

無機固体化学

補足：講義資料、補足資料などを <http://lecture.khlab.msl.titech.ac.jp/ynu/isc/> に入れておきます。
レポートを忘れた人は、講義の始めに学籍番号と名前を申し出てください。

第 10 回 固体のバンド構造 (2006/6/30)

教科書

キッテル 固体物理学入門 第 6 版、C. Kittel、宇野良清、津屋昇、森田章、山下二郎共訳、丸善、S63
固体の電子構造と化学、P.A.Cox、魚崎浩平ほか訳、技報堂、1989
物性化学 第 3 版、松永義夫、裳華房、昭和 60 年

参考

電気伝導性酸化物 第 8 版、津田他共著、裳華房、2001 年
基礎固体電子論、西村久、技報堂出版、2003 年
量子化学入門、米沢貞次郎他共著、化学同人
量子化学演習、米沢貞次郎、加藤博史編、化学同人
実際のバンド計算 (Tight-binding 法)：固体の電子構造と物性、W.A.ハリソン、現代工学社、1984 年
物理理論のしっかりした半導体電子論：半導体の基礎、R.Y.ユ一、M.カルドナ著、末元他訳、シュプリンガー・
フェアラーク、1999 年

違った見方で量子力学を勉強したい場合：

量子ダイナミクス入門、飯高敏晃著、丸善、平成 6 年

用語

最高被占有準位 電子が占有している電子準位のうち、エネルギーが一番高い準位。

分子の中では HOMO (highest occupied molecular orbital) と呼ばれる。

最低非占有準位 電子が占有していない電子準位のうち、エネルギーが一番低い準位。

分子の中では LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) と呼ばれる。

価電子帯 (valence band) 固体の電子構造において、最高被占有準位を含む被占有のエネルギー連続帯

伝導帯 (conduction band) 固体の電子構造において、最低非占有準位を含む非占有のエネルギー連続帯

禁制帯 (energy gap, band gap) 個体の電子構造において、最高被占有準位と最低非占有準位間の電子準位が存在しないエネルギー領域

注意

結晶学の場合と混乱しやすいので、先に補足しておく。結晶学では逆格子の基本ベクトルは

$$\mathbf{a}_k^* = \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

として定義されたが、固体の電子論では、

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

と、 2π だけ係数が異なる定義をする。このように逆格子を定義することで、下記の議論において余計な π が消えるという利点があるためである。同様に、結晶学では波数ベクトルの絶対値を $k=1/\lambda$ で定義したが、固体の電子論では $k=2\pi/\lambda$ で定義することに注意しよう。

量子力学の基礎

1 解析力学

良く知られた Newton の力学は、力 \mathbf{F} を加えられた質量 m を持つ物質の運動 (座標ベクトルの時間変化 $\mathbf{r}(t)$) が運動方程式

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}$$

に従うことを基盤とする。しかしながら力学のこの定式化は、直交座標系での表現であり、別の座標系、例えば極座標系では運動方程式の形が変わってしまう。そのため、運動方程式を座標系によらない形で表現する「解析力学」が発達した。解析力学は、完全に Newton の力学と等価であるが、座標系の選択が自由になる、系の対称

性がわかりやすいなどの利点がある。また、現在の物理学では、力よりもむしろポテンシャルの方が本質的な物理量であるとの認識（あるいは単なる「合意」。例えば後述の AB 効果のように、場ではなくポテンシャルで議論しないと説明できない現象があることから支持されている。）があり、実際、Schrödinger 以降の量子論は、解析力学の一体系である「ハミルトン形式」によって定式化されている。

ここでもう一度 Newton の運動方程式に戻ると、一見非常に単純に見えるこの式には、実はいろいろな不確かさがあることがわかる。たとえば、「力」と「質量」はどのように定義され、どのように測定されるのかは自明でない。実際に「質量」については、Einstein の相対論により速度が光速に近い条件では修正が必要になることがわかるが、このように、既に私たちが「常識と感じて」「当たり前のように使いこなせると信じている」法則も、実はその根本基盤まで遡って考えると、理解できないこと、あるいはきちんと定義されていないことも多い。

「力」も、実際にはどのように定義するかははっきりしないが、ハミルトン形式では、同様に曖昧さは残るものの、より本質的と考えられているエネルギー関数—ハミルトニアン—によって運動方程式を定義し、それが実験事実を説明できるのなら良しとする立場をとる。「力」は、ハミルトニアンとハミルトン方程式から導かれる数学的帰結に過ぎなくなる。

2 ラグランジュ形式

ここで、解析力学の 2 つの定式化、「ラグランジュ形式」と「ハミルトン形式」を簡単にまとめておく。上述のように、解析力学の目的は、座標系に依存しない運動法則を導くことにある。そのため、一般化座標(generalized coordinates) q_1, q_2, \dots, q_n を導入する。このようにすると、物質の位置ベクトル \mathbf{r} は q_i と時間 t の関数として表される。

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$$

このとき、ラグランジアン(Lagrangian)を

$$L = T - V$$

(T: 運動エネルギー、V: ポテンシャルエネルギー)として定義すると、物質の運動はオイラー・ラグランジュの方程式と呼ばれる次の式に従う。

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0 \quad (r=1, 2, \dots, n)$$

$T = (1/2m)\dot{x}^2$ とおけば (x を直交座標系の座標とする)、

$$L = (1/2)m\dot{x}^2 - V(x)$$

$$\partial L / \partial x = -dV(x)/dx$$

$$\partial L / \partial \dot{x} = m\dot{x}$$

であるから (解析力学では、 q_r とその微分は、独立変数として扱う)、上式は

$$m\ddot{x} = dV(x)/dx = F_x$$

であり、Newton の運動方程式と等しいことがわかる。

3 ハミルトン形式

ここで、直交座標系における上式の $\partial L / \partial \dot{x} = m\dot{x}$ は運動量に等しいことに注意しよう。そこで、

$$p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

を一般化運動量(generalized momentum)として、 q_r とは独立な変数として導入する。これは p_r と q_r が L を介して対応するので、 p_r は q_r に共役な正準運動量(canonical momentum)とも呼ばれる。この形式をとると、熱力学で共役変数をルジャンドル変換することによってエネルギーをエンタルピーに変換したり、ヘルムホルツエネルギーをギブズエネルギーに変換したように、ラグランジアンをハミルトニアン(Hamiltonian)に変換することができる。

$$H(q, p, t) = \sum_r p_r \dot{q}_r - L(q, p, t)$$

ここで、 p_r, q_r などをまとめて q, p と書いた。このようにとると、運動方程式は

$$\dot{q}_r = \frac{\partial H}{\partial p_r}, \quad \dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$$

というハミルトンの運動方程式(Hamilton's equation of motion)に書き換えられる。

ここでまた、直交座標系の場合について考えてみよう。 $L = (1/2)m\dot{x}^2 - V(x)$ であるから、 $p = \partial L / \partial \dot{x} = m\dot{x}$ であり、

$$H(x, p, t) = m\dot{x}^2 - \left(\frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x) \right) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x)$$

$$\dot{p} = m\ddot{x} = -dV(x)/dx$$

が成り立つ。この場合も、ハミルトン形式が Newton 力学に等価であることが確認できる。

また、上の式から、ハミルトニアンが全エネルギーとしての意味を持っていることがわかる。実際、一般化した場合にも、適切なラグランジアンをとれば、ハミルトニアンは保存量となり、エネルギー保存則を満たすエネルギー関数としてとることができる。

ラグランジュ形式、ハミルトン形式ともに、一般化ポテンシャル $V(q,p,t)$ が自明であれば、そのまま運動方程式が得られるが、これでは Newton の運動方程式を使っても大差は無い。しかしながら $V(q,p,t)$ がわからない場合、ある制約条件（たとえば空間の対称性など）を持つラグランジュアン、ハミルトニアンを試行的につくり、それが事実を説明できるかどうかで新しい物理体系を作っていくことができる。実際に、素粒子論・宇宙論はこのような指針で展開されている。

4 Schrödinger 方程式の導出法

ハミルトン形式を受け入れると、古典力学から量子力学に移行するには、いくつかのルールを適用するだけでいい。これがなぜなのかはここでは問わず、納得しておこう。

その前にまず、量子論が本質的に古典論と異なるのは、共役な(ハミルトン形式における q_r, p_r など)物理量が可換ではないという事実であるということをおさらいしておこう。たとえば、

$$xp_x - p_x x = i\hbar$$

が成立しなければならない(x と p_y などは共役で無いので、 $xp_y - p_y x = 0$ であり、可換である)。この条件は、プランク定数が 0 とみなせる状況であれば、量子力学は古典力学に一致することを示している。また、不確定性原理など、量子論ででてくる原理・法則は、基本的に物理量の交換関係から導かれる数学的帰結である。

座標や運動量が可換でないということは、これらを通常の数値としては表現できないことを意味している。そのため、量子力学の変数を数学的に扱う場合には、行列や微分などの形で表現される（可換で無ければ、他の数学表現を使っても構わない）。もっとも良く使われるのは、

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

であり、これを上式に代入すれば（微分演算子の演算がわかりにくかったら、右側から任意の関数 $f(x)$ を掛けてみよう）、

$$(xp_x - p_x x)f(x) = -i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(xf) = -i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} + i\hbar f + i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} = i\hbar f$$

となり、両辺に共通の f を消去して

$$xp_x - p_x x = i\hbar$$

が成立することがわかる。以上のことを一般化し、さらに、ハミルトニアン自身のルールを追加すると、つぎのルールによって Schrödinger 方程式を作り、欲しい物理量を得ることができる。

1. 電子や原子核を、質量を持つ点電荷とみなし、古典力学・電磁気学の法則にしたがって、系の全エネルギーを座標と運動量の関数として書き下す。それをハミルトニアン H とする。この際、電場 E や磁場 H との相互作用は、 qE や μH のように場との相互作用として入れてもいいし、ベクトルポテンシャルとして入れてもいい。多くの場合にはどちらも同じ結果を与えるが、AB 効果のようにベクトルポテンシャルでないと説明できない現象もある。他の相互作用の場合は、とりあえず与えられた条件（相互作用の形、系の対称性など）と矛盾の無いハミルトニアンを試行的につくり、その結果が合わなかったら別のハミルトニアンを作ってみる（電磁気相互作用以外を Schrödinger 方程式に取り込む方法は一意的ではない）。
2. ハミルトニアンを演算子とみなし、 $i\hbar \partial / \partial t$ と等置する。
3. 等値した式の右から「Schrödinger の波動関数」 Ψ を掛ける。
4. 運動量を座標の微分に $-i\hbar$ を掛けたもので置き換える： $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar(\partial / \partial x, \partial / \partial y, \partial / \partial z)$
5. 得られた方程式を解くことにより、 Ψ を求める。
6. $|\Psi|^2$ が電子密度分布を表していると考ええる。
7. 物理量 A の期待値は $\langle \Psi | A | \Psi \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau$ で得られる（ Ψ^* は Ψ の複素共役関数、 τ に関する積分は全空間の範囲で取る）。

注：アハロノフ - ボーム効果(Aharonov-Bohm effect, AB 効果) 磁場 H が 0 でもベクトルポテンシャル \mathbf{A} が有限な領域を電子が通過するとき、電子の波動関数の位相がベクトルポテンシャルによって影響を受ける現象。

ハミルトニアンが

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r})$$

で与えられる場合の Schrödinger 方程式は、上記のルールにより、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

となる。この方程式を解き、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を得る。全エネルギー E は $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ で与えられる。

$\Psi(\mathbf{r}, t)$ が変数分離して

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(\mathbf{r})$$

と書ける場合には、Schrödinger 方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

となる。この場合は全エネルギーの期待値は、ハミルトニアン固有値となることわかる。量子論における保存量とは、ある物理演算子 P が固有値方程式 $P\Psi = p\Psi$ を満たす (p が P の固有値である) ことで表現される。それゆえ、上記の H はエネルギー保存則を満たしている。この方程式を定常状態の Schrödinger 方程式、定数 E をエネルギー固有値という。

量子化学で扱う問題は定常状態を考えるだけで十分なことが多く、この場合には上のルールは次のように微修正される。

1. 系の全エネルギーを座標と運動量の関数として書き下し、それをハミルトニアン H とする。
2. H を定数 E と等値した式の右から「Schrödinger の波動関数」 $\Psi(\mathbf{r})$ を掛け、 $H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$ を作る。
3. 運動量を座標の微分で置き換える： $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$
4. 得られた方程式は数学でいう固有値方程式になる。これを解くことにより、 $\Psi(\mathbf{r})$ と E を求める。

5 Schrödinger 方程式の近似法：変分法

一般のハミルトニアンに関する Schrödinger 方程式では、調和振動子や水素原子モデルなどの特殊な場合を除き、解析的な厳密解は得られない。そこで近似法を考える必要が出てくる。ここで、与えられたハミルトニアン H に対する固有関数を ϕ_n 、エネルギー固有値を E_n とする。

$$H\phi_n = E_n\phi_n$$

n が大きくなるにつれて E_n が大きくなるように固有値、固有関数を並べ替えば、

$$E_n \geq E_0 \quad (n=1, 2, \dots)$$

が成立する。

ここで、任意の関数 Ψ の H の期待値を求めてみよう。ハミルトニアン固有関数 ϕ_n は完全系を張るので、任意の関数を ϕ_n の線形結合で展開できる (ある関数の組 (無限個) に属する関数の線形結合によって任意の関数を表現できる場合、その関数は「完全系」であるという。エルミート演算子の固有関数が完全系であることは数学的に証明されている定理である)。

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \phi_n$$

H の期待値は

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_m \sum_n A_m^* A_n \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle = \sum_n |A_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |A_n|^2 = E_0$$

となる。つまり、任意の関数のエネルギー期待値は、基底状態のエネルギー E_0 よりも必ず大きくなるか等しい。

このことから、適当な変数を含む試行関数(trial function)を作り、その変数 (変分パラメーター: variational parameter) に関してエネルギー期待値を最小化することで、その試行関数の中でもっとも基底状態のエネルギーに近いエネルギー期待値が得られることになる。これを「変分原理」といい、変分原理に従って近似解を求める方法を変分法という。

6 Roothaan-Hall 方程式：関数の一次結合を使う近似法

後ででてくる LCAO 法のため、任意の関数 u_n (基底関数: basis function) 一次結合

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n u_n$$

を試行関数として変分法を実行してみよう。このときには、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_n C_n^* C_n \langle u_n | u_n \rangle}$$

が最少になるように C_n, C_n^* を決めればよい。ここでは、 C_n と複素共役な C_n^* は独立変数として変分をとってよい

ことがわかっているので、

$$\frac{\delta \langle E \rangle}{\delta C_n} = \frac{\sum_m C_m^* \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_{n,m} C_m^* C_n \langle u_m | u_n \rangle} - \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\left[\sum_{n,m} C_m^* C_n \langle u_m | u_n \rangle \right]^2} \sum_m C_m^* \langle u_m | u_n \rangle = 0$$

が要求される。ここで

$$\frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_{n,m} C_m^* C_n \langle u_m | u_n \rangle} = E$$

とおくと（これがエネルギー期待値に等しいので）、

$$\begin{aligned} \sum_m C_m^* \langle u_m | H | u_n \rangle - E \sum_m C_m^* \langle u_m | u_n \rangle &= 0 \\ \sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle &= 0 \end{aligned}$$

が得られる。このことは、基底関数によるハミルトニアン $H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$ と重なり積分 $S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$ を使うと、

$$\sum_m H_{nm} C_m - E \sum_m S_{nm} C_m = 0$$

を解くことに帰する。この式は、行列の形で書くとわかりやすい。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

の固有値方程式を解く問題に帰着する。これを Roothaan-Hall 方程式といい、行列の表現で

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$$

ともかける。これから、 n 個の固有値として E が、 n 組の固有ベクトルとして (C_m) が得られる。 \mathbf{H} を Fock 行列という。

後述の分子軌道(Molecular orbitals: MO)法に使うときは、基底関数として原子軌道を使うことが多い。これを「原子軌道の一次結合(Linear combination of atomic orbitals: LCAO)法」と呼び、LCAO 法を分子軌道法に使うときには LCAO-MO 法などと言うこともある。

7 原子価結合法

電子が 2 つ以上ある場合の Schrödinger 方程式は、それぞれの電子の座標を含む複雑な方程式になり、一般には厳密解は得られない。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_r \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$

このような場合、一番簡単なのは、近似的に変数分離してしまうことである。もし

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) &= \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_n(\mathbf{r}_n) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \right] \phi(\mathbf{r}_r) &= E_r \phi(\mathbf{r}_r) \end{aligned}$$

のようにあわせるとき、 $\phi(\mathbf{r})$ を一電子波動関数、この方程式を一電子 Schrödinger 方程式という。

一電子 Schrödinger 方程式は固有値方程式であるので、束縛状態であれば、複数の解の組 $(\phi_1, E_1), (\phi_2, E_2), \dots, (\phi_k, E_k)$ が得られる。どの ϕ_i に電子をつめるかによって、全体の波動関数が決まる。ここで、 i 番目の電子が j 番目の一電子波動関数を占めている状態を ϕ_{ji} と書くとすると、

$$\Psi = \phi_{i1}(1) \phi_{i2}(2) \cdots \phi_{in}(n)$$

となる。ただし、Pauli の排他律によって、波動関数は任意の電子の 1 回の入れ替えによって、符号が反転しなければいけない。これを考慮したのが Hartree-Fock 方程式であるが、ここではそれには触れない。

さて、ここで H_2 分子を考え、この分子の状態を、H 原子の波動関数 ϕ_1, ϕ_2 から近似的に表現する方法を考えよう。上のやり方によって、Schrödinger 方程式は次のようになる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2) + V_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \phi(\mathbf{r}_i) = \epsilon\phi(\mathbf{r}_i)$$

ここで、 $V_i(\mathbf{r}_i)$ は、 i 番目の水素の原子核が作るポテンシャルが i 番電子に及ぼすポテンシャルで、1番、2番の原子核と電子が交差する項は V_{12} にまとめてある。このようにすると、 ϕ_i を含む適当な関数を、一電子波動関数の近似解として使うことができ、全体の波動関数は、それらに電子をどう割り振るかによって決まる。

ここで、電子 1,2 を割り振るやりかたがいくつかあるが、その一つの表し方として、原子の波動関数を一電子波動関数とし、電子 1 が原子 1 に存在し、電子 2 が原子 2 に存在すると考えてみよう。このときの波動関数は

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)$$

とあらわされる。ただし電子 1,2 は区別がつかないので、これを入れ替えて波動関数の符号が入れ替わる関数にする必要がある。この場合、スピンの自由度まで考えないと、Pauli の排他率を満たすすべての波動関数を表現できないので、スピン関数 α 、 β を導入する（注：スピンは 2 つの状態しか取らないので、それを区別できる限り、スピン関数をどのように表現しても良い。up spin、down spin という表現も良く使われるが、ここではそれが α 関数、 β 関数としてあらわされているだけのことである）。その結果、

$$\Psi = [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi = [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi = [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi = [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\beta(1)\beta(2)$$

が全体の波動関数として得られる。このうち最初の軌道が結合軌道と呼ばれ、一番エネルギーの低い状態に対応する。

このやり方では、それぞれの電子がある原子に割り振られたものとまず考え、その配置の組み合わせで分子の波動関数を作っていく。このようなやり方を「原子価結合法」と呼ぶ。

8 分子軌道法

もう一つの方法として、分子全体に広がった一電子波動関数に電子を割り振り、全体の波動関数を組み立てる方法がある。このようなやり方を「分子軌道法」と呼ぶ。

分子に広がった一電子波動関数(分子軌道)を作る際に良く使われる方法は、「原子軌道の一次結合(LCAO:Linear Combination of Atomic Orbitals)」を作る方法である。もっとも厳密解に近い解は、変分原理に従って結合係数に関する微分がゼロになる条件から得られる。ただし、そのような計算をしなくても、群論を学ぶと、水素分子の場合の一電子波動関数は、

$$\phi_+ = \phi_1 + \phi_2$$

$$\phi_- = \phi_1 - \phi_2$$

になることがわかる。これらに電子 1,2 を割り振って全体の波動関数を組み立てると、一番エネルギーの低い状態として

$$\Psi = [\phi_1(1) + \phi_2(1)][\phi_1(2) + \phi_2(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

が得られる。この式は、原子価結合法で得られた最初の軌道に対応する。

9 電子相関

さて、原子価結合法と分子軌道法はどちらも同じ水素分子を表現しているはずであり、近似の精度の問題を無視すれば、それぞれは同じ結果を与える。しかし実際には、両者では少しの（しかしながら場合によっては無視できない量の）差を生じする。

スピン関数を無視して、最低エネルギーに対応する分子軌道法の波動関数は

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)$$

であるのに対し、原子価結合法では

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)$$

となる。両者の違いは、分子軌道法では

$$\Delta\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)$$

の項が余分である点である。この項は、2 つの電子が両方とも原子 1 にいる、つまり、 HH^+ の状態と、2 つとも原子 2 にいる H^+H の状態の、イオン化した水素同士が結合をつくっている状態を表している。それに対して、

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)$$

の項は、中性原子が結合した H^0H^0 に対応する。

つまり、原子価結合法ではイオン化した状態を完全に無視しており、一方で分子軌道法では、イオン化した状態を中性原子の結合状態と同じ比率で考慮しており、おそらくはイオン化状態を大きく見積もりすぎている。このようなことを考えると、よりよい近似解は、両者の線形結合で表されるはずである。

$$\Psi = [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2)] + \lambda[\varphi_1(1)\varphi_1(2) + \varphi_2(1)\varphi_2(2)]$$

このように、異なる電子配置の状態の線形結合を作ることにより、電子の配置に特定の制限を加えることの無い、より正確な波動関数を作ることができる。このようなやり方を「配置間相互作用(Configuration Interaction: CI)」と呼び、電子相関効果を取り入れるのに使われる。

10 スレーター軌道

水素型波動関数

量子力学の問題で厳密に解け、極座標と主量子数 n , 方位量子数 l , 磁気量子数 m を用いて

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

と表される。 $R_{nl}(r)$ を動径波動関数と呼び、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は波動関数の角度部分である。それぞれのエネルギーは

$$E_{nlm} = -E_H \frac{z^2}{n^2}$$

と表される。ここで $E_H=13.60\text{eV}$ 、 z は核電荷である。

つぎに、波動関数の具体的な形を書いておく。

$$n=1, l=0, m=0: \chi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(z/a_0)^{3/2} e^{-\rho}$$

$$n=2, l=0, m=0: \chi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z/a_0)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$$

$$n=2, l=1, m=0: \chi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$$

$$n=2, l=1, m= \pm 1: \chi_{2px} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\chi_{2py} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \varphi$$

ただし $\rho=(z/a_0)r$ (a_0 は Bohr 半径)。

Slater 関数

Slater は、水素以外の多電子原子の波動関数を近似的に決める方法を提案した。これを Slater 型軌道(Slater type orbital: STO)という。

$$n=1, l=0, m=0: \chi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(z^*/a_0)^{3/2} e^{-\rho^*}$$

$$n=2, l=0, m=0: \chi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{6\pi}}(z^*/a_0)^{3/2} \rho^* e^{-\rho^*/2}$$

$$n=2, l=1, m=0: \chi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z^*/a_0)^{3/2} \rho^* e^{-\rho^*/2} \cos \theta$$

$$n=2, l=1, m= \pm 1: \chi_{2px} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z^*/a_0)^{3/2} \rho^* e^{-\rho^*/2} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\chi_{2py} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z^*/a_0)^{3/2} \rho^* e^{-\rho^*/2} \sin \theta \sin \varphi$$

