

### 3 固体中の電子

#### 3.5 Tight-Binding Model

前節はポテンシャルが弱い場合の摂動論で議論したが、今度は逆の極限からアプローチしてみよう。ポテンシャルが強いとき、電子はほとんど原子核に束縛されていると考えられる。たとえば 1 s 状態である。(または、以前出てきた Heitler-London の状態と同じである) これが結晶中でどうなるかを考えよう。

電子がほとんど束縛状態にあるのだから、 $\mathbf{R}_j$  の位置にある原子核にとらわれている軌道  $n$  の電子の波動関数を  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  と書こう。これの波数  $\mathbf{k}$  を用いた線形結合

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (1)$$

を考えてみよう。これはまず Bloch の条件を満たしている。つまり  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  を計算してみると、

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{j'} + \mathbf{R})} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2)$$

が成り立つ。(ここで  $-\mathbf{R} + \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{j'}$  と置いた。) つまり上の線形結合は Bloch 波動関数の条件を満たしている。

数学的には単に波動関数の線形結合であるが、指数関数  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}$  をつけて足しているために、ちょうど平面波の離散的なものになっているといえる。電子は、波数  $\mathbf{k}$  を持って各原子の位置を渡り歩いているという描像になる。

##### 3.5.1 Transfer Integral

この波動関数を試行関数として、エネルギーの期待値を調べてみよう。これは量子力学での変分法にあたる。軌道  $n$  を考えるので、それに対応してハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_j V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (3)$$

としておこう。ここで  $V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  は  $\mathbf{R}_j$  を中心とした原子核からのポテンシャルエネルギーである。 $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  が

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = E_n \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (4)$$

を満たすような軌道だとして、 $E_n$  がその固有エネルギーだとする。そうするとハミルトニアンの期待値は

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\mathbf{k}) &= \int \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \mathcal{H} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{j'}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) d\mathbf{r} \\ &= E_n + \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \sum_{j'', (j'' \neq j')} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j''}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{j'}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。

最後の式の  $\mathbf{k}$  依存性は指数関数の肩しかないので、それ以外の積分をまとめて  $-t_{jj'}$  と書くとエネルギーは

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n - \frac{1}{N} \sum_{j,j'} t_{jj'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \quad (6)$$

となる。この積分  $t_{jj'}$  を transfer integral (飛び移り積分) または hopping integral という。

もう少し具体的に見るために、1次元系を考えてみよう。さらに transfer integral としては、隣同志の位置だけを考えることにする。(距離が離れると、波動関数  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  と  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'})$  の重なりが指数関数的に小さくなるので、 $t_{jj'}$  も指数関数的に小さくなる。) この場合、 $t_{jj'}$  を定数  $t$  と書いて、エネルギーは  $j' = j \pm 1$  の場所だけの和を取ればよいので

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n - \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j'=j\pm 1} t e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} = E_n - \frac{1}{N} \sum_j 2t \cos(ka) = E_n - 2t \cos(ka) \quad (7)$$

このようなバンドをよくコサインバンドと呼んでいる。波数  $k$  が小さいところでテイラー展開すると

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n + ta^2 k^2 \quad (8)$$

となるので、分散関係はやはり放物線状になっている。

同様に、2次元正方格子であれば

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n - 2t \{ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) \} \quad (9)$$

となる。この場合も波数  $k$  が小さいところでテイラー展開すると

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n + ta^2 (k_x^2 + k_y^2) \quad (10)$$

となるので、分散関係はやはり放物線状である。

【演習問題】 3次元体心立方格子 (bcc) の場合には

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n - 8t \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) \quad (11)$$

となることを示せ。

【演習問題】 また、3次元面心立方格子 (fcc) の場合には

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n - 4t \left\{ \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) + \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \right\} \quad (12)$$

となることを示せ。

### 3.5.2 多軌道の場合

軌道が多い場合には、 $\psi_n(\mathbf{r})$  の基底として  $n$  が 1s、2s、2p<sub>x</sub> などそれぞれの Bloch 波動関数を用意しておけばよい。この場合、上記のように  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  同志の間のハミルトニアン<sup>1</sup>の期待値だけではなく、異なる軌道間の期待値、つまり

$$H_{nm} \equiv \int \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

のような期待値も考えることができる。エネルギー固有値は、この非対角化成分をもったハミルトニアンの行列を対角化すれば得られる。例えば、1s 軌道の波動関数と 2s 軌道の波動関数 2 つを持つ場合、行列は

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} - 2t \cos(ka) & -2t'' \cos(ka) \\ -2t'' \cos(ka) & \varepsilon_{2s} - 2t' \cos(ka) \end{pmatrix} \quad (14)$$

