

# 物性物理のキソ、キソ、キソ...

2013年1月30日 更新

石井宏幸

# Contents

<b>1</b>	<b>物質の電子状態</b>	<b>2</b>
1.1	Schrödinger 方程式	2
1.1.1	時間依存 Schrödinger 方程式	2
1.1.2	時間に依存しない Schrödinger 方程式	2
1.2	基底関数系	3
1.2.1	局在基底	4
1.2.2	平面波基底	4
1.3	ブラ・ケット記号と行列表示	4
1.3.1	行列演算	5
1.3.2	ブラ・ケット記号	5
1.3.3	Schrödinger 方程式の行列表示	6
1.4	Tight-binding model	7
1.4.1	Transfer energy	7
1.4.2	分子の電子状態	8
1.4.3	結晶の電子状態	9
1.5	ブラ・ケット表記と第 2 量子化	13
<b>2</b>	<b>結晶中の電子の運動論と非平衡統計物理学</b>	<b>15</b>
2.1	拡散方程式	15
2.2	揺動散逸定理とアインシュタインの関係式	15

# Chapter 1

## 物質の電子状態

ここでは、大学の学部生が習う量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式から出発して、物質（固体）の電子状態を記述する方法の1つを紹介していきたい。

### 1.1 Schrödinger 方程式

#### 1.1.1 時間依存 Schrödinger 方程式

ある時刻  $t$  において、位置  $\mathbf{r}$  にいる電子の波動関数を  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 、電子のハミルトニアンを  $\hat{H}(\mathbf{r}, t)$  とすると、電子が従う運動方程式（Schrödinger 方程式）は一般に以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

ハミルトニアン  $\hat{H}$  は、電子の運動エネルギー  $-(\hbar^2/2m)\nabla_{\mathbf{r}}^2$  と電子が感じるポテンシャルエネルギー  $V(\mathbf{r})$ （例えば、電子 - 原子核間の引力ポテンシャル）の和で定義されるので、1個の電子に対する（一電子近似）ハミルトニアンは、

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (1.2)$$

と書ける。ここで  $m$  は電子の質量、位置に関する微分演算子  $\nabla_{\mathbf{r}}$  は以下の通りである。

$$\nabla_{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.3)$$

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 = \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.4)$$

#### 1.1.2 時間に依存しない Schrödinger 方程式

ハミルトニアン  $\hat{H}$  が時間に依存しない場合、Schrödinger 方程式の形はもう少し簡単になる。なぜなら波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  を、時間  $t$  のみに依存する部分  $f(t)$  と空間  $\mathbf{r}$  のみに依存する部分  $\psi(\mathbf{r})$  に変数分離させることができるからである。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t) \cdot \psi(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

これを Schrödinger 方程式 (1.1) に代入すると、

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \psi(\mathbf{r}) = f(t) \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

両辺を  $f(t) \cdot \psi(\mathbf{r})$  で割ると、

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

左辺は時間にもみ依存し、右辺は空間にもみ依存しているため、両辺とも同じ1つの定数に等しくなるはずである。この定数を  $E$  とおくと、

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E \quad (1.9)$$

$f(t)$  に関する式は、すぐに解くことができ  $f(t) = \exp(-i\frac{E}{\hbar}t)$  が得られる。一方、 $\psi(\mathbf{r})$  に関する式は、時間に依存しない Schrödinger 方程式と呼ばれる。

$$\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

この式から分かるように導入した定数  $E$  は、ハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有値であり、波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  はその固有関数になっている。

## 1.2 基底関数系

固体中の電子の波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  を記述するとき、どのような基底関数で波動関数を展開するか？によって物性が見方が変わってくる。もちろん物性の本質は基底関数には寄らない。

ここで、 $N$  個の関数からなる基底系を  $\{\phi_n\}$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) とする。「この基底系で波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  を展開する」とは、下式が成り立つことを意味する。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N C_n(t) \cdot \phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

基底関数には既知のものを用いるので、波動関数における未知の情報は、全て展開係数  $C_n(t)$  に含まれる。この係数  $C_n(t)$  は、波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  における  $\phi_n(\mathbf{r})$  成分の大きさを表すので、

$$C_n(t) = \int d\mathbf{r}^3 \phi_n^*(\mathbf{r}) \cdot \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.12)$$

と書けなければならない。(例：3つの基底ベクトル  $\{e_x, e_y, e_z\}$  で展開されたベクトル  $\mathbf{v} = v_x e_x + v_y e_y + v_z e_z$  の  $x$  成分である  $v_x$  は、内積  $e_x \cdot \mathbf{v}$  で表されるのと同様。) 上記の  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  の式に、 $C_n$  の式を代入すると、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{r}'^3 \phi_n^*(\mathbf{r}') \cdot \Psi(\mathbf{r}', t) \cdot \phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

$$= \int d\mathbf{r}'^3 \left( \sum_{n=1}^N \phi_n^*(\mathbf{r}') \cdot \phi_n(\mathbf{r}) \right) \cdot \Psi(\mathbf{r}', t) \quad (1.14)$$

と書ける。一方、一般にデルタ関数に関して、次式が成り立つ。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}'^3 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) \quad (1.15)$$

上の2式を比較すると、基底系が満たすべき条件「完全性」の式が得られる。

$$\sum_{n=1}^N \phi_n^*(\mathbf{r}') \cdot \phi_n(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.16)$$

