

この固体物理学 I の授業では、量子力学の拡張として固体物理学で現れる現象を講義する。とくに多体系の量子論が問題となる。

## 1 概要

量子力学 I では 1 電子のシュレーディンガー方程式をいろいろと扱ったが、2 電子以上になると急に問題が難しくなる。固体中ではアボガドロ数のオーダーの多体粒子系となる。しかしハミルトニアンは決まっています、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(ij)} \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} \\ & -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(ij)} \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & + \text{Dirac 方程式からの相対論的補正項} \quad \text{とくにスピン・軌道相互作用} \end{aligned} \quad (1)$$

である。

これがすべてであり、かつこのハミルトニアンから、固体中・身の回りの「すべて」の現象が現れるはずなのである。金属、半導体、絶縁体、スピン系、強磁性、超伝導、高温超伝導、トポロジカル絶縁体（とくにスピ軌道相互作用を用いる）。さらには分子、DNA、生体高分子、脳、生命、までがこの多体シュレーディンガー方程式に従うといえる。（と信じられている）

これですべてではあるが、すべてを一遍に解くのは無理であるし、さらに「意味がない」。多体系であることによって、本質的に 1 粒子などとは違う現象・法則が現れる（創発する）のである。これを P. W. Anderson は "More is different" と表現した。

【演習問題】 スピン軌道相互作用の大きさを見積もれ。

## 2 原子から分子へ

### 2.1 Heitler-London 理論

#### 2.1.1 ハミルトニアン

まず、多体問題の手始めとして、 $\text{H}_2$  分子を考える。原子核を止めて考えると（質量が電子の 1840 倍）、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_j} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \right) \quad (2)$$

$\mathbf{r}_1$  が 1 つの電子の座標を表し、 $\mathbf{r}_2$  がもう 1 つの電子の座標である。 $r_{12}$  は 2 つの電子間距離。2 つの水素原子核の座標を  $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$  とし、 $r_{1A} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|$  などである。

#### 2.1.2 対称軌道と反対称軌道

2 つの原子間距離  $R$  が大きい場合、波動関数は離れた 2 つの水素原子となるはずである。そのため基底状態を水素の 1s 軌道として、電子の波動関数を  $\phi_{1s}(r_{1A})$  と書くことにする。単純には 2 電子の波動関数は  $\phi_{1s}(r_{1A})\phi_{1s}(r_{2B})$  であるが、電子は分別不可能な粒子なので、添字  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  を入れ替えた  $\phi_{1s}(r_{2A})\phi_{1s}(r_{1B})$  も考える必要がある。

対称性から

$$\begin{aligned}\psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}} (\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})) \\ \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-s^2)}} (\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) - \phi(r_{2A})\phi(r_{1B}))\end{aligned}\quad (3)$$

の2つが考えられる。添字の 1s は以下いつもついているので省略した。S は対称的、A は反対称的を意味する。

分母は波動関数の規格化からくるもので、

$$\begin{aligned}& \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})|^2 \\ &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi(r_{1A})|^2 |\phi(r_{2B})|^2 + \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi(r_{2A})|^2 |\phi(r_{1B})|^2 \\ &\quad \pm 2 \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi(r_{1A})\phi(r_{1B})| |\phi(r_{2A})\phi(r_{2B})|^2 \\ &= 2 \pm 2 \left[ \int d\mathbf{r}_1 |\phi(r_{1A})\phi(r_{1B})| \right]^2 \equiv 2(1 \pm s^2)\end{aligned}\quad (4)$$

ここで出てくる  $s$  のことを重なり積分と呼ぶ。

正しくはスピン部分を付け加えて完全反対称化するので、

$$\begin{aligned}\Psi_S(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) &= \psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\ &= \psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\ \Psi_A(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) &= \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \\ &= \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\ &= \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2\end{aligned}\quad (5)$$

【演習問題】 1s 軌道と 1s 軌道が距離  $R$  離れているときの、重なり積分  $s$  を計算せよ。(ヒント：うまい変数変換を用いると 3次元積分が楽になる)

