

## 第2章 断熱近似

断熱近似を用いてイオン殻と電子の運動を分離する。次に、分離された多電子系方程式を Hartree 近似によって 1 電子方程式に還元する。

### 2.1 断熱近似

イオン殻  $G$  個と価電子  $N$  個とからなる系を考える。静電相互作用のみを考えた場合、全系の Schrödinger 方程式は、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\lambda=1}^G \frac{1}{M_\lambda} \Delta_\lambda - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi = E_t \Psi \quad (2.1)$$

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\lambda > \mu} \frac{Z_\lambda Z_\mu e^2}{|\mathbf{R}_\lambda - \mathbf{R}_\mu|} - \sum_{\lambda=1}^G \sum_{i=1}^N \frac{Z_\lambda e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\lambda|} + \sum_{i > j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2)$$

となる。ただし、 $M_\lambda$ 、 $\mathbf{R}_\lambda$ 、 $Z_\lambda e$  はそれぞれ  $\lambda$  番目の殻の質量、座標、電荷である。 $m$  は電子質量、 $\mathbf{r}_i$  は  $i$  番目の電子の座標である。また、

$$\Delta_\lambda = \nabla_\lambda^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\lambda^2}$$

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$\sum_{\lambda > \mu} \equiv \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \quad (\text{ただし, } \lambda > \mu \text{ を満たすもの}) = \sum_{\lambda=2}^G \sum_{\mu=1}^{\lambda-1}$$

$$\sum_{i > j} \equiv \sum_i \sum_j \quad (\text{ただし, } i > j \text{ を満たすもの}) = \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1}$$

である。(2.1) の [ ] 内は順に、殻系の運動エネルギー、電子系の運動エネルギー、全ポテンシャルエネルギーを、(2.2) は順に、殻間、殻と電子、電子間のポテンシャルエネルギーをそれぞれ表している。

$\mathcal{V}$  の各項において各座標が入り混じっているために、全系の波動関数

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_G) \quad (2.3)$$

は変数分離することができない。

全系のエネルギー  $E_t$  は (2.1) に左から  $\Psi^*$  をかけて積分することによって、

$$E_t = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\lambda} \frac{1}{M_{\lambda}} \int \Psi^* \Delta_{\lambda} \Psi dV - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \Psi^* \Delta_i \Psi dV + \int \Psi^* \mathcal{V} \Psi dV \quad (2.4)$$

与えられる。ただし  $dV \equiv dr_1 \cdots dr_N dR_1 \cdots dR_G$  である。

ここで、一般に  $M_{\lambda} \gg m$  より「殻の運動エネルギーが十分小さい」と仮定して、(2.1) または (2.4) の第1項を省略すると、

$$\boxed{\text{電子系方程式: } \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi = E\psi} \quad (2.5)$$

となる。この式は、ある配置に固定された殻による静電場の中を相互作用しながら運動する  $N$  電子系を記述している。この電子系の波動函数およびエネルギー

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}), \quad E = E(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

は、殻座標  $\mathbf{R} = (R_1, \dots, R_G)$  をパラメータとして含んでいる<sup>1</sup>。

(2.5) が解けたとする。その電子系波動函数  $\psi$  を用いて、全系の波動函数  $\Psi$  を

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot v(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

とおいてみる。この試行函数を (2.1) に代入して、 $\psi^*$  を左からかけて全電子座標  $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_N)$  について積分すると、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\lambda} \frac{1}{M_{\lambda}} \Delta_{\lambda} + E(\mathbf{R}) \right] v = E_t v + \delta H \cdot v \quad (2.8)$$

$$\delta H \cdot v = \hbar^2 \sum_{\lambda} \frac{1}{M_{\lambda}} (\nabla_{\lambda} v) \int \psi^* (\nabla_{\lambda} \psi) d\mathbf{r} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\lambda} \frac{1}{M_{\lambda}} v \int \psi^* (\Delta_{\lambda} \psi) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

となる。ただし、 $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$  と規格化してあるものとする。

もし、「電子系函数  $\psi$  の  $\mathbf{R}$  依存性が比較的緩やか」ならば、すなわち、 $\delta H \cdot v$  が微量として無視できるならば、

$$\boxed{\text{殻系方程式: } \left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\lambda} \frac{1}{M_{\lambda}} \Delta_{\lambda} + E(\mathbf{R}) \right] v = E_t v} \quad (2.10)$$

