

## 第6章 Tight binding 近似

前章では、1 電子にはたらくポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  が格子の周期性を持っているとしたときの、Bloch 函数  $\phi_k(\mathbf{r})$  の一般的な性質について見た。これからの第 6 章と第 7 章では、 $\phi_k(\mathbf{r})$  または  $V(\mathbf{r})$  に対して期待される性質から、分散関係  $\epsilon(\mathbf{k})$  の近似形を求める。 $\epsilon(\mathbf{k})$  が求まれば、 $\langle v \rangle$ 、 $m^*$ 、 $D(\epsilon)$ などを計算することができるので、比熱、帯磁率、伝導率など重要な値を計算することができる。ただし、これらの値の具体的な値の求め方についてはここでは取り上げない。

### 6.1 エネルギーと Bloch 函数の周期性

第 6 章ではエネルギーの周期性

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (5.28)$$

に注目する。逆格子の周期函数は実格子の格子並進ベクトル  $\mathbf{T}$  を用いて、

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}} \epsilon_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \quad (6.1)$$

と Fourier 展開することができる。「 $\phi_k$  が原子近傍に局在している」(各原子近傍で振幅が大きい)と考えられる場合には、(6.1) の和で  $\mathbf{T}$  として  $\mathbf{0}$  と最近接原子までのベクトルをとったもので良く近似される。したがって比較的簡単に分散関係  $\epsilon(\mathbf{k})$  を近似計算することができる。この近似を tight binding (原子に強く束縛された) 近似と言う。 $\phi_k$  が原子近傍に局在しているならば、原子軌道に近い形をしていると考えられる。そこで、各原子に局在している原子軌道の 1 次結合を Bloch 函数の試行函数とする。

一方、第 7 章では Bloch 函数 (5.8) を Fourier 展開して、

$$\begin{aligned} \phi_k(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{kG}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{kG}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (6.2)$$

と書けることを利用する。もし、「ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  の変化が緩やか」ならば、Bloch 函数は結晶全体に広がった平面波に近い函数になるであろう。そうすると、(6.2) の和で  $\mathbf{G}$

として0といくつかの小さなベクトルのみで良く近似されるであろう。これから  $\phi_k(\mathbf{r})$  の近似形を求めて分散関係を計算する。このように  $\phi_k$  の第0近似として自由電子平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  を用いるのが、nearly free electron (NFE; ほとんど自由な電子) モデルである。

これら2つの近似は Bloch 函数の両極端の場合に対応している。極端化によって近似の精度は落ちるが議論は単純となるので、Bloch 函数の本質をつかむには都合が良い。

## 6.2 S 型原子軌道

位置  $\mathbf{R}_n$  にある1個の孤立した自由原子の軌道(1電子波動函数)  $\phi_a$  に対する Schrödinger 方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \epsilon_a \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.3)$$

である。ここで添字  $a$  は自由原子のものであることを示す。(6.3) は既に解かれており、原子軌道  $\phi_a$  およびエネルギー固有値  $\epsilon_a$  は既知とする。

まず、 $\phi_a$  が S 型の軌道、すなわち、方向性および縮退がない場合について考える。例えば、価電子が  $ns$  電子 ( $n \geq 2$ ) となるアルカリ金属などを想定すればよい<sup>1</sup>。Tight binding 近似は、「Bloch 函数を各原子位置を中心とする原子軌道の1次結合で近似する」ものであり、これを式で表せば、

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_n C(\mathbf{R}_n) \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.4)$$

となる。ここで  $\sum_n$  は原子位置(格子点)  $\mathbf{R}_n$  についてとる。

1電子ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  が既知ならば、Schrödinger 方程式(5.7)に(6.4)を代入すれば、 $\epsilon(\mathbf{k})$  および  $C(\mathbf{R}_n)$  が原理的には求まる。しかし、ここでは Bloch の条件

$$\phi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi_k(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

を満たすように、

$$C(\mathbf{R}_n) = N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \quad (6.6)$$

とおく。 $N$  は規格化因子である。このとき(6.4)は、

$$\phi_k(\mathbf{r}) = N \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.7)$$

