

§1. 序

$$\text{一般に } H = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| \quad (t_{ij} = t_{ji}^*)$$

与えられる充分大きな系の固有値 $\{\varepsilon_i\}$ と固有状態 $\{|i\rangle\}$ を知る事は基本的な事である。系が周期系の場合には Bloch の定理を用いてこれらの量を直接求める事が出来た。しかし系が非周期系又は不規則系の場合にはこれらの量を直接求める手法は数値計算以外にはほとんど無く、いくつかの側面から群音の性質をなせる如く推論をする。パーコレーションやアンダーソン局在等は側面の例である。ここでは話をバンドギャップに限り既存の定理の不備を改善する一つの定理を示し、その意味するところを考える。

バンドギャップに関して成されてきた議論は、およそ三つに大別される。一つは Saxon-Hutner⁽¹⁾ に始まるいわゆる Saxon-Hutner-type conjecture の正当化をめざすもので、Luttinger⁽²⁾、堀松田⁽³⁾、Thouless⁽⁴⁾ 等により一次元クローニツヒ-ハニーモデル、質量のみが異なる次元鎖及び混晶、対角項のランダムネスのみを含む合金等について正当化された。もう一つは Weaire-Thorpe モデル (以下 W-T モデル) のバンドギャップに関する議論で Weaire⁽⁵⁾、Weaire and Thorpe⁽⁶⁾、Heine⁽⁷⁾、Schwartz & Ehrenreich⁽⁸⁾ 等により正確なバンドギャップの存在証明がなされている。

上記二つの場合とは違って一般の系についての議論は Courant-Fischer の min-max 定理⁽⁹⁾ (以下 min-max 定理) と Hadamard-Gerschgorin の定理⁽¹⁰⁾ (以下 H-G 定理) と呼ばれる定理に代表される。min-max 定理は上記一番目の議論に大きく寄与している (何らかの reference system を必要とするところからそれ以外の系へのこの定理の適用を困難にしている) この二つの議論はもっと一般に、対角項のランダムネス、トポロジカルなランダムネスの他に非対角項のランダムネスをも含む系を扱う事を眼目としているが進展は遅い。

この小論では三番目の議論に関し H-G 定理の不備を改善し、バンド間の反発効果の存在を指摘する。

§2. 具体例

ここでは話を具体的にするため対象を狭く限定し、次の様な最近接相互作用のみのタイトリーバインディングなセル型二元合金を考える。この系にトポロジーの乱れは無く、序に書いた目的と違う感もあるが、この系には非対角項の乱れは入っており、最初の具体例としてはゆるされるであろう。

$$H = \sum_{\ell} |\ell\rangle \varepsilon_{\ell} \langle \ell| + \sum_{\ell \neq \ell'}^{N,N} |\ell\rangle t_{\ell\ell'} \langle \ell'| \quad (t_{\ell\ell'} = t_{\ell'\ell}^*)$$

$$\varepsilon_Q = \begin{cases} E_A & (>0) \\ E_B & (= -E_A) \end{cases}$$

A型原子がサイトQにある時
B " "

$$t_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} = \begin{cases} t_{AA} & \text{最近接 } \mathbf{Q}, \mathbf{Q}' \text{ サイトから } A-A \text{ 原子の対である時} \\ t_{AB} & (= \gamma t_{AA}) & " & A-B & " \\ t_{BA} & (= t_{AB}) & " & B-A & " \\ t_{BB} & (= t_{AA}) & " & B-B & " \end{cases}$$

更に簡単のため A, B 原子は purely random に混ぜるとする。又

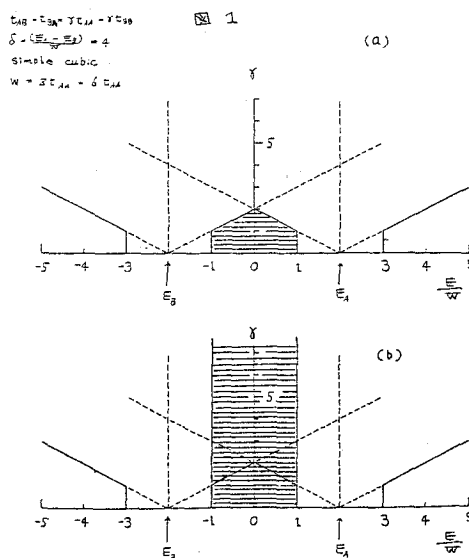
$$W \equiv Z t_{AA} \quad Z: \text{coordination number}$$

$$\delta \equiv (E_A - E_B)/W = 2 E_A / W$$

とする。又エネルギーは E/ω で記述する事とする。

H-G 定理によるバンドギャップを先ず調べる。 $\delta=4$ の場合に付きこの定理によるバンドギャップを 1 図 (a) の δ -E/W 空間に ($x=6$ と 12) 斜線で示した。 $\delta \leq 1$ の時は Saxon-Hutner 型の定理を満たしているが、 $1 < \delta$ の時には δ の増加とともに急速にギャップは小さくなり $\delta=2$ で H-G 定理が保障するギャップは消滅する。

