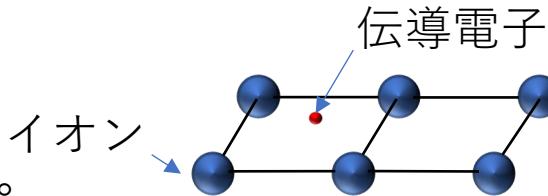


電子物性2 第8回目

3-4 強結合近似によるバンド理論の導出

これまでの話は自由電子から
出発してポテンシャルの影響を考えた。



結晶を構成する原子の離散的な電子状態 → 連続なバンド状の分布
原子から結晶へ



強結合近似(tight binding approximation)

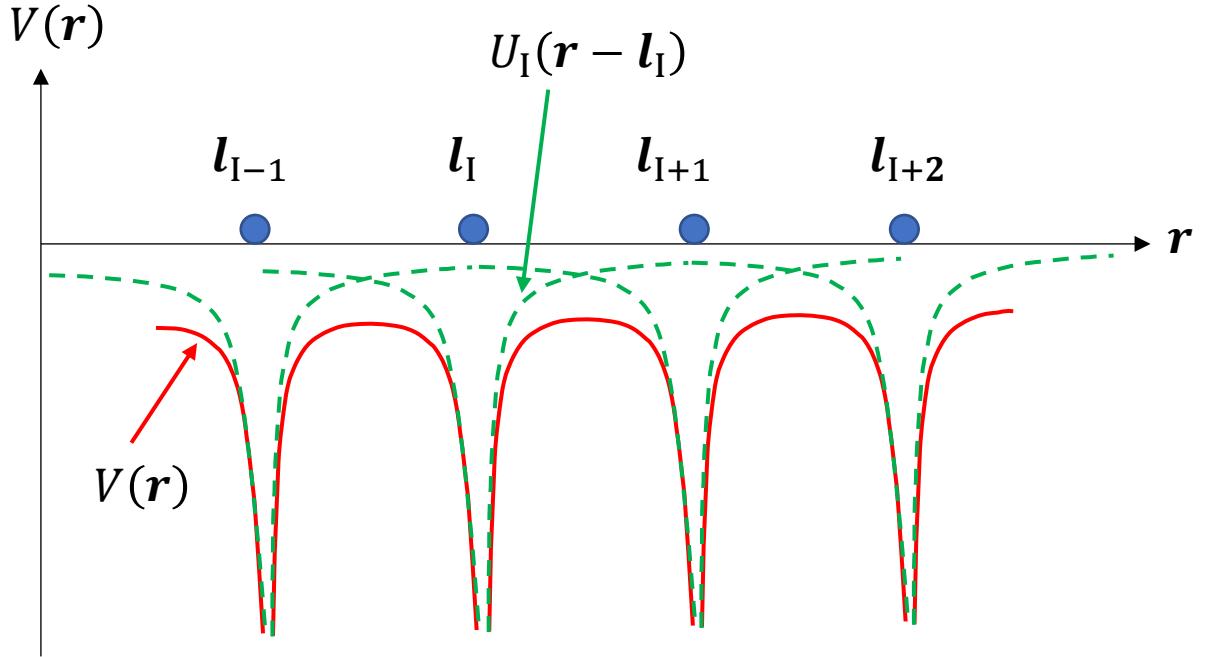
強結合近似の出発点も 1電子シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

結晶中の原子核や電子の分布は格子の周期性をもつ

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{l}_n) = V(\mathbf{r}) \quad : \text{次ページの図赤線} \quad (3.37)$$

$$\mathbf{l}_n = l_x \mathbf{a}_x + l_y \mathbf{a}_y + l_z \mathbf{a}_z \quad (l_x, l_y, l_z \text{ は整数}, \mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z \text{ は基本並進ベクトル})$$



\mathbf{l}_I : 原子核の位置

$U_I(\mathbf{r} - \mathbf{l}_I)$: \mathbf{l}_I に位置する原子核が孤立している場合に
1電子が受けるポテンシャル

I番目の原子の近く（他原子の影響が小さい）

$$V(\mathbf{r}) \approx U_I(\mathbf{r} - \mathbf{l}_I) \quad (3.38)$$

となり、良い一致が見られる。

$\mathbf{r} = \mathbf{l}_I$ の近くでは、(3.36)のシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + U_I(\mathbf{r} - \mathbf{l}_I)\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