<sup>1</sup>実際には、アルカリ金属の価電子に対しては、tight binding 近似よりも NFE モデルの方が適切である。第6.4節を参照せよ。

となる。これを Bloch 和と言う。Bloch 和 (6.7) は確かに Bloch の条件を満たす<sup>2</sup> が、Shrödinger 方程式の 正確な解ではなく、試行 (近似) 函数である<sup>3</sup>。

規格化因子  $N$  は、

$$\int d\mathbf{r} \phi_k(\mathbf{r})^* \phi_k(\mathbf{r}) = 1$$

より、

$$\frac{1}{N^2} = \sum_m \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.8a)$$

から計算される<sup>4</sup>。上式の積分を重なり積分と呼ぶ。

Bloch 和 (6.7) によるエネルギーの期待値  $\epsilon(\mathbf{k})$  を計算する。

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}) H \phi_k(\mathbf{r}) \\ &= N^2 \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right\} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \left\{ \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right\} \end{aligned}$$

下線部に対して自由原子軌道の方程式 (6.3) を用いると、

$$\epsilon(\mathbf{k}) = N^2 \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right\} \sum_n [\epsilon_a + V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

1 電子ポテンシャルの周期性  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  から、

$$\epsilon(\mathbf{k}) = N^2 \sum_m \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [\epsilon_a + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$ 、 $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$  と置き換える。 $\mathbf{R}_j$  についての  $\sum_m \sum_n$  は  $G \sum_j$  となるから、

$$\epsilon(\mathbf{k}) = N^2 G \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \int d\mathbf{r}' \phi_a^*(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_j) [\epsilon_a + V(\mathbf{r}') - V_a(\mathbf{r}')] \phi_a(\mathbf{r}') \quad (A.1)$$

2

$$\begin{aligned} \phi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) &= N \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_a(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) = N \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j + \mathbf{R}_m)} \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \phi_k(\mathbf{r}) \quad \text{ただし } \mathbf{R}_j \equiv \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m \end{aligned}$$

<sup>3</sup>原子軌道  $\phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  のかわりに、Wannier 函数  $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  を用いたのが正確な解である。第 5.7 節。

<sup>4</sup>今、Bloch 軌道が原子に局在していると考えているので、そのもとになる原子軌道も局在しているおり、 $m \neq n$  の重なり積分は 1 より十分小さいだろう。そこで、「異なる原子の軌道間の重なり積分を無視する」、すなわち

$$S(a, b; m, n) \equiv \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \delta_{ab} \delta_{nm} \quad (6.9)$$

と近似する。最初の  $\delta_{ab}$  は異なる種類の原子軌道、例えば  $1s$  と  $2s$ 、の間の重なり積分が 同一原子上では 0 である (直交する) ことに対応している。(6.9) を用いると規格化因子は

$$N = \frac{1}{\sqrt{G}} \quad (6.8b)$$

となる。ここで  $G$  は格子点の総数 (原子数) である。これは単に計算を簡単にするためである。煩雑さを厭わなければ  $a \neq b$ 、 $m \neq n$  の  $S(a, b; m, n)$  を残していてもよい。

(A.1) に (6.9) の近似を行なうと、

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_a + \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \epsilon_{R_n} \quad (6.10)$$

$$\epsilon_{R_n} = \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) [V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r})] \phi_a(\mathbf{r}) \quad (6.11)$$

となる。

$\epsilon_a$  は (6.3) の自由原子の電子のエネルギー準位である。この  $\epsilon_a$  を  $\epsilon_{R_n=0}$  に含めれば (6.1) と同型になる。 $\epsilon_{R_n}$  は、重なり積分の場合と同様に、 $R_n$  が大きくなると急激に減少する。そこでまずは最近接原子までの  $R_n$  を残す。固体と自由原子のポテンシャルの差  $\Delta V \equiv V(\mathbf{r}) - V_a(\mathbf{r})$  は通常は負となると考えられるから、 $S$  型軌道に対して  $\epsilon_{R_n}$  は負の値をとると考えられる。

単純立方格子の  $S$  バンド

単純立方格子の格子定数を  $a$  とすると、6 個の最近接原子までの並進ベクトル  $R_n$  を、

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n &= (\pm a, 0, 0) : \pm \mathbf{a}_1 \\ &= (0, \pm a, 0) : \pm \mathbf{a}_2 \\ &= (0, 0, \pm a) : \pm \mathbf{a}_3 \end{aligned}$$