また、「規格直交性」の条件は、

$$\int d\mathbf{r}^3 \phi_n^*(\mathbf{r}) \cdot \phi_m(\mathbf{r}) = \delta_{n,m} \quad (1.17)$$

と書ける。2つの条件を満たす基底系を、完全規格直交系と呼ぶ。

基底関数系  $\{\phi_n\}$  には、以下で紹介する「局在基底」または「平面波基底」が使われる事が多い。

### 1.2.1 局在基底

局在基底の代表例には、1s軌道、2s軌道、2p軌道...などで知られる原子軌道がある。カーボンナノチューブやグラフェンでは炭素原子の  $\pi(p_z)$  軌道が良く使われる。また、分子性結晶では、孤立分子の分子軌道が良く使われる。化学分野で良く使われる電子状態計算ソフト「Gaussian、GAMESS など」は解析計算に適した Gauss 関数を基底関数に用いている。

原子位置が  $R_n$  にある原子軌道  $\Phi(R_n, \mathbf{r})$  を基底関数  $\phi_n(\mathbf{r})$  とすると、固体中の電子の波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  は、 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N C_n(t) \cdot \phi_n(\mathbf{r})$  と表せる。

局在基底の利点・欠点

- 利点：一般にハミルトニアンが疎行列になるため、周期系でなくても大規模計算に適している。
- 欠点：どのような局在基底関数を選択するか？で得られる計算精度が変わってくる。また完全規格直交系をなしているとは限らない。

### 1.2.2 平面波基底

原子が周期的に並ぶ単結晶の場合、単結晶内の電子は一樣に波として広がっていると考えられる。特に、周期境界条件下では波数はとびとびの値しかとらないので、離散的な波数  $k_n$  をもった平面波  $\exp(ik_n \cdot \mathbf{r})$  を基底関数  $\phi_n(\mathbf{r})$  として、波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  を展開できる。多くの密度汎関数計算ソフト(第一原理バンド計算ソフト)「TAPP、WIEN2k、Quantum ESPRESSO など」は、この平面波を基底関数系にとっている。

平面波基底の利点・欠点

- 利点：周期系では計算コストを削減することができる。また、波数の大きい平面波を追加するほど計算の精度を高めることができる。
- 欠点：平面波で局在した電子状態(d電子やf電子など)を表現するには、沢山の平面波が必要のため、計算コストが膨大になる。極端な例として、ある特定の場所一点  $\mathbf{r}$  に局在したデルタ関数は  $\delta(\mathbf{r}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dk^3 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  と定義されることから分かるように、デルタ関数的に局在した状態を作るには無限個の平面波が必要。

## 1.3 ブラケット記号と行列表示

孤立水素原子の電子状態は、球面調和関数などを使って、上記の Schrödinger 方程式を解析的に解くことができた。しかし同様に固体の電子状態を解析的に解くのは困難である。大抵の場合、ある基底系  $\{\phi_n\}$  を用いて、ハミルトニアン  $\hat{H}$  や波動関数  $\Psi$  を行列表示に直し、行列表示された Schrödinger 方程式を厳密数値対角化することにより、電子状態などを計算する。

### 1.3.1 行列演算

では、ここで物性物理で多用する行列の演算についてまとめておく。行列演算において、横ベクトルと縦ベクトルの内積は、その順序が重要で、横縦の順序の場合はスカラー量になり、

$$(a_1, a_2, a_3) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 \quad (1.18)$$

縦横の順序の場合は行列になる。

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} (b_1, b_2, b_3) = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_1 b_3 \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & a_2 b_3 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_3 b_3 \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

行列とベクトルの積も同様に、

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} b_1 + c_{12} b_2 + c_{13} b_3 \\ c_{21} b_1 + c_{22} b_2 + c_{23} b_3 \\ c_{31} b_1 + c_{32} b_2 + c_{33} b_3 \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

$$(b_1, b_2, b_3) \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} = (b_1 c_{11} + b_2 c_{21} + b_3 c_{31}, b_1 c_{12} + b_2 c_{22} + b_3 c_{32}, b_1 c_{13} + b_2 c_{23} + b_3 c_{33}) \quad (1.21)$$

となる。

### 1.3.2 ブラ・ケット記号

いちいち行列要素を並べて書くのは大変なので、今後、成分  $(a_1, a_2, a_3)$  が横に並んだ横ベクトルを「ブラベクトル」と呼び、

$$\langle a | = (a_1, a_2, a_3) \quad (1.22)$$

と表記し、縦ベクトルを「ケットベクトル」と呼び、

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

と表記することにする。即ち、ブラ・ケット記号では、式 (1.18) の左辺は、

$$\langle a | b \rangle \quad (1.24)$$

式 (1.19) の左辺は、

$$|a\rangle \langle b| \quad (1.25)$$

式 (1.20) の左辺は、行列を  $C$  と表すと、

$$C |b\rangle \quad (1.26)$$

式 (1.21) の左辺は、

$$\langle b| C \quad (1.27)$$

と各々書ける。行列演算を考えれば当たり前だが、簡単にまとめておくと、

- 閉じた括弧  $\langle a | b \rangle$  は、スカラー量になる。
- 開いた括弧  $|a\rangle \langle b|$  は、行列になる。
- ブラベクトルに行列をかけても、結果はブラベクトルになる。(ケットベクトルも同様。)