ただし $\rho^*=(z^*/a_0)r$ 。 z^* は有効核電荷で、その計算法は次の「Slater 規則 (Slater rule)」による。

Slater 規則 (Eyring, “Quantum Chemistry”) :

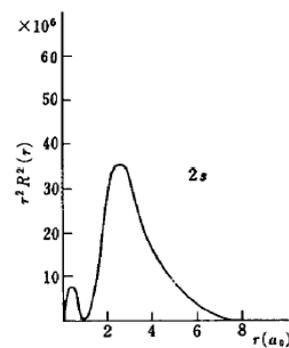
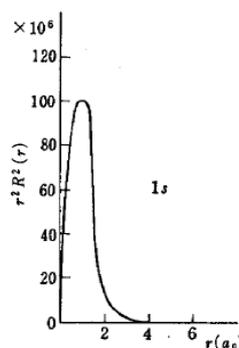
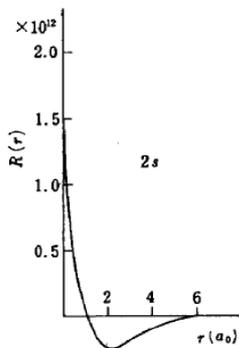
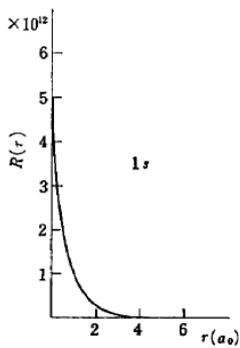
- (i) $z^*=z-s$ とする。ここで z^* は核電荷、 s は核電荷がどの程度他の電子によって遮蔽されるかを示す数値で、遮蔽定数と呼ばれる。 s は次の規則によって決められる。
- (ii) 電子を(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)……という群にわけるとする。
- (iii) 考えている電子より主量子数 n の大きい電子からの s への寄与はゼロとする。
- (iv) 考えている電子の属する群の他の電子からはそれぞれ 0.35 とする。ただし、1s 群の場合は 0.30 とする。

- (v) 考えている電子が s または p 電子なら、それより n の一つ小さい電子からは 0.85 ずつ、もっと内側の電子からは 1.00 ずつ寄与する。ただし、d 電子ならば、それより内側の電子からの寄与はすべて 1.00 とする。

以上の規則を使い、それぞれの STO において、電子密度の動径分布関数 $4\pi r^2 |R(r)|^2$ が最大値をとる半径 R_{\max} は次のように計算できる。

表 STO において電子密度の動径分布関数が最大値をとる半径 R_{\max} 。()の無い数字は、原子についての R_{\max} 、()がある場合は、その価数のイオンの R_{\max} 。

n	I B	II B	III A	IV A	V A
4	Cu 195.7	Zn 166.5 (+2) 154.1	Ga 144.8 (+3) 127.1	Ge 128.2 (+4) 108.1	As 115.0 (+3) 103.5 (+5) 94.1
5	Ag 240.2	Cd 194.6 (+2) 180.1	In 169.3 (+3) 148.5	Sn 149.8 (+2) 141.1 (+4) 126.3	Sb 134.4 (+3) 120.9 (+5) 109.9
6	Au 252.2	Hg 214.5 (+2) 198.5	Tl 186.6 (+3) 163.7	Pb 165.2 (+2) 155.5 (+4) 139.3	Bi 148.1 (+3) 133.3 (+5) 121.2



波動関数の動径部分 $R(r)$

電子密度の動径部分 $4\pi r^2 |R(r)|^2$

1. 代表的な系の Schrödinger 方程式の解

1-1. 一定のポテンシャル V 中を運動する電子 (自由電子)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}$$

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = \hbar \omega \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

周期的境界条件 $\Psi(x+L) = \Psi(x)$ がある場合、

$$k = 2\pi n/L \quad (n \text{ は整数})$$

周期 L で規格化した波動関数

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\{ikx\}$$

1-2. ポテンシャル無限大の壁の箱に閉じ込められた電子 (箱型ポテンシャル、量子井戸)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0 \right] \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$\Psi(x) = 0 \quad (x \leq 0, L \leq x)$$

$$\Psi(x) = A \sin(kx) \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$k = \pi n/L \quad (n \text{ は整数})$$

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$

1-3. ばね定数 k のポテンシャルで束縛されている電子（調和振動子）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} kx^2 \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$\omega = \sqrt{k/m}$$

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

$$\Psi(x) = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2} \pi^{1/4} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

$$\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x$$

$H_n(x)$: エルミートの多項式

1-4. 水素様原子（原子核が $+Ze$ の電荷を持ち、電子が一つだけの原子）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{2n^2} = -E_{Hartree} \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2}$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.05292 \text{ nm} \quad : \quad \text{ボーア半径}$$

$$E_{Hartree} = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27.2 \text{ eV} \quad : \quad \text{Hartree 単位} \quad (1 \text{ Rydberg} = 0.5 \text{ Hartree} = 13.6 \text{ eV})$$

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$\Psi_{2p,0} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta$$

$$\Psi_{2p,\pm 1} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

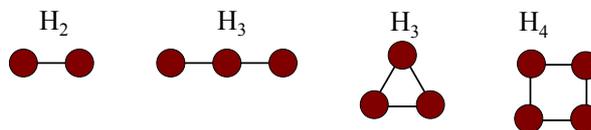
$$\rho = \frac{2Z}{na_B} r$$

2. 仮想的な水素分子 H_n の電子構造

2-1. 分子の Schrodinger 方程式の解法：LCAO 法と Roothaan-Hall 方程式

上述の一次結合において、基底関数として原子軌道を使って分子の波動関数を表すことを考えよう。これを「原子軌道の一次結合 (Linear combination of atomic orbitals: LCAO) 法」と呼ぶ。以下、LCAO 法に基づいて、分子の電子状態からはじめて、固体中の電子状態について考えていこう。

2-2. 直線状 H_2 分子：結合軌道と反結合軌道



水素の電子状態を求めてみよう。水素原子の $1s$ 軌道を基底関数にとって重なり積分を無視する ($S_{ij} = \delta_{ij}$) と、

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{1s} - \varepsilon & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

を解けばいいことになり、水素分子のエネルギー準位、一電子分子軌道として

$$\varepsilon = \varepsilon_{1s} \pm h_{12}, \quad \phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 \pm \phi_2)$$

が得られる。水素の 1s 軌道については $h_{12} < 0$ であるから、 $\phi_+ = (\phi_1 + \phi_2)/\sqrt{2}$ の分子軌道のエネルギーは ε_{1s} よりも $|h_{12}|$ だけ低くなる。水素分子には電子が 2 つあり、この軌道にこれらの 2 つの電子が入ることで、電子の全エネルギーは $2|h_{12}|$ だけ低くなって安定化する。実際にはこれに、水素原子核同士、電子同士のクーロン反発エネルギーなどを考慮する必要があるが、詳細な計算の結果は、下図にあるように、 ϕ_+ に 2 つの電子が入るとある核間距離 R_0 で最低のエネルギーをとることが実証できる。このことは、水素原子が 2 つ近づいてくると、 R_0 の結合距離をもって H_2 分子を作ることの意味している。一方で、もう一つの分子軌道 $\phi_- = (\phi_1 - \phi_2)/\sqrt{2}$ のエネルギーは ε_{1s} よりも $|h_{12}|$ だけ高くなり、この軌道に電子が入るとエネルギー的に不安定になり、分子を壊す方向に働く。

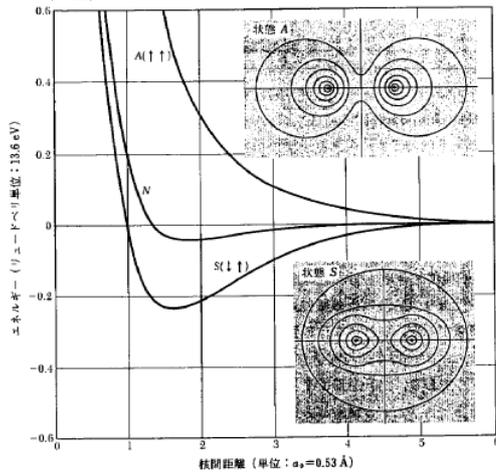


図 12 離れたなれの中性原子を基準とした水素分子 (H_2) のエネルギー、負のエネルギーが結合していることを表す。曲線 N は自由原子の電荷分布を用いて古典的に計算したものに相当する。曲線 A は、パウリの原理を考慮したときの平行電子スピンに対する結果、曲線 S (安定状態) は同じく反平行スピンに対するものである。電荷密度は状態 A と S のそれぞれに対して等高線で示してある。

キッテル

一般に、2 つの軌道がある相互作用 h_{12} をもって分子軌道を作ると、孤立した原子の軌道のエネルギーよりも低いエネルギーを持つ「結合軌道」と高いエネルギーを持つ「反結合軌道」が形成される。分子が安定に存在できるかどうかは、これらの結合に電子を分配した際に、分子の全エネルギーが、もとの原子（あるいは他の結合を持つ分子の組み合わせ）の全エネルギーよりも小さくなるかどうかで決まる。

2-3. 直線状 H_3 分子：非結合軌道

分子軌道が形成される際、結合軌道でも反結合軌道でも無い軌道が形成されることがある。ここでは、直線形状の（仮想的な） H_3 分子を考えてみよう。 H_3 分子を横に置き、左の水素原子から順番に 1,2,3 という番号をつけよう。ここで、直接結合をつくっていない原子間の h_{ij} を 0 と近似する（このような近似を分子では Hückel 近似、結晶では強結合 (tight-binding) 近似、強束縛近似と呼ぶ）。 h_{ij} が 0 でないのは 1-2 原子間、2-3 原子間だけであり、すべて同じであるから、

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

を解けばよいことになる。少し工夫をすると、この方程式は比較的簡単に解ける。 $c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 \pm c_3)$ とおくと、

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix}$$

となるから、上の行列方程式は

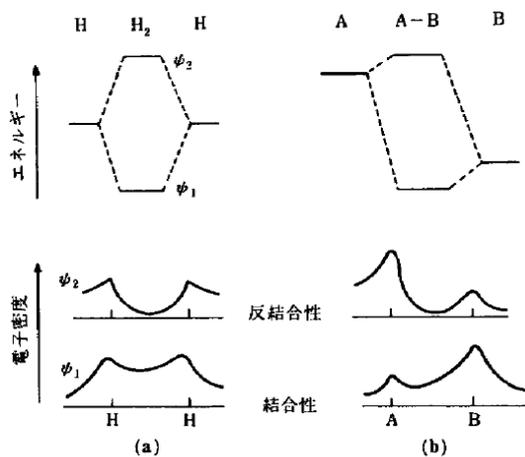


図 1.6 水素 (a) および異核二原子分子 AB (b) の電子分布と分子軌道のエネルギー

コックス

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \\ \sqrt{2} h_{12} & \varepsilon_{1s} & 0 \\ 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & -1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix}$$

を解けばよいことになる。ここで、右辺左の行列の逆行列を両辺の左から掛けると

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \\ \sqrt{2} h_{12} & \varepsilon_{1s} & 0 \\ 1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} & h_{12} & -1/\sqrt{2} \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix}$$

となり、結局、

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & \sqrt{2} h_{12} & 0 \\ \sqrt{2} h_{12} & \varepsilon_{1s} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \\ c_- \end{pmatrix}$$

を解けばよくなる。「ブロック行列」の固有値方程式の解は、それぞれのブロックを別々に解くことで得られることから、

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & \sqrt{2} h_{12} \\ \sqrt{2} h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_+ \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$(\varepsilon_{1s}) c_- = \varepsilon c_-$$

の2つの固有値方程式を解けばよいことになる。この結果、解として

$$\varepsilon = \varepsilon_{1s} \pm \sqrt{2} h_{12}, \varepsilon_{1s}$$

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\pm} \pm \varphi_2), \varphi_- = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \sqrt{2} \varphi_2 + \varphi_3)$$

が得られる。この結果は、3つの水素原子が結合軌道 $\varepsilon_+(h_{12}<0)$ 、エネルギーの変わらない非結合軌道 ε_{1s} と反結合軌道 ε_- があることがわかる。

上で $c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_1 \pm c_3)$ と置いたのは、 H_3 分子の対称性と群論の知識から、このように変数を変換すると固有値方程式がブロック化され、もっと小さい固有値方程式を解く問題に還元できることがわかっているからである。この手続きは通常、対称性を反映した LCAO 基底を作る手順で説明されているが、このような軌道を「対称適合線形結合 (Symmetry Adapted Linear Combination: SALC)」という。

注：分子・結晶で学んだ群論は、単なる「グループ分け」の問題を整理するための道具に過ぎない。

群論が本来持っている便利さを理解するには、SALC や、分子の基準振動モード、物性テンソルの対称性を学ぶ必要がある。

2-4. 環状 H_3 分子：周期的境界条件を持つ系の一般解

つぎに、直線形状ではなく、環状になっている H_3 分子を考えよう。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

天下りの解を与えてしまうが、このような N 個の軌道が環状になっている場合の解は、固有値方程式をまじめに解くまでも無く、 N 組の係数の組み合わせ

$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j) \quad (k_l = \frac{2\pi}{Na} l, l \text{ は } 0 \sim N-1 \text{ の整数、} a \text{ は原子間距離、}$$

$$j = 0 \sim N-1 \text{ の原子が座標 } x_j = aj \text{ にあるとしている。)$$

となる。環状 H_3 分子の場合 ($N=3$) で確認してみよう。上の行列式の左辺に $c_i^{(l)}$ を代入する。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + h_{12} (\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)) \\ \varepsilon_{1s} \exp(ik_l a) + h_{12} (1 + \exp(i2k_l a)) \\ \varepsilon_{1s} \exp(i2k_l a) + h_{12} (1 + \exp(ik_l a)) \end{pmatrix} = [\varepsilon_{1s} + h_{12} (\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a))] \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix}$$

ここで、 $\exp(iNak_l) = 1$ の条件を使った。このことから、上の $c_i^{(l)}$ が固有値方程式の解であり、そのエネルギー固有値 $E(k_l)$ が

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + h_{12}(\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)) = \varepsilon_{1s} + h_{12}(\exp(ik_l a) + \exp(-ik_l a)) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

であることがわかる (N=3 であるから、 $\exp(i2k_l a) = \exp(-ik_l a)$ の条件を使った)。

この結果、この仮想的な環状 H₃ 分子では、波動関数とエネルギー固有値は $l=0,1,2$ のそれぞれに対し、

$$l=0: \phi_{k_0} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3,$$

$$E(k_0 = 0) = \varepsilon_{1s} - 2|h_{12}|$$

$$l=1: \phi_{k_1} = \varphi_1 + \exp(2\pi i/3)\varphi_2 + \varphi_3,$$

$$E(k_1 = 2\pi/3a) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(2\pi/3) = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$

$$l=2: \phi_{k_2} = \varphi_1 + \exp(\pi i/3)\varphi_2 + \exp(2\pi i/3)\varphi_3, \quad E(k_2 = 4\pi/3a) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(4\pi/3) = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$

が得られる (ここでは波動関数の規格化定数は無視している)。また、s 軌道については $h_{12} < 0$ を考慮した。

この結果から、多数の原子が周期的に整列している結晶の電子構造について議論することができるが、その前に、この結果を直線状 H₃ 分子の場合と比較しておこう。エネルギー準位の低いものから順に、

$$\text{直線状 H}_3 \text{ 分子のエネルギー準位: } \varepsilon_{1s} - \sqrt{2}|h_{12}|, \varepsilon_{1s}, \varepsilon_{1s} + \sqrt{2}|h_{12}|$$

$$\text{環状 H}_3 \text{ 分子のエネルギー準位: } \varepsilon_{1s} - 2|h_{12}|, \varepsilon_{1s} + |h_{12}|, \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$

となる。

3. 分子から固体へ：バンドの形成

3-1. N 個の水素原子が環状に繋がった分子 H_N の電子構造：Bloch の定理へ

環状 H₃ の結果は、N 個の水素原子が環状に繋がっている H_N 分子にそのまま拡張できる。隣り合った原子の軌道間でしか h_{ij} が 0 でないと近似すると、この場合の方程式は

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ 0 & 0 & h_{12} & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

を解くことになり、その解は

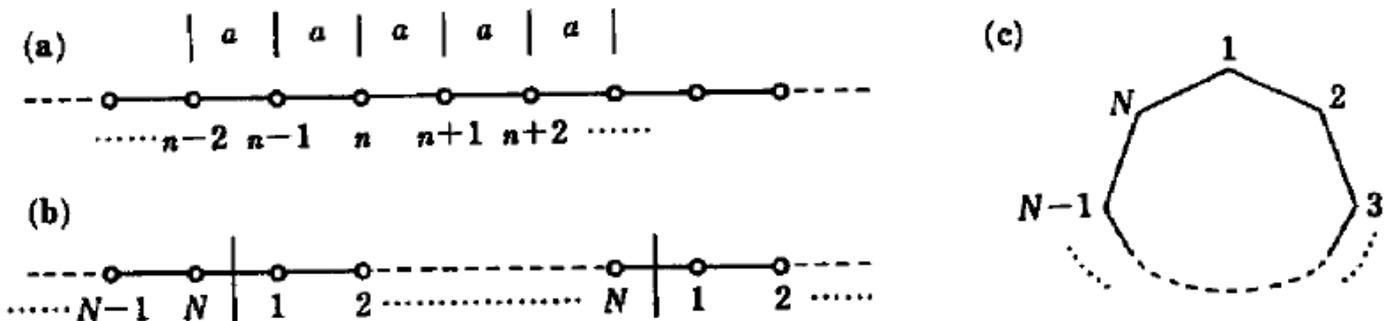
$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j) \quad (k_l = \frac{2\pi}{Na}l, \text{ 原子が } x_j = aj \text{ (} j=0,1, \dots, N) \text{ にあるとしている})$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

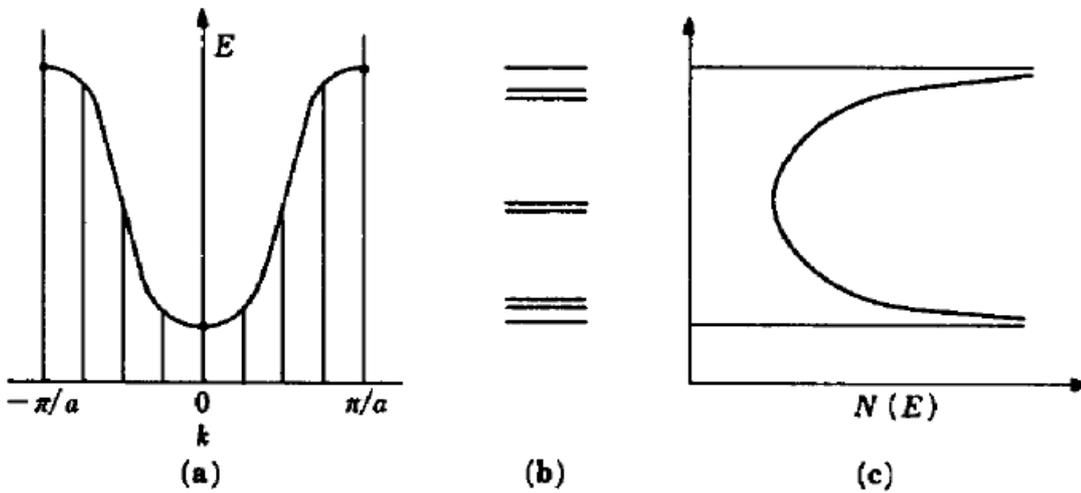
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

で与えられる (H₃ の場合と同じように、上の行列方程式に $c_i^{(l)}$ を代入してみると確認できる)。

ここで「環状」の意味を考えてみよう。これはただ単に、N 個の原子がすべて同じ環境の位置にあるということと等価であり、「N 個の水素原子が $N \times a$ の周期を持つ 1 次元結晶を作っている」と考えても、つまり、「N 個の原子に周期的境界条件を課した場合」と、上の方程式は全く変わらないということがわかるだろう。つまり、上の結果はそのまま結晶の波動関数を解く際に非常に重要なルールを教えてくれる。



単一原子の一次元鎖。(a)格子間隔 a と原子の番号を示している。(b)周期的境界条件。N 個の原子の鎖が両方向に繰り返されていると仮定している。(c) 周期的境界条件の別の見方。1 番目の原子と N 番目の原子が繋がっている。「Cox 固体の電子構造と化学」



(a)8 個の原子でできた鎖について k の許容値を示す $E(k)$ 曲線。(b)8 個の原子でできた鎖の軌道エネルギー。バンドの上部と下部に集まっていることを示している。(c)非常に大きな数の原子でできた鎖の状態密度。「Cox 固体の電子構造と化学」

上の結果をもっとわかりやすく書き直してみよう。

「一種類の軌道が周期的に並んでいる場合の Schrödinger 方程式の波動関数は、固有値方程式を解くまでもなく解が得られる。その波動関数は、波数ベクトル \mathbf{k} の関数とする線形結合

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (\text{これを原子基底の「Bloch 和」と呼ぶ})$$

で表され、そのエネルギー固有値も波数ベクトル \mathbf{k} の関数として

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{c})]$$

と表される ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は結晶の基本格子の基本ベクトル)。

ということである。このルールは、次のブロッホの定理として一般化される。

3-2. ブロッホ(Bloch)の定理

上の式を変形しよう。

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j))$$

となり、この右辺最後の和は、結晶格子の周期性を持つ関数になる。

このような特徴は、LCAO 法や 1 次元周期系だけでなく、より一般的な周期系に対しても成立し、次の有名な「ブロッホの定理」として知られている。

ブロッホの定理： 周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{T})$ に置かれている原子の波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、 \mathbf{T} の周期を持つ周期関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (つまり、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{T})=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$) と任意の波数ベクトル \mathbf{k} によって

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

と表される。(このような関数を「ブロッホ関数」という)

ブロッホの定理は、ポテンシャルが \mathbf{T} の周期を持っているのであれば、観測量である電子密度 $|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ も \mathbf{T} の周期を持つ関数で無ければならないという、直観的に理解しやすい物理的制約を満たしている。また、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が定数になる場合は、上式は波数ベクトル \mathbf{k} を持つ平面波に対応する。後で、平面波によるバンド構造の見方—自由電子モデル—について述べる。

実はこの定理は、その意味は明確だが、これだけでは何のためにある定理なのか理解に苦しむ。ブロッホの定理が便利だと感じるためには、後述の還元ゾーン表示(reduced zone scheme)を使ったバンド構造表示と、実際の結晶のバンド構造計算の中身に立ち入る必要がある。

補注：

LCAO 法の Bloch 関数の表式において、

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j))$$

である。 $\mathbf{k}=0$ では

$$u_0(\mathbf{r}) = \sum_j \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

であり、水素原子の結合軌道に対応する。一方、 $\mathbf{k}=\pi/a$ では、

$$u_{\pi/a}(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\pi j)$$

となり、 ϕ_j の符号は交互に+1,-1が続き、反結合軌道に対応することがわかる。

3-3. 簡単なまとめ：N個の水素原子が周期的に繋がった分子 H_N の電子構造

- 一般に、上の方程式を解くには、 $N \times N$ 行列の固有値方程式を解く必要があるのに、1つの軌道が周期的に並んでいる場合には、解析的に解く必要は全く無い。非常に便利なルールである。
- 波動方程式の解は、原子の基底関数の位相が波数ベクトル \mathbf{k} で変化している LCAO で表される。つまり、結晶の波動関数は、位相が \mathbf{k} の波数ベクトルを持つ波として振舞う。
- エネルギー固有値は、N個の異なる波数ベクトル $k = (2\pi/Na)l$ ($l=0,1,2,\dots,N-1$) に対して、余弦関数の形で与えられる値をとる。