となる。この行列の固有値がエネルギーバンドを与え、固有ベクトルが固有状態を与える。つまり

$$\sum_m H_{nm} C_m^{(\ell)} = \varepsilon_\ell(\mathbf{k}) C_n^{(\ell)} \quad (15)$$

が固有値、固有ベクトルとすると、Tight-binding model の固有状態は

$$\psi_\ell(\mathbf{r}) = \sum_n C_n^{(\ell)} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

で与えられる。

### 3.5.3 Transfer integral の符号

1 s 軌道は空間回転に対して対称的なので、1s 同志の Transfer integral は方向によらない。しかし p 軌道などは、空間方向に依存して波動関数の符号まで変化するので、Transfer integral は方向によって変化する。一般に  $t$  の積分の形から、両側の波動関数の符号が同じであれば、Transfer integral は正になる。逆に符号が逆であれば、Transfer integral は負になる。

また  $p_z$  軌道は  $z = 0$  の面に対して奇関数であり、一方 s 軌道は  $z = 0$  の面に対して偶関数である。このような場合、Transfer integral の被積分関数が  $z$  の反転に対して奇関数となるので、積分値が 0 になってしまう。この場合は、電子がとなりの原子の波動関数に飛び移ることができないということになる。

## 3.6 バンド：金属と絶縁体

### 3.6.1 金属、絶縁体、半導体、半金属

以上の計算は電子の 1 体問題であった。これを元に多電子系を考える。電子間相互作用があると、話は大変難しくなるので、まだ電子相関は考えないことにする。そうすると、以前示したような Slater 行列式が系の基底状態となり、電子は Pauli の原理に従ってエネルギーの低い状態から順番に詰まっていく。

バンドの途中まで電子が詰まっている場合が金属である。この場合は、詰まっている状態より微小量だけエネルギーが高い状態が空いている。このため、電圧などをかけたときに、電子は自由に動くことができ電流が流れる。(詳しくは後の章で扱う)

一方、バンドがちょうど詰まってしまい、次に電子を詰めるとしたら、有限のエネルギーだけ高い状態になってしまうという状態のことを絶縁体という。電子を動かすには、有限のエネルギーが必要なために、絶縁体といわれる。有限のエネルギーは、下のバンドと上のバンドの間のエネルギーギャップに等しい。もし、このエネルギーギャップが小さく、有限温度で比較的簡単に電子を上エネルギー状態に励起することができるような場合を、半導体と呼ぶ。電子が詰まっているバンドを Valence band (価電子帯)、電子がつまっておらず状態が空いているバンドを Conduction band (伝導帯) と呼ぶ。価電子帯の電子が有限温度の温度エネルギーを得て、伝導帯に飛び上がれば、その電子が伝導を担う。

また、図のように (図はまだ) バンドの重なりがある場合には、下のバンドに少し隙間があき、上のバンドに少し電子が詰まっているという状態も考えられる。この場合を半金属という。(英語は Semimetal というが、最近、この定義に従っていない状態も Semimetal ということがある。これは用法の間違いである) 下のバンドの少し空いている部分は、ホールとして扱うと便利であることを後で示す。

### 3.6.2 1つのバンド内の自由度

1つのバンドに収容できる電子の数は、系全体での単位胞の数を  $N$  とすると、ちょうど  $2N$  (スピンの2倍を含む) となることが分かる。これを以下示す。

基本並進ベクトルを  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  とする。 $\mathbf{a}_1$  方向に  $N_1$  個の単位胞があるとして、この  $\mathbf{a}_1$  方向だけを議論すれば、残りの方向も同じように扱える。 $\mathbf{a}_1$  方向の周期境界条件は

$$\psi(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r}) \quad (17)$$

である。Bloch の定理により、左辺は  $e^{i\mathbf{k}(N_1\mathbf{a}_1)}\psi(\mathbf{r})$  と書けるので、 $N_1\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1$  が  $2\pi$  の整数倍でなければならない。

$\mathbf{k}$  を逆格子ベクトルを用いて

$$\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3 \quad (18)$$

と表せば、上の条件は  $2\pi x_1 N_1$  が  $2\pi$  の整数倍ということになる。つまり、

$$x_1 = \frac{n_1}{N_1} \quad (19)$$

となる。(自由電子のときと同じように、周期境界条件のために、取り得る波数が  $1/N_1$  に比例して飛び飛びの値しかとらないということである。)

さらに、波数  $\mathbf{k}$  は Brillouin zone の中だけが独立であり、例えば、 $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{k} + \mathbf{b}_1$  は等価な波数だった。このため、Brillouin zone の中では、 $x_1$  は  $-1/2$  から  $1/2$  までの値しか意味がない。(それ以外の  $x_1$  の場合は Brillouin zone の中の別の波数と等価になる) そのため、 $n_1$  の値は

$$-\frac{N_1}{2} < n_1 \leq \frac{N_1}{2} \quad (20)$$

の  $N_1$  個の整数しかとらない。つまり取り得る波数は Brillouin zone の中で  $\mathbf{a}_1$  方向に  $N_1$  個ということが分かる。