### 2.1.3 エネルギーの評価

エネルギーの期待値を計算すればよい。

$$\begin{aligned}& \int \int \Psi_{S,A}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathcal{H} \Psi_{S,A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2(1 \pm s^2)} \int \int \left[ \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \mathcal{H} \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{2A})\phi(r_{1B}) \mathcal{H} \phi(r_{2A})\phi(r_{1B}) \right. \\ &\quad \left. \pm \phi(r_{2A})\phi(r_{1B}) \mathcal{H} \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \mathcal{H} \phi(r_{2A})\phi(r_{1B}) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{1 \pm s^2} \int \int \{ \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{2A})\phi(r_{1B}) \} \left[ 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right) \right] \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\equiv \frac{1}{1 \pm s^2} (E_1 \pm E_2)\end{aligned}\quad (6)$$

と書くと、

$$E_1 = 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \int \int \phi^2(r_{1A})\phi^2(r_{2B}) \left[ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\begin{aligned}
&\equiv 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + K - 2\tilde{K} \\
E_2 &= \left(2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right) s^2 + \int \int \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \left[ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
&\equiv \left(2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right) s^2 + J - 2\tilde{J}
\end{aligned} \tag{7}$$

となる。ここで  $K$  はクーロン積分、 $J$  は交換積分とよばれる量で

$$\begin{aligned}
K &= \int \int \phi^2(r_{1A})\phi^2(r_{2B}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
J &= \int \int \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{8}$$

で定義される。 $K$  は古典的なクーロン斥力の項を表し、 $J$  は量子力学特有のもので、粒子の不分別性  
 由来する量である。また  $\tilde{K}$  と  $\tilde{J}$  は

$$\begin{aligned}
\tilde{K} &= \int \phi^2(r_{1A}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1B}} d\mathbf{r}_1 = \int \phi^2(r_{2B}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2A}} d\mathbf{r}_2 \\
\tilde{J} &= \int \phi(r_{1B})\phi(r_{1A}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1B}} d\mathbf{r}_1 = \int \phi(r_{2A})\phi(r_{2B}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2A}} d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{9}$$

結局、エネルギーは

$$\begin{aligned}
E_S &= 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{1}{1+s^2} (K + J - 2\tilde{K} - 2s\tilde{J}) \\
E_A &= 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{1}{1-s^2} (K - J - 2\tilde{K} + 2s\tilde{J})
\end{aligned} \tag{10}$$

このエネルギーを実際に評価すると、 $E_S$  の方が低く、 $R = 0.80\text{\AA}$  のところでエネルギーが最小値となり、そのときのエネルギーは  $E_S - 2\varepsilon_{1s} = -3.2\text{eV}$  である。これは実測値、 $R = 0.75\text{\AA}$  と  $E_S - 2\varepsilon_{1s} = -4.71\text{eV}$  に近い。

【演習問題】 フーリエ変換を用いて、 $J > 0$  であることを証明せよ。

## 2.2 分子軌道法

前節と同じ  $\text{H}_2$  分子の問題に対して、別の視点から 2 電子問題の基底状態を考えよう。まず 1 電子状態を考える。やはり対称の波動関数と反対称の波動関数を考えて

$$\begin{aligned}
\varphi_b(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} \{\phi(r_{1A}) + \phi(r_{1B})\} \\
\varphi_{ab}(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} \{\phi(r_{1A}) - \phi(r_{1B})\}
\end{aligned} \tag{11}$$

の 2 つが考えられる。 $\phi(r_{1A})$  は  $\mathbf{r}_1$  の電子が A の原子核の周りにいる状態、 $\phi(r_{1B})$  は電子が B の原子核の周りにいる状態なので、この両者の線形結合である。可能性としては、プラスかマイナスの 2 通りある。

この 1 電子状態のエネルギーも、前節と同様に評価できて

$$\begin{aligned}
E_b &= \int \varphi_b^*(\mathbf{r}_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_1^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \right] \varphi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
&= \frac{1}{2(1+s)} \int \{\phi(r_{1A}) + \phi(r_{1B})\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \left\{ \varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \right\} \phi(r_{1A}) + \left\{ \varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{1A}} \right) \right\} \phi(r_{1B}) \right] d\mathbf{r}_1 \\
& = \varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R} + \frac{1}{1+s} (-\tilde{K} - \tilde{J}) \\
E_{ab} & = \varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R} + \frac{1}{1+s} (-\tilde{K} + \tilde{J}) \tag{12}
\end{aligned}$$

となる。 $\tilde{J}$  が正であることが示せるので、 $\varphi_b(\mathbf{r}_1)$  の方がエネルギーが低い。

$\varphi_b(\mathbf{r}_1)$  を結合軌道 (bonding)、 $\varphi_{ab}(\mathbf{r}_1)$  を反結合軌道 (antibonding)、という。2 個の電子の場合は、この結合軌道に上向きスピンと下向きスピンを 1 つずつ入れればよい。スピンを考慮して全体を反対称化すれば、2 電子の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \tag{13}$$