ここでは、有限な N を想定して議論をしているが、 N が非常に大きい場合、エネルギー固有値を \mathbf{k} の連続関数とみなしても問題はなくなる。これは次のように理解できる。エネルギー固有値間の間隔が約 $|h_{12}|/N$ で与えられるが、通常 $|h_{12}|$ は 5eV 程度以下であるから、例えば $N=1000$ の場合、 $|h_{12}|/N < 5\text{meV}$ となり、室温での熱エネルギー 26meV よりも小さくなる。典型的な原子間距離として 0.3nm をとると、300nm 程度の大きさがあれば、少なくとも 60K 程度までは N が有限であるためにエネルギー固有値が離散的である効果は見えず、エネルギーも波数も連続であるように扱うことができる。一方、極低温にしたり、 N を人為的に小さくすると、このような離散的なエネルギー準位が観測されるようになり、これらが「量子井戸」「量子細線」「量子ドット」呼ばれ、実際に量子井戸レーザーなどの光電子デバイスに応用されている。

補足：複数の軌道を持つ原子が周期的に繋がった分子 X_N の電子構造

一つの原子が複数の軌道（基底関数）を持つ場合、上の議論はもう少し複雑になる。この場合は、すべての軌道間の h_{ij} を考慮する必要があるため、結晶の基本格子内の分子軌道に関する固有値方程式を解く必要がある。ただしこの場合も、考慮しないすべての数の原子（1mol であればアボガドロ数個 N_A ）の固有値方程式を解くのではなく、ある波数ベクトル \mathbf{k} について基本格子内だけの固有値方程式を解けばよい。つまり、上記のルールを使うことにより、本当であれば $N_A \times N_A$ にもなる大きな行列の固有値問題を解かなければいけないはずが、わずか $N_0 \times N_0$ (N_0 は基本格子内の基底関数の数) だけの行列の固有値問題を解くだけで済むことになる。ただし、この $N_0 \times N_0$ 行列は \mathbf{k} の関数であり、得られるエネルギー準位も \mathbf{k} の関数となる。そのため、 \mathbf{k} を変えて固有値問題を繰り返し解く必要があるが、 $E(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} の連続関数であるため、数点の計算をするだけでかなり精確な電子構造が得られる。

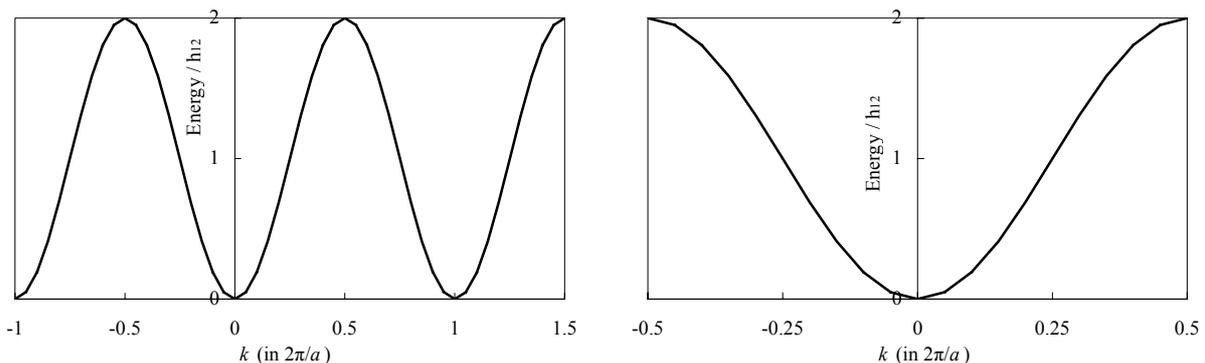
計算の詳細は省略するので、興味があれば「固体の電子構造と物性、W.A.ハリソン、現代工学社、1984年」などを参照されたい。

3-4. バンドの形成：原子から固体へ

上で得られたように、N個の水素原子が周期的に並んでいる場合のエネルギー準位は、

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

として得られる。この状況は、 $E(k_l)$ を k の関数として下左図のように表される。厳密には、この線上で、 $k_l = l(2\pi/Na)$ を満たす点にだけエネルギー準位が離散的に存在するが、上で述べたように、 N が十分大きい時には連続関数とみなして構わない。ここで、 \mathbf{k} は波数ベクトルであり、実空間の長さの逆数の次元を持つ。このため、このように \mathbf{k} を使って物理量を表現する方法を「逆空間表示、波数空間表示」などと呼ぶ。それに対して、実空間の座標 \mathbf{r} を使った表現方法を「実空間表示」という。



ここで一つ注意が必要なのは、 $E(k)$ は周期 $2\pi/a$ を持つ周期関数であり、下右図のように、 $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ の範囲

だけを表示すれば十分であるということである。この範囲以外の k についての波動関数は、必ず $(2\pi/a)$ の整数倍の並進移動 $k' = k + m(2\pi/a)$ (m は整数) により、 $-\pi/a \leq k' \leq \pi/a$ を満たす k' と同じ波動関数になる ($\phi_{kl} = \sum_j \phi_j \exp(ik_j x_j)$ 、 $x_j = a_j$ ($j=0,1, \dots, N$) の形を考えれば理解できる)。

つまり、LCAO 法(Tight-binding 法)で求めた周期系の電子構造は、 $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ の範囲での $E(k)$ と $\phi(k)$ だけですべてを表すことができる。この範囲は実は、逆格子ベクトル $\mathbf{a}^* = -(2\pi/a) \mathbf{e}_a$ (\mathbf{e}_a は実格子の基本ベクトル \mathbf{a} 方向の単位ベクトル、逆格子の定義は X 線回折の場合と異なり、 2π の係数がかかっている。例えば 3 次元では $\mathbf{a}^* = 2\pi \mathbf{b} \times \mathbf{c} / V$ など)。以下、逆格子ベクトルを \mathbf{G} と表そう。そうすると、通常は、 $-|\mathbf{a}^*|/2 = -\pi/a \leq k \leq |\mathbf{a}^*|/2 = \pi/a$ の範囲だけについて $E(k)$ を表示すればよいことになる (\mathbf{G}_a は、逆格子の \mathbf{a}^* 方向の基本ベクトル)。上の $k' = k + m(2\pi/a)$ の条件は 3 次元に一般化でき、

LCAO 法で求めた 3 次元結晶の電子構造は、 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ の逆空間における並進移動に対して変わらないということになる。

3-5. ブリルアンゾーン

結晶学の場合と混乱しやすいので、先に補足しておく。結晶学では逆格子の基本ベクトルは

$$\mathbf{a}_k^* = \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

として定義されたが、固体の電子論では、

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

と、 2π だけ係数が異なる定義をする。このように逆格子を定義することで、下記の議論において余計な π が消えるという利点があるためである。同様に、結晶学では波数ベクトルの絶対値を $k=1/\lambda$ で定義したが、固体の電子論では $k=2\pi/\lambda$ で定義することに注意しよう。

上の法則は、ブロッホの定理から一般化することができる。ここで $\mathbf{k} = \mathbf{G} + \mathbf{k}'$ という、 \mathbf{k} に対して逆格子ベクトル \mathbf{G} だけ異なるベクトル \mathbf{k}' と実格子の周期ベクトル \mathbf{l} を用いてブロッホ関数がどのように表されるかを調べてみよう。一般のブロッホ関数には

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

の性質がある。これを变形すると

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \exp(i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{l}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

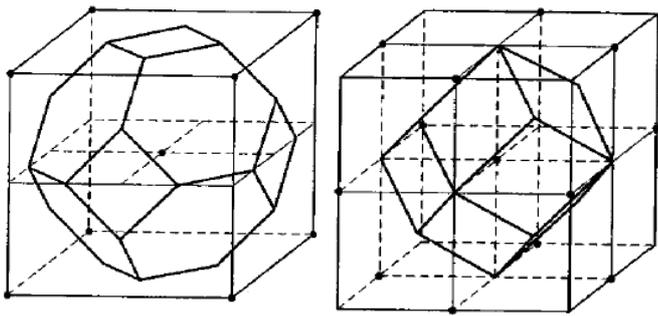
となり ($\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{l})=1$ の条件を使った)、 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ はあたかも波数ベクトル \mathbf{k}' を持っている Bloch 関数として振舞う。このことは、Bloch 関数の \mathbf{k} は、任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} だけの任意性があることを意味している。そのため、上のルールを一般化できる。

「結晶の電子構造は、逆格子単位の並進移動 (つまり $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$) に対して変わらない」

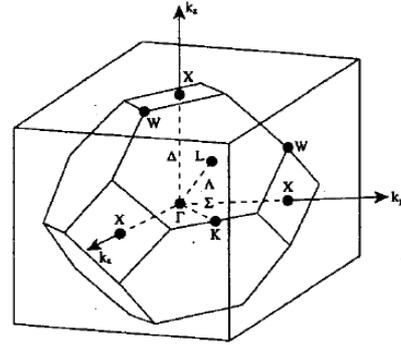
以上のことから、結晶の電子構造は、波数ベクトルを変数とする逆空間におけるエネルギースペクトルとして表現できること、さらに、このときの波数ベクトルは、 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ の並進移動に対して独立な空間内だけで表現すればよいことになる。逆空間の原点を中心に、このような独立の波数ベクトルが作る領域を「第一ブリルアンゾーン(First Brillouin zone: First BZ)」と呼ぶ。

ここで、第一ブリルアンゾーンの作り方を考える。逆格子における原点を取り、その周囲の接逆格子点とを結ぶ線分の垂直二等分面を作り、それらによって囲まれる最少の多面体を抜き出す。この多面体は逆格子点をひとつだけ含み、周期構造を持ち、逆空間を隙間なく埋め尽くす。このような多面体の作り方をボロノイ分割(Voronoi

tessellation)と呼び、このようにして得られた多面体をボロノイ多面体 (Voronoi Polyhedron) と呼ぶ。任意の k は、逆格子ベクトル G の並進移動によって必ず、この多面体の内部に還元することができ、第一ブリルアンゾーンとして使えることがわかる。もともとこのような多面体の作り方は実格子において考えられたもので、Wigner-Seitz (WS) セルまたは原子多面体と呼ばれる (E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934))。



Wigner-Seitz セル。(左) 体心立方格子、(b) 面心立方格子



Si, Ge, InSb などダイヤモンド構造の第一ブリルアンゾーン。実格子が FCC のため、逆格子は BCC である。「熱電変換工学」

ここで、実際の逆格子の形は、それほど単純で無いことを指摘しておく。例えば、実格子が面心立方格子(FCC)の場合の逆格子が体心立方格子(BCC)になり、実格子が BCC であれば逆格子が FCC になる。ブラベー格子の基本ベクトルから逆格子を作ると単純立方格子になるように思えるが、X 線回折で習ったように、ブラベー格子では、ある組の構造因子 F_{hkl} が必ず零になる (消滅則)。電子も X 線と同じ波であるから、ブラベー格子中の格子点の座標だけで出てくる消滅則は電子の場合にも成立し、その位置の逆格子点は無いことと同じになる。この一見した複雑さは、物理的に意味のある (つまり、無駄の無い) 逆格子は、ブラベー格子ではなく、基本格子の逆格子であることによる。もともとブラベー格子とは、人間が見て対称性がわかりやすい多重格子を選んだものであり、物理的な周期性よりも冗長になっているのである。演習問題として、次の 2 つのやり方で逆格子をつくってみるといい (第 9 回講義 レポート課題)。

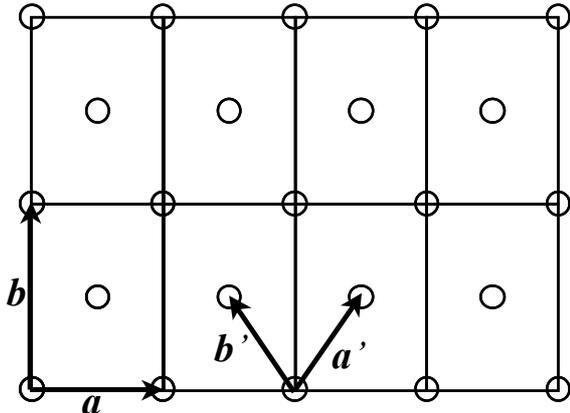
- a) 2 次元の面心直方格子で、ブラベー格子の基本ベクトルから逆格子をつくり、消滅則で $F_{hk}=0$ となる逆格子点を消してみる
- b) 2 次元の面心直方格子で、基本格子の基本ベクトルから逆格子をつくってみる

上右図は、FCC 格子の第一ブリルアンゾーンを示しており、上左図の BCC 実格子の WS セルと同じであることが判るだろう。

ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点、軸にはそれぞれ特有の記号が割り当てられており、バンド構造を読む際にはこれらの記号がどの k ベクトルに対応しているかを知る必要がある。これらの情報についても <http://www.cryst.ehu.es/> にまとめられている。

第 9 回講義 レポート課題

2 次元面心直方格子について次の問いに答えよ。



- (ア) 結晶構造因子 F_{hk} を求めよ
- (イ) F_{hk} がゼロになる条件 (消滅則) を求めよ
- (ウ) ブラベー格子の基本ベクトル a, b から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)
- (エ) (ウ) の逆格子点のうち、消滅則で $F_{hk}=0$ となる逆格子点を消した図をつくれ
- (オ) 基本単位格子 (格子点をひとつしか含まない) の基本ベクトル a', b' から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)

解答

(ア) 結晶構造因子 F_{hk} を求めよ

$$2 \text{次元での結晶構造因子: } F_{hk} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i))$$

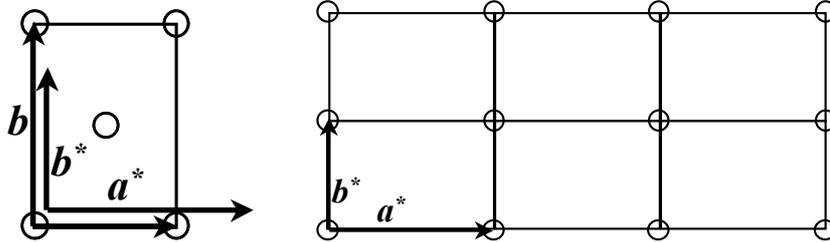
(0,0)と(1/2,1/2)に原子散乱因子 f を持った原子がある。

$$\text{結晶構造因子 } F_{hk} = f[1 + \exp(\pi i(h+k))]$$

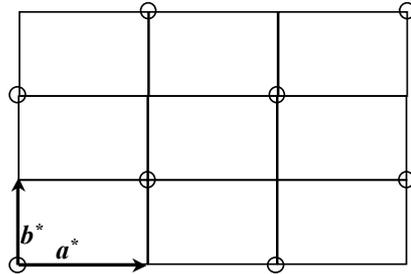
(イ) F_{hk} がゼロになる条件 (消滅則) を求めよ

$$h+k=2n+1 \text{ の時、 } F_{hk} = 0$$

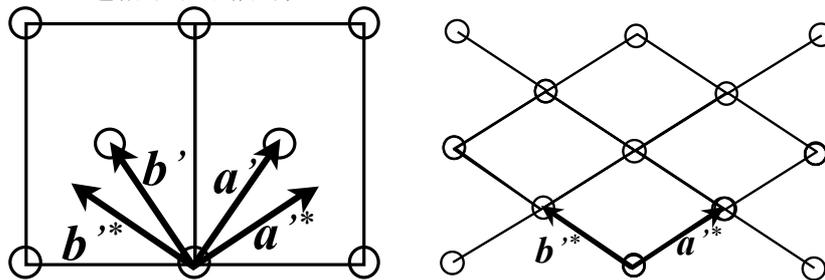
(ウ) ブラベー格子の基本ベクトル a, b から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)



(エ) (ウ)の逆格子点のうち、消滅則で $F_{hk}=0$ となる逆格子点を消した図をつくれ



(オ) 基本単位格子(格子点をひとつしか含まない)の基本ベクトル a', b' から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)



コメント :

上で、FCCの逆格子はBCCであると書いた。同様にBCCの逆格子はFCCになる。これは、この2次元の面心直方格子の場合と同様、物理的に意味のある逆格子は、ブラベー格子ではなく基本単位格子によって定義される必要があることと同じ理由による。ブラベー格子で逆格子を描く場合は、結晶構造因子が消滅する逆格子点を消した逆格子で議論する必要がある。

補足 : ブリルアンゾーンの特異位置、軸の定義の調べ方

bibao crystallographic server: <http://www.cryst.ehu.es/>

Space Groups Retrieval Tools

の

KVEC The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups

を選んで空間群番号を入力する。

この結果得られる下のような表には、第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点の名称と、逆格子の部分座標が並べられている (下表の" k-vector label")。点の名称については、ギリシャ文字は2文字の英字アルファベットで表されている (たとえばGMは Γ 、SMは Σ など)。

例 : ZnO: ウルツ鉱型、六方晶、 $P6_3mc$ (No.186)

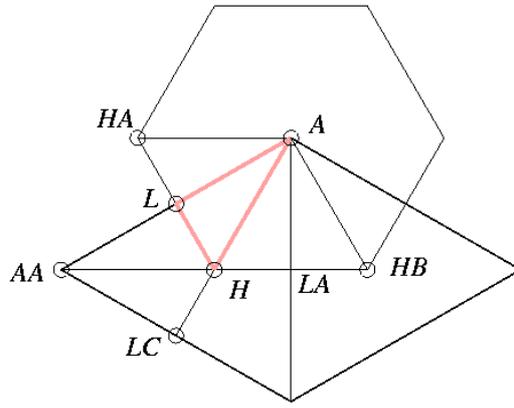
===結果=== (注 : 下表の記号でGMは Γ 点のこと)

The k-vector types of space group 186 [$P6_3mc$]
 (Table for arithmetic crystal class 6mmP)
 ($P6mm-C_{6v}^1$ (183) to $P6_3mc-C_{6v}^4$ (186))
 Reciprocal-space group ($P6mm$)*, No. 183

[\[Brillouin zone \]](#)

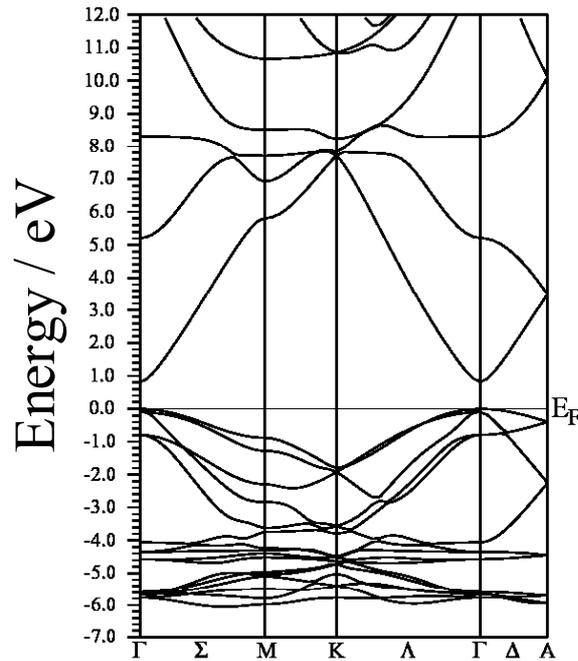
k-vector label		Wyckoff position			Parameters
CDML		ITA			ITA
GM	0,0,0	1	a	6mm	0,0,0
A	0,0,1/2 ex	1	a	6mm	0,0,1/2
DT	0,0,u ex	1	a	6mm	0,0,z : 0<z<1/2
D U	0,0,-u ex	1	a	6mm	0,0,z : -1/2<z<0
GM + A + DT + D U [GA]		1	a	6mm	0,0,z : -1/2<z<= 1/2
<hr/>					
K	1/3 ,1/3 ,0	2	b	3m.	2/3,1/3,0
H	1/3 ,1/3 ,1/2	2	b	3m.	2/3,1/3,1/2
P	1/3 ,1/3 ,u ex	2	b	3m.	2/3,1/3,z: 0<z<1/2
P A	1/3 ,1/3 ,-u ex	2	b	3m.	1/3,2/3,z: -1/2<z<0
K + H + P + P A [JH]		2	b	3m.	1/3,2/3,z : -1/2<z<= 1/2
<hr/>					
M	1/2 ,0,0	3	c	2mm	1/2,0,0
L	1/2 ,0,1/2	3	c	2mm	1/2,0,1/2
U	1/2 ,0,u ex	3	c	2mm	1/2,0,z: 0<z<1/2
U A	1/2 ,0,-u	3	c	2mm	1/2,0,z : -1/2<z<0
M + L + U + U A [NL]		3	c	2mm	1/2,0,z : -1/2<z<= 1/2
<hr/>					
SM	u,0,0	6	d	..m	x,0,0 : 0<x<1/2
R	u,0,1/2 ex	6	d	..m	x,0,1/2 : 0<x<1/2
D	u, 0, v ex	6	d	..m	x,0,z : 0<x<1/2; 0<z<1/2
D A	u, 0, -v ex	6	d	..m	x,0,z : 0<x<1/2; -1/2<z<0
SM + R + D + D A		6	d	..m	x,0,z : 0<x<1/2; -1/2<z<= 1/2
<hr/>					
LD	u, u, 0	6	e	.m.	x,x/2,0 : 0<x<2/3
T	1/2 -u, 2u, 0 ex	6	e	.m.	x,2x-1,0: 1/2<x<2/3
T ~ T ₁ [KM C]					x,x/2,0 : 2/3<x<1
S	1/2 -u, 2u,1/2 ex	6	e	.m.	x,2x-1,1/2: 1/2<x<2/3
S ~ S ₁ [HL C]					x,x/2,1/2 : 2/3<x<1
Q	u, u, 1/2	6	e	.m.	x,x/2,1/2: 0<x<2/3
C	u, u, v	6	e	.m.	x,x/2,z: 0<x<2/3; 0<z<1/2
C A	u, u, -v	6	e	.m.	x,x/2,z : 0<x<2/3; -1/2<z<0
F	1/2 -u, 2u, v ex	6	e	.m.	x,2x-1,z: 1/2<x<2/3; 0<z<1/2
F ~ F ₁ [KM CHL C]					x,x/2,z: 2/3<x<1; 0<z<1/2
F A	1/2 -u, 2u, -v	6	e	.m.	x,x/2,z: 2/3<x<1; -1/2<z<0
F A ~ F A ₁ [KM CJN C]					x,x/2,z: 2/3<x<1; -1/2<z<0
LD + T ₁ + S ₁ + Q + C + C A + F ₁ + F A ₁		6	e	.m.	x,x/2,z: 0<x<1 ∄ x=2/3; -1/2<z<= 1/2
[GM M CA L C]		6	e	.m.	x,x/2,z: 0<x<1 ∄ x=2/3; -1/2<z<= 1/2
<hr/>					
GP	u,v,w [KMA H L]	12	f	1	x,y,z: 0<y<x/2; 2x-1<y; -1/2<z<= 1/2

[Brillouin Zone]をクリックすると、第一ブリルアンゾーンの形と高対称点のが表示される。下図で2文字の英字アルファベットで表されている点 (HA,HB など) は、対称点で等価な点(H)を区別しているだけであるので、物理的には同じとして扱う。