と書くことができる。

$$\begin{cases} \epsilon_0 \equiv C < 0 \\ \epsilon_{\pm \mathbf{a}_1} = \epsilon_{\pm \mathbf{a}_2} = \epsilon_{\pm \mathbf{a}_3} \equiv J < 0 \end{cases} \quad (6.12)$$

とおくと、 $S$  バンドのエネルギーは (6.10) より、

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= \epsilon_a + C + J(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3}) \\ &= \epsilon_a + C + 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned} \quad (6.13)$$

と表される。単純立方格子の逆格子ベクトルは、(5.4)、(5.5) より今の場合

$$\mathbf{G} = \left( \frac{2\pi v_1}{a}, \frac{2\pi v_2}{a}, \frac{2\pi v_3}{a} \right)$$

と書ける。(6.13) は逆格子の周期性 (5.16) を確かに満たしている<sup>5</sup>。

このバンドのエネルギー幅は  $12|J|$  である。例えば、 $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  で (6.13) は最小値  $\epsilon_a + C + 6J$  をとり、 $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  で最大値  $\epsilon_a + C - 6J$  をとる。(6.12) で定義される  $|J|$  は、(6.11) より隣り合う原子軌道の重なりに依存している。 $a \rightarrow \infty$  の極限を考えると、 $C, J \rightarrow 0$  となり、 $\epsilon(\mathbf{k}) \rightarrow \epsilon_a$  となる。一般に、軌道の重なりが小さければバンド幅は狭くなる。次に、第 5.5 節で述べた有効質量が  $\mathbf{k}$  に依存することを確かめてみよう。

<sup>5</sup>(6.13) あるいはそのもとの (6.10)、(A.1) は (6.1) と同型であるから当然である。

(i) バンドの底  $k \equiv 0$  の場合

$x$  が 1 より十分小さいとき  $\cos x \equiv 1 - x^2/2$  と近似できるから、

$$\epsilon(\mathbf{k}) \equiv \epsilon_a + C + 2J \left\{ 3 - \frac{a^2}{2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right\} = \epsilon_a + C + 6J + a^2 k^2 |J| \quad (6.14)$$

(5.39) の定義より逆有効質量テンソルは、

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{2a^2|J|}{\hbar^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

となる。(6.15) は、 $S$  バンドの底付近では、電子の有効質量は等方的<sup>6</sup> で  $m^* = \hbar^2/2a^2|J|$  を持つことを示している。また、 $|J|$  が小さいほど  $m^*$  は大きい、つまり、バンド幅が狭いほど電子は重くなる。

(ii) バンド頂上  $k \equiv (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  の場合

$x$  が  $\pi$  近傍のとき  $\cos x \equiv -1 + (x - \pi)^2/2$  と近似できるから、

$$\epsilon(\mathbf{k}) \equiv \epsilon_a + C + 2J \left[ -3 + \frac{a^2}{2} \{ (k_x - \pi)^2 + (k_y - \pi)^2 + (k_z - \pi)^2 \} \right] \quad (6.16)$$

$$\frac{1}{m_{ij}} = -\frac{2a^2|J|}{\hbar^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

(6.17) は電子が負の有効質量<sup>7</sup> を持つことを示している。電荷  $q$  を持つ粒子の Lorentz 力による運動は、

$$m\dot{\mathbf{v}} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

と表される<sup>8</sup> から、負の有効質量  $m^*$  を持つ粒子の運動は、正の質量  $|m^*|$  を持つ反対符号の電荷  $-q$  を持つ粒子の運動と等価である。このことから、負の質量を持つ電子は、正電荷  $+e$ 、正の質量を持つ正孔 (ホール) と見なすことができる。

$S$  バンドに限らず、有効質量の定義 (5.39) より一般に

$$\begin{array}{llll} \text{バンドの底} & [\epsilon(\mathbf{k}) \text{ の極小}] & \text{付近で} & m^* > 0 \\ \text{バンドの頂上} & [\epsilon(\mathbf{k}) \text{ の極大}] & \text{付近で} & m^* < 0 \end{array}$$