### 1.3.3 Schrödinger 方程式の行列表示

ここでは、波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  をブラ (ケット) ベクトルで表し、ハミルトニアン  $\hat{H}$  などの演算子を行列で表現するための方法を説明する。

基底関数  $\phi_n(\mathbf{r})$  をケットベクトル  $|\phi_n\rangle$  で表すと、その複素共役  $\phi_n^*(\mathbf{r})$  はブラベクトル  $\langle\phi_n|$  で表せる。基底系における規格直交性の条件式 (1.17) はブラ・ケット表記で

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{n,m} \quad (1.28)$$

と書ける。ここで分かるように、「括弧が閉じる  $\langle\phi_n|\phi_m\rangle$ 」と「関数  $\phi_n(\mathbf{r})$  と  $\phi_m(\mathbf{r})$  を座標  $\mathbf{r}$  で積分してスカラー量になる」という意味を持つ。完全性の条件式 (1.16) をブラ・ケット表記にすると、  
「開いた括弧  $|\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ 」を使って

$$\sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \mathbf{1} \quad (1.29)$$

となる。「開いた括弧」はスカラー量ではなく行列なので、 $\mathbf{1}$  は単位行列を表している (対角成分のみ "1" で非対角成分は全て "0" が、デルタ関数  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  に対応)。波動関数  $|\Psi(t)\rangle$  を基底系  $|\phi_n\rangle$  で展開するには、この完全性の条件式を使って

$$|\Psi(t)\rangle = \mathbf{1} \cdot |\Psi(t)\rangle \quad (1.30)$$

$$= \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\Psi(t)\rangle \quad (1.31)$$

$$= \sum_{n=1}^N \langle\phi_n|\Psi(t)\rangle |\phi_n\rangle \quad (1.32)$$

$$= \sum_{n=1}^N C_n(t) |\phi_n\rangle \quad (\text{ここで、} C_n(t) \equiv \langle\phi_n|\Psi(t)\rangle) \quad (1.33)$$

と表せる。これは、ブラ・ケットを用いない表式である式 (1.11) と式 (1.12) に対応していることが確認できる。複素共役の波動関数  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$  は、ブラベクトルを用いて次のようになる。

$$\langle\Psi(t)| = \sum_{n=1}^N C_n^*(t) \langle\phi_n| \quad (1.34)$$

ブラ・ケット表記された波動関数を使った Schrödinger 方程式は以下のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (1.35)$$

波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  の  $\phi_m(\mathbf{r})$  成分を抜き出すために、左から  $\langle\phi_m|$  をかけると

$$\langle\phi_m| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \langle\phi_m| \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (1.36)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\phi_m|\Psi(t)\rangle = \langle\phi_m| \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (1.37)$$

ここで右辺に完全性の条件式を挿入すると、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\phi_m|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N \langle\phi_m| \hat{H}(t) |\phi_n\rangle \langle\phi_n|\Psi(t)\rangle \quad (1.38)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_m(t) = \sum_{n=1}^N \langle \phi_m | \hat{H}(t) | \phi_n \rangle C_n(t) \quad (1.39)$$

となる。ここで  $\langle \phi_m | \hat{H}(t) | \phi_n \rangle \equiv H_{mn}(t)$  とおくと、時間依存 Schrödinger 方程式の行列表示が得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) & \cdots & H_{1N}(t) \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) & \cdots & H_{2N}(t) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1}(t) & H_{N2}(t) & \cdots & H_{NN}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

ハミルトニアン  $\hat{H}$  が時間に依存しない場合の Schrödinger 方程式の行列表示も同様に以下のように書ける。

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

もちろん、ハミルトニアンが時間に依存しない場合でも、時間依存 Schrödinger 方程式 (1.40) は、そのまま成り立つ。この場合、 $C_1(t) = \exp(-i\frac{E}{\hbar}t)C_1$  の関係式が成り立つ。

## 1.4 Tight-binding model

行列表示の Schrödinger 方程式 (1.40) を使って物質の電子状態を計算する場合、まず、選んだ基底に基づいてハミルトニアン行列の行列要素  $\{H_{mn}\}$  を作る必要がある。基底に、原子軌道や分子軌道など「空間的に局在した関数」を用いた場合、そのハミルトニアンを「Tight-binding Hamiltonian」と呼ぶ。Tight-binding Hamiltonian の非対角要素  $H_{mn}$  は、電子が局在軌道  $\phi_n$  から  $\phi_m$  へ移動する確率と密接に関連しているために transfer energy (他には、transfer integral, hopping integral などなど...) と呼ばれている。

### 1.4.1 Transfer energy

既に述べたように transfer energy の定義は下式である。多様な物質の個性は全てここに集約されている。

$$H_{mn} \equiv \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad (1.42)$$

$$= \int d\mathbf{r}^3 \phi_m^*(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.43)$$

これを真面目に計算すれば良いのだが大変なので、経験的な値 (ハリソン著:「固体の電子構造と物性」などに transfer energy の表がある。) や、密度汎関数法を用いた数値計算から作る場合も多い。

シリコンやカーボンナノチューブ、グラフェンでは、原子軌道間の transfer energy の値は、およそ 1eV 程度のオーダーであり、分子性結晶では、分子軌道間の transfer energy の値は、0.01eV から 0.1eV 程度のオーダーである。

