

横浜国立大学物質工学科 2006 年度前期  
(4/6~9/30) 金曜 5 時限 (16:15~17:45)

## 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。

# 第10回 固体のバンド構造 (2006/6/30)

## 1. 量子力学の基礎：Roothaan-Hall 方程式

Schrödinger 方程式の近似解法

基底関数  $u_n$  の一次結合

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

変分法：

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

が最少にするように  $C_n, C_m^*$  を決める。

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

エネルギー積分  $H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$

(Huckel 法の共鳴積分)

重なり積分  $S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$

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

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}$$

Roothaan-Hall 方程式

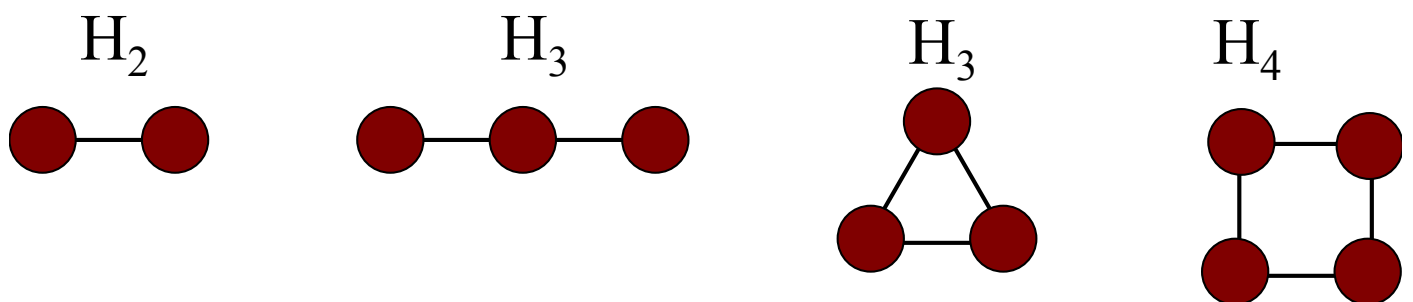
## 2. 仮想的な水素分子 $H_n$ の電子構造

### 2-1. 分子の Schrodinger 方程式の解法 : LCAO 法

基底関数として原子軌道を使う。

「原子軌道の一次結合(LCAO)法」

### 2-2. 直線状 $H_2$ 分子 : 結合軌道と反結合軌道



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

水素原子の 1s 軌道を基底関数にとる  
重なり積分を無視する ( $S_{ij} = \delta_{ij}$ )

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1s} - \epsilon & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_{1s} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