となる。

<sup>6</sup>等方的なのは  $s$  軌道の Bloch 和を用いたからである。問題 6-2 参照。

<sup>7</sup>負の有効質量の解釈については第 7.2 節で述べる。

<sup>8</sup> $\mathbf{v}$  は正しくは  $\langle \mathbf{v} \rangle$  と書くべきであろう。キッテル：固体の量子論 (丸善) 第 9 章。

問題 6-1 エネルギー分散に対する正確な式 (6.1) から (5.39) で定義される逆有効質量テンソルを求めよ。それを用いて、 $\mathbf{k} = \mathbf{G}/2$  および  $\mathbf{k} = \mathbf{G}$  で  $\epsilon(\mathbf{k})$  が極値を持つことを示せ。また、 $\mathbf{k} = 0$  と  $\mathbf{k} = \mathbf{b}_i/2$  とにおける有効質量の符号は反対になることを示せ。ただし、 $\mathbf{b}_i$  は逆格子の基本並進ベクトル ( $i = 1, 2, 3$ ) である。

問題 6-2 体心立方格子および面心立方格子に対して、(6.13) に対応する  $S$  バンドのエネルギーを求めよ。結果のみでなく過程も示すこと。

### 6.3 $P$ 型原子軌道の場合

Bloch 軌道のもとになる原子軌道が異方性および縮退を持つ最も簡単な場合として、原子軌道が  $p$  軌道の場合について考えてみよう。

$$H_a \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.18)$$

$\phi_p$  は3重に縮退しており、動径函数を  $\phi_p(r)$  (動径:  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ) として3つの実函数

$$\begin{aligned} \phi_{p_x}(\mathbf{r}) &= \phi_p(r) x \\ \phi_{p_y}(\mathbf{r}) &= \phi_p(r) y \\ \phi_{p_z}(\mathbf{r}) &= \phi_p(r) z \end{aligned} \quad (6.19)$$

の形で表すことができる。

前節と同様に (6.9) を仮定すると、 $\phi_{p_x}$  による Bloch 和は

$$\phi_{p_x k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_{p_x}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.20)$$

と書ける。 $p_y$ 、 $p_z$  についても同様の Bloch 和が得られる。

単純立方格子の  $P$  バンド

$S$  バンドの場合と同様にエネルギーの分散関係を求めると、

$$\epsilon_{p_x}(\mathbf{k}) = \epsilon_p + C' + 2J_1 \cos k_x a + 2J_2 (\cos k_y a + \cos k_z a) \quad (6.21)$$

となる。ここで  $a_1$  が  $x$  軸に平行とし、

$$\begin{cases} C' \equiv \epsilon_0 < 0 \\ J_1 \equiv \epsilon_{\pm a_1} > 0 \\ J_2 \equiv \epsilon_{\pm a_2} = \epsilon_{\pm a_3} < 0 \end{cases} \quad (6.22)$$

とおいた。 $J_1$  と  $J_2$  の符号が異なるのは、隣合う  $p_x$  軌道の位相関係が異なるためである。(6.21) から、例えば  $\mathbf{k} = (\pi/a, 0, 0)$  のとき、 $\epsilon_{p_x}(\mathbf{k})$  は最小値  $\epsilon_p + C' - (2J_1 + 4|J_2|)$  をとり、 $\mathbf{k} = (0, \pi/a, \pi/a)$  のとき、最大値  $\epsilon_p + C' + 2J_1 + 4|J_2|$  をとる。 $\epsilon_{p_x}(\mathbf{k})$  の分散関係は、 $k_y$  方向 [ $\mathbf{k} = (0, k, 0)$ ] や  $k_z$  方向 [ $\mathbf{k} = (0, 0, k)$ ] では  $S$  バンドと同様だが、 $k_x$  方向 [ $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$ ] では凹凸が逆になっている。