例として紹介した transfer energy の大きさは、後で説明する電子のバンド幅に影響を及ぼす。一方、transfer energy の符号も電子バンドの形状に大きな影響を及ぼすので重要である。この符号は軌道の対称性から、ある程度説明することができる。transfer energy の定義式 (1.43) を大雑把に評価すると、ハミルトニアン (1.2) の第 1 項目は第 2 項目に比べて寄与が小さいので無視できて、

$$H_{mn} \sim \int d\mathbf{r}^3 \phi_m^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.44)$$



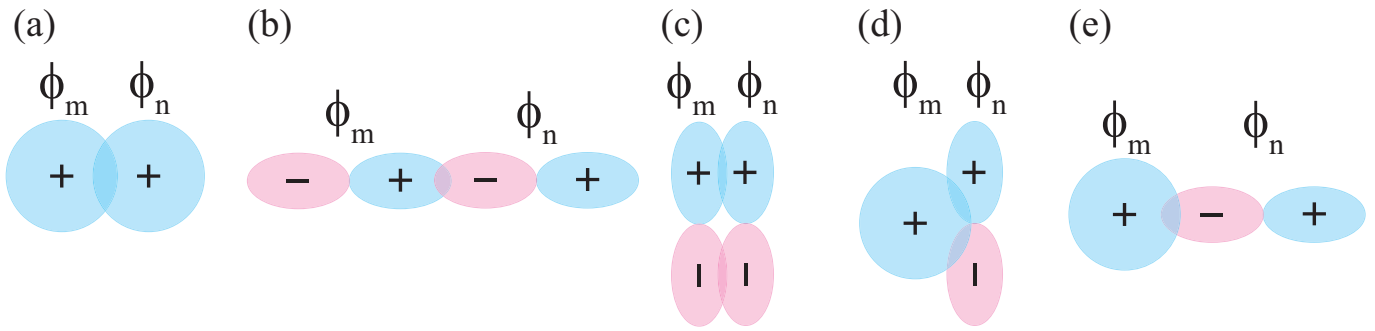


Figure 1.1: (a) s 軌道-s 軌道、(b)(c) p 軌道-p 軌道、(d)(e) s 軌道-p 軌道の軌道配置。

と書ける。 $V(r)$  は電子 - 原子核間の引力ポテンシャルなので、 $V(r)$  の符号は「負」になる。問題は  $\phi_m$  と  $\phi_n$  の符号である。特に 2 つの軌道が空間的に重なる部分の符号が重要となる。

- s 軌道間の transfer energy の符号  
Fig.1.1(a) の配置の場合、s 軌道は球対称 (偶関数) な軌道であるので、2 つの軌道が重なる部分の  $\phi_m$  の符号を正とすると、 $\phi_n$  の符号も正になる。したがって、transfer energy の符号は、 $H_{mn} \propto \phi_m V \phi_n \propto \{+ - +\} \rightarrow$  「負」となる。
- p 軌道間の transfer energy の符号 (1)  
Fig.1.1(b) の配置の場合、p 軌道は結合方向に関して奇関数な軌道であるので、2 つの軌道が重なる部分の  $\phi_m$  の符号を正とすると、 $\phi_n$  の符号は負になる。したがって、transfer energy の符号は、 $H_{mn} \propto \phi_m V \phi_n \propto \{+ - -\} \rightarrow$  「正」となる。
- p 軌道間の transfer energy の符号 (2)  
Fig.1.1(c) の配置の場合、p 軌道は結合方向に関して偶関数な軌道であるので、 $\phi_m$  と  $\phi_n$  は同符号同士が重なり合う。したがって、transfer energy の符号は、 $H_{mn} \propto \phi_m V \phi_n \propto \{+ - +\}$  (または、 $\{- - -\}$ )  $\rightarrow$  「負」となる。
- s 軌道と p 軌道間の transfer energy の符号 (1)  
Fig.1.1(d) の配置の場合、 $\phi_m V \phi_n$  は上半分に関しては  $\{+ - +\}$  となり、下半分に関しては  $\{+ - -\}$  となるために互いに打ち消し合い、 $H_{mn} = 0$  となる。
- s 軌道と p 軌道間の transfer energy の符号 (2)  
Fig.1.1(e) の配置の場合、 $H_{mn} \propto \phi_m V \phi_n \propto \{+ - -\} \rightarrow$  「正」となる。

また、軌道  $\phi_m$  と  $\phi_n$  が互いに重ならないほど空間的に離れている場合 ( $\int dr^3 \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) = 0$ )、 $H_{mn} = 0$  となる。大規模数値計算のほとんどがこの性質をうまく利用して、ハミルトニアン行列を疎行列にすることで計算コストを大幅に削減している。

## 1.4.2 分子の電子状態

簡単のために、水素分子の電子状態を考えてみる。水素原子の電子は 1s 軌道にいるので、基底関数として 1s 軌道  $\phi^{1s}(\mathbf{r})$  を選ぶ。

水素分子は 2 個の水素原子から構成されているので、それぞれの原子の 1s 軌道に番号 1,2 を付けて、 $\phi_1^{1s}(\mathbf{r})$ 、 $\phi_2^{1s}(\mathbf{r})$  としよう。この 2 つの 1s 軌道間の transfer energy を  $-\gamma$  とおくと、この値は、

$$-\gamma = \int dr^3 \phi_1^{1s*}(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \phi_2^{1s}(\mathbf{r}) \quad (1.45)$$