となる。この式は殻の座標  $\mathbf{R}$  のみを含み、殻系の運動方程式を与える。このとき、電子系のエネルギー  $E(\mathbf{R})$  が、殻運動のポテンシャルを与えている。このため  $E(\mathbf{R})$  は断熱

<sup>1</sup>Born-Oppenheimer 近似と言ったとき、電子と原子・分子との衝突の際に起こる電子の交換過程を扱う近似を指す場合もあるので注意せよ。また、殻座標は固定されているから、(2.5) に関してはもはや変数ではないが、殻の配置が異なれば、電子系波動函数およびエネルギーは当然異なる。

ポテンシャルと呼ばれる。(2.10) から殻運動を調べるためには、非常に多くの殻配置  $\{R\}$  に対して電子系方程式 (2.5) を解く必要がある。

以上で、系全体の方程式 (2.1) を、殻座標  $R$  をパラメータとして含む電子系の運動方程式 (2.5) と、 $R$  のみを含む殻系の運動方程式 (2.10) とに分離することができた。

(2.10) では  $\delta H \cdot v$  を微量と仮定した。 $\delta H \cdot v$  は  $\psi$  と  $v$  とを含むので電子運動と殻運動との相互作用を表している。これが微量ならば、その効果は (2.10) に対する摂動として取り入れて計算することができる。ここで粗い評価を行なってみよう。

電子系関数  $\psi$  の殻座標  $R_\lambda$  に対する依存性は、電子座標  $r_i$  に対する依存性よりも小さいと考えてよいだろう。そうすると、 $P_\lambda$  および  $p_i$  をそれぞれ  $\lambda$  番目の殻および  $i$  番目の電子の運動量として、

$$\begin{aligned}\nabla_\lambda \psi &< \nabla_i \psi = \frac{i}{\hbar} p_i \psi \\ \nabla_\lambda v &= \frac{i}{\hbar} P_\lambda v\end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned}(2.9) \text{ の第 1 項} &\leq \frac{1}{M_\lambda} P_\lambda \cdot p_i v \\ &\sim \sqrt{\frac{m}{M}} K_n K_e v\end{aligned}$$

となる。ここで、 $K_n$  および  $K_e$  はそれぞれ殻および電子の運動エネルギーで、 $K_n = P^2/2M$ 、 $K_e = p^2/2m$  である。また、

$$(2.9) \text{ の第 2 項} \leq \frac{m}{M} K_e v$$

である。

$$K_e : K_n \sim 1 : \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad \frac{m}{M} = 10^{-3} \sim 10^{-5}$$

であるから<sup>2</sup>、

$$\begin{aligned}(2.8) \text{ の第 1 項} &K_n \\ (2.9) \text{ の第 1 項} &^4 \sqrt{\frac{m}{M}} K_n \sim 0.1 K_n \\ \text{第 2 項} &^2 \sqrt{\frac{m}{M}} K_n \sim 0.01 K_n\end{aligned}$$

となり、一般に  $\delta H \cdot v$  を微量と考えてよいことがわかる。

断熱近似の成立条件、すなわち、(2.1) を (2.5) と (2.10) とに分けてよい条件<sup>3</sup> は、

$$\frac{\hbar U}{l} \ll \Delta E \quad (2.11)$$

<sup>2</sup>もし電子が原子に束縛されていれば、原子の大きさが  $1 \text{ \AA}$  程度であることを考慮して不確定性原理を用いると、電子の運動エネルギーは、

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar, \quad \Delta x \sim 1 \text{ \AA}, \quad K_e \sim \frac{\Delta p^2}{2m} \sim 4 \text{ eV}$$

であり、一方、殻運動については、格子振動のエネルギー  $K_n$  はせいぜい  $0.1 \text{ eV}$  程度である。

<sup>3</sup>例えば、パイエルス：固体の量子論 (吉岡書店) 訳注、メシア：量子力学 (東京図書) 第 17, 18 章。

である。ここで、 $U$  は殻の速度、 $l$  は電子系函数  $\psi(r, R)$  に相当の変化を起こすために殻が動かなければならない距離、 $\Delta E$  は殻を固定したときの電子系エネルギーの間隔である。左辺の  $\hbar U/l$  は、近似的に殻の振動エネルギー  $\hbar\omega$  と考えてもよい。

断熱近似がよく成り立つ場合は  $\Delta E$  の大きな場合で、内殻電子状態、希ガス固体、分子結晶、イオン結晶、ダイヤモンドなどの絶縁体の 化学的に飽和した あるいは 閉じた 価電子構造を持つ系の基底状態である。