問題 6-3 (6.21) から適当な  $k$  に対して有効質量テンソルを計算し、異方性を確かめよ。

## 6.4 Tight binding 近似の問題点

### (i) 混成

原子軌道は孤立原子に対しては正確な固有関数であり規格直交系をなしているが、簡単な分子の価電子軌道でさえ 1 電子波動関数は原子軌道から変更を受けている。例えば、エチレン  $C_2H_4$  分子では、H 原子の  $1s$  軌道と C 原子の  $2s$ 、 $2p$  軌道とに混成が起こり、C-H 結合は  $sp$  混成軌道で、C=C 結合は  $sp^2$  混成軌道でできていることを思い出してみよ。この混成は電子に対するポテンシャル  $V(r)$  が、孤立原子に対する  $V_a(r)$  とは異なっているために起こる。

$\Delta V(r) = V(r) - V_a(r)$  があまり大きくない場合には、 $V(r)$  のもとでの軌道は、摂動計算によって、 $V_a(r)$  のもとでの原子軌道の 1 次結合で表すことができる。前節までは 1 種類の原子軌道のみの Bloch 和を用いていたが、特に化合物に対しては、複数種類の価電子の原子軌道の Bloch 和を Bloch 函数の試行函数とした方が、近似の精度が上がることを期待される。これが原子軌道の 1 次結合 (linear combination of atomic orbitals : LCAO) である。 $m$  番目の原子軌道の Bloch 和を

$$\phi_{mk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.23)$$

として、Bloch 函数の試行函数を

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_m C_m(\mathbf{k}) \phi_{mk}(\mathbf{r}) \quad (6.24)$$

とおくのが LCAO である<sup>9</sup>。

### (ii) (6.9) の重なり積分の近似、(6.1) の Fourier 展開の打ち切り

これらは必要な精度に合わせて順次取り込んでいけばよい。または何点かの  $k$  に対して、 $\epsilon(k)$  を十分良い精度で計算するか、あるいは実験から求めることによって、(6.1) の Fourier 展開係数  $\epsilon_T$  をパラメータとして調節してやれば良い。

### (iii) 連続状態に対して良い近似でない

これが最も物理的に重要な問題である。原子軌道は原子に電子が捕獲されている束縛状態を表しており、 $r \rightarrow \infty$  で  $\phi \rightarrow 0$  となる。これに対して価電子の Bloch 軌道は、原子近傍で振幅確率が大きくて局在しているかもしれないが、連続状態と考えるのが適当である。

---

<sup>9</sup>Appendix A.

半導体のキャリアや金属の伝導電子は結晶全体を動き回れるから電気を通すのであり、それらの Bloch 関数は結晶全体に広がっていると考えられる。例えば、ナトリウムは1価のアルカリ金属で、格子定数が約  $4 \text{ \AA}$  の体心立方格子の結晶構造を持つ。ナトリウムのイオン半径が約  $1 \text{ \AA}$  であるから、結晶中でイオンの占める割合は約 15 % となる。大部分の領域で、価電子に対する1電子ポテンシャル  $V(r)$  は比較的ゆるやかとなっていることが予想される。そのような領域における電子の状態を原子軌道で近似するのは賢い方法ではない。そこでこのような物質に対しては次章で述べる NFE モデルを用いる。

問題 6-4 単純立方格子に対して、第2最近接原子による  $\epsilon_{R_n}$  まで考えたときの (6.21) に対応する式を求めよ。このとき、第1最近接原子の寄与までしか考えなかった場合と比較して、分散関係  $\epsilon(k)$  のおよそその形が変化するかどうか確かめよ。

## 6.5 余談

(結晶に) 原子が  $N$  個あれば、同一の原子軌道から  $N$  個の新たな (Bloch) 軌道ができること<sup>10</sup>と、単位となる原子軌道の互いの位相が、境界条件を満たす波の位相になっていること<sup>11</sup>について見てみよう。この章で tight binding 近似の方法について見てきたので、以下の議論はわかりやすいと思う。

簡単のため、3次元結晶の代わりに仮想的な直線型水素分子  $H_n$  について考える。このとき境界条件は自由端のものになる。また、原子軌道は  $1s$  軌道のみを考慮する。