第11回講義 レポート課題

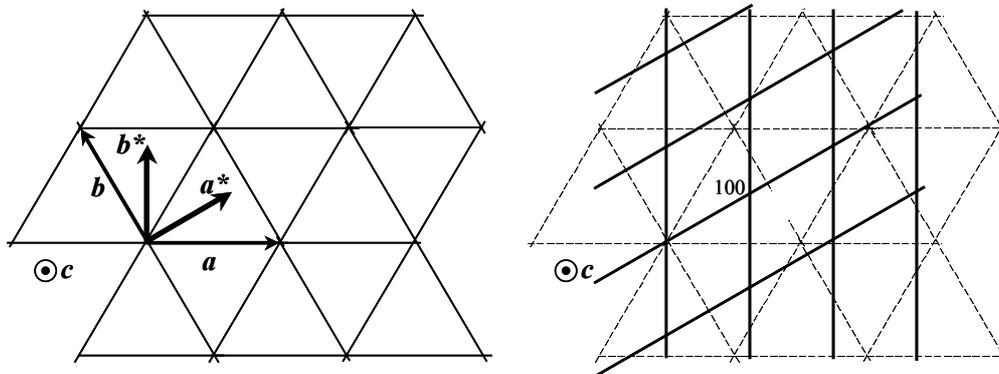
下図は、六方晶系に属する ZnO のバンド構造である。



1. 次の問いに答えよ。

- (ア) 最高被占有準位、最低非占有準位のエネルギーの値と k 点はどこか。また、ZnO は直接遷移型か間接遷移型か、理由をつけて答えよ。
- (イ) 電子と正孔のどちらの有効質量が軽いか、理由をつけて答えよ。
- (ウ) 実際の ZnO のバンドギャップはいくらか、調べてみよ。
- (エ) 六方晶の実格子の単位格子を描き、M 点、K 点、A 点が実格子のどの方位になるかを描き加えよ。

3-6. ブリルアンゾーンの作り方の例：六方晶

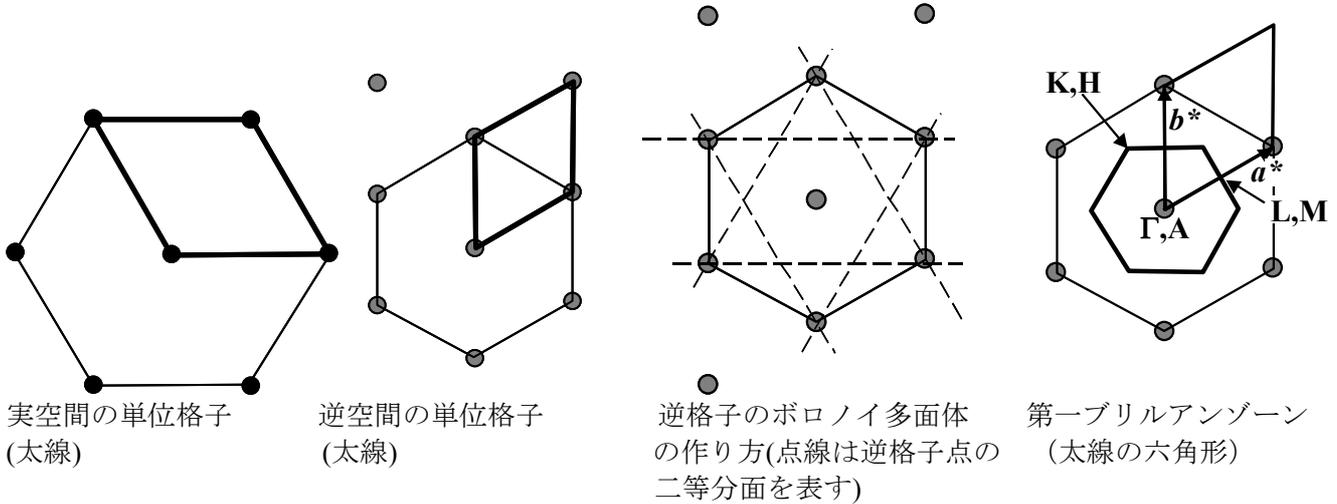


実空間、逆空間の単位格子の基本ベクトルと格子

たとえば ZnO はウルツ鉱型の結晶構造をもち、六方晶に属する（空間群は $P6_3mc$ 、No.186）。実空間の単位格子は、上左図（ c 軸方向からの a - b 面の投影図）に示すように、基本ベクトル a 、 b が 120° で交差し、 $a=b$ であるが、逆格子は a^* と b^* が 60° で交差する。上右図は、実格子の平行四面体を点線で、逆格子の平行四面体を実線で表したものである。

下左図は、実空間の原点を中心とした周りの6つの格子点を併せて描いたもので、太線の平行四辺形が六方晶の単位格子を表す。その右の図は、逆格子の原点の周りの逆格子点と逆格子の単位格子を示したものである。これから、実格子と逆格子の格子点の配列は、 30° ずれた正六角形配列となることがわかる。すでに述べたように、第一ブリルアンゾーンは、逆格子原点のまわりのポロノイ多面体として定義される。そこで、下中右図のように、原点と他の逆格子点との垂直二等分面を全て点線で描いてみる。これらの垂直二等分面が原点の周りで作る最小の多面体が「第一ブリルアンゾーン」であり、下右図の太い六角形となる。

注：この結果、第一ブリルアンゾーンの六角形状の向きは実格子の格子点の配列と同じ向きとなり、直観的に対応させやすくなっている。第一ブリルアンゾーンはこのようなことを期待して定義されたものではなく、偶然であるが、便利である。

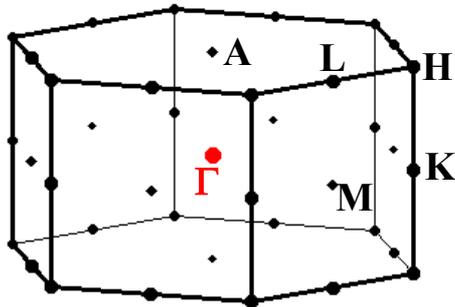


六方晶の第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点は、下表のように定義されている。これらを上右図にも描き込んである。

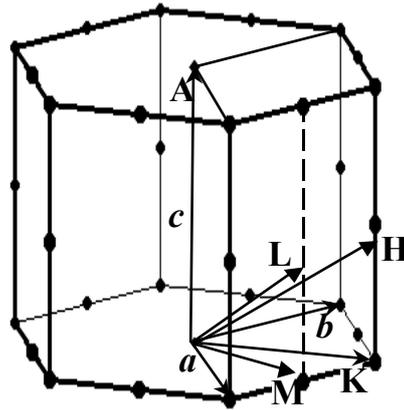
表 第一ブリルアンゾーン内の高対称点の名称と部分座標

Γ点	0,0,0	
A点	0,0,1/2	
K点	1/3,1/3,0	
H点	1/3,1/3,1/2	
M点	1/2,0,0	
L点	1/2,0,1/2	

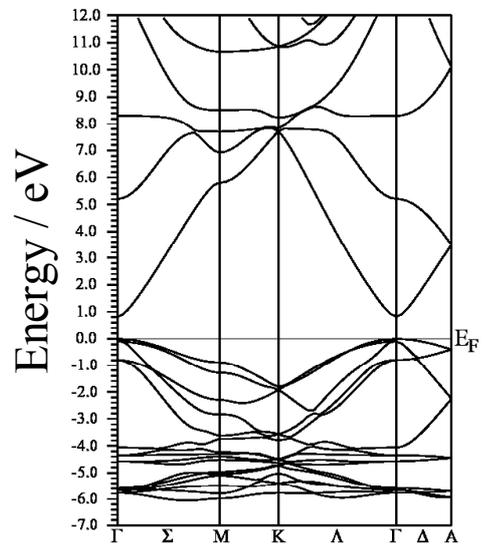
上の第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点を、3次元立体図の六方晶の第一ブリルアンゾーンについて描き込んだものが下左図である。常にΓ点は原点であるので、第一ブリルアンゾーンの中央にある。他の点については、上で得られた a^* , b^* ベクトルの向き、第一ブリルアンゾーンの形と高対称点の位置の対応と上表の z^* 座標を考慮すれば3次元図に描き込むことができる。逆空間の点は、実空間では方位に対応するので、たとえば、Γ点とL点を結ぶ直線状にある逆空間点は、実格子におけるある方位であらわすことができる。実格子と逆格子を重ねて描けば、逆格子の原点から逆格子点を結んだ点があるまま実空間での方位になる。しかしながら、下図のように、実格子と逆格子を独立に描いてしまうと、たとえばL点に対応する方位 $1/2a^* + 1/2c^*$ を実格子で正確に描き込むのは一般には簡単ではない。一つの方法は(101)面を描き、その法線ベクトルを描く方法である。このようにして実空間での方位を決め、実空間の単位格子にそれぞれの方位を書き込むと下中図のようになる。ここで、単位格子の原点は格子の角となることに注意しよう。これらの方位と、バンド構造図(下右図)を対応させることにより、エネルギー準位が実空間のどの方位に対して変化しているかを理解することができる。



逆空間表示。第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点の位置。



実空間表示。逆空間における点は方位に対応する。図中の平行六面体が単位格子。

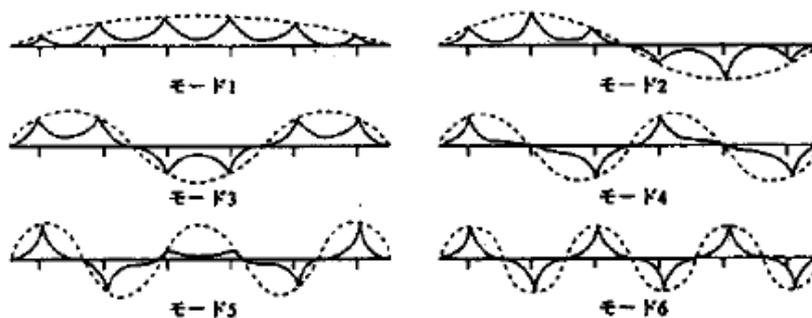


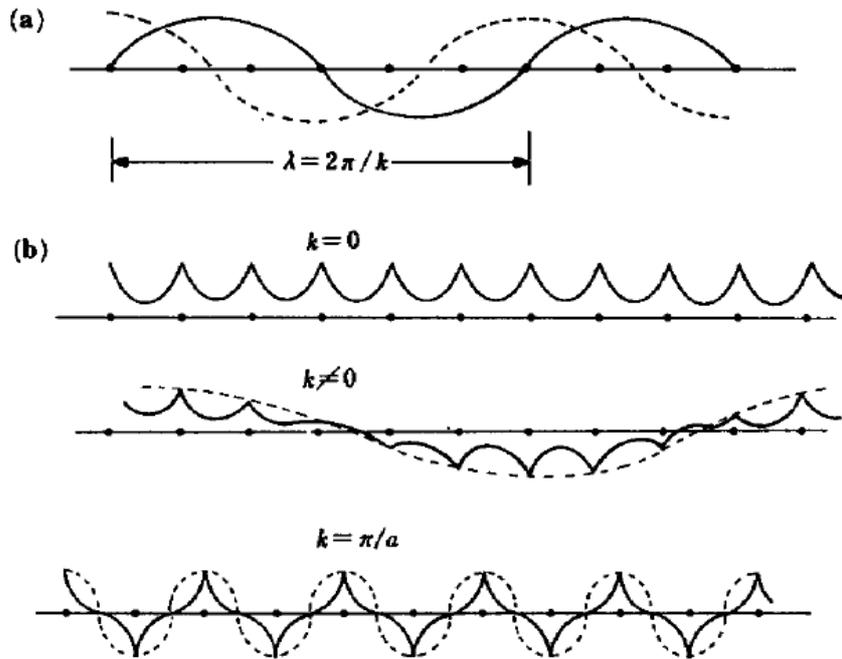
密度汎関数法で計算した ZnO のバンド構造図。

上の例は非直交系格子である六方晶を扱ったため、状況が複雑になった。そのため、実空間の[100]方位に対応している K 点でも、“X 点”のようなわかりやすい名称がついていない。それに対して、直交系格子の場合はこのような混乱がないため、[100], [010], [001]方位の第一ブリルアンゾーン境界点を X 点、Y 点、Z 点とわかりやすい名称で扱うことが多い。

3-7. 結晶軌道のまとめ

さて、上の状況をもう少しまとめよう。下図は、6 個の 1s 軌道に $N=6$ の周期的境界条件を課したときの波動関数の模式図である。それぞれの尖った波形が 1s 軌道 ϕ_{1s} の形を示しており、点線が、ブロッホ関数 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j))$ の $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の実数部を表している。このように、結晶中における波動関数は、原子軌道関数（より一般的には基底関数）に、波数ベクトル \mathbf{k} の波成分が重なったものとして理解できる。このような結晶の波動関数を、「分子軌道」に対して「結晶軌道」と呼ぶことがある。





鎖に沿った電子の波動関数。(a)自由電子の波動関数の実部（実線）と虚部（点線）。(b)原子軌道の重なりでできたいろいろな k の値でのブロッホ和。はどうか $s \cdot n$ （点線）。(b)原子軌道の重なりでできたいろいろな k の値でのブロッホ和。波動関数の実部だけを表示している。「Cox 固体の電子構造と化学」

LCAO 法で求めたエネルギー準位 $E(k) = \epsilon_{1s} - |h_{12}| \cos(ka)$ をもう一度みてみよう。この式は、1s 軌道が結晶を作ると、エネルギー準位は $\epsilon_{1s} - |h_{12}|$ から $\epsilon_{1s} + |h_{12}|$ まで連続的に分布することを意味している。そのことを模式的に書いたのが下の図である。(a)は原子の 1s 軌道、(b)は 2 原子分子を形成することで、結合軌道と反結合軌道が形成されていることを示している。分子が大きくなってくると、分子の数に比例して軌道の数も増え、エネルギーの分布幅が広がる ($E(k) = \epsilon_{1s} - |h_{12}| \cos(ka)$ で不連続な k をとることに対応する)。さらに(d)で N が非常に大きくなると、熱エネルギーに対してエネルギー準位間隔が小さくなり、もはや k やエネルギーは連続関数とみなしてもよくなる。このように、 N が十分大きく $E(k)$ を連続とみなせるとき、この一連の連続的な k で表されるエネルギー準位領域を「エネルギー帯 (バンド)」と呼ぶ。(d)の図ではもはや、どのエネルギーに何個の準位が存在するかわからない。そこで、エネルギー範囲 $E \sim E + \Delta E$ の間に存在する準位数を $D(E)\Delta E$ で表し、この $D(E)$ を「状態密度(Density of state)」と呼び、(e)のように表現する ((e)では $D(E)$ ではなく $N(E)$ と書いている)。注意：連続していない場合でも密接したエネルギー準位の集まりをエネルギー帯と呼ぶこともある

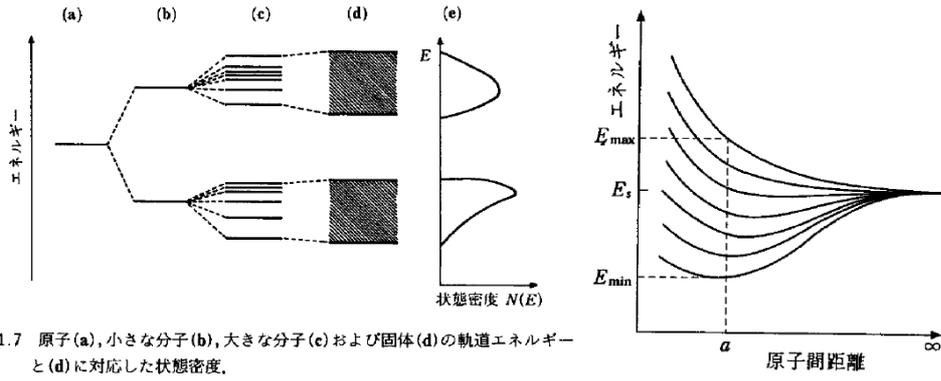


図 1.7 原子 (a), 小さな分子 (b), 大きな分子 (c) および固体 (d) の軌道エネルギーと (d) に対応した状態密度。

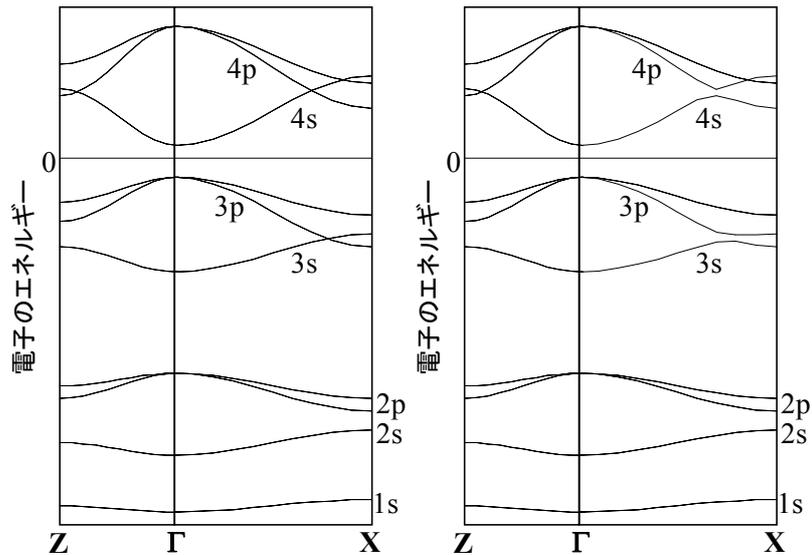
エネルギーバンド形成過程の概念図 (「基礎固体電子論」)

さて、エネルギーバンドの形成過程を、もう少し細かく見ていこう。上右図は、7 つの原子がある場合に、エネルギー準位の分布が原子間距離によってどう変わるかを模式的に表したものである。原子間距離が長い場合、複数の原子があっても、上左(b)-(d)図のようにエネルギー準位は分布を持たず、原子のエネルギー準位と変わらない。原子間距離が近づいてくると h_{12} が大きくなり、エネルギー準位の分布が大きくなる。

3-8. 複数の軌道を考慮した、LCAO 法によるバンドの形成

もっとも単純な場合、つまり、すべての軌道が独立な場合 (i, j が同じでない H_{ij} が 0 の場合)、それぞれのバンドは下左図のように H_{ij} の符号によって余弦関数あるいは正弦関数で変化するバンドが、原子基底関数のエネルギー固有値で定まるエネルギーを中心に重ねられる構造になると考えてもよい。原子基底関数のエネルギー固有値が近い場合、複数のバンドがある k 点付近でエネルギーが近くなったり交差したりする。このとき、これらの

バンドの波動関数間の H_{ij} が0でない場合、混成軌道を作り、エネルギーが分裂し、より複雑なバンド構造となる(下右図)。さらに、最近接原子間よりも遠い位置にある原子の軌道との H_{ij} を考慮して計算精度を高めると、 $E(\mathbf{k})$ の振る舞いは単純な正弦・余弦関数の形から大きくずれ、Si のように、 Γ 点でもブリルアンゾーン境界でもない \mathbf{k} 点で最小・最大エネルギーをとるような間接遷移型のバンド構造を形成したりする。



3-9. バンド構造の読み方：Si を例に

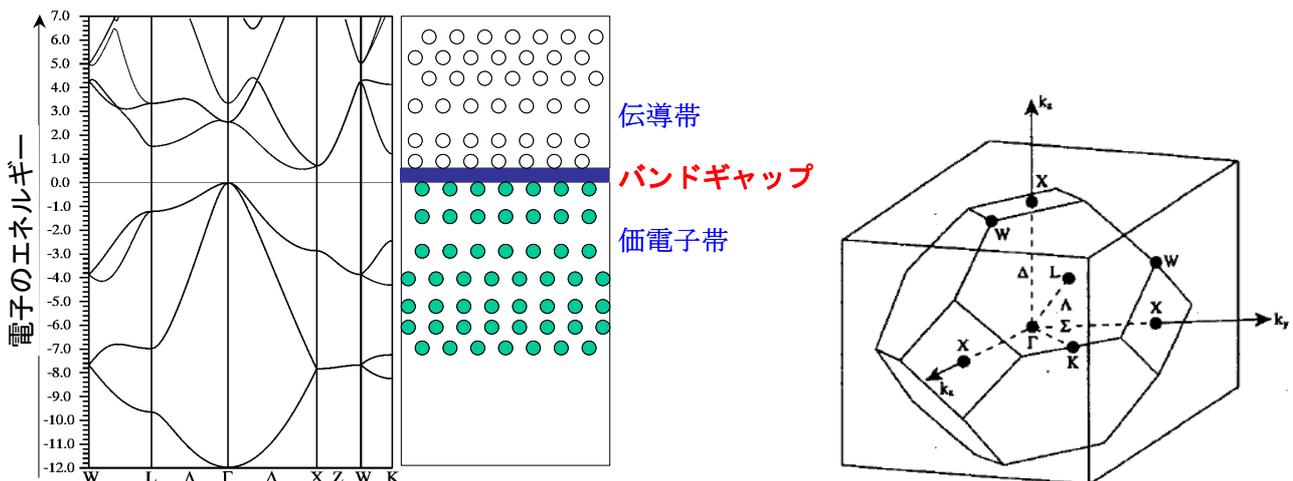
下に、APW/LAPW 法という方法によって計算した Si のバンド構造図(左)と概念的な電子配置(右)を示す。バンド構造図の横軸は波数ベクトル \mathbf{k} をブリルアンゾーンの対称点・軸を表す記号で表しており、縦軸はエネルギー準位を表す。つまり、グラフ中の線が $E(\mathbf{k})$ を表している。このような図を「バンド構造」と呼び、結晶の電子構造を表すもっとも一般的な図である。上で扱った水素結晶の例では、水素の 1s 軌道だけを考慮していたため、各 \mathbf{k} に対してエネルギー準位は1つずつしか得られなかったが、一般的には基本格子内のすべての軌道の Bloch 和に対応する複数のエネルギー準位が得られる(下左図でも、一つの \mathbf{k} に対して複数の $E_n(\mathbf{k})$ の曲線がある)。

金属で、絶対零度において電子が占めているエネルギー準位のうち最高のエネルギーを「フェルミエネルギー」と呼ぶ。半導体、絶縁体ではフェルミディラック分布からフェルミエネルギーが決められるが、それについては後述することにして、ここではフェルミエネルギーという言葉だけを覚えておこう。一般的なバンド構造の描き方では、エネルギーの原点をフェルミエネルギー、最高被占有準位あるいは最低非占有準位のエネルギーにとる。そのため、負のエネルギーの準位は電子が詰まっている「被占有準位」、逆に正のエネルギーの準位は電子がない「非占有準位」である。結晶の場合には特に、これらの準位を「価電子帯(Valence band: VB)」と「伝導帯(Conduction band: CB)」と呼ぶ。

注意：アモルファス物質でも価電子帯、伝導帯の概念はそのまま流用して使われているので、固体一般の用語として考えてよい

Si の場合には、価電子帯と伝導帯の間に、電子が存在することのできないエネルギー帯があり、これを「禁制帯(バンドギャップ、Band gap, forbidden gap)」と呼ぶ。

注意：小分子の場合にはエネルギーが離散的になるため、最高被占有準位(HOMO: Highest occupied molecular orbital)と最低非占有準位(LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital)の間にはやはり電子が存在できないエネルギー帯がある。この場合は単に「エネルギーギャップ」と呼んでバンドギャップと区別した方がよい