の式から計算できる。(前節の議論より s 軌道間の transfer energy は負になることが分かっているので  $-\gamma$  とした。) ハミルトニアンに対角要素はゼロとすると時間に依存しない Schrödinger 方程式 (1.41) は以下のようなになる。

$$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma \\ -\gamma & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

この式を解けば、水素分子の電子状態を知ることができる。

$$\begin{pmatrix} -E & -\gamma \\ -\gamma & -E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.47)$$

であるので、

$$\det \begin{vmatrix} -E & -\gamma \\ -\gamma & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.48)$$

から

$$E^2 - \gamma^2 = 0 \quad (1.49)$$

エネルギー固有値は、 $E = \pm\gamma$  となる。エネルギーが低い方が結合性軌道、高い方が反結合性軌道になる。

- 結合性軌道:  
固有エネルギー  $E = -\gamma$ 、固有関数は、

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

- 反結合性軌道:  
固有エネルギー  $E = +\gamma$ 、固有関数は、

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (1.51)$$

結合性軌道では、球対称な 1s 軌道を同じ符号で足し合わせるのので、波動関数に節が無い。反結合性軌道では、異符号で足し合わせるのので、水素原子間に節 (波動関数の振幅がゼロになる場所) ができる。節が無いほどエネルギーが低くなるという波の一般的性質とも合致する。また、共有性結合という観点からみると、結合性軌道では、水素原子間に電子が集まるために共有性結合に有利である一方、反結合性軌道では、水素原子間に電子が無い (波動関数の節がある) のので、共有性結合に寄与する電子がない、とみることもできる。

### 1.4.3 結晶の電子状態

前節では、水素原子 2 個からなる分子の電子状態を計算した。では無限個の原子が周期的に並んだ「結晶の電子状態」はどうなるだろうか？

ここでは簡単のために、原子が 1 次元方向に無限個並んだ 1 次元結晶を考える。まず最初に Fig. 1.2(a) に示したように、長さ  $a$  のユニットセルに原子が 1 個ある場合の 1 次元結晶を考える。最隣接軌道間

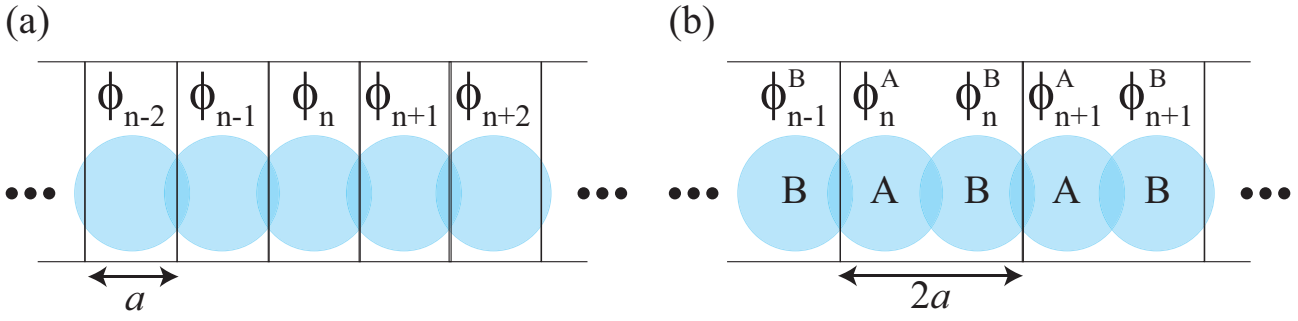


Figure 1.2: (a) ユニットセルに原子 1 個の 1 次元結晶。(b) ユニットセルに原子が 2 個の 1 次元結晶。

の transfer energy を  $-\gamma$  と置き、他をゼロとおくと結晶の Schrödinger 方程式は

$$-\gamma \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{n-3} \\ C_{n-2} \\ C_{n-1} \\ C_n \\ C_{n+1} \\ C_{n+2} \\ C_{n+3} \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{n-3} \\ C_{n-2} \\ C_{n-1} \\ C_n \\ C_{n+1} \\ C_{n+2} \\ C_{n+3} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

と書ける。ただし、ハミルトニアン次元は無限次元である。無限次元の行列を扱うのは不可能なので実際には、計算機が扱える次元まで減らして計算することになる。(普通は千次元くらいまで。即ち、千個のユニットセル(原子)からなる有限の大きさの結晶を考えていることになる。ユニットセルの長さ  $a$  を  $1\text{\AA}$  とすれば、1次元結晶の長さは、 $100\text{nm}$  くらい。)

### 電子のバンド分散

しかし、結晶の周期性を利用すれば、この無限個の原子からなる結晶も扱えるようになる。局在基底を平面波基底に変えるのである。局在基底と平面波基底を明確に区別するために、位置座標  $R_n (\equiv a \times n)$  で指定される  $n$  番ユニットセルにある局在基底  $\phi_n(\mathbf{r})$  を  $|n\rangle$  と表記し、波数  $k$  をもつ平面波基底関数を  $|k\rangle$  と置く。2つの基底関数には以下の関係式がある。(今、規格化定数は無視。)

$$|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n) |n\rangle \quad (1.53)$$