同一モデルについて理論上の
 正確なバンド端は、実は図1(b)
 のごとくである事を合田の提出
 した定理によって示す事が出来
 る。以下その事について少し述
 べる。



§3. バンドギャップに関する一つの定理⁽¹¹⁾

H_a と H_b を、それらの固有函数空間 Ω_a と Ω_b が互いに直交する。又 H (固有函数空間) を任意に分割して得られる二つの部分系とする。又 H_{ab} をその部分系間の相互作用とする。すなわち

$$H = H_a + H_b + H_{ab} \quad \Omega = \Omega_a \oplus \Omega_b$$

$\Sigma_a \subset \mathbb{R}$ と $\Sigma_b \subset \mathbb{R}$ をそれぞれエネルギー実軸 $\mathbb{R}$ 上で H_a のスペクトル全体を含む最小の閉区間と、 H_b に関するそれとする。もし $\Sigma_a \cap \Sigma_b = \emptyset$ であり Σ_a と Σ_b の間に空 ($\emptyset$) でない最大の閉区間 Σ_{ab} が存在すれば Σ_{ab} は H のスペクトルギャップである。(証明略)

こゝでの具体例についてみると、例えば H_a として合金中の A 型原子だけから成る部分系、 H_b としてはそれに対となる B 型原子だけから成る部分系を考える。これらの部分系は $\delta \rightarrow 0$ とした時に得られ上記定理の前提を満たす。従つて我々はモデルの範囲で任意に虫か食った A 系と同様な範囲で任意に虫か食った B 系についての知識があれば全系のギャップを示す事が出来る。min-max 定理を使うと、全 A 型原子より成る規則系のスペクトル全体を含む最小の開区間を Σ_A 、全 B 型原子より成る規則系のそれを Σ_B とすると、任意の不規則系の Σ_a, Σ_b に関し常に

$$\Sigma_a \subset \Sigma_A \quad \Sigma_b \subset \Sigma_B \quad \text{であり、従つて} \quad \Sigma_{ab} \supset \Sigma_{AB} \quad \text{である。}$$

こゝに Σ_{AB} は Σ_A と Σ_B にはさまれたエネルギー軸上の最大の開区間である。この Σ_{AB} は具体的な例に関し δ は図 1 (b) のギャップそのものであり、このバンド端は充分大きな A 型原子のクラスター及び B 型原子のクラスターを考える事により任意に近づく事が出来るものなので理論上の正確なバンド端又はスペクトルの極限を与えており、正確なバンドギャップの評価になっている。

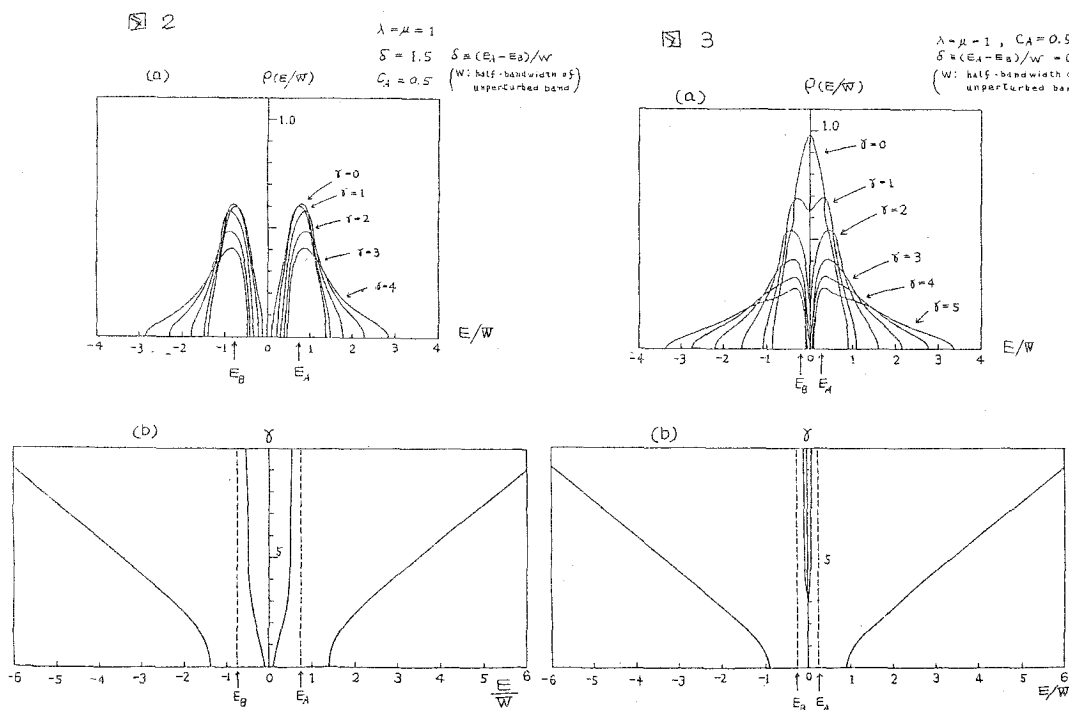
一方 H-G 定理では $\delta=0$ の時の A バンドと B バンドは $1/\delta$ となる時 δ を大きくするに従いそれぞれの原子エネルギーを中心に対称に広がる。それに対し新しいバンドギャップ定理によると $\delta=0$ の時のギャップは $\delta \rightarrow \infty$ の時につまづける事はない。一体何が起こっているのであろうか。H-G 定理に正しく取り入れられていない効果としてバンド間の反発効果とでも言うべき効果がある。準位系が準位間の相互作用の増大とともに互いに反発する事は良く知られた事であるが準位又は状態の集合と集合の間にも、その間の相互作用の増大とともに反発する性質がある。H-G 定理ではこの効果が正しく評価されていない。その結果理論的に不可能な甘いバンド端を与えてしまう。

