)) c_k^\dagger c_k \quad (44)$$

$$= \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \quad (\varepsilon_k \equiv E_{1s} - 2t \cos(ka)) \quad (45)$$

1 次元の tight-binding モデルの分散関係は

$$\varepsilon_k = E_{1s} - 2 \cos(ka) \quad (46)$$

であることがわかる.

1.4 状態密度の計算

分散関係から状態密度を計算する. エネルギーが ε 以下の状態の総数を $\Omega(\varepsilon)$ とすると

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_k \theta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (47)$$

$$= \frac{aN}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \theta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (48)$$

である． $\theta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ は $\varepsilon - \varepsilon_k > 0$ のときに 1 隣，それ以外で 0 になる関数である． $\varepsilon - \varepsilon_k > 0$ を解き， θ が 1 となる k の範囲を求める．

$$\varepsilon - \varepsilon_k > 0 \iff \varepsilon - (E_{1s} - 2t \cos(ka)) > 0 \quad (49)$$

$$\iff \cos(ka) > \frac{E_{1s} - \varepsilon}{2t} \quad (50)$$

$$\iff -\underbrace{\frac{1}{a} \cos^{-1} \frac{E_{1s} - \varepsilon}{2t}}_{\equiv \alpha} < k < \underbrace{\frac{1}{a} \cos^{-1} \frac{E_{1s} - \varepsilon}{2t}}_{\equiv \alpha} \quad (51)$$

したがって状態数は

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{aN}{2\pi} \int_{-\alpha}^{\alpha} dk = \frac{N}{\pi} \cos^{-1} \frac{E_{1s} - \varepsilon}{2t} \quad (52)$$

となる．状態密度は定義より

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{aN} \lim_{\delta\varepsilon} \frac{\Omega(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Omega(\varepsilon)}{\delta\varepsilon} \quad (53)$$

$$= \frac{1}{aN} \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (54)$$

$$= \frac{1}{aN} \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{N}{\pi} \cos^{-1} \frac{E_{1s} - \varepsilon}{2t} \right) \quad (55)$$

$$= \frac{1}{2ta\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{E_{1s} - \varepsilon}{2t} \right)^2}} \quad (56)$$

$$= \frac{1}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - (E_{1s} - \varepsilon)^2}} \quad (57)$$

2 状態密度の数値計算

状態密度は状態数を微分したものであるため，

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_k \theta(\varepsilon - \varepsilon_k) \implies D(\varepsilon) = \frac{1}{aN} \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{aN} \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (58)$$

である。ただし、この状態密度は系のサイズで規格化されている。

ここではこの状態密度を次の2通りで視覚的に求める。

- (1) 計算結果 $D(\varepsilon) = \frac{1}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - (E_{1s} - \varepsilon)^2}}$ をプロットする。
- (2) 状態密度の一般的な表式 $D(\varepsilon) = \frac{1}{aN} \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ に分散関係を代入することで、具体的な表式を経由せず直接プロットする。

計算する時の条件は

$$E_{1s} = 0, \quad a = t = 1 \quad (59)$$

とする。

2.1 計算結果をプロット

こちらは $D(\varepsilon)$ の具体的な表式がわかっているため、ただプロットすればよい。かんたん

Listing 1 サンプルコード

```
1 #tight-binding model の状態密度を、計算した表式から計算する。
2
3 using Plots
4
5 function D(E)
6     return (1 / π) * (1/sqrt(4-E*E))
7 end
8
9 n=1000
10 Es = range(-2,2,length=n)
11 Ds = D.(Es)
12
13 plot(Es,Ds)
14 savefig("DOS-cal")
```