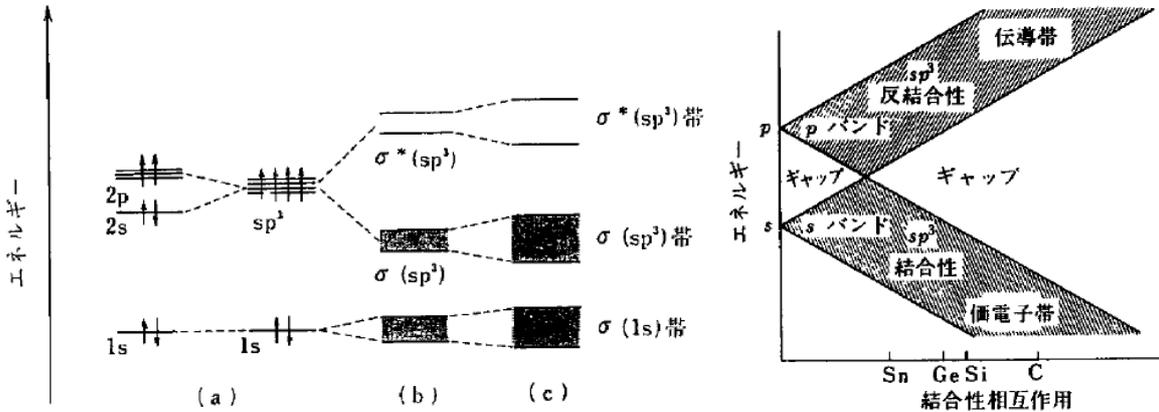


ダイヤモンド構造の第一ブリルアンゾーン。

- (左) 密度汎関数法という量子化学計算法によって計算した Si のバンド構造。密度汎関数法の近似のため、バンドギャップは実験値(~1.1eV)よりも小さくなる。
- (中) 伝導帯、バンドギャップ、価電子帯の模式図
- (右) ダイヤモンド構造の第一ブリルアンゾーン

4. 結合性状の異なる固体のバンド構造

4-1. 等極性結合のバンド構造：IV 族元素の単体結晶



(左) ダイヤモンドにおける sp^3 混成軌道の形成(a)、エネルギーバンドの形成(b,c) 「物性化学」
 (右) 原子間の結合力の関数として (原子間距離と見ても良い) プロットした IV 族単体結晶のエネルギーバンドの模式図。「Cox」

既に Si のバンド構造をみたわけだが、C, Si, Ge などの結晶は、元素間の電気陰性度の違いが無く、原子がすべて中性の等極性結合を持つ共有結合性結晶である。とくに、これら IV 族元素の場合、四配位の結合を作って、s 軌道と p 軌道が四面体対称性を持つ sp^3 混成軌道を形成する (下左図(a))。隣の原子と結合をつくる際、 sp^3 混成軌道は結合軌道 $\sigma(sp^3)$ と反結合軌道 $\sigma^*(sp^3)$ をつくり、原子数が大きくなってくると、 $\sigma(sp^3)$ と $\sigma^*(sp^3)$ はエネルギー幅のあるバンドを形成する ((b),(c)) の方が結合距離が近くなっている)。IV 族元素の場合には、角原子が 4 つの価電子をもち、 $\sigma(sp^3)$ 結合軌道をすべて埋め尽くす。一方、絶対零度ではエネルギーの高い $\sigma^*(sp^3)$ には電子は存在しない。そのため、新たにもう一つ電子を入れたり、あるいは電子配置を変えようとしても、少なくとも

$$\Delta E = E(\sigma^*(sp^3)) - E(\sigma(sp^3))$$

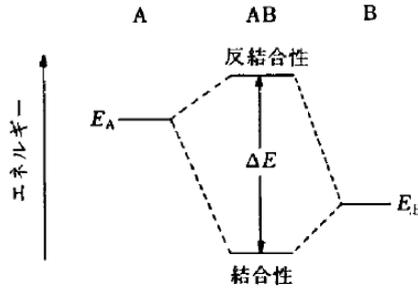
の余計なエネルギーを与える必要がある。これが IV 族元素のバンドギャップエネルギーに対応している。

表 バンドギャップの値 (「物性化学」, 「Cox」)

IV	III - V	II - VI	I - VI
C 5.5			
Si 1.21	AlP 3.0		
Ge 0.75	GaAs 1.53	ZnSe 2.58	CuBr 2.94
Sn 0.08	InSb 0.25	CdTe 1.45	AgI 2.8

上表のように、C, Si, Ge, Sn は、この順番でバンドギャップが小さくなり、絶縁体から半導体へと変化し、Sn ではバンドギャップが 0.1eV と、ほとんど金属に近くなる。その様子を説明しているのが上右図である。これらの結合は等極性であり、バンドギャップは sp^3 混成軌道の結合軌道と反結合軌道間のエネルギー分裂によって生じる。C の結合距離は小さく、結合軌道、反結合軌道間のエネルギー分裂が大きくなり、バンドギャップが大きくなるが、原子番号が大きくなるにつれてエネルギー分裂、つまりバンドギャップが小さくなる。もっと原子間距離が近づくと、もともとの s,p 軌道のエネルギー準位が個別に現れてくるため、今度は s 軌道、p 軌道のエネルギー差によってエネルギーギャップが生じる。

4-2. 異極性結合のバンド構造 (「物性化学」)



異極性結合の二原子分子における結合軌道と反結合軌道の形成

異なる原子間で結合をつくるときは、バンドギャップは結合軌道と反結合軌道のエネルギー分裂だけでは決まらなくなる。簡単のため2原子分子の場合で考えると、そのエネルギー準位は次の行列式を解くことで得られる。

$$\begin{vmatrix} E_A - \varepsilon & V_{AB} \\ V_{AB} & E_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

この結果、

$$\varepsilon = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{V_{AB}^2 + \frac{(E_A - E_B)^2}{4}}$$

が得られる。この2つのエネルギー差がバンドギャップになり、

$$\Delta\varepsilon = \sqrt{4V_{AB}^2 + (E_A - E_B)^2} = \sqrt{E_i^2 + E_c^2}$$

となる。ここで、

$E_i = E_A - E_B$: 孤立原子間のエネルギー差。バンドギャップに対するイオン結合性の寄与。

$E_c = V_{AB}$: バンドギャップに対する共有結合性の寄与。

である。Phillips と van Vechten は吸収スペクトルのピークからこれらの値を推定する方法を提案した。IV 族元素については次の値が得られている。下表の E_c 値がバンドギャップよりも大きいのは、エネルギーバンドの形成によるバンド幅の広がりを無視していることによる。

表 E_c の値の推定値

C	Si	Ge	Sn
14.0 eV	6.0	5.6	4.3

表 E_i の値の推定値 (「Cox」)

Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
0.0	1.9	3.8	5.6

Ge, GaAs, ZnSe, CuBr などの一連の等電子化合物では、結合距離はほとんど変化せず、そのため、原子軌道の重なるの度合いに依存する E_c もほとんど一定であると仮定できる。さらに、等電子でない化合物では、 E_c は原子間距離の滑らかな関数で表されると仮定されることがよく行われる。たとえば $E_c \propto d^{-2.5}$ などの関係が使われる (「固体の電子構造と物性」などを参照)。以上のことを考慮して、上表の E_i の推定値が得られている。このことから、バンドギャップへのイオン結合性の寄与である E_i が、化合物を構成する2つの元素の電気陰性度の差の増加、つまりイオン性の増加とともに増大することがわかる。前出のバンドギャップの表と比較すると、実際のバンドギャップよりも E_i が大きいことがわかるが、これはバンドの分散を無視しているためである。つまり、 E_i は、イオン性のバンドギャップへの寄与の指標として見るべき値であることがわかる。

もう少し、元素の電気陰性度とバンドギャップの関係を見ていこう。等極性固体 Si, Ge, Sn のバンドギャップ E_g は、電気陰性度 χ_A を用いて近似的に次の式が成り立つことが知られている。

$$E_g = 2\sqrt{10\chi_A - 17.5}$$

それに対して、2原子 A,B の化合物の E_g は、それぞれの原子の電気陰性度 χ_A, χ_B を用いて近似的に次の式が成り立つことが知られている。

$$E_g = \sqrt{10\chi_A - 17.5} + \sqrt{10\chi_B - 17.5} \quad (1)$$

さらに、この値を用いて

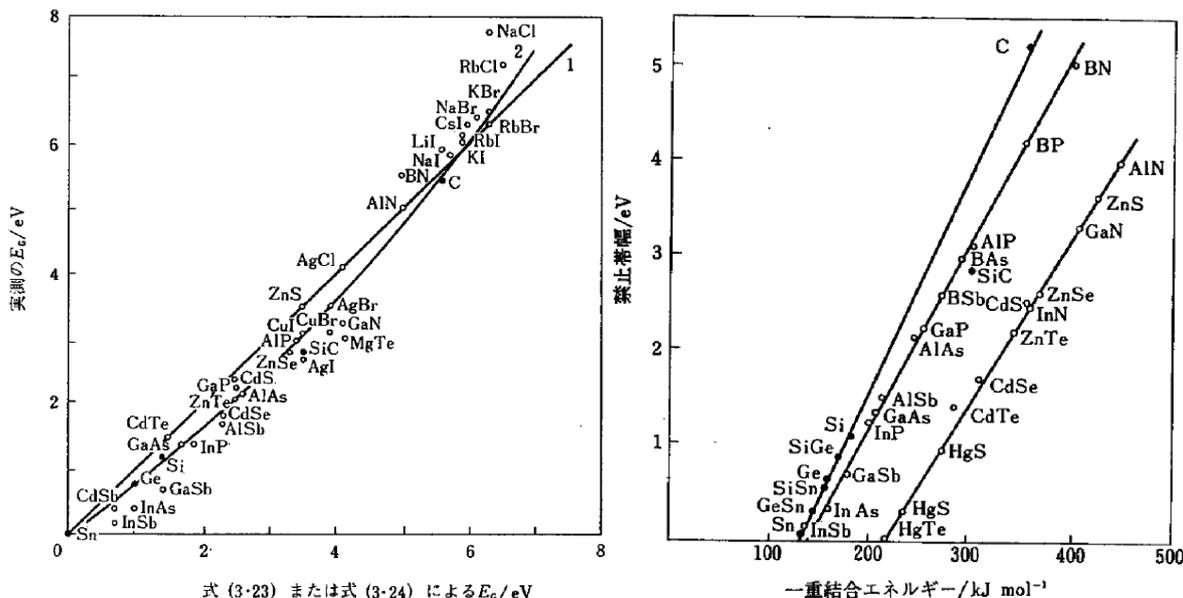
$$E_g' = 0.7E_g + 0.05E_g^2 \quad (2)$$

を使うと実験値との一致がさらによくなる。

化学結合の観点から見ると、伝導帯は反結合軌道に対応する。つまり、価電子帯の電子が伝導帯に励起されることは、共有結合を切る方向に働く。このように、バンドギャップの大きさと結合エネルギーにもある関係がある。Pauling の方法によって求められる一重結合の結合エネルギー $D(A-B)$ は

$$D(A-B) = \sqrt{D(A-A)D(B-B)} + 126(\chi_A - \chi_B)^2$$

で与えられるが、この値とバンドギャップ E_g について、IV 族元素化合物、III-V 化合物、II-VI 化合物のそれぞれについて、次のような線型の関係があることが知られている。



(左) 電気陰性度 χ_A , χ_B と化合物 AB のバンドギャップの関係。図中 1,2 は、上の式(1)と(2)で計算した値であることを示している。

(右) Pauling の一重結合エネルギー $D(A-B)$ とバンドギャップ E_g との関係

4-3. イオン結合性結晶の形成とバンド構造 (「Cox」)

塩化ナトリウムの電子構造の形成を、原子の電子構造から考えてみよう。まず、NaCl を形成する際、Na 原子はイオン化して Na^+ になるが、このときの Na^+ の最低非占有準位である 3s 軌道のエネルギーはイオン化ポテンシャル I_M に等しく、約 5eV である。つまり、真空準位より 5eV 下に Na^+ 3s 軌道のエネルギーがある。同様に、Cl の最高被占有準位は電子親和力 A_X に等しく、約 3.5eV である。この結果だけから、 Na^+ の最低非占有準位と Cl の最高被占有準位がバンドギャップを形成すると考えると、バンドギャップは -1.5eV となり、負になってしまう。このことはつまり、 Na^+ の方が Cl よりも不安定であり、Cl から電子が Na^+ に移って、中性の Na, Cl 原子に戻ってしまうことを意味している。つまり、原子のイオン化ポテンシャル、電子親和力からだけでは必ずしも、イオン結晶が安定になることを説明できない。

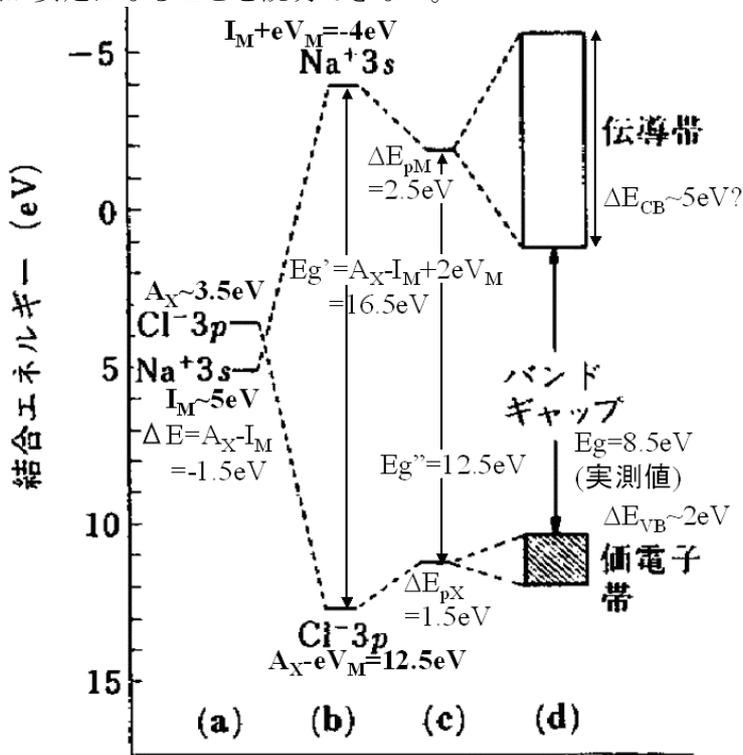


図 3.1 塩化ナトリウムの価電子帯および伝導帯のエネルギーの算出。(a)自由イオン。(b)格子のマーデルングポテンシャル内のイオン。(c)電子を取り去ったり、つけ加えたりする際の静電分極に対する補正。(d)軌道の重なりによるバンドの形成。

実は、イオン化した状態を安定化させているのは、他のイオンが作る静電ポテンシャルであり、結晶中ではこれを「マーデルングポテンシャル(Madelung potential) V_M 」と呼んでいる。NaCl では $V_M \sim 9eV$ であり、この項は Na^+ , Cl^- 上の電子のエネルギーを $+eV_M$, $-eV_M$ だけ変える。これから、バンドギャップは、 $Eg' = A - I + 2eV_M = 16.5eV$ と見積もられる。これによってバンドギャップが負になるという不自然な状況は修正され、マーデルングポテン

シャルによって、イオン化された Na^+ , Cl^- の状態が安定化させられることがわかるが、このバンドギャップは実測値 ($E_g \sim 9\text{eV}$) よりかなり大きい。

このことは、固体中に電荷を入れると、周りの誘電媒質が分極し、それによって形成された分極電荷によりエネルギーが変わることを考慮することにより修正される。導出は省略するが、半径 r の球上に分布している電荷 q を比誘電率 ϵ_r の媒質中に移したときには、誘電分極により $\Delta E_{pol} = -(q^2/8\pi\epsilon_0 r)(1-1/\epsilon_r)$ のエネルギー変化が生じる。ここで Na^+ の r を 0.097nm 、 Cl^- の r を 1.81nm 、 NaCl の光学誘電率を 2.38 (イオン分極を考慮すると 5.62 だが、この場合、バンドギャップは光学的方法で決めるため、光学誘電率=屈折率の自乗を使う) とすると、このエネルギーはそれぞれ 4.3eV 、 2.3eV となる (注: Cox の本では 2.5eV と 1.45eV となっている。違いの原因は不明)。これを考慮するとバンドギャップは、 12.5eV になる。

さらに、 $\text{Cl}^- 3p$ 、 $\text{Na}^+ 3s$ のそれぞれが隣り合う原子と混成軌道を作り、結晶軌道-エネルギーバンドを作る。光電子分光法の測定から価電子帯の幅は $\sim 2\text{eV}$ 以下であることがわかっていることから、実測のバンドギャップ $\sim 8.5\text{eV}$ に合うためには、伝導帯の幅が少なくとも 5eV 程度の広がりを持っているとして解釈される。

以下、イオン結合性結晶のバンド構造について、いくつかの一般的な傾向を見ていこう。下左図(a)では、横軸に最近接イオン間距離 r_{MX} の逆数をとっているが、これは、イオン結合性結晶のバンドギャップが主としてマードルングポテンシャルに支配されていると予期したことによる。実際に、フッ化物では $1/r_{MX}$ とバンドギャップがよい線形の関係を持っている。塩化物でも同様の傾向が認められるが、陽イオンの原子番号が大きくなるとバンドギャップは大きくは変わらない。 (b) では、陰イオンと陽イオンのイオン化ポテンシャルの差に対してプロットしているが、陰イオンの電子親和力が高いほどバンドギャップが大きくなる傾向は明瞭に説明できるものの、陽イオンを変えたときのバンドギャップの変化は予想とは逆になる。これは、むしろ $I_X - I_M$ よりもマードルングポテンシャルの寄与の方が大きいことを反映している。

まとめておこう。

- a) イオン結合性結晶のバンドギャップは、マードルングポテンシャルが大きな影響を与える。一般的傾向として、イオン間距離が小さいとバンドギャップが大きくなる
- b) $I_X - I_M$ もバンドギャップに影響するが、イオン間距離の効果の方が大きい

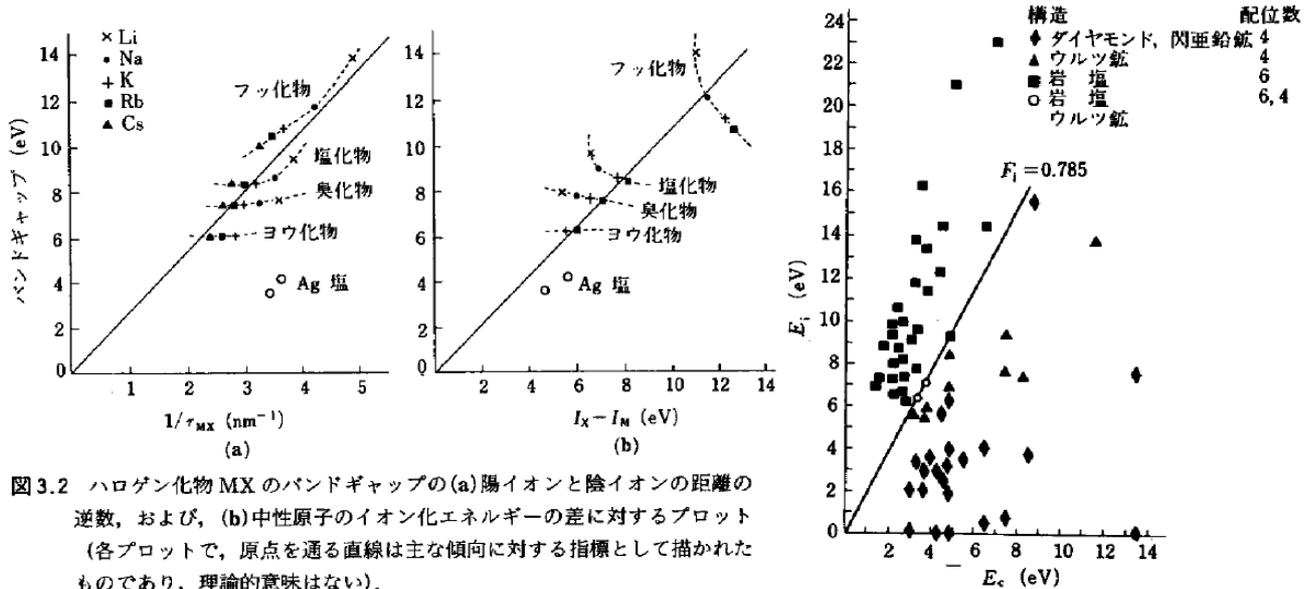


図 3.2 ハロゲン化物 MX のバンドギャップの (a) 陽イオンと陰イオンの距離の逆数、および、(b) 中性原子のイオン化エネルギーの差に対するプロット (各プロットで、原点を通る直線は主な傾向に対する指標として描かれたものであり、理論的意味はない)。

二原子化合物 AB に対するフィリップス・ファン・フェッツェンプロット。

(J.C. Phillips, Revs. Mod. Phys., 42, 317 (1970))

4-4. 共有結合性、イオン結合性と結晶構造：閃亜鉛鉱型構造、ウルツ鉱型構造、岩塩型構造、「Cox」

フィリップスとファン・フェッツェンは、結晶構造の形態とイオン結合性の割合との間に興味深い相関を見出した。単純なイオン結晶のモデルでは、結晶構造は陽イオンと陰イオンの比で決まると仮定される。しかしながら、半径比則はハロゲン化アルカリに対してさえ、定量的には完全に満足できるものではなく、イオン結合性がより低い化合物については、さらに信頼性が落ちる。

遷移金属のあとに位置する元素の AB 型化合物の多くは、半径比則で予想される岩塩型構造よりもむしろ、四面体配位構造をとる閃亜鉛鉱型あるいはウルツ鉱型構造をとる。その理由は、IV 族元素の場合と同様、s および p 価電子の混成軌道からできる指向性のある共有結合により、四面体配位の方がとりやすいからと考えられる。上右図は、AB 型化合物について E_i と E_c のエネルギーと結晶構造の関係をプロットしたものである。これからわかるように、四面体配位の化合物 (閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型) と岩塩構造の化合物がグラフ中の直線によってほぼ完全に分かれる。図中の直線は $f_i = E_i/E_c$ 比が一定値 ~ 0.785 をとる境界を示しているが、 $f_i < 0.785$ 、つまりイオン

性が小さい化合物は閃亜鉛型あるいはウルツ鉱型の構造をとることを意味している。また、ウルツ鉱型構造よりも閃亜鉛型構造の方が E_i が小さい領域にあり、イオン結合性の高い化合物でとられやすい構造であることもわかる。このことは、ウルツ鉱型構造のマードルング定数の方が閃亜鉛型構造よりも大きいこととも整合する。

補足 フィリップスの電気陰性度とイオン結合性 (「Cox」)

フィリップスとファン・フェッツェンは化合物 AB に対して

$$E_i = X_B - X_A$$

と改定して電気陰性度の尺度を導出した。 X_A, X_B は元素 A, B の特性パラメータである。求められた値は結合を形成している s 軌道と p 軌道の平均エネルギーに関係しているが、ここではその値だけをしたの表に示す。非金属元素ではポーリングの電気陰性度と近い値を示すが、金属元素での一致は良くない。ポーリングの電気陰性度は共有結合の強さを含んだ式を用いて求められており、金属の元素についてのポーリングの値はそれほど意味があるものではない。