一方、後の章で見ると金属の価電子（伝導電子）のエネルギーは事実上連続的に分布している。また、固体内で1個の原子が励起された状態を考えると、その状態は原子の個数分だけ存在（縮重）し  $\Delta E = 0$  である。このように、断熱近似が成り立つ場合は限定されているが、以下では、ともかく断熱近似を仮定して話を進めていくことにする。

問題 2-1 (2.8) を示せ。

問題 2-2 定常状態に対する摂動論による逐次近似の方法を復習しておきなさい。

## 2.2 殻系方程式

断熱近似のもとでは、殻系の運動方程式は (2.10) で与えられる。これを解くためには、既に述べたように、全電子系のエネルギー固有値  $E(R)$  の函数形を知る必要がある。つまり、 $R_1, R_2, \dots, R_G$  の全ての値に対して (2.5) を解く必要がある。しかしそれは不可能である。

X 線回折や比熱の実験結果より、原子は結晶の格子点の近傍で熱振動していることが知られている。このことから、 $E(R)$  はある平衡位置（結晶格子点） $\{R_0\}$  で極小値を持つと考えてよい。そこで断熱ポテンシャルをその極小値のまわりで Taylor 展開すると、

$$E(R) = E(R_0) + \sum_{\lambda} \nabla_{\lambda} E(R) \Big|_{R=R_0} (R_{\lambda} - R_{\lambda_0}) + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \nabla_{\nu} \nabla_{\mu} E(R) \Big|_{R=R_0} (R_{\nu} - R_{\nu_0}) \cdot (R_{\mu} - R_{\mu_0}) + \dots \quad (2.12)$$

となる。ここで  $R_{\lambda} - R_{\lambda_0}$  などは平衡位置からの変位を表している。(2.12) の右辺第2項は極小であるから0となる。2次微分までで展開を打ち切れば、いわゆる「調和近似」となり原理的に変数分離可能である。そのとき、 $3G$  個の1次元振動方程式が得られ、後はよくあるフォノンの話になる<sup>4</sup>。

## 2.3 Hartree (1電子) 近似

固体中の価電子に対しては、殻位置を固定したとしても、(2.5) は  $\sim 10^{23}$  個の多電子系の方程式で、そのままでは解くことができない。そこで、

<sup>4</sup>例えば、ザイマン：第2版 固体物性論の基礎（丸善）§2.1 格子力学。

多電子系方程式 (2.5) を近似的に 1 電子系方程式に還元し  
その解をもとに多電子系方程式の解を逐次近似していく

ことを考える。

$i$  番目の電子に着目すると、殻による静電場に加えて、他の電子群との静電相互作用がはたらく。ここで、「他の電子群によるポテンシャルをよく近似する  $i$  番目の電子座標  $\mathbf{r}_i$  にのみ依存する  $V_i(\mathbf{r}_i)$  が設定できる」と仮定すると、全電子系方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}) \right] \psi = E\psi \quad (2.5)$$

は、

$$\sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\lambda} \frac{Z_{\lambda} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\lambda}|} + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi + \delta V \psi + \sum_{\lambda > \mu} \frac{Z_{\lambda} Z_{\mu} e^2}{|\mathbf{R}_{\lambda} - \mathbf{R}_{\mu}|} = E\psi \quad (2.13)$$

となる。ただし、

$$\delta V = \sum_{i > j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

である。(2.13) の左辺の殻間ポテンシャルエネルギーは、殻位置が固定されているので定数だから、以後、右辺の  $E$  に含めることにする。

結局、「 $\delta V$  が十分小さくなるように 1 電子ポテンシャル  $V_i(\mathbf{r}_i)$  を設定できる」とすれば、解くべき方程式は、

$$\text{Hartree 方程式 : } \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\lambda} \frac{Z_{\lambda} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\lambda}|} + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.15)$$

となる。(2.15) を Hartree 近似<sup>5</sup> の 1 電子方程式 と言う。

原子に対しては、1 電子ポテンシャル  $V_i(\mathbf{r}_i)$  を自己矛盾なく計算する方法が知られている。しかし、結晶は原子よりも複雑であるから、 $V_i(\mathbf{r}_i)$  の適当なモデルを立てて計算し、実験結果との比較により精密化するなどの工夫が必要となる。もし、(2.15) の解が得られれば、それらを用いて  $N$  電子系の波動関数を近似し、必要に応じて  $\delta V$  を摂動として補正していくことになる。

<sup>5</sup>1 電子近似, 平均場近似, 独立粒子近似とも呼ばれる。