この平面波基底を用いて、ハミルトニアンを表すことを考える。式(1.42)で示したように、局在基底の時は、ハミルトニアンの行列要素 (transfer energy) は  $\langle m | \hat{H} | n \rangle$  で計算できた。全く同様にして、平面波基底でのハミルトニアンは  $\langle k | \hat{H} | k \rangle$  と書ける。但し、(1.52)式左辺の結晶ハミルトニアンは局在基底での表示なので、 $\hat{H} | k \rangle$  の計算をするには、式(1.53)を用いて  $|k\rangle$  を一度、局在基底  $|n\rangle$  の表現

に戻す必要がある。

$$\langle k|\hat{H}|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)\langle k|\hat{H}|n\rangle \quad (1.54)$$

$$= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)\langle k|(-\gamma|n-1\rangle - \gamma|n+1\rangle) \quad (1.55)$$

$$= -\gamma \left( \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)\langle k|n-1\rangle + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)\langle k|n+1\rangle \right) \quad (1.56)$$

ここで、

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)|n\pm 1\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ik(R_{n\pm 1} \mp a))|n\pm 1\rangle \quad (1.57)$$

$$= \exp(\mp ika) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_{n\pm 1})|n\pm 1\rangle \quad (1.58)$$

$$= \exp(\mp ika)|k\rangle \quad (1.59)$$

なので、

$$\langle k|\hat{H}|k\rangle = -\gamma \{ \exp(+ika)\langle k|k\rangle + \exp(-ika)\langle k|k\rangle \} \quad (1.60)$$

また、 $|k\rangle$  を事前に規格化しておけば、 $\langle k|k\rangle = 1$  なので、

$$\langle k|\hat{H}|k\rangle = -2\gamma \cos(ka) \quad (1.61)$$

となる。今、ユニットセルに原子が1個しかないためにハミルトニアンが  $1 \times 1$  行列、即ちスカラー量になってしまった。よって、 $\langle k|\hat{H}|k\rangle$  がハミルトニアンの固有値であり、平面波基底関数  $|k\rangle$  が固有関数そのものである。一般に、平面波基底でのハミルトニアンの固有値は、波数依存性があるので  $E(k)$  と書き、これを「電子のバンド分散」と呼ぶ。Fig. 1.3(a) が1次元結晶の電子のバンド分散である。一般に、バンド幅は  $\gamma$  に比例するので、バンド幅が広い電子状態ほど電子は動きやすい (transfer energy  $\gamma$  が大きい) と言える。

Fig. 1.3(b) と (c) に固有関数を示す。波数  $k=0$  の平面波基底 (固有関数) は、 $|k=0\rangle = \sum_n |n\rangle = \sum_n \phi_n(\mathbf{r})$  であるので、すべての局在軌道を同符号 (同位相) で足し合わせた状態であり、節が無いので一番エネルギーの低い状態である。これは、水素分子の場合の結合軌道に似ている。波数  $k=\pi/a$  の平面波基底 (固有関数) は、 $|k=\pi/a\rangle = \sum_n \exp(i\pi n)|n\rangle = \cdots - |-1\rangle + |0\rangle - |1\rangle + \cdots = \cdots - \phi_{-1}(\mathbf{r}) + \phi_0(\mathbf{r}) - \phi_1(\mathbf{r}) \cdots$  となり、隣り合う原子軌道を異符号 (逆位相) で足し合わせた状態であり、節が一番多い状態なので、一番エネルギーの高い状態である。こちらは、水素分子の場合の反結合軌道に似ている。

### ユニットセルに原子が複数個ある場合のバンド分散

普通、ほとんどの物質ではユニットセルに複数個の原子を含む。その場合の簡単な例として、先ほどと同じ1次元結晶で考えてみる。ただし、Fig. 1.2(b) に示すように、2倍だけ大きなユニットセルを考える。

この場合、ユニットセル内の2つの原子 A と B を区別しなければならないので、(1.53) 式に代わって、以下の2つの式を用いる必要がある。

$$|k, A\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)|n, A\rangle \quad (1.62)$$

$$|k, B\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n)|n, B\rangle \quad (1.63)$$