表 3.1 フィリップス-ファン・フェッツェンの電気陰性度とポーリングの電気陰性度の比較。

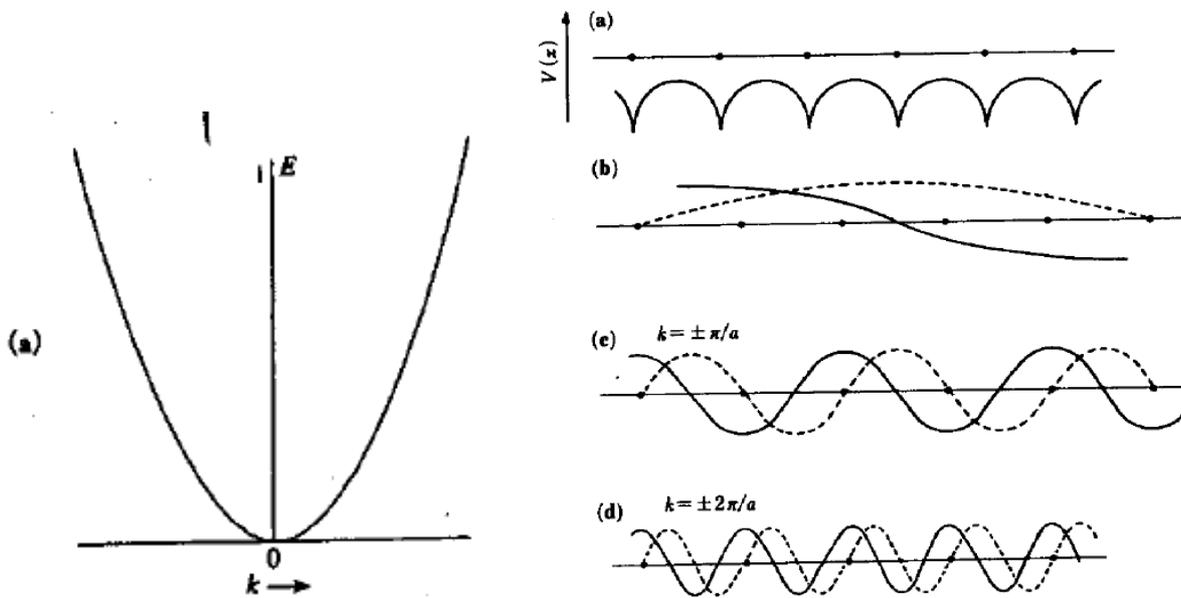
元 素	フィリップス-ファン・フェッツェン	ポーリング
Na	0.7	0.9
Cu	0.8	1.9
Ag	0.6	1.9
Mg	1.0	1.2
Zn	0.9	1.6
Cd	0.8	1.7
O	3.0	3.0
S	1.9	2.5
Se	1.8	2.4
F	4.0	4.0
Cl	2.1	3.1
Br	2.0	2.8

5. 自由電子モデルとバンド構造

5-1 自由電子モデル

真空中の自由電子は $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ の運動エネルギーを持つ。これを、横軸に波数 k 、縦軸にエネルギー E でプロットすると下左図のようになる (自由電子のエネルギースペクトル)。このような極端に単純化された「自由電子」モデルが、実際の物質に適用できるとは素直に納得できない。しかしながら実際には、いくつかの金属において自由電子モデルがよく成立することが確認されており、「単純金属」と呼ばれている。この点は後で「金属電子論」で学ぶ。一方、完全な自由電子モデルで説明できない場合でも、後述の「有効質量」や「比誘電率」などを導入した「有効質量近似」により、多くの半導体の物性、半導体デバイスの動作もよく説明することができる。

ただし、有効質量を導入したとしても、自由電子モデルは完全に結晶としての特徴—格子基本ベクトルの並進対称性—が考慮されていない。次の項では、結晶の並進対称性—周期的ポテンシャル—を考慮することにより、自由電子のモデルから出発しても、ブリルアンゾーン境界においてバンドギャップが形成されることを確認しよう。



(左) 自由電子のエネルギースペクトル

(右) (a)原子の鎖に基づく周期ポテンシャル。(b)長い波長の電子は平均的なポテンシャルを感じる。(c),(d)適当な k の電子波は異なったポテンシャル領域に節がある正弦成分 (点線) と余弦成分(実線)をもつ。「Cox 固体の電子構造と化学」

5-2 自由電子モデルのエネルギーギャップ：ほとんど自由な電子近似

格子定数 a の結晶を考えよう。ここで、考えやすくするために L の周期性を持つ周期的境界条件を考え、自由電子の電子状態を考えよう。ここでは原子などが作るポテンシャルがないとするので、波動関数の厳密解は平面波で与えられる。ただし L の周期を持つことから、波数は

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n, \quad n=1,2,3, \dots$$

に限定され、エネルギーは

$$E(k_n) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi n}{L} \right)^2$$

をとることができる。ここで $N=L/a$ がアボガドロ数個程度の非常に大きい数であれば、 $2\pi/L$ は実質的に連続な実数とみなせる。このときのエネルギースペクトルは自由電子の場合 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ と完全に一致する。これは、上で仮定した「長さ L の周期性」が思考の中だけで導入した仮想的なものであり、電子に影響を与えるポテンシャルが無いから当然のことである。

実際の結晶では、ポテンシャル分布の形で「本物の周期性」が存在し (上右図の(a))、自由電子モデルに修正が必要になる。その結果、ブリルアンゾーン境界において新しいエネルギーギャップが現れることを見ていこう。この事情は、結晶格子による X 線の回折現象と同じこと—ブラッグ反射—が、電子波に対しても起こっていると考えられる。

ここでもう一度、2つの基底関数からより正確な Schrödinger 方程式の解を求める方法を復習しておこう。2つの基底関数 ϕ_1 、 ϕ_2 がある場合、より正確な波動関数はこの一次結合として表され、

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - \epsilon & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_2 - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

の Roothaan-Hall 方程式の固有ベクトルとして一次結合の係数が、固有値として固有エネルギーが得られる。この ϕ_1 、 ϕ_2 としてはどのような関数を選んでも良く、バンド構造の議論の場合には、異なる \mathbf{k} を持つ2つのブロッホ関数 $\phi_{\mathbf{k}}$ と $\phi_{\mathbf{k}'}$ を選ぶこともできる。この場合、

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon & h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} & \epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

である。ここで

$$h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \langle \psi_{\mathbf{k}'} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}'}^* H \psi_{\mathbf{k}} dv = \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}^* H u_{\mathbf{k}} dv$$

であるが、この積分の中身は、結晶格子の周期を持つ $u_{\mathbf{k}'}^* H u_{\mathbf{k}}$ と、 $\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}]$ の積である。 $\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}]$ が正負で周期的に変わるため、

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}_{\mathbf{hkl}}$$

を満たさないと、 $h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は零になる。つまり、

* 逆格子ベクトルの並進操作で重ならない \mathbf{k} ベクトルを持つブロッホ関数は混成しない

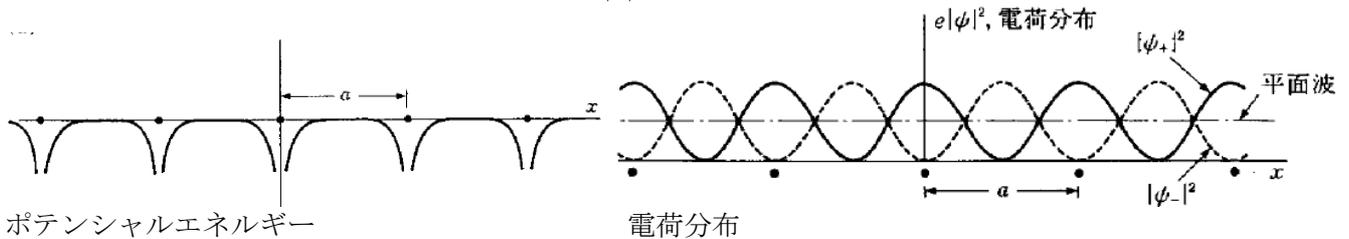
という重要な結論が得られる。さらに、摂動法の結論から、

* 基底関数のエネルギー期待値に近いほどよく混成することがわかっている。

以上のことを考えると、周期ポテンシャルを考慮して自由電子モデルの波動関数を修正する場合、「エネルギーが近い k と $k+G$ の波動関数について Roothaan-Hall 方程式を解けばよい」ことがわかる。つまりここでは、波数ベクトル k と $k+G$ の状態のエネルギー $\hbar^2 k^2 / 2m$ と $\hbar^2 (k+G)^2 / 2m$ が近くなる条件 $k^2 \sim (k+G)^2$ を考える。基本逆格子ベクトルとして $2\pi/a$ をとると、 $k \sim \pi/a$ が得られる。そこで、 $k = \pi/a$ と $-\pi/a$ の波動関数を考え、その一次結合をつくって Roothaan-Hall 方程式を解くと、次の解が得られる。

$$\phi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right] = \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\phi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right] = \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$



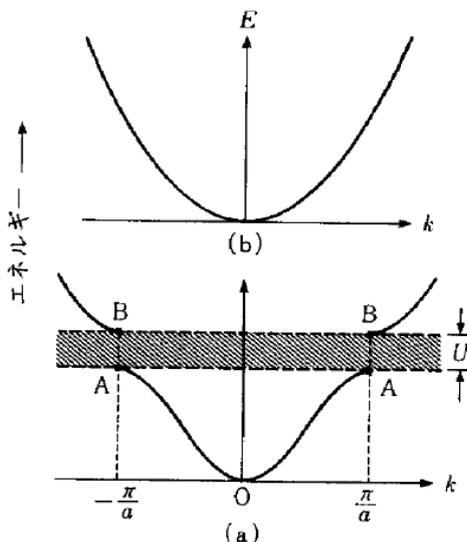
単純な平面波 $\phi = \exp(ikx)$ の場合は、電子密度 $|\phi(x)|^2$ はどこでも 1 であり、電子密度は一様である。つまり、電子はあらゆる場所に動いている。一方で上の ϕ_+ 、 ϕ_- では、電子密度は

$$|\phi_+(x)|^2 = 2 \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right), \quad |\phi_-(x)|^2 = 2 \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

と電子が一部に集まることになる。このうち $|\phi_+|^2$ は原子核付近で最大の電子密度を取り、その結果、低いエネルギーをとる。一方、 $|\phi_-|^2$ は原子核付近で最小の電子密度を取り、その結果、高いエネルギーをとる。このような結果、2つの波動関数のエネルギーは2つに分裂する。簡単のため、結晶が作るポテンシャルエネルギーを、原子核位置で最小になるように $V(x) = U \cos(2\pi x/a)$ と近似してみると、この2つのエネルギー分裂は

$$E_g = E_+ - E_- = \langle \phi_+ | K + V | \phi_+ \rangle - \langle \phi_- | K + V | \phi_- \rangle = 2U \int_0^1 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \left(\cos^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \sin^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \right) dx = U$$

となる。このことは、周期ポテンシャルがある場合の自由電子では、 $k = \pi/a$ 、つまりブリルアンゾーンの境界、において、波数 k と $k+G$ の状態の混成により準位が分裂し、その準位間のエネルギーさが U となることを意味している。この状況を説明したのが下図で、完全に自由な電子の場合はエネルギーは k の連続関数であったものが、周期ポテンシャルがあるとブリルアンゾーン境界で電子の存在できないエネルギー範囲—バンドギャップ—を生じる。このときのバンドギャップ U は、周期ポテンシャルを周期 $2\pi/a$ の余弦関数で近似した場合のポテンシャル振幅で有り、数学的にはフーリエ変換の第一成分になる。つまり、ほとんど自由な電子のバンドギャップは、結晶ポテンシャルのフーリエ成分の振幅に等しい。



(a) 周期ポテンシャル中のエネルギー分散。(b) 自由電子のエネルギー分散

上の状況は、結晶による X 線の回折—ブラッグ反射—と同じように理解できる。電子も波であるから、扱いは X 線と全く同じで、波数 k_{in} で入射した電子線が波数 k_{dif} に散乱されるとすると、ブラッグ条件は

$$\mathbf{k}_{dif} = \mathbf{k}_{in} + \mathbf{G}_{hkl}, \quad |\mathbf{k}_{dif}| = |\mathbf{k}_{in}| = k$$

である (\mathbf{G}_{hkl} は指数 hkl を持つ逆格子ベクトル)。一次元の場合は $k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$ であるから、 $k = \pm G/2 = \pm n\pi/a$ においてブラッグ回折が起こることになるが、この条件は、ブリルアンゾーン境界に対応する。例えば $k_{in} = \pi/a$ でブラッグ反射が起こると、波数 $k_{in} = \pi/a$ の進行波と $k_{dif} = \pi/a - G = -\pi/a$ の反射波が発生し、この際の波動関数はこの 2 つの波数ベクトルの重ね合わせになり、上と同じ議論になる。

$$\phi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right] = \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\phi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right] = \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

別の、より正確な解き方

$\pm \pi/a$ に近い波数 k を持つ波動関数は、波数 k と波数 $k+G$ のエネルギーが近くなるため、正確な波動関数はそれらの線形結合であらわす必要がある。

$$\phi_k(x) = c(k)\exp(ikx) + c(k+G)\exp(i(k+G)x)$$

ポテンシャルエネルギーを $V(x) = U\cos(Gx)$ とすると、 $\exp(ikx)$ と $\exp(i(k+G)x)$ の Fock 行列要素 $h_{k,k+G}$ は

$$h_{k,k+G} = \langle \exp(ikx) | U \cos(Gx) | \exp(i(k+G)x) \rangle = U/2$$

となる。Roothaan-Hall 方程式は

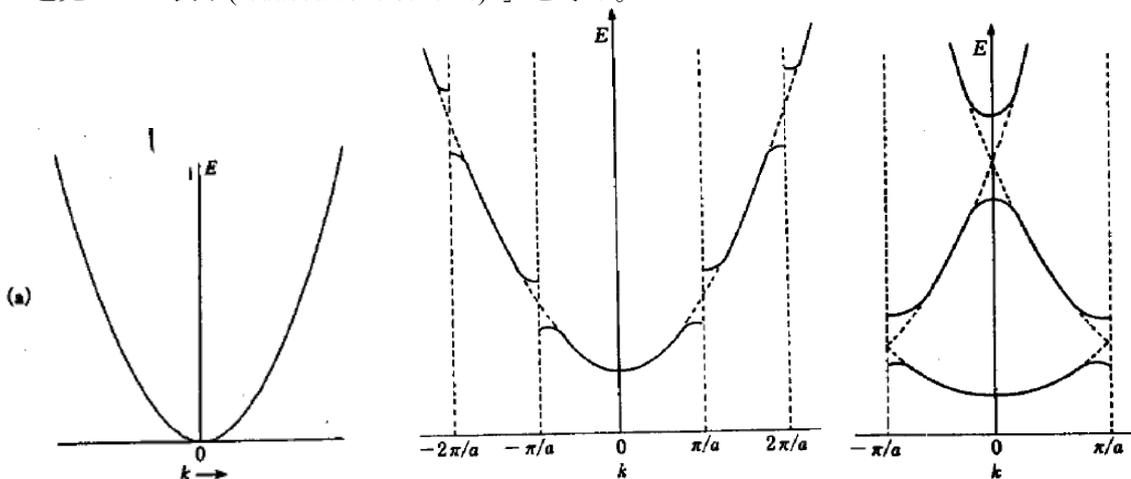
$$\begin{vmatrix} \varepsilon_k - \varepsilon & U/2 \\ U/2 & \varepsilon_{k+G} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

となる。ここで、 $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ である。この結果、

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_k + \varepsilon_{k+G}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+G})^2 + U^2}$$

が得られる。 $k = \pm \pi/a$ など (ブリルアンゾーン境界) では、 $\varepsilon_k = \varepsilon_{k+G}$ であるから、エネルギーギャップは U となる。

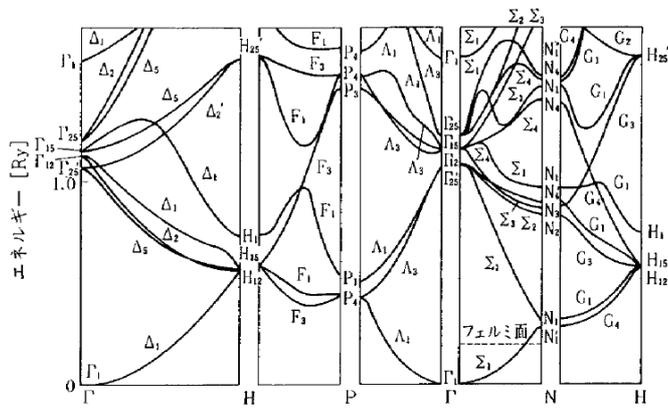
ブロッホの定理から、逆空間の \mathbf{k} に関する物理量は、逆格子ベクトル \mathbf{G} の並進対称性があり、そのため、 $E(\mathbf{k})$ なども第一ブリルアンゾーン内だけで表示することができることを学んだ。下中図では、ほとんど自由な電子の $E(k)$ の k 依存性を示しているが、このような表示を「拡張ゾーン表示(extended zone scheme)」と呼ぶ。一方、第一ブリルアンゾーン外の情報を平行移動して第一ブリルアンゾーン内に還元して表示する下右図のような表示を「還元ゾーン表示(reduced zone scheme)」と呼ぶ。



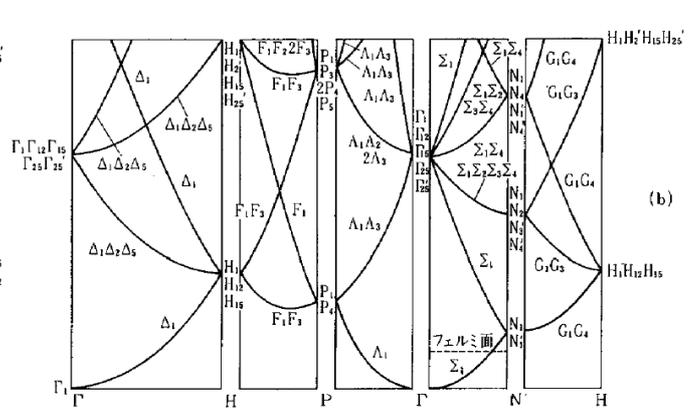
(a)自由電子近似

(b)周期ポテンシャルがある場合の拡張ゾーン表示(extended zone scheme)と

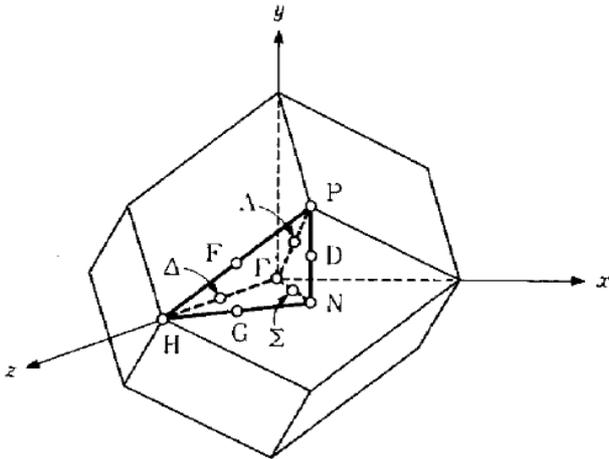
(c)還元ゾーン表示(reduce zone scheme)「熱電変換工学」



ナトリウム(Na)金属のバンド構造



体心立方格子の空格子 ($V(x)=0$ としたもの) でのエネルギーの波数ベクトル依存性



体心立方格子の第一ブリルアンゾーンと、対称性の高い点と軸の名称

k 空間の点には、対称性の高い点や軸に名前がついている。上の例では、 Γ 点 $(0\ 0\ 0)$, N 点 $(1/2\ 1/2\ 0)$, H 点 $(1\ 0\ 0)$, Σ 軸 (Γ 点と N 点を結ぶ線), Δ 軸 (Γ 点と H 点を結ぶ線) などがある。

上の Na 金属の例では、空格子近似 (ほとんど自由電子近似において、ポテンシャルを $0 (U=0)$ とした近似) のバンド構造が、実際のバンド構造とよく一致することがわかる。これは、例えばポテンシャルの $(2\pi/a)(1\ 1\ 0)$ のフーリエ成分が $V_{110}=0.0158Ry=0.215eV$ と小さいことによる。このように、ある種の金属は自由電子近似が非常によく成立する。

5-3 擬ポテンシャル

ところで、実際にハートリー近似で計算すると、 V_{110} は $0.25Ry$ とかなり大きい。このような場合には、上の Roothaan-Hall 方程式に、多くのポテンシャルの逆格子成分が必要になり、解くべき行列式が非常に大きくなる。このような状況を避けるため、OPW 法(直交平面波法)などが開発されたが、その結果、小さな有効ポテンシャル V_{110} だけで実際の電子構造が説明できることがわかった。結晶中の内殻電子の波動関数を ϕ_α とし、Tight-binding 近似に戻ろう。

$$\phi_{\alpha k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

一方、伝導帯と価電子帯の波動関数 $\psi_k(\mathbf{r})$ は次の Schrödinger 方程式の解である。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_k(\mathbf{r})$$

ここで \mathbf{k} を第一ブリルアンゾーン内の波数ベクトル、 \mathbf{G}_n を逆格子ベクトルとする平面波 $|\mathbf{k}_n\rangle$

$$|\mathbf{k}_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}]$$

をすべての内殻電子状態 $\phi_{\alpha k}$ に直交するように次のように変形する。

$$O_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k}_n\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \mathbf{k}_n\rangle$$

ここで、 $|\alpha\rangle = \phi_{\alpha k}$ 、 α についての和は内殻電子状態についてのみ行う。また、

$$\langle \alpha | \mathbf{k}_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}]$$

この $O_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$ を直交化された平面波(Orthogonalized plane wave: OPW)という。上の Schrödinger 方程式の解を OPW を基底として展開しよう。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \left(|\mathbf{k}_n\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \mathbf{k}_n \rangle \right)$$

これを Schrödinger 方程式に代入し、左から

$$\langle \mathbf{k}_n | = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}]$$

を掛けて積分する。

$$\sum_m \left[\frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \delta_{nm} + V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) + \sum_{\alpha} \{ \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\alpha} \} \langle \mathbf{k}_n | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k}_m \rangle \right] a_m(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) a_n(\mathbf{k})$$

ここで

$$V^*(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) = V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) + \sum_{\alpha} \{ \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\alpha} \} \langle \mathbf{k}_n | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k}_m \rangle$$

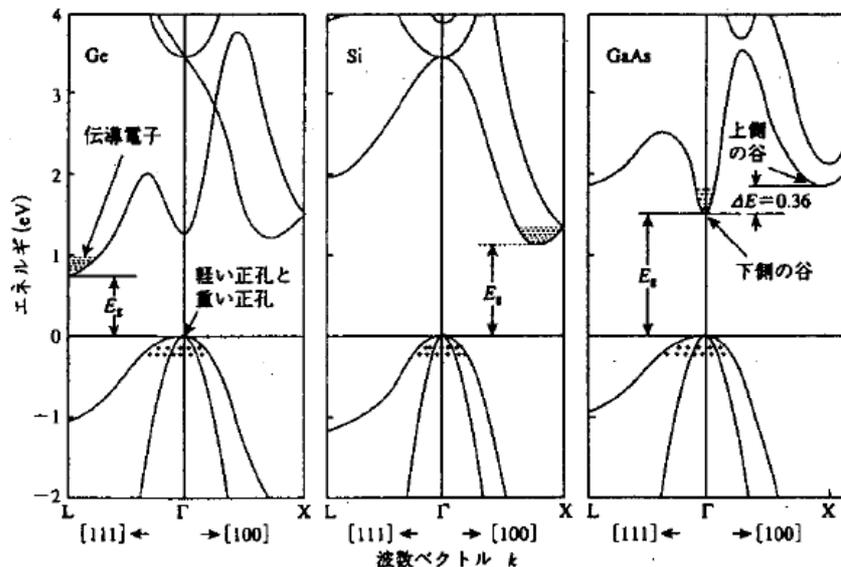
と置くと、

$$\sum_m \left[\frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \delta_{nm} + V^*(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) \right] a_m(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) a_n(\mathbf{k})$$