同様に  $\mathbf{a}_2$  の方向には  $N_2$  個、 $\mathbf{a}_3$  の方向には  $N_3$  個の波数しか取れないので、全体として  $N_1 N_2 N_3 = N$  個の自由度しかない。つまり Brillouin zone の中で波数  $\mathbf{k}$  が取り得る値は、系全体の単位胞の数  $N$  と等しい。実際、実空間  $\mathbf{r}$  の自由度をフーリエ変換したものが  $\mathbf{k}$  空間での自由度なので、両者は同じ自由度をもつべきである。あと、スピンの自由度を含めれば、1つのバンドに  $2N$  個の電子を詰めることができる。

### 3.6.3 絶縁体の十分条件

単位胞あたり、1つの電子があるとすれば、全電子数は  $N$  と同じになる。このとき、全部で  $2N$  個の電子を詰めることができるバンドの半分まで電子が詰まる。これは金属である。つまり単位胞あたり奇数の電子がある場合は、必ず金属となる。(電子間相互作用が強い場合には、そうならない場合がある。これは Mott 絶縁体と呼ばれる。電子間相互作用が弱い場合には、金属のままである。これをフェルミ液体と呼ぶ。)

一方、単位胞あたり、偶数の電子がある場合には、ちょうどいくつかのバンドが詰まって絶縁体になる可能性がある。しかし、上記の半金属のような場合も可能なので、一概に決めることはできない。つまり単位胞あたり偶数の電子がある場合には、金属と絶縁体の両方の可能性がある。しかし、少なくとも物質が絶縁体である場合には、電子の数は偶数であるということが分かる。

### 3.6.4 金属バンドの例

Na (ナトリウム) は 11 番の元素なので、1 原子あたり電子を 11 個持つ。10 個までの電子は Ne (ネオン) 型の閉殻構造を持つので、残りの 3s 電子が Na 原子あたり 1 つずつ放出されて金属状態となっている。



と書く。

Cu (銅) は 29 番の元素で、29 個の電子がある。このうち 18 個は Ar (アルゴン) 型の閉殻構造をもち、のこりの 11 個の電子が 3d 軌道に 10 個、4s 軌道に 1 個あるので



と書ける。奇数電子なので、金属である。実際 f c c 格子を考慮したバンド計算 (図) を見ると、4s のバンド 1 本と 3d のバンド 5 本が見て取れる。3d の 5 つのバンドに上向きスピンと下向きスピンの 10 個の電子が入る。4s バンドに 1 個しかないので、半分まで詰まっている。

周期表で次の Ni (ニッケル) は



であり、偶数電子であるが、金属強磁性になっている。これはバンドの重なりによるものである。フェルミエネルギーは微妙に 3d 電子のバンドの上端にかかっている。

### 3.6.5 絶縁体の例

NaCl (食塩) は典型的な絶縁体である。Na は 11 番、Cl は 17 番の元素であり



である。3p 軌道には 6 個電子が入るから、1 個分だけ穴が開いている。これを 1 個ホールがあるという。NaCl はイオン結晶となるので、1 つ電子が Na から Cl に移るので、Na は Ne 型の閉殻構造、Cl は Ar 型の閉殻構造となり絶縁体となる。実際バンド計算の結果では eV のオーダーのギャップが空いていることが分かる。詰まっているバンド (価電子帯) は Cl の 3p のバンドであり、3 本ある。一方、空いているバンド (伝導帯) は Na の 3s のバンドであり、1 本ある。

### 3.6.6 半導体の例

典型的な半導体は Si (シリコン) である。これは 14 番元素でダイヤモンド構造を持つ (炭素の真下)。



電子が偶数で、ギャップの小さい絶縁体、つまり半導体になっている。たしかにフェルミ面のすぐ下に 3s と 3p からなる、4 本のバンドがある。

C (炭素) も Si とほぼおなじで、6 番元素



である。グラファイトは鉛筆の芯に入っているものだが、半金属である。さらに純粋 2 次元 (グラファイトの 1 層だけを取り出したもの) であるグラフェンは、ハチの巣格子の形をしており、分散関係を調べるとギャップのないディラック電子系を形成していることが有名である。(練習問題)

### 3.6.7 奇数電子だけど絶縁体の例

NiO（酸化ニッケル：錆）はNiも偶数（28番）、Oも偶数（8番元素）なので、絶縁体である。しかし、MnO（酸化マンガン）は、Mnが25番元素なので、奇数電子系である。それにもかかわらず絶縁体になっている。