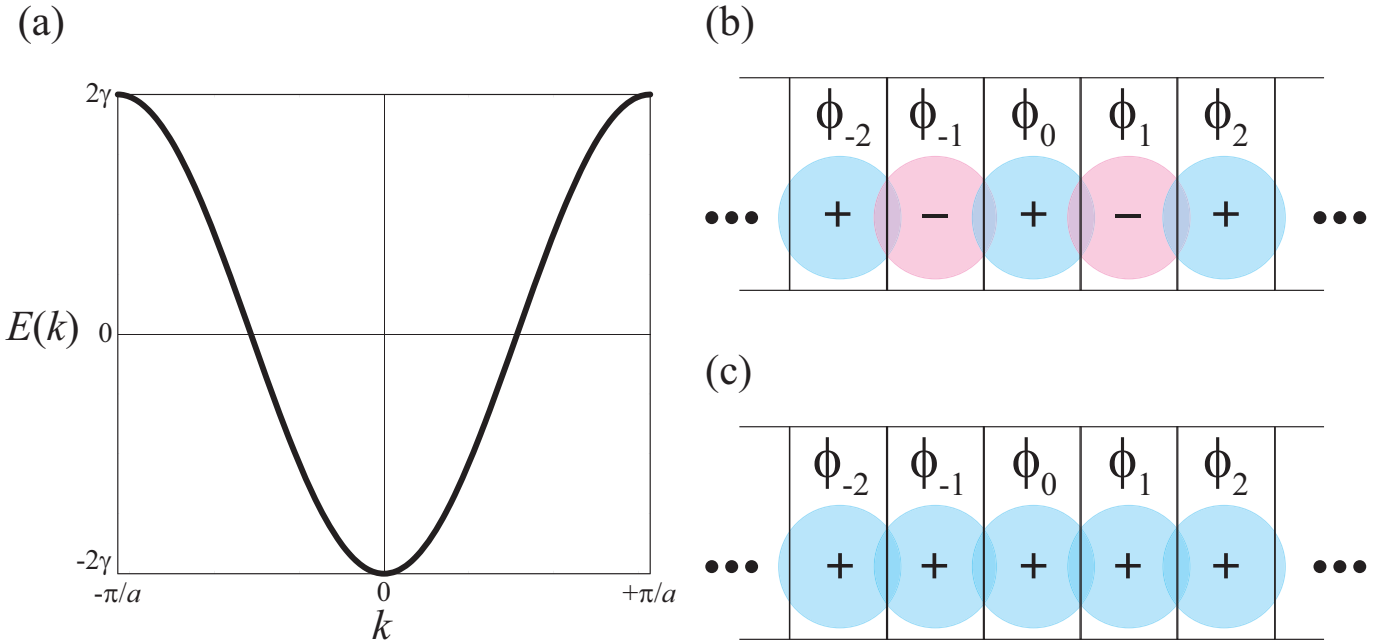


Figure 1.3: (a) ユニットセルに1個の原子がある1次元結晶における電子のバンド分散  $E(k) = -2\gamma \cos(ka)$ 。ここで、 $-\gamma$  は局在軌道間の電子の transfer energy の値で、 $a$  はユニットセルの長さ。(b) 波数  $k = \pi/a$ 、エネルギー固有値  $2\gamma$  をもつ固有関数。(c) 波数  $k = 0$ 、エネルギー固有値  $-2\gamma$  をもつ固有関数。

$n$  番目のユニットセルの位置を示す  $R_n$  は、 $R_n = n \times 2a$  となる。

$$\hat{H}|k, A\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n) \hat{H}|n, A\rangle \quad (1.64)$$

$$= -\gamma \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n) (|n, B\rangle + |n-1, B\rangle) \quad (1.65)$$

$$= -\gamma \left( \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n) |n, B\rangle + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n) |n-1, B\rangle \right) \quad (1.66)$$

$$= -\gamma \left( \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_n) |n, B\rangle + \exp(ik2a) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(ikR_{n-1}) |n-1, B\rangle \right) \quad (1.67)$$

$$= -\gamma \{ |k, B\rangle + \exp(ik2a) |k, B\rangle \} \quad (1.68)$$

$$= -\gamma \{ 1 + \exp(ik2a) \} |k, B\rangle \quad (1.69)$$

従って、Schrödinger 方程式は、

$$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma \{ 1 + \exp(ik2a) \} \\ -\gamma \{ 1 + \exp(-ik2a) \} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad (1.70)$$

となる。これを解くと、2つのエネルギー分散  $E(k)$  が得られる。Fig. 1.4(a) に得られた2つのバンド分散を示す。ここから分かるように、バンドの本数は、1つのユニットセル内にある軌道の数に等しい。 $E \leq 0$  のバンド分散は、ユニットセルに1個の原子しかない場合のバンド分散と全く等しい。また  $E \geq 0$  のバンド分散も、波数を逆格子ベクトル分  $\pm\pi/a$  だけずらすと、やはり一致する。このように、ユニットセルを大きくすると、ブリルアンゾーンが小さくなり、はみ出たバンド分散は逆格子ベクトル分ずらすことで、小さくなったブリルアンゾーン内に収まるのである。