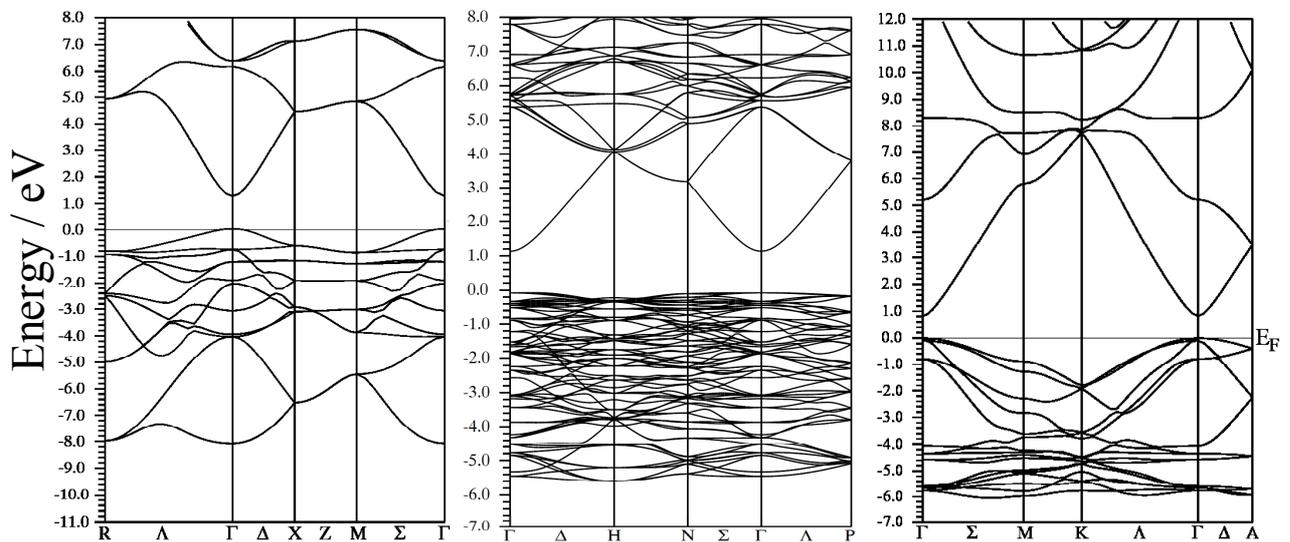
となる。 ε_{α} は内殻軌道 α のエネルギー固有値、 $\varepsilon(\mathbf{k})$ は求めたい価電子あるいは伝導電子のエネルギー固有値であり、 V^* を擬ポテンシャル(pseudopotential)という。上の式の物理的意味を考えよう。 $|\alpha\rangle \langle \alpha| = \psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ は内殻電子の存在確率であるが、内殻電子が存在する場所で、 $\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\alpha} > 0$ の分だけポテンシャルを補正する。これは、深いポテンシャルを浅くする方向に働き、内殻の電子によって核ポテンシャルが遮蔽されていることになる。その結果、外殻電子が感じるポテンシャルのフーリエ成分は擬ポテンシャル V^* になり、きわめて小さくなる。

6. 代表的なバンド構造：金属と絶縁体、直接遷移と間接遷移

6-1. 代表的なバンド構造



半導体 Ge, Si, GaAs のバンド構造「熱電変換工学」



透明酸化物導電体のバンド構造。左から SnO₂, In₂O₃, ZnO。密度汎関数関数法で計算しているため、バンドギャップは実験値よりも小さい。

6-2. 金属と絶縁体

バンド理論は一電子近似から出発しており、その結果は電子相関効果を無視したものである。電子相関効果が顕著になる場合にはバンド理論は絶縁体か金属かの区別についても間違えた結論を与えることがある。ここではそのような効果は無視できる場合を考え、バンド構造だけで金属、半導体、絶縁体の区別ができる場合について説明する。

単位格子に N 個の電子からなる結晶を考えよう。このとき、第一ブリルアンゾーン内の各バンドは、 N 個の異なる k の状態を持つ。そのため、 s 軌道のバンドは第一ブリルアンゾーンにスピンの多重度を含めて $2N$ 個の電子を収容できる。 p 軌道は、磁気量子数 $m=-1,0,1$ に対応する 3 つのバンド（つまり p_x, p_y, p_z ）があり、 $6N$ 個の電子を収容できる。原子の場合と同様、 p 軌道が満杯になると、その次の s 軌道までには大きなエネルギーギャップが存在する。そのため、 $8N$ 個の電子によって s バンド、 p バンドが満杯になると、大きなバンドギャップを持つようになる(下(a)図)。この場合には、通常の大さきの外部電場などをかけても各電子が取れる状態は変わらず、電流も流れず絶縁体となる。

一方、たとえば、Na 結晶などの場合を考えよう。Na の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ であるから、各 Na 原子は 1 つの最外殻電子をもち、 $3s$ バンドの半分を電子で埋める。この場合、 $3s$ バンドの上半分は電子が入っておらず(下(b)図)、少し外部電場をかけただけで、各電子がとる k は印加電場方向に偏りを持ち電流が流れる。つまり、このような場合には金属となる。このように、電流の担体となれるような外部電場などによって自由に動くことができる(異なる k をとることができる)電子を「伝導電子(conduction electron)」と呼ぶ。「自由電子(free electron)」という呼び方がされることもある(伝導電子による光吸収を「自由電子吸収(free carrier absorption))が、この用語は真空中の電子と紛らわしいので、本稿では後者を「真空中の自由電子」と呼んで区別する。

さて、Mg 結晶のように、最外殻電子を 2 つ持つ場合はどうなるであろうか。このときには $3s$ バンドを完全に埋めて絶縁体になるように思えるが、実際には、下(c)図のように s バンドと p バンドのエネルギー範囲に重なりが生じ、フェルミ準位は s - p バンドの中にとどまり、やはり金属になる。

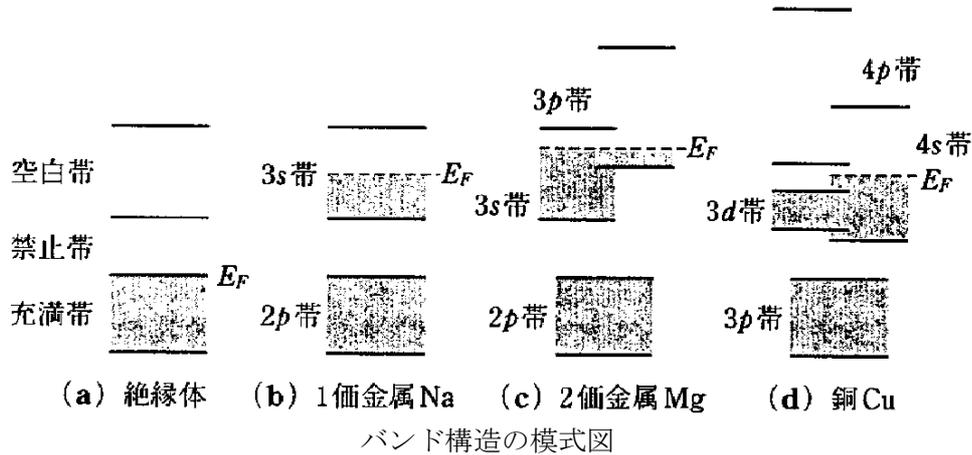
完全に詰まっていない d 電子をもつ遷移金属についても同様に、 d バンドは s バンド、 p バンドとエネルギーの重なりが生じることがあり、単体の金属元素結晶などは下(d)図のように金属になる。

ただしこの場合には、電子相関効果が顕著になる系があり、注意が必要である。 d バンドが他の軌道と重なりを持たない場合、電子が動くためには、 d 軌道間を移動していく必要がある。一電子バンド理論では、縮退している d 軌道があり、それらが完全に電子で満たされていない場合は金属になると予想される。しかしながら、隣り合った原子の d 軌道間の重なりは、 s, p 軌道間の重なりと比べて非常に小さくなる。つまり、 d 電子は空間的に割合狭い範囲に閉じ込められており、そのような場合は、電子が別の原子の d 軌道に移動したときに、他の d 電子とのクーロン反発エネルギー U が無視できなくなる。この U が大きい場合、一般にはバンド幅 W よりも大きい場合、電子は U によるエネルギー増大のために移動できなくなり、絶縁体になる。このように、一電子バンド理論では金属であるはずの物質が、 U によって絶縁体となるものを「Mott-Hubbard 型」絶縁体と呼ぶ。

似た機構の絶縁体に「電荷移動型(charge transfer type)」絶縁体がある。この場合は、価電子はたとえば陰性原子・イオンの p 軌道で構成されており、遷移金属の d 軌道が価電子帯内にある。電子が移動するときには陰性原子の p 軌道から遷移金属の d 軌道に移ることになるが、この際、 d 電子の U が大きい場合、この電子の移動には大きなエネルギーが必要になる。このように、陰性原子の軌道から陽性原子へ電子が移動する際に U によって電荷の移動が制限されて絶縁体になるのが「電荷移動型」絶縁体である。

上では小さい電場をかけた場合に電子が動けるかどうかを議論したが、非常に大きな電場をかけると価電子帯から伝導帯への電子のトンネル(ツェナー効果)が起こったり、強電場で高エネルギーを得た電子によってなだれ

増倍効果 (Avalanche multiplication) が起こることで電流が流れる。これが絶縁破壊の典型的な機構のひとつである。



6-3. 金属-絶縁体転移 (metal-insulator transition: MI 転移) (「電気伝導性酸化物」)

自由電子ガス中では、静的な Coulomb 相互作用は、電子の移動によって遮蔽される。

$$\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\kappa_s r}$$

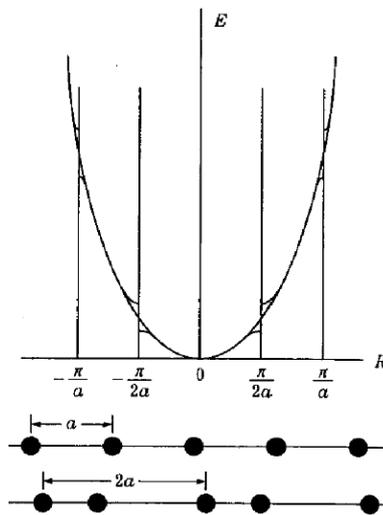
κ_s は Thomas-Fermi 近似で

$$\kappa_s = 1.98 n^{1/6} a_B^{-1/2} = e \sqrt{\frac{N(E_F)}{\epsilon_0}}$$

と与えられる。N は電子密度、 $N(E_F)$ は Fermi 面での状態密度 (スピン多重度を含む)、 a_B は Bohr 半径である。このポテンシャルでは、束縛状態は $\kappa_s < 1.19/a_B$ 、電子密度で $n < 0.046 a_B^{-3}$ の場合で無いと現れない。

ここで、ある電子が束縛状態に落ち込む場合から考えてみよう。この電子は他のポテンシャルを遮蔽することはできなくなるので、他のポテンシャルの κ_s が小さくなる。その結果、他の電子がまた束縛状態になり、さらに κ_s を小さくする。これが連続的に起こることで、結局すべての電子が束縛状態になり、絶縁体になることが考えられる。逆に、ある閾値電子密度において、少し電子密度を増やすと κ_s が大きくなり、束縛状態にあった電子を伝導状態にし、この作用が連続的に起こることで、多くの電子が伝導に寄与することができるようになるのではないかと予見される。Mott はこのような考え方から、ある電子密度を臨界密度として、金属と絶縁体の相転移が起こると主張した(Mott 転移)。実際には、Edwards と Sienko はこの考え方に則り、MI 転移が起こる臨界密度と、誘電率、電子の有効質量で補正した修正 Bohr 半径との間に一般的な関係があることを示した (P.P. Edwards, M.J. Sienko, PRB **17**, 2575 (1978))。ただし、多くの MI 転移は結晶の構造相転移を伴い、低温側で対称性が悪くなるとともに絶縁体になる。つまり、ただ単に構造変化に伴いバンドギャップが生じたと理解される場合が多く、純粋な Mott 転移と言えるものはほとんど無い。酸化物では $V_2O_3:Cr$, $Li_{1-x}Ti_xO_4$, $Li_{1-x}Zn_xV_2O_4$, $Na_xTa_yW_{1-y}O_3$ などが、構造相転移を伴わずに MI 転移を起こす。

構造相転移が伴う MI 転移では、イオンや原子が対を作るなどの構造変化が多い。例えば、バンドの半分が電子で占有されている一次元物質では、格子周期が2倍になることで、フェルミ波数の位置にブリルアンゾーンが形成され、バンドギャップを生じて絶縁体となる。パイエルス(Peierls)は「1次元金属では必ずこのような相転移が起こり、低温で金属はありえない」ことを示した(「パイエルスの定理」)ので、この転移を「パイエルス転移」という。このように、原子配列が電子配置と結合して構造が変わることから、これを電子-フォノン相互作用の結果と見ることができる。



1次元金属のパイエルス不安定性。実空間で周期が a から $2a$ へ2倍になることで、ブリルアンゾーンの中央 $\pi/2a$ に新たなバンドギャップが生じる。

7. バンドギャップを形成する要因：まとめ

以上見てきたように、バンドギャップを形成する原因にはいくつかのパターンがある。

- (1) ほとんど自由な電子モデルで見たように、ブリルアンゾーン境界で電子の回折が起こってバンドギャップが形成される
- (2) Si などの等極性結晶と LCAO 法によるバンド形成で見たように、基本単位格子が2つ以上の原子を含み、それらの原子間の結合、反結合軌道のエネルギー分裂によってバンドギャップが形成される
- (3) 酸化物などの異極性結晶と LCAO 法によるバンド形成で見たように、基本単位格子が2種類以上の原子を含み、それらの原子のエネルギー準位の違いによってバンドギャップが形成される
- (4) 他に、d 電子、f 電子などの局在性の強い軌道が価電子帯上端を作っている場合、電子間反発によってバンドギャップが形成されることがある。同じ軌道内の電子間反発の場合を「ハバードギャップ」、陽性イオンと陰性イオンの間での電子間反発が問題になる場合を「電荷移動ギャップ」と呼ぶ。これらが一般に「強電子相関係」と呼ばれている。

上の(1)~(3)を拡大解釈すればこれらも(1)~(3)のグループに入れることができるが、(1)~(3)は一電子バンド構造でもバンドギャップが形成されるのに対し、強電子相関係では一電子バンド構造によるバンドギャップはほとんど意味を成さない。

8. 電流と有効質量

8-1. バンド理論における準運動量

ここまで出てきた、ブロッホ関数に現れる \mathbf{k} は、任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} だけの任意性がある。つまり、 \mathbf{k} と $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ は常に同じ状態を表し、ある \mathbf{k} を持つ状態の電子は $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ の状態に移りうる。もし \mathbf{k} を力学的な運動量とみなすのであれば「運動量保存則」が成立するはずであるが、ブロッホ関数の \mathbf{k} の場合は \mathbf{G} の任意性がある。つまり、 \mathbf{k} は力学的な運動量とは異なる。このことは、「ある量子力学的演算子 \mathbf{P} が保存量であれば、波動関数は \mathbf{P} の固有関数である」という定理から確認できる。ここでブロッホ関数 $\psi_{\mathbf{k}}(x)$ と運動量演算子 p の関係を調べてみよう

$$p\psi_{\mathbf{k}}(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [e^{i\mathbf{k}x} u_{\mathbf{k}}(x)] = \hbar\mathbf{k}x\psi_{\mathbf{k}}(x) - i\hbar e^{i\mathbf{k}x} \frac{d}{dx} u_{\mathbf{k}}(x)$$

となり、完全に自由な電子の波動関数 $u_{\mathbf{k}}(x) = 1$ (つまり平面波) の場合を除いて、ブロッホ関数は運動量演算子の固有関数ではないことを確認できる。

ただし、ブロッホ関数は必ず、 $\mathbf{k}+\mathbf{G}_{hkl}$ (h,k,l は整数) の平面波の重ねあわせで表すことができ、各平面波は $\hbar(\mathbf{k}+\mathbf{G}_{hkl})$ の固有運動量を持つ。そのため、ブロッホ関数について p を測定すると、その値は $\hbar(\mathbf{k}+\mathbf{G}_{hkl})$ のいずれかになる。このため、 $\hbar\mathbf{k}$ のことを「準運動量」「結晶運動量(crystal momentum)」と呼ぶ。使う際には十分妥当性に注意する必要があるが、ただ単に「電子の運動量」と呼ばれることもある。

8-2. バンド理論における電子の速度

つぎに、ブロッホ関数について運動量演算子の期待値を考えよう。まず、

$$\left\langle \psi_{\mathbf{k}}(x) \left| \frac{p^2}{2m} + V(x) \right| \psi_{\mathbf{k}}(x) \right\rangle = E(\mathbf{k})$$

からはじめよう。ブロッホ関数の式を代入すると

$$\left\langle u_k(x) \left| \frac{(p + \hbar k)^2}{2m} + V(x) \right| u_k(x) \right\rangle = E(k)$$

となる。この両辺を k で微分し、

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{du_k(x)}{dk} \left| \frac{(p + \hbar k)^2}{2m} + V(x) \right| u_k(x) \right\rangle + \left\langle u_k(x) \left| \frac{(p + \hbar k)^2}{2m} + V(x) \right| \frac{du_k(x)}{dk} \right\rangle \\ & + \left\langle u_k(x) \left| \frac{\hbar(p + \hbar k)}{m} \right| u_k(x) \right\rangle = \frac{dE(k)}{dk} \end{aligned}$$

となる。この最初の2項は $E(k) \frac{d}{dk} \langle u_k(x) | u_k(x) \rangle$ に等しく、微分の中は規格化定数であるからこれはゼロになる。結局、

$$\left\langle u_k(x) \left| \frac{\hbar(p + \hbar k)}{m} \right| u_k(x) \right\rangle = \frac{dE(k)}{dk}$$

が得られる。これは

$$\left\langle \psi_k(x) \left| \hbar \frac{p}{m} \right| \psi_k(x) \right\rangle = \frac{dE(k)}{dk}$$

に等しい。結局、

$$\frac{\langle p \rangle_k}{m} = v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

が得られる。つまり、電子の速度の期待値はエネルギーの k 微分によって表される。このことは、波のエネルギーが伝播する速度は、位相速度ではなく群速度で表されることに対応する。群速度の式と $E(k) = \hbar\omega(k)$ を考慮すると、

$$v(k) = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

となり、上記の電子の速度の期待値が群速度に対応することが確認できる。

8-3. バンド理論における電子の運動方程式と有効質量

周期ポテンシャル $V(x)$ に電場 F が加えられている場合の電子の運動方程式を考えよう。電子の電荷の絶対値を q (つまり、電子の電荷を $-q$) とするとハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) + qFx$$

となる。ここで時刻 $t = t_0 \equiv 0$ において電子は波数 k_0 のブロッホ関数 $\psi_{k_0}(x)$ にあるとする。

$$H\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t)$$

から、時間発展した波動関数は

$$\psi(x,t) = e^{-(i/\hbar)Ht} \psi(x,0)$$

で表される (H は演算子であるので、上式の指数関数はテーラー展開した演算子を Ψ に作用させると理解すれば良い)。 H を書き下すと

$$\psi_k(x,t) = \exp\left[(-i/\hbar)\left(\frac{p^2}{2m} + V(x) + qFx\right)\right] \psi_k(x,0)$$

となるが、この関数もブロッホ関数であるはずである。そこで、座標を格子定数 a だけずらしてみよう。

$$\begin{aligned} \psi_k(x+a,t) &= \exp\left[(-i/\hbar)\left(\frac{p^2}{2m} + V(x+a) + qFx + qFa\right)\right] \psi_k(x+a,0) \\ &= \exp\left[(-i/\hbar)\left(\frac{p^2}{2m} + V(x) + qFx\right)\right] \left\{ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}qFa\right) \exp(ik_0a) \psi_k(x,0) \right\} \\ &= \exp\left(ik_0a - \frac{i}{\hbar}qFa\right) \exp(k_0a) \psi_k(x,t) \end{aligned}$$

となり、 $\psi_k(x,t)$ は波数

$$k(t) = k_0 - \frac{1}{\hbar} qF t$$

を持つブロッホ関数であることがわかる。この式から電場 F を印加したときのブロッホ関数の波数ベクトルは時間とともに変化し、

$$\frac{d[\hbar k(t)]}{dt} = -qF$$

を満たすことがわかる。つまり、周期ポテンシャル中の電子に電場 F を加えると、あたかも結晶運動量を力学の運動量とみなしたときの Newton 方程式にしたがって電子の運動（ブロッホ波数の時間変化）を求めることができる。この意味でも、多くの場合に結晶運動量を通常の運動量とみなすことが正当化できる。

摂動法の視点に従えば、電場があるときの電子の波動関数は、電場がないときの全ての k 点の波動関数の線型結合として表すことができる。しかし、通常の電場強度とエネルギーギャップでは、電場による異なるバンド間の混合を無視できる。たとえば、バンドギャップ $E_g = 1\text{eV}$ で $F = 10^4\text{V/cm}$ の場合、バンド間の混合が起こるためには、高さ 1eV で幅 $d = 10^{-4}\text{cm} = 1000\text{nm}$ ($eFd = E_g$ の関係を考える)の三角形ポテンシャルの障壁を電子がトンネルできなければならない。幅 1000nm の障壁のトンネル確率は非常に小さく無視できるので、混合の効果は無視できる。

このようにバンド間のトンネリングや散乱過程がない場合、電場をかけると電子は k 値を買えながらその電子が属するバンド内を動く。

ここで、上で得られた電子の速度の期待値

$$v(k) = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

から、古典的な対応を見てみよう。

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{dv(k)}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} (-qF)$$

ここで

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}$$

を質量として導入すると、上式は古典的な運動方程式と同じ表現になる。 m^* は「有効質量(effective mass)」と呼ばれる。この点は後の項でも別の導出をする。

8-4. 電流の量子力学的期待値

エネルギー $E_n(\mathbf{k})$ の状態にある電荷 $-e$ をもつ Bloch 電子 1 個によって運ばれる電流の量子力学的期待値は

$$j = i \frac{e\hbar}{2m} \int_V (\psi_{n\mathbf{k}}^* \nabla \psi_{n\mathbf{k}} - \psi_{n\mathbf{k}} \nabla \psi_{n\mathbf{k}}^*) dV$$

で与えられる Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (V(\mathbf{r}) - E_n(\mathbf{k})) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0$$

に Bloch 軌道

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

を代入して k_x について微分すると

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (V(\mathbf{r}) - E_n(\mathbf{k})) \right] i x \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (V(\mathbf{r}) - E_n(\mathbf{k})) \right] G^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial k_x} \\ & + \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned}$$

となるこの第 1 項は Schrödinger 方程式から

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (V(\mathbf{r}) - E_n(\mathbf{k})) \right] i x \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{m} i \frac{\partial \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial x}$$