と近似できる。

ここで、 $\mathbf{r} = \mathbf{l}_I$ の近くの波動関数を $\mathbf{r} = \mathbf{l}_I$ を中心とした原子の軌道関数 $\varphi_{I\mu}$ を用いて

$$\phi(\mathbf{r}) = \varphi_{I\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_I) \quad (3.40)$$

と近似する。（ μ は $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ などの原子内の軌道関数を指定する量子数）

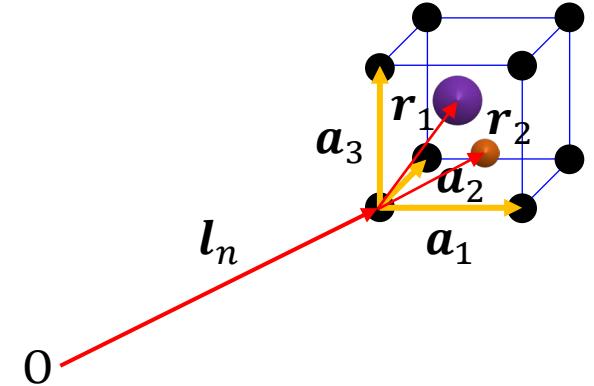
基本単位胞内に m 個の原子を含む場合にも適用できるようにする。

$$\mathbf{l}_I \Rightarrow \underline{\mathbf{l}_n} + \underline{\mathbf{r}_j} \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (3.41)$$

m個の原子の位置
基本単位胞の位置

$\mathbf{r} = \mathbf{l}_n + \mathbf{r}_j$ 近くでの波動関数は、(3.40)を

$$\phi(\mathbf{r}) = \varphi_{j\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_n - \mathbf{r}_j) \quad (3.42) \quad \text{と表せる。}$$



強結合近似（電子が原子に強く結合している近似）では、
結晶全体の波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ を原子の軌道関数 $\varphi_{j\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_n - \mathbf{r}_j)$ の線形結合で表す。

$\phi(\mathbf{r})$ はブロッホの定理を満たすので、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}_n} \sum_{j=1}^m \sum_{\mu} c_{j\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l}_n + \mathbf{r}_j)} \varphi_{j\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_n - \mathbf{r}_j) \quad (3.43)$$

の形の線形結合を考える。

(3.43)式がブロッホの定理を満たしているかの確認

$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{l}_{n'}$ を代入すると、

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r} + \mathbf{l}_{n'}) &= \sum_{l_n} \sum_{j=1}^m \sum_{\mu} c_{j\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l}_n + \mathbf{r}_j)} \varphi_{j\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_{n'} - \mathbf{l}_n - \mathbf{r}_j) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{n'}} \sum_{l_n} \sum_{j=1}^m \sum_{\mu} c_{j\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{\{(\mathbf{l}_n - \mathbf{l}_{n'}) + \mathbf{r}_j\}}} \varphi_{j\mu}(\mathbf{r} - \underline{(\mathbf{l}_n - \mathbf{l}_{n'})} - \mathbf{r}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{n'}} \phi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

となり、確かにブロッホの定理を満たしている。

格子ベクトル

電子状態を求めるには、波動関数に対してシュレディンガー方程式を用いてエネルギー固有値を求めればよいから、(3.43)を(3.36)に代入して、左から $e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l}_{n'} + \mathbf{r}_{j'})} \varphi_{j'\mu'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}_{n'} - \mathbf{r}_{j'})$ をかけて空間積分を行うと

$$\sum_{l_n} \sum_{j=1}^m \sum_{\mu} c_{j\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l}_n + \mathbf{r}_j - \mathbf{l}_{n'} - \mathbf{r}_{j'})} (\langle n'j'\mu' | \hat{H} | nj\mu \rangle - E \langle n'j'\mu' | nj\mu \rangle) = 0 \cdots (3.44)$$