エネルギー準位  $\epsilon = \epsilon_{1s} \pm h_{12}$

一電子分子軌道 
$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 \pm \phi_2)$$

水素の 1s 軌道については  $h_{12} < 0$

結合軌道 : 
$$\phi_+ = (\phi_1 + \phi_2) / \sqrt{2}$$

のエネルギーは  $\epsilon_{1s}$  よりも  $|h_{12}|$  だけ低い

反結合軌道 
$$\phi_- = (\phi_1 - \phi_2) / \sqrt{2}$$

のエネルギーは  $\epsilon_{1s}$  よりも  $|h_{12}|$  だけ高い。

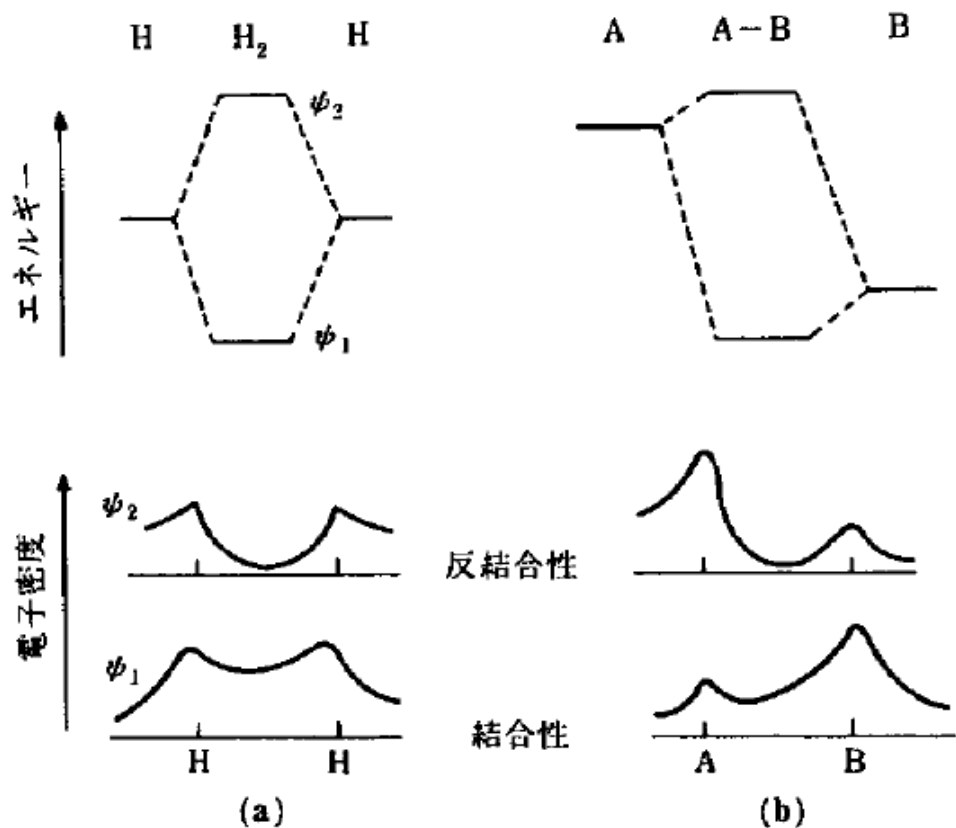


図 1.6 水素(a)および異核二原子分子 AB(b)の電子分布と分子軌道のエネルギー

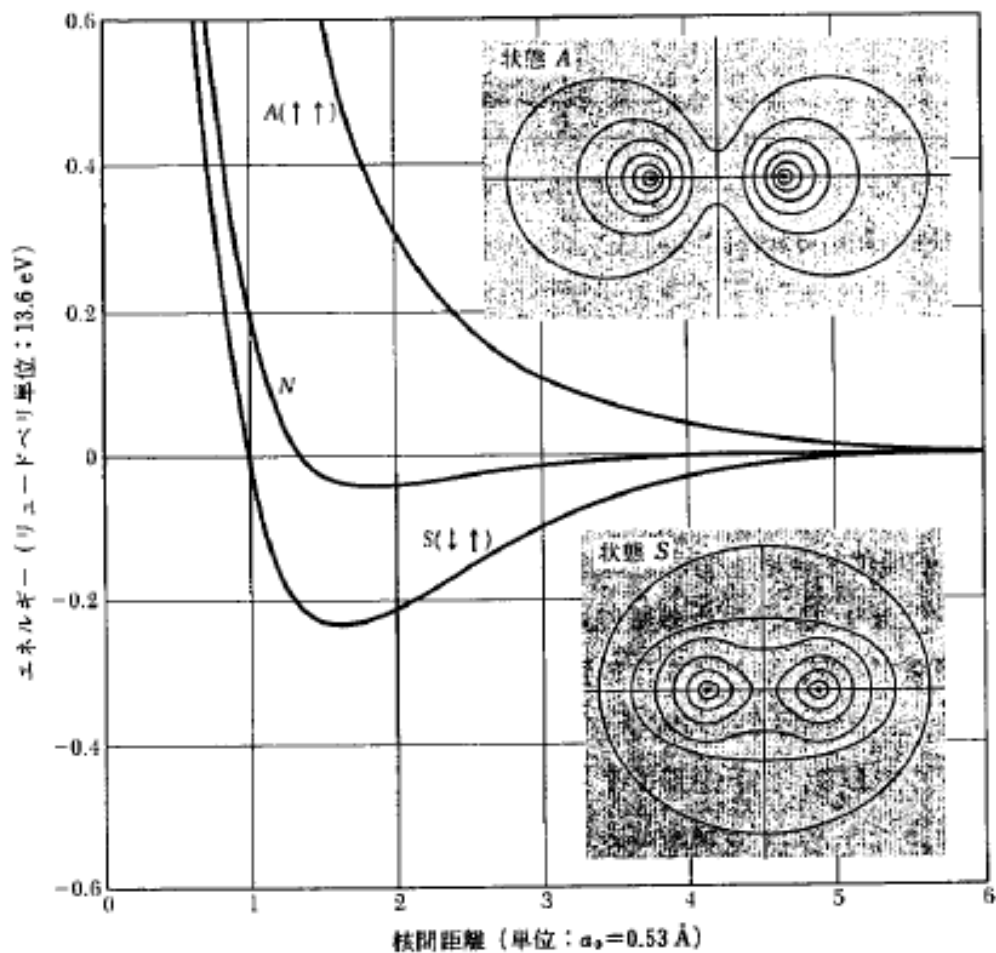


図 12 離ればなれの中性原子を基準とした水素分子 ( $H_2$ ) のエネルギー。負のエネルギーが結合していることを表す。曲線  $N$  は自由原子の電荷分布を用いて古典的に計算したものに对应する。曲線  $A$  はパウリの原理を考慮したときの平行電子スピンの結果、曲線  $S$  (安定状態) は同じく反平行スピンに対するものである。電荷密度は状態  $A$  と  $S$  のそれぞれに対して等高線で示してある。

### 2-3. 直線状 $H_3$ 分子：非結合軌道

直線形状の (仮想的な)  $H_3$  分子

直接結合をつくっていない原子間の  $h_{ij}$  を 0 と近似  
 (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)

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

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

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

結合軌道  $\varepsilon_+ = \varepsilon_{1s} - |h_{12}| (h_{12} < 0)$

反結合軌道  $\varepsilon_- = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$

非結合軌道  $\varepsilon_{1s}$

## 2-4. 環状 H<sub>3</sub> 分子：

周期的境界条件を持つ系の一般解

環状になっている H<sub>3</sub> 分子を考えよう。

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

$$\text{解 : } c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j), \quad k_l = \frac{2\pi}{Na}l$$

確認 :

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

エネルギー固有値  $E(k_l)$  :

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

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

この仮想的な環状  $H_3$  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、

$$l=0: \phi_{k_0} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3, \quad E(k_0 = 0) = \varepsilon_{1s} - 2|h_{12}|$$

$$l=1: \phi_{k_1} = \varphi_1 + \exp(2\pi i/3)\varphi_2 + \varphi_3, \quad E(k_1 = 2\pi/3a) = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$

$$l=2: \phi_{k_2} = \varphi_1 + \exp(\pi i/3)\varphi_2 + \exp(2\pi i/3)\varphi_3,$$

$$E(k_2 = 4\pi/3a) = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$