まず  $n = 2$  の場合について考える。2個の  $1s$  軌道を  $\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = \phi_1$ 、 $\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) = \phi_2$  とする。 $H_2$  分子の1電子軌道関数を  $\varphi$  とし、

$$\varphi = a \phi_1 + b \phi_2 \quad (6.25)$$

と表すことができると仮定する。 $H_2$  分子に対するハミルトニアンを  $H$  とすると、

$$\begin{aligned} H \varphi &= \epsilon \varphi \\ H (a \phi_1 + b \phi_2) &= \epsilon (a \phi_1 + b \phi_2) \end{aligned} \quad (6.26)$$

を満たす。上式に  $\phi_i^*$  ( $i=1, 2$ ) を左からかけて積分し、

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\mathbf{r} \quad (6.27)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \quad (6.28)$$

とおくと、係数  $a, b$  に対する連立方程式

$$\begin{cases} a H_{11} + b H_{12} = \epsilon (a + b S_{12}) \\ a H_{21} + b H_{22} = \epsilon (a S_{21} + b) \end{cases} \quad (6.29)$$

<sup>10</sup> 第 5.2.3 節

<sup>11</sup> 第 5.2.2 節



が得られる。 $\phi_i$  が実函数なら  $H_{12} = H_{21}$ 、 $H_{11} = H_{22}$  などが成り立つから、

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{11} - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.30)$$

$a$ 、 $b$  が 0 でない解を持つ条件は、 $2 \times 2$  の永年方程式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{11} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6.31)$$

によって与えられ、2 個の固有値  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  とそれに属する 2 個の固有函数 (分子軌道)

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (6.32a)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (6.32b)$$

が求まる。

両端の原子間距離を  $L$  とすると、2 つの原子軌道の位相は波数 0 と  $\pi/L$  の自由端で許される波に対応している<sup>12</sup>。波数の小さい  $\varphi_1$  がエネルギーの低い結合軌道に対応し、波数の大きい  $\varphi_2$  がエネルギーの高い反結合軌道に対応している。自由粒子の物質波のエネルギーが  $\hbar^2 k^2 / 2m$  で与えられることを思い起こしてみよ。基底状態では 2 個の電子はともに結合軌道に収容される。因みに、基底状態に対する Slater 行列式は、スピン固有函数を  $\alpha$ 、 $\beta$  (上向き、下向き) とすれば、

$$\psi(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_1 \alpha(1) & \varphi_1 \alpha(2) \\ \varphi_1 \beta(1) & \varphi_1 \beta(2) \end{vmatrix} \quad (6.33)$$

となる。

同様にして  $n = 3$  の場合について考えると、3 個の固有値と 3 個の固有函数が得られ、エネルギーの低いものから、

$$\varphi_1 \propto \phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3 \quad (6.34a)$$

$$\varphi_2 \propto \phi_1 - \phi_3 \quad (6.34b)$$

$$\varphi_3 \propto \phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3 \quad (6.34c)$$

となる。対応する波の波数は、それぞれ、0、 $\pi/L$ 、 $2\pi/L$  で、ちょうど両端の原子軌道のところに振幅の腹がある自由端の波となっている。なお、直線分子でなく両端がつながったリングの場合には、エネルギーの高い  $\varphi_2$ 、 $\varphi_3$  に対応する函数のエネルギーは縮退する。

さらに  $n = N$  の場合には、 $N \times N$  の永年方程式から  $N$  個の固有値とそれに属する  $N$  個の固有函数が求まる。対称性を考慮して群論の手法を用いると、永年方程式を解かなくても各原子軌道の位相関係は容易に知ることができる。上の 2 つの場合と同様に、最もエネルギーの低い  $\varphi_1$  は各原子軌道の位相が全て揃っており、最も高い  $\varphi_N$  は隣り合う原子軌道の位相が逆転している。 $N$  が偶数の場合には、

$$\varphi_1 \propto \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \cdots + \phi_{N-1} + \phi_N \quad (6.35a)$$

$\vdots$

$$\varphi_N \propto \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \cdots + \phi_{N-1} - \phi_N \quad (6.35b)$$

となる。

問題 6-5 直線水素分子  $H_3$  について、(6.34) を確かめエネルギー固有値を求めよ。また、同じ  $n = 3$  のリング分子ではエネルギーの縮退が起こること示せ。

<sup>12</sup>第 5.2.2 節では波数 0 の波については触れなかった。