である。

これも水素分子の 1 つの基底状態の候補である。化学ではこれは結合軌道に 2 つの電子が詰まった場合であると考え、このような原子間の結合を共有結合と呼ぶ。2 つの H 原子が、お互いに 1 つずつの電子を提供し、その 2 つの電子が結合軌道に入ることによってエネルギーを下げ安定化しているのである。この共有結合は、H と H の間の実線で表す。

Heitler-London の状態との関係のみよう。上の式を展開すると、

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) & = \frac{1}{2(1+s)} \{ \phi(r_{1A}) + \phi(r_{1B}) \} \{ \phi(r_{2A}) + \phi(r_{2B}) \} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\
& = \frac{1}{2(1+s)} \{ \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1A})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2B}) \} \\
& \quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \tag{14}
\end{aligned}$$

と書けるが、最初の 2 項が Heitler-London の状態で、後半の 2 項が新しい項である。Heitler-London の状態は、前節で説明したように、2 つの水素分子の集まりであるが、後半は、1 と 2 の電子が両方とも A 原子核にとらわれているか、両方とも B 原子核にとらわれているか、という状態を表している。つまり、 $H^+$  イオンと  $H^-$  の状態である。これはイオン結合を表すと考えられる。

Heitler-London の状態と今の結合軌道を用いた状態の両方が考えられるが、真にエネルギーの低い状態は両者がまざった状態 (または両者の線形結合) がエネルギーが最も低いと考えられる。つまり、共有結合とイオン結合の中間といえる。式で書けば

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) & = \frac{1}{2(1+s)} \{ \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}) + C [\phi(r_{1A})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2B})] \} \\
& \quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \tag{15}
\end{aligned}$$

と書ける。 $C$  が適当な大きさの場合がエネルギーが最も低くなると考えられる。 $C = 0$  が Heitler-London の状態で、 $C = 1$  が共有結合である。いろいろな原子間の結合は、完全な共有結合とか完全なイオン結合というのはなく、両者の中間で、共有結合性が強い場合と、イオン性結合が強い場合とがある。

【演習問題】 2 つの元素が異なる場合の結合軌道を予想せよ。

【演習問題】  $sp^3$  混成軌道を、2s 軌道と 3 つの 2p 軌道から構成せよ。

## 2.3 水素結合

水素結合はHとOなどの間の結合であるが、共有結合とイオン結合の間である。弱い結合であるので、離れやすい。たとえば水分子  $\text{H}_2\text{O}$  のHはOと共有結合でつながっているが、若干プラスに帯電している。一方Oはマイナスに帯電しているので、隣同士の水分子はHとOの間で弱く結合する。氷の結晶は、この水素結合でエネルギーを下げるようにつながった状態である。液体の水も局所的には水素結合を得るようにつながっている。

## 2.4 ベンゼン

ベンゼンはCが6個で正六角形を組んだ物質であるが、そのうちの $\pi$ 軌道を考える。この場合の結合軌道 (bonding orbital) は、2個の電子の結合軌道の類推から

$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 \quad (16)$$

と考えられる。ここで $\phi_j$ とは、 $j$ 番目のCを中心とした $\pi$ 軌道を意味する。波動関数の線形結合(重ね合わせ)で書かれていることからわかるように、この状態は6個のC全体に広がった軌道である。

物理の言葉でいうと、これは6個のCが1次元的に並んでいて、さらに周期境界条件によってつながっていると見える。このような場合、波数 $k$ は、6個進むともともにもどるという周期境界条件なので、

$$k = \frac{2\pi}{6}n, \quad (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5) \quad (17)$$

という6つの値しかとらない。 $k = 0$ の場合が上記の波動関数であるが、一般には

$$\phi_1 + e^{ik}\phi_2 + e^{2ik}\phi_3 + e^{3ik}\phi_4 + e^{4ik}\phi_5 + e^{5ik}\phi_6 \quad (18)$$

とかける。 $n = 0 \sim 5$ の6個の状態があり、すべてベンゼンの固有状態で、エネルギーが異なる。 $n = 3$ の状態が最もエネルギーが高い。

なぜこのような形が固有状態になるのかは、次のBlochの定理を知るとわかるようになる。