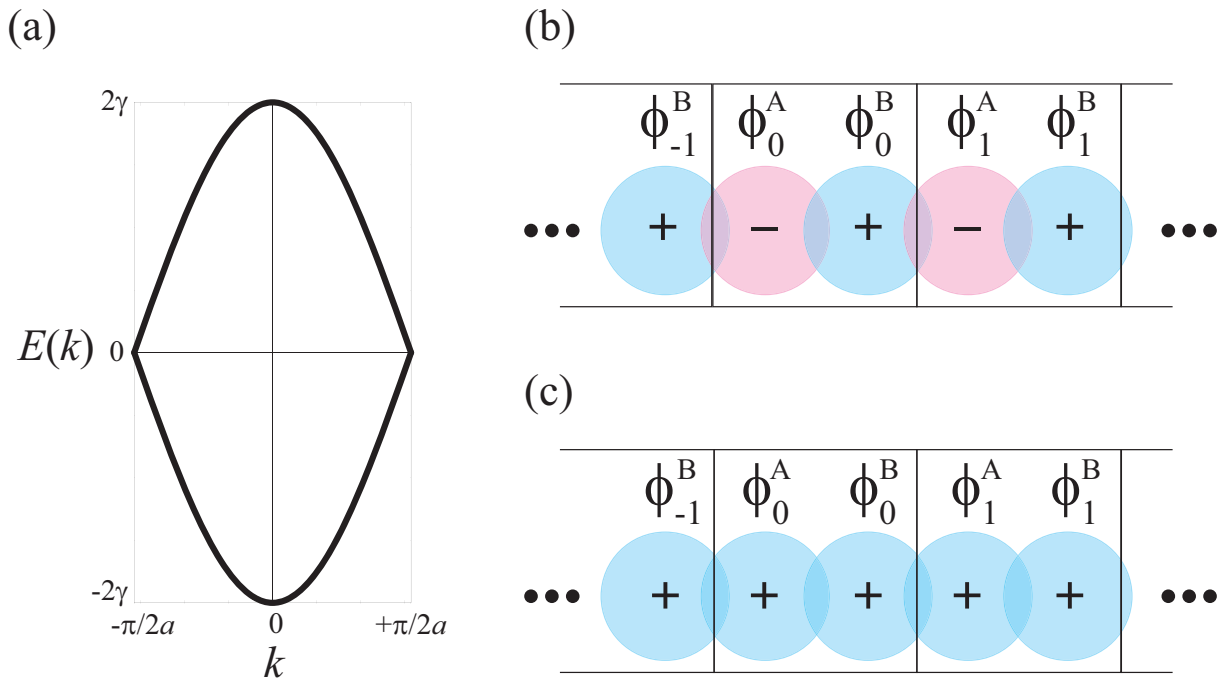


Figure 1.4: (a) ユニットセルに2原子を含む1次元結晶における電子のバンド分散  $E(k)$ 。ここで、 $-\gamma$  は局在軌道間の電子の transfer energy の値で、 $2a$  はユニットセルの長さ。(b) 波数  $k=0$ 、エネルギー固有値  $2\gamma$  をもつ固有関数。(c) 波数  $k=0$ 、エネルギー固有値  $-2\gamma$  をもつ固有関数。

ユニットセルの取り方は人間の自由であるので、当然、ユニットセルの取り方によって電子の固有状態も変化しない。試しに、今回得られた固有関数と、前回の固有関数 (Fig. 1.3(b) と (c)) と比較してみる。

- $E(k) = -|\gamma|\sqrt{2(1 + \cos k2a)}$  のバンド分散において、 $k=0$  の時、対応する固有関数は

$$\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.71)$$

となる。これを図示すると、Fig. 1.4(c) のようになる。これは Fig. 1.3(c) と等しい。

- $E(k) = +|\gamma|\sqrt{2(1 + \cos k2a)}$  のバンド分散において、 $k=0$  の時、対応する固有関数は

$$\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.72)$$

となる。Fig. 1.4(b) にその波動関数を示す。これは Fig. 1.3(b) に等しい。

このように、ユニットセルの取り方によって、一見、得られるバンド分散が変わるように見えるが、電子状態はユニットセルの取り方に依らないことが確認できる。

## 1.5 ブラ・ケット表記と第2量子化

ブラ・ケット表記が出来てしまえば、ハミルトニアン  $\hat{H}$  を電子の生成・消滅演算子で表す「第2量子化」は既に出来ているも同然。例えば、水素分子のハミルトニアン  $\hat{H}$  は、既に求めた Schrödinger

方程式 (1.46) の左辺に書かれているように、

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma \\ -\gamma & 0 \end{pmatrix} \quad (1.73)$$

である。これを  $n$  番目の軌道  $\phi_n$  にいる電子の生成・消滅演算子である  $\hat{c}_n^\dagger$  と  $\hat{c}_n$  で表す (第2量子化する) ことを考える。

電子が軌道  $\phi_1$  にいる状態は、波動関数  $\Psi$  で言えば、

$$\Psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.74)$$

である。ハミルトニアンをこの波動関数にかけると、

$$\hat{H}\Psi = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma \\ -\gamma & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\gamma \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.75)$$

のようになる。これは波動関数が、

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.76)$$

から

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.77)$$

に変化したとみることができる。つまり、ハミルトニアンが、軌道  $\phi_1$  にいた電子を軌道  $\phi_2$  に移したのである。これを電子の生成・消滅演算子で表現すれば、「軌道  $\phi_1$  にいた電子が“消滅”して、軌道  $\phi_2$  に電子が“生成”された」ということなので、 $\hat{c}_2^\dagger \hat{c}_1$  と書ける。同様に、このハミルトニアンは、軌道  $\phi_2$  にいた電子を軌道  $\phi_1$  にも移すので、第2量子化による表示は、

$$\hat{H} = -\gamma (\hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2 + \hat{c}_2^\dagger \hat{c}_1) \quad (1.78)$$

となる。全く同様にして、軌道  $\phi_n$  と軌道  $\phi_m$  間の transfer energy を  $-\gamma_{nm}$  とすれば、結晶のハミルトニアンも一般に

$$\hat{H} = \sum_{n,m} -\gamma_{nm} (\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m + \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_n) \quad (1.79)$$

と書ける。

電子はフェルミオンであるので、電子の生成・消滅演算子は次の反交換関係などを満たさなければならない。

$$\hat{c}_n \hat{c}_m^\dagger + \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_n = \delta_{nm} \quad (1.80)$$

$$\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger + \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_n^\dagger = 0 \quad (1.81)$$

$$\hat{c}_n \hat{c}_m + \hat{c}_m \hat{c}_n = 0 \quad (1.82)$$

## Chapter 2

# 結晶中の電子の運動論と非平衡統計物理学

### 2.1 拡散方程式

### 2.2 揺動散逸定理とアインシュタインの関係式