付 録A　LCAO の例 – KCl

LCAO の例として KCl を考えてみる。

K および Cl 中性原子の電子配置は、

原子軌道		m
K	$3s$	1
	$3p_x$	2
	$3p_y$	3
	$3p_z$	4
Cl	$3s$	5
	$3p_x$	6
	$3p_x$	7
	$3p_x$	8

$$
\begin{array}{ll}
\mathrm{K} & (1s)^2\ (2s)^2(2p)^6\quad (3s)^2(3p)^6\quad (4s)^1 \\
\mathrm{Cl} & (1s)^2\ (2s)^2(2p)^6\quad (3s)^2(3p)^5
\end{array}
$$

であり、K の $4s$ 電子が Cl の $3p$ 軌道に渡され、K^+ と Cl^- イオンの最外殻はどちらも $(3s)^2(3p)^6$ となっている。KCl の価電子軌道に対して右の表のように番号 m をつける。
8 個の軌道に対する Bloch 和

$$
|m\,k\rangle \equiv \phi_{m\,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_n e^{ik\cdot R_n}\,\phi_m(r - R_n) \tag{A.1}
$$

とすると、Bloch 函数の試行函数は

$$
\phi_k(r) = \sum_m C_m(k)\,|m\,k\rangle \tag{A.2}
$$

1 電子ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ が既知、または適当なものが設定できたとして、Schrödinger 方程式

$$
\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right]\phi_k(r) = H\,\phi_k(r) = \epsilon(k)\,\phi_k(r) \tag{A.3}
$$

に $\langle m'\boldsymbol{k}|$ をかけて積分すると、$C_m(\boldsymbol{k})$ に対する連立方程式

$$
\sum_{m=1}^{8} \left[\langle m'k|H|mk\rangle - \epsilon(k)\langle m'k|mk\rangle\right] C_m(k) = 0 \tag{A.4}
$$

が得られる。上式の [　] の部分を $A_{m'\,m}$ とおくと、

$$
\begin{pmatrix} \\ A_{m'\,m} \\ 8\times 8\ \text{行列} \end{pmatrix}
\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_8 \end{pmatrix} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \det\left(A_{m'\,m}\right) = 0 \tag{A.5}
$$

となり、ある 1 つの $\boldsymbol{k}$ に対して、上式の永年方程式を解けば、8 個の $\epsilon_m(\boldsymbol{k})$ と $C_m(\boldsymbol{k})$ が求まる [$\epsilon_m(\boldsymbol{k})$ は部分的に縮退している可能性がある]。