となる。これを代入して左から $\psi_{n\mathbf{k}}^*$ を掛けて積分すると

$$-\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} = -i \frac{\hbar^2}{m} \int_V \psi_{n\mathbf{k}}^* \frac{\partial \psi_{n\mathbf{k}}}{\partial x} dV + G^{-1/2} \int_V \psi_{n\mathbf{k}}^* \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - (V(\mathbf{r}) - E_n(\mathbf{k})) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial k_x} dV$$

が得られる。積分の中のラプラシアンは左の $\psi_{n\mathbf{k}}^*$ にかかると変形できるので、Schrödinger 方程式より 0 になる。結局、

$$-\frac{e}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} = \frac{ie\hbar}{m} \int_V \psi_{nk}^* \frac{\partial \psi_{nk}}{\partial x} dv = \frac{ie\hbar}{2m} \int_V \left(\psi_{nk}^* \frac{\partial \psi_{nk}}{\partial x} - \psi_{nk} \frac{\partial \psi_{nk}^*}{\partial x} \right) dv$$

となる。\$k_y, k_z\$に関する微分からも同じ式が得られるので、

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

となる。これを電荷-\$e\$で割ると電子の速度の期待値が

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{p}}$$

として得られる。ここで \$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}\$ は結晶運動量あるいは準運動量と呼ばれ、Bloch 電子について定義される。

8-5. バンド有効質量

電場 \$\mathbf{E}\$ による Bloch 電子の加速を考えよう。電場が十分弱ければ、バンドエネルギーの変化は \$\mathbf{k}\$ の変化によるのみ起こるので、

$$\frac{dE_n(\mathbf{k})}{dt} = \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

が成立する。これに波束の加速方程式

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} = \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

を代入すると

$$\frac{dE_n(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \mathbf{E}$$

が得られる。波束の速度の式

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

を \$t\$ で微分すると

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left[\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \right] = -e \sum_{i,j} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} E_j \mathbf{e}_i$$

となる。成分で表すと

$$\frac{dv_i}{dt} = -e \sum_{i,j} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} E_j = -e \sum_{i,j} m^{-1}_{ij} E_j$$

$$(m^{-1})_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

が得られる。ここで、\$(m^{-1})_{ij}\$ はテンソルで有り、その逆行列として得られる \$m_{ij}\$ が有効質量と呼ばれる。\$E_n(\mathbf{k})\$ が \$\mathbf{k}\$ に関して等方的であれば \$m_{ij}\$ はひとつの成分 \$m^*\$ のみを含み、

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

として得られる。この値は、一電子バンド構造のみから得られる有効質量であり、実際に観測される有効質量は、電子-格子相互作用などによって変わる。その意味で、この有効質量を特に「バンド有効質量」と呼ぶ。

上の結果は、\$E_n(\mathbf{k})\$ が \$\mathbf{k}\$ に関して急激に変化するほど \$m^*\$ が小さくなり、電子が動きやすいことを意味している。

8-6. Tight-binding 近似における有効質量と有効質量の意味

ここで、Tight-binding 近似のエネルギー分散

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_{1s} - 2|h_{12}| [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

について有効質量を求めてみよう。この場合、\$\mathbf{k}=0\$ に極小値があるので、\$|ka| \ll 1\$ で展開しよう。

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_{1s} - 6|h_{12}| + |h_{12}| a^2 |\mathbf{k}|^2 + O(k^4)$$

となる。これを有効質量の定義

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$$

と比較することで、

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

となる。

有効質量は隣り合った原子の軌道関数の共鳴積分 $|h_{12}|$ に反比例することから、軌道関数同士の重なりが大きく $|h_{12}|$ が大きい方が有効質量が小さくなる。また、 $|h_{12}|$ は LCAO バンドの最低エネルギーと最大エネルギーの差「バンド幅」を決める量（バンド幅は $4|h_{12}|$ ）であることから、「幅が大きいエネルギーバンドの電子の有効質量は小さい」という一般的な傾向を得ることができる。

同様のことが、バンドの頂上 $k_x = k_y = k_z \sim \pm \pi/a$ においても成立する。ただしこの場合は、有効質量は上の m^* を使って $-m^*$ と、負の値となる。負の質量となるということは、電場をかけたときに予期とは逆方向に電子が動くことを意味している。負の質量を直観的に解釈することは難しいので、電荷の符号をひっくり返して ($-e$ を $+e$ とみなす)、正の電荷をもつ電子が正の有効質量 m^* を持つと考え、これを「正孔(hole)」と呼ぶ。つまり、バンドの極小値付近では、電子は有効質量 m^* と電荷 $-e$ をもつ自由電子のように振る舞い、極大値付近では、有効質量 m^* と電荷 $+e$ をもつ自由電子—正孔—のように振る舞うことを意味している。

8-7. ほとんど自由な電子近似における有効質量と有効質量の意味

ブリルアンゾーン境界から Δk だけ離れた波数 $\pi/a - \Delta k$ におけるほとんど自由な電子の波動関数を考える。混成を考える必要があるのは波数が逆格子ベクトルだけ異なりエネルギーの近い状態だけであるから、 $-\pi/a - \Delta k$ の状態との混成を考える。

$$\psi_{+1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(i(\pi/a - \Delta k)x), \quad \text{エネルギー } E_{+1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} - \Delta k \right)^2$$

$$\psi_{-1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(i(-\pi/a - \Delta k)x), \quad \text{エネルギー } E_{-1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} + \Delta k \right)^2$$

Roothaan-Hall 方程式は

$$\begin{vmatrix} E_{+1} - \varepsilon & V_1 \\ V_1 & E_{-1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

を解けばいいことになり (V_1 は周期ポテンシャルの第一フーリエ成分)、

$$E_{\pm 1}(\Delta k) = E_0 + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} \pm \frac{1}{2} \sqrt{16E_0 \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} 4|V_1|^2}$$

$$= E_0 + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} \pm |V_1| \left[1 + \frac{2E_0}{|V_1|} \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} \right] + \dots$$

が得られる。これから有効質量は

$$\frac{m}{m^*} = 1 \pm \frac{2E_0}{|V_1|}$$

として得られる。これが、ブリルアンゾーン境界における上側エネルギーバンド下端と下側エネルギーバンド上端の有効質量である。一般に $E_0/|V_1| \gg 1$ であるので、この場合の両者の有効質量は近い値になる。

注意：実際の結晶における電子、正孔の有効質量は大きく異なる場合が多い。特にイオン性が強くなる場合は、電子の有効質量を決める伝導帯下端の波動関数と正孔の有効質量を決める価電子帯上端の波動関数が異なる原子によって作られるためである。

8-8. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 法による有効質量と有効質量の意味

これまでと違うアプローチとして、ある \mathbf{k} において結晶軌道の解が得られた場合に、その近辺の \mathbf{k} における解を摂動法で求める方法があり ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 法)、エネルギーの \mathbf{k} 依存性が求まることから、有効質量の表式も得られる。

Bloch 関数

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

を考えると、 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は格子の周期性を持っており、また、 \mathbf{k} は第一ブリルアンゾーン内だけで考慮すればよい。

Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

に Bloch 関数を代入すると、

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

が得られる。もし $\mathbf{k}=0$ において解 u_{n0} が得られているとすると、

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n0}(\mathbf{r}) = E_{n0} u_{n0}(\mathbf{r})$$

を満たす。ここで、 $\mathbf{k}=0$ 近傍の解 $u_{n\mathbf{k}}$ を u_{n0} で摂動展開して、

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n0}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle}{E_{n0} - E_{n'0}} u_{n'0}(\mathbf{r})$$

$$E_{n\mathbf{k}} = E_{n0} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle|^2}{E_{n0} - E_{n'0}}$$

が近似解として得られる。これを有効質量 m^* の定義

$$E_{n\mathbf{k}} = E_{n0} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$$

と等置することにより、

$$\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{2}{m \mathbf{k}^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\mathbf{k} \cdot \langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle|^2}{E_{n0} - E_{n'0}}$$

が得られる。つまり、結晶中の電子は、自由電子の時よりも、結晶中の周期ポテンシャルを受けて異なる質量の粒子であるように振舞う。その際、 $\langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle$ が 0 でない軌道からの相互作用が大きいほど、有効質量は小さく、電子は動きやすくなる。

上式をもう少し具体的に書いてみよう。多くの半導体において、 $P = \langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle$ は、自由な電子の波動関数で計算した値 $2\pi\hbar/a$ の程度であることがわかっている。 $\langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle$ が 0 にならない軌道間の最小のエネルギー差を ΔE とすると、上式は

$$\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{2P^2}{m \Delta E}$$

となる。ここで a として典型的な格子定数（そうとった方が数値が合うので）として 0.5nm とすると、 $2P^2/m$ が $\sim 24\text{eV}$ となる。 ΔE は典型的なバンドギャップの値 2eV をとると、 m^* は $0.8m_e$ になる。下に、比較の表を示す。

表 ダイヤモンド構造と閃亜鉛鉱型構造を持つ半導体における Γ_1 伝導帯の有効質量。（「半導体の基礎」）

	Ge	GaAs	InP	InAs	GaSb	InSb	CdTe
$\Delta E(\text{eV})$	0.89	1.55	1.34	0.45	0.81	0.24	1.59
$m^*/m(\text{実験})$	0.041	0.067	0.073	0.026	0.047	0.015	0.11
$m^*/m(\mathbf{k}\cdot\mathbf{p} \text{法})$	0.04	0.078	0.067	0.023	0.04	0.012	0.08

8-9. 有効質量近似、有効媒質近似、連続媒質近似

上で述べてきたように、結晶中の電子は、あたかも質量 m^* をもつ自由電子のように扱うことができる。実際には、電子は原子や他の電子が作る変動するポテンシャルの影響を受けて運動しているはずだが、ポテンシャルが周期性を持つと、あたかもポテンシャル変動のない自由空間を運動しているように振舞う。ただし、ポテンシャルを相殺している分、自分自身の質量が真空中の自由電子とは異なる値を持つとして扱う必要がでてくる。

次に、結晶中に電子が 2 つあり、それらの電荷が相互作用することを考えよう。本来であれば、結晶を構成しているすべての荷電粒子—原子核と電子—が真空中に存在し運動することを考慮して電磁力学の方程式を解く必要がある。この計算は非常に複雑なものになるが、ある種の結晶では、この問題を非常に単純化することができる。結晶中の電子は、他の原子核や電子と静電相互作用をし、その結果、他の原子核や電子はエネルギー的に安定な構造をとろうとして位置を変える。この位置の移動は電気分極の発生を伴うためこれを「分極効果」と呼ぶ。マクロスコピックにみると、この効果は、誘電体に電極をつけて電圧を印加した際に、誘電体内に電気分極が発生することと同じである。この効果は通常、「比誘電率」という形でマクロスコピックな物性値として取り扱われる。上記の話に戻ると、結晶中の電子についても、考慮している領域のサイズは小さいが、それでも他の原子や電子の配列周期、変位よりも十分大きい領域での現象を議論するのであれば、結晶を「比誘電率 ϵ_r をもつ自由空間」として扱うことができる。

実際、半導体中の電子の運動や電位・電荷分布などを理論的に求める際には、結晶を「電子、正孔が有効質量を持ち、媒質(周りの空間)が比誘電率 ϵ_r を持つ」と単純化した取り扱いがされ、実際に多くの実験事実を説明できる。このような近似を有効質量近似や有効媒質近似と呼ぶ。より広い用語として、そもそも原子の集合体とい

う不連続な構造を持つ物質を連続媒質として扱うという意味で「連続媒質近似」という言葉もあり、たとえば、固体の変形や流体などを扱う理論もこれに含まれる。

9. 波動関数の解法：転送行列 (Transfer matrix) 法

Schrödinger 方程式

$$\left[\frac{p^2}{2m^*} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

の解法として (ここでは電子の質量として有効質量をとった)、空間を点 x_i ($i=0,1,2, \dots$) で細かく分割し、 $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ の範囲内でポテンシャル $V(x)$ が一定であると近似する方法がある。この方法を使うと、ある点 x_i と別の点 x_j の波動関数の係数の関係が 2×2 の行列で表され、解析的にも見通しがよくなる。

$\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ の範囲でポテンシャル $V(x)$ が一定であるとするから、その間の解は

$$\psi_{k_i}^{(i)}(x) = A_{k_i}^{(i)} \exp(ik^{(i)}x) + B_{k_i}^{(i)} \exp(-ik^{(i)}x)$$

$$k^{(i)} = \sqrt{2m^*[E - V(x)]} / \hbar$$

で表される。Schrödinger 方程式の連続性の条件

$$\psi_{k^{(i)}}^{(i)}(x_{i+1}) = \psi_{k^{(i+1)}}^{(i+1)}(x_{i+1})$$

$$\left. \frac{1}{m^{*(i)}} \frac{\partial \psi_{k^{(i)}}^{(i)}(x_{i+1})}{\partial x} \right|_{x=x_{i+1}} = \left. \frac{1}{m^{*(i+1)}} \frac{\partial \psi_{k^{(i+1)}}^{(i+1)}(x_{i+1})}{\partial x} \right|_{x=x_{i+1}}$$

から、各係数間の関係が得られる。

$$\begin{pmatrix} A_{k^{(i+1)}}^{(i+1)} \\ B_{k^{(i+1)}}^{(i+1)} \end{pmatrix} = T^{(i)} \begin{pmatrix} A_{k^{(i)}}^{(i)} \\ B_{k^{(i)}}^{(i)} \end{pmatrix}$$

$$T^{(i)} = \begin{pmatrix} \alpha_+^{(i)} P & \alpha_-^{(i)} / Q \\ \alpha_-^{(i)} Q & \alpha_+^{(i)} / P \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{\pm}^{(i)} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \left(m^{*(i+1)} / m^{*(i)} \right) \left(k^{(i)} / k^{(i+1)} \right) \right]$$

$$P = \exp[i(k^{(i)} - k^{(i+1)})x_{i+1}]$$

$$Q = \exp[i(k^{(i)} + k^{(i+1)})x_{i+1}]$$

これらから、左(L)から電子が入って右(R)に出て行く場合の透過率を計算できる。

$$\begin{pmatrix} A_{k^{(L)}}^{(L)} \\ B_{k^{(L)}}^{(L)} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_{k^{(R)}}^{(R)} \\ B_{k^{(R)}}^{(R)} \end{pmatrix}$$

$$T = T^{(N)} T^{(N-1)} \dots T^{(2)} T^{(1)}$$

この場合の境界条件は、

$$\begin{pmatrix} A_{k^{(L)}}^{(L)} \\ B_{k^{(R)}}^{(R)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

となる。これから透過率 $T(E)$ は

$$T(E) = \frac{m^{*L} k^R}{m^{*R} k^L} \frac{|A_{k^{(R)}}^R|^2}{|A_{k^{(L)}}^L|^2}$$

として得られる。この結果は、 $B^L = 1/T_{11}$ 、 $A^R = T_{01} B^L$ となる。

10. 全ては波である：直感的な波動関数の知り方

上の転送行列法は、 $V(x)$ が変化しないとみなせるほど十分細かい Δx をとれば、十分に正確な解を求めることができる。このことは、ハミルトニアンがどんなに複雑であっても、Schrödinger 方程式の解は局所的には単純な平面波であり、その波数が場所によって変化するだけ ($k(x)$) であることがわかる。

$$k(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^*(E - V(x))}$$

たとえば、水素原子の波動関数では、厳密な解析解を解くのは非常に複雑な数学的プロセスが必要である。しかしながら、あるエネルギー E を持った電子が、クーロンポテンシャル $-A/r$ で制限されるある領域 L だけを動き

回ることができることを考えることにより、水素原子におけるエネルギー準位の関係 $E_n \propto 1/n^2$ が得られる。

ここでは古典的に、電子は $E > -A/r$ の領域だけを動けると考えよう。つまり、電子が動けるのは直径をとって

$$L = 2r_0 = -2A/E$$

となる。量子論の考え方にのっとり、これが波長の整数倍に等しいときに固有状態となると考える。

$$-2A/E = n\lambda, \quad k = 1/\lambda = -nE/2A$$

ビリアル定理から、クーロンポテンシャル場で平衡状態にある粒子のポテンシャルエネルギーの時間平均値と運動エネルギーの平均値は等しい(つまり運動エネルギーの時間平均値は全エネルギーの 1/2)から、

$$E_{\text{kinetics}} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(-\frac{En}{2A} \right)^2 = -E/2$$

これから、

$$E = -\frac{4A^2 m^*}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4m^*}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

が得られる。ここで、原子核電荷 Ze の場合の A の具体的な表式を代入した。これを正確な解

$$E_n = -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{2n^2}$$

と比較すると、係数が 8 だけずれるが、主量子数に対する依存性は正しく得られていることが確認できる。この係数のずれは、電子が L の範囲に完全に閉じ込められるのではなく、 $E < -A/r$ の領域にも大きく浸み出していることによる。

つまり、井戸型ポテンシャルでのエネルギー準位が n^2 に比例するのに対して、クーロンポテンシャルの場合に $1/n^2$ に比例するのは、 n が大きくなるとエネルギーがあがり、それにつれて電子が閉じ込められている領域が広がる。その結果、波数ベクトルが小さく、 n の増加に対して運動エネルギーの増加が、井戸型ポテンシャルの場合よりも抑えられることによるものだということが理解できる。実際、クーロンポテンシャルの場合には n が非常に大きくなると、エネルギーがほぼ 0 となり、束縛状態であっても、電子が動ける範囲は無限に大きくなりうる。そのため、束縛状態の主量子数は ∞ までの正整数を取りうるのである。一方、ポテンシャルエネルギーが有限な井戸型ポテンシャルの場合は、有限の n でしか束縛状態が存在しない。

(理化学辞典)

ビリアル定理(virial theorem) 粒子の集合において、 i 番目の粒子の位置を直交座標で x_i, y_i, z_i とし、これにはたらく力の成分のすべての粒子についての和の時間的平均値を、粒子にはたらく力のビリアルという。ビリアルとは強さを意味するラテン語からとったもので、クラウジウスが初めて導入した(1870)。古典力学系でも量子力学系でも、平衡状態にあるとき、ビリアルと運動エネルギーの平均値とは相等しいことが証明される。これをビリアル定理という。ビリアルは外部からの力による部分(外部ビリアル)と、粒子相互間の力による部分(内部ビリアル)との和として与えられる。圧力 p による外部ビリアルは $(3/2)pV$ である。 V は体積。

バンド構造のまとめ

1) 固体電子論における逆格子ベクトルと波数ベクトルの定義は、結晶学の定義とは 2π だけずれている。

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}, \quad k=2\pi/\lambda$$

2) LCAO 法では、分子の電子構造は Roothaan-Hall 方程式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

を解くことで知ることができる。

3) 異なる軌道間の S_{ij} を 0 とし、隣り合う原子間の H_{ij} のみを残す (Hückel 近似、Tight-binding 近似) と、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & & H_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

を解けばよいことになる。

- 4) H₂ 分子には結合軌道、反結合軌道があり、原子の 1s 軌道のエネルギーからの変化は|H₁₂|となる。
- 5) 仮想的な直線状 H₃ 分子には結合軌道、反結合軌道の他に非結合軌道ができる。
- 6) 環状 H₃ 分子の波動関数とエネルギー準位は

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j) \quad (k_l = \frac{2\pi}{Na} l, N=3)$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

となる。

- 7) 結晶のエネルギー準位は波数ベクトル \mathbf{k} をパラメータとする関数 $E(\mathbf{k})$ として表される。
N 個の原子の周期的境界条件を仮定する => 独立な \mathbf{k} 点の数は N 個になる。
- 8) $E(\mathbf{k})$ は任意の逆格子ベクトル \mathbf{G}_{hkl} (h, k, l は整数) の並進に対して対称である: $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})$
- 9) 一般に $E(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} について中心対称である: $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ (磁場がある場合などは中心対称性がくずれる)。
* X 線回折図形が中心対称を持つことと同じ理由と考えてよい
- 10) 逆空間の原点を中心に、 \mathbf{G}_{hkl} の並進操作に対して独立な \mathbf{k} 点がつくる空間を「第一ブリルアンゾーン」と呼ぶ。
- 11) 第一ブリルアンゾーンは、逆格子の原点を中心として逆格子点によって作られるボロノイ多面体によって定義される。
- 12) 第一ブリルアンゾーンの最大の大きさは $-\mathbf{G}/2 \sim \mathbf{G}/2$ (\mathbf{G} は逆格子の基本ベクトル)
- 13) 第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点、軸には特別な名称 (英字・ギリシャ文字アルファベット 1 文字) がついている。たとえば原点は常に Γ 点と呼ばれる。
- 14) 高対称点の座標を逆格子の基本ベクトルを単位とする部分座標により表すと、 $-1/2 < x, y, z < 1/2$ となる。
- 15) バンド構造は、横軸に \mathbf{k} を、縦軸に $E(\mathbf{k})$ をプロットした図であり、一般に横軸の \mathbf{k} は、第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点、軸を選んで示している。
- 16) 特に指定がなければ、バンド構造におけるエネルギーの原点は、それよりも小さいエネルギーの準位は電子が占有し、高いエネルギーの準位は空準位となるようにとられている。
(明示的に指定があればこの限りではない)
バンド構造の表示の際、このときのエネルギーを「フェルミエネルギー (Fermi energy)」と称することがある。ただし、物理的にはフェルミエネルギーはフェルミディラック分布関数と状態密度によって数学的に定義される。そのため、純粋な絶縁体、半導体ではバンドギャップのほぼ中央に位置するのが正しい。
- 17) 十分原子数が多い結晶中では、 $E(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} の連続関数とみなせる。つまり、一つのエネルギーバンドの中にエネルギーの不連続性はないとみなしてかまわない。これを「エネルギー帯 (energy band)」と呼ぶ。
- 18) LCAO 法では、異なるエネルギーバンド間に、電子がとることのできないエネルギー領域が存在することがある。
- 19) 最高被占有準位と最低被占有準位の間に、電子がとることのできないエネルギー領域が存在する場合、そのエネルギー領域を「禁制帯 (bandgap)」と呼び、その幅を「禁制帯幅 (bandgap / bandgap energy)」と呼ぶ。
- 20) 最高被占有準位を含む被占有バンドを「価電子帯 (valence band)」と呼ぶ。
- 21) 最低非占有準位を含む非占有バンドを「伝導帯 (conduction band)」と呼ぶ。
- 22) 電子構造の表現方法として、小分子に使われるエネルギー準位図、結晶に使われるバンド構造図のほかに、状態密度 (density of states) も使われる。状態密度 $D(E)$ は、エネルギー範囲 $E \sim E + \Delta E$ の間に電子が占めることのできる準位の数 $D(E) \Delta E$ に等しいとして定義される (電子スピンの多重度 2 も考慮するのが一般的)。
- 23) ブロッホの定理: 結晶の波動関数 (「結晶軌道」) は周期関数 $u(\mathbf{r})$ と波数ベクトル \mathbf{k} の位相因子 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の積であらわされる (「ブロッホ関数」)。 \mathbf{k} をブロッホ関数の波数ベクトルと呼ぶ。
- 24) LCAO 法では、結晶軌道は「ブロッホ和」で表される。
- 25) ブロッホの定理を使うことで、結晶を構成する全ての N 個の原子に関する方程式を解く必要はなくなり、 \mathbf{k} を変えながら単位格子内の原子のみの方程式を解くことで、エネルギーと結晶軌道を \mathbf{k} の関数として知ることができる。