結果は以下の様になる

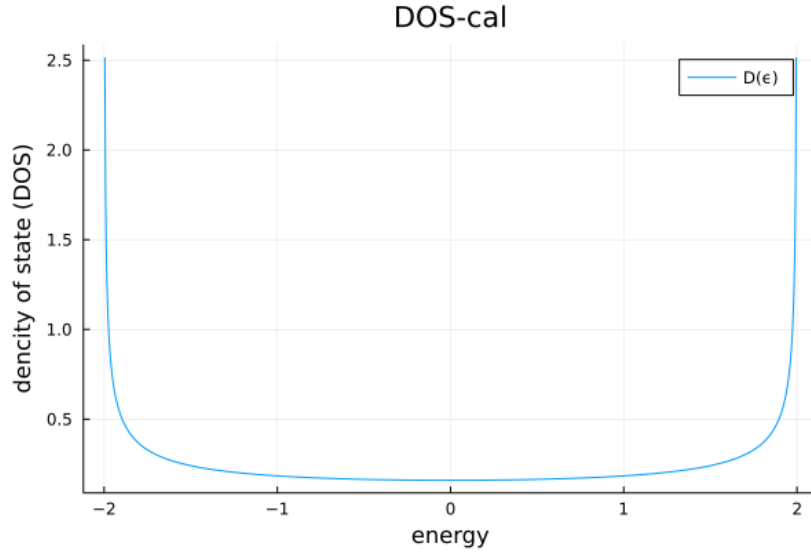


図1 計算結果をプロット

計算結果の表式からもわかる通り，偶関数で， ± 2 で発散してる．

2.2 一般的な表式からプロット

デルタ関数を直接計算機で取り扱うことはできないため，状態密度の式が何を意味しているかを考え計算機で扱える問題に落とし込む必要がある．

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{aN} \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (60)$$

の両辺を積分すると

結果的に状態密度は

$$D(\varepsilon) = \frac{\sum_{\varepsilon - \frac{\Delta}{2} < \varepsilon_k < \varepsilon + \frac{\Delta}{2}} 1}{\Delta} \quad (61)$$

この表式の状態密度は，各 ε について $\varepsilon - \frac{\Delta}{2} < \varepsilon_k < \varepsilon + \frac{\Delta}{2}$ を満たす ε_k がいくつあるかを数えている． Δ をある程度小さくすることで実際の状態密度になる．^{*1}

数値計算でこれを実装するためには次の様なヒストグラムを作るアルゴリズムを用いれば良い．

^{*1} ある程度小さくというのは，本当に $\Delta \rightarrow 0$ としてしまうと範囲の中に ε_k が存在しなくなってしまうためである．

ヒストグラムのアルゴリズム (一般論)

要素数が N である様な配列 A を与え, その要素でヒストグラムを作る. 要素の値の最大値を A_{\max} , 最小値を A_{\min} とし, 配列の要素の i 番目を $A[i]$ と表すことにする.

(1) 階級を決める.

例えば区間を M 分割する場合の階級幅 d は $d = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{M}$ となる. また j 番目の区間は $x_{\min} + d(j-1)$ と $x_{\min} + dj$ の間である.

(2) 各階級の度数を要素とする配列を作る.

要素数が M 個で全ての要素が 0 に初期化されている配列を用意すればよい.

(3) 配列の要素 $A[i]$ が何番目の区間に入るのかを調べ, 度数配列に格納する.

$\left\lceil \frac{A[i] - x_{\min}}{d} \right\rceil \equiv j$ の値が要素 $A[i]$ の格納されるべき場所を示しているため, 度数配列の j 番目の要素を +1 すればよい. ただし $\lceil x \rceil$ は x の少数部分を切り上げた値である.

(4) A の全ての要素に対して (3) の操作を行い得られた度数配列が問題で求めるヒストグラムを与える.

このアルゴリズムを今回の問題に適用すると次のようになる

まず連続関数^{*2} である ε_k をブリルアンゾーンの中で N 個の点に離散化して点列にする. 各点の ε_k 値を要素とする配列を作る. これが配列 A にあたる.