となる。ここで、

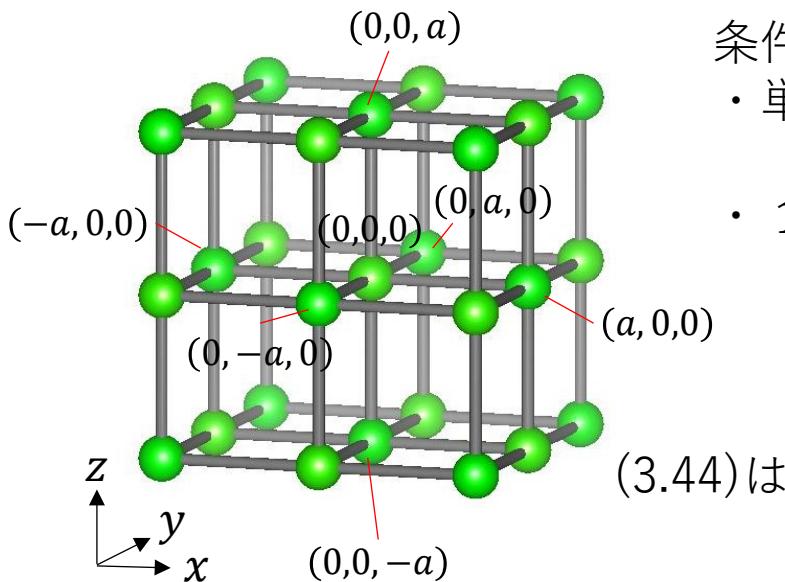
$$\langle n'j'\mu' | \hat{H} | nj\mu \rangle = \int \varphi_{j'\mu'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}_{n'} - \mathbf{r}_{j'}) \hat{H} \varphi_{j\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_n - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} \cdots (3.45)$$

$$\langle n'j'\mu' | nj\mu \rangle = \int \varphi_{j'\mu'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}_{n'} - \mathbf{r}_{j'}) \varphi_{j\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_n - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} \cdots (3.46)$$

(3.44)を E について解くことにより、結晶中の電子状態が得られる。

強結合近似を利用した電子構造（バンド構造）計算の具体例

格子定数 a の単純立方構造



条件

- ・ 単純立方構造なので基本単位胞内に原子が1個→ j に対する和を取る必要なし
- ・ 1s軌道のみを考える→ μ に対する和を取る必要なし



\mathbf{l}_n に対する和を取ればよい

(3.44)は

$$\sum_{\mathbf{l}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{l}_n-\mathbf{l}_{n'})} (\langle n'|\hat{H}|n \rangle - E\langle n'|n \rangle) = 0 \quad (3.47)$$

となる。さらに、同じ原子間と隣接原子間でのみ積分の値がゼロでないと考えて

$$\langle n'|\hat{H}|n \rangle = \begin{cases} E_0(n=n') \\ t(\text{最近接原子間}) \\ 0(\text{それ以外}) \end{cases} \quad (3.48)$$

とおき、電子は原子に強く束縛されているものとして分布が隣の原子に及ばないとして

$$\langle n'|n \rangle = \begin{cases} 1(n=n') \\ 0(n \neq n') \end{cases} \quad (3.49)$$

とする。

単純立方構造の場合、(0,0,0)にある原子の最近接原子は、
 $\mathbf{l}_n - \mathbf{l}_{n'} = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$ の6個になるので(3.47)式から

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{l}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{l}_n-\mathbf{l}_{n'})} (\langle n' | \hat{H} | n \rangle - E \langle n' | n \rangle) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} (\langle n | \hat{H} | n \rangle - E \langle n | n \rangle) + t(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= E_0 - E + t(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) = 0 \end{aligned}$$

となり、バンドの分散関係

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + 2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (3.50)$$

が得られる。

$$k_x = k_y = k_z = k$$

として(3.50)の $E(\mathbf{k})$ を求める

$$E(k) = E_0 + 6t \cos ka$$

図は、隣接原子間で結合状態が生じるものとして
 $t < 0$ で描かれている。