次に階級を決める. これは状態密度をプロットするエネルギー ε 範囲で, 以下では $[-3, 3]$ としている.^{*3} そして ε_k の配列の要素を 1 つ 1 つ調べあげ, 階級配列の適切な場所に格納する. julia で実装したコードは以下である.

Listing 2 サンプルコード

```
1 using Plots
2
3 N=100000
4 M=100000
5
6 function EK(k)
7     return -2*cos(k)
8 end
```

^{*2} 波数 k は系のサイズを大きくする極限で連続になる.

^{*3} 手計算の結果から ε の定義域は $[-2, 2]$ とわかっているが, 広めにとっている. 広めにとった後正しい範囲でプロットしなせばよいと思う.

```

9
10 k=range( -  $\pi$  ,  $\pi$  , length=N)
11 Ek=EK.(k)
12
13 function count_bins(xmin,xmax,n,data)
14     d=range(xmin,xmax,length=n)
15     count=zeros(Int64,n)
16
17     Delta=(xmax-xmin)/n
18
19     for i in data
20         e=convert(Int64,ceil((i-xmin)/Delta))
21         count[e] += 1
22     end
23
24     return count
25 end
26
27 d=range(-3,3,length=N)
28
29 plot(d,count_bins(-3,3,M,Ek))
30 savefig("DOS-def")

```

- 1 行目 : 分散関係の定義
- 2 行目 : ブリルアンゾーンを N 個の点に離散化
- 3 行目 : 各点における EK(k) の値を配列にする.
- 4 行目 : ヒストグラムを作る関数. 始めに渡される配列の最小値, 最大値, 階級の数, データ配列を引数にしている.
- 5 行目 : 階級の定義.
- 6 行目 : 度数配列の定義. 要素の数は引数の n 個で, はじめは全て 0 に初期化されている.
- 7 行目 : 階級幅の定義
- 8 行目 : deta の i 番目の要素は度数配列の e 番目に格納される.
- 9 行目 : 度数配列の e 番目の値を +1 する.
- 10 行目 : 関数の値として度数配列を返す.

11 行目 : グラフの横軸

結果は以下の様になる

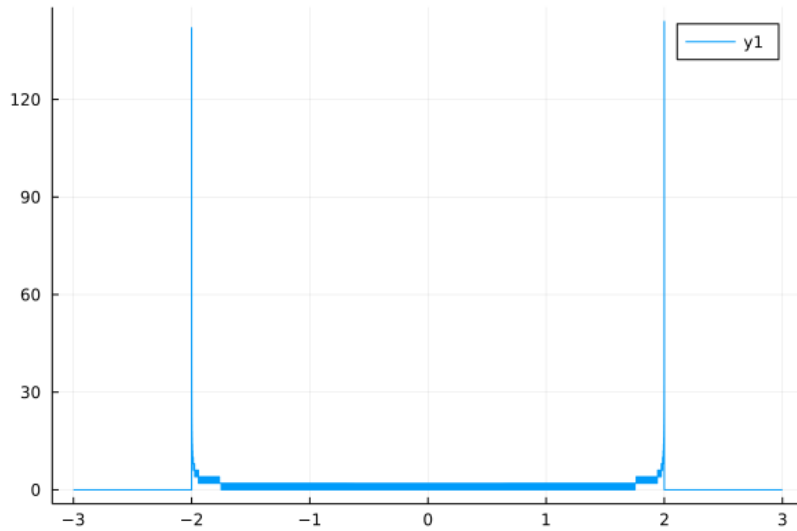


図2 ヒストグラムをプロット

手計算で得られた状態密度と同じ関数形であることがわかる．状態密度の定義から計算した結果と手計算の結果が一致しているため，手計算に間違いがないことが確認できた．

3 状態密度で遊ぶ

数値計算によって状態密度を求めることができたため，これを使って遊んでみる．系が十分低温にあるときの内部エネルギーと比熱を求める．低温でのゾンマーフェルト展開には状態密度の微分が含まれている．まずは与えられた関数を微分するアルゴリズムを考える．