§4. effective なバンド端

理論上の正確なバンドギャップは新しい定理により与えられたが effective なバンド端はどうなるであろうか。証明の詳細及び δ が小さい時の振舞端は δ の増大とともに固有値がバンド間で反発する方向にシフトする事を示す。従つて effective なバンド端は δ の増大とともに後退する事が期待される。又このバンド端が E_A, E_B を越えて後退する事は Lifshitz⁽¹²⁾ 流の考えに従つて $C_A=0.5$ の場合はむづかしいだろう。Blackman et al⁽¹³⁾ による非対角項の乱れを考慮した CPA での計算方法で状態密度 $\rho(E/W)$ と effective なバンド端の δ 依存性を $C_A=0.5$ の場合につき調べた結果を、それぞれ図 2 ($\delta=1.5$) 図 3 ($\delta=0.5$) に示す。 $\delta=4$ の場合は $\delta=1.5$ の場合から想像出来るので示さなかった。

図 2 (a) は $\delta=1.5$ の場合の状態密度である。 $\delta=0$ で理論上はギャップは無いのであるが effective なバンド端は Lifshitz の議

論により理解されるようになりかなり後退しており、ギャップを生ずる結果となっている。 γ を大きくしていくと二つのバンドはいかにも反発するか如く互いに外へ張り出し、バンドギャップは増大の傾向を示す。 $\delta = 0.5$ の場合の状態密度 (図3 (a)) は $\gamma = 0$ の時には一つのバンドを形成している。 γ の増大とともにバンドの真中に谷が出来る $\gamma = 3$ あたりで *effective* なギャップが出来る。この *effective* なバンド端と γ の図は図3 (b) に示されており、理論上は Fermi エネルギーが零の場合に金属-非金属転移が起こる事を示唆している。



§5. 結び

以上具体例にもとづいてバンド間の反発効果の重要性を正確なバンド端と *effective* なバンド端について見て来た。この効果は定理により一般に保障されている。例えば、2元液体半導体のギャップは A, B 型原子間の相互作用の詳細によらない、というような事はすぐ云える。アモルファスについて何か具体的に有効な事が云える事が期待される。それらの結果として理論的には非対角項の乱れによる金属-非金属転移が示唆される。具体的な物値はあるであろうか？ バンドギャップの端に近い状態がどのようなものかあるかについては、ここでは触れなかった。なお、ここでの話の詳細については現在投稿準備中である。⁽¹⁴⁾

References

- (1) D S Saxson and R A Hutner 1949 Philips Res. Rep. 4 81
- (2) J M Luttinger 1951 Philips Res. Rep. 6 303
- (3) 詳見 J Hori 1968 Spectral Properties of Disordered Chains and Lattices (Pergamon, New York) 2
- (4) D J Thouless 1970 J Phys. C: Solid St. Phys. 3 1559
- (5) D Weaire 1971 Phys. Rev. Lett. 26 1541
- (6) D Weaire and F Thorpe 1971 Phys. Rev. B 4 2508
- (7) V Heine 1971 J Phys. C:Solid St. Phys. 4 L221
- (8) L Schwartz and H Ehrenreich 1972 Phys. Rev. B 6 4088
- (9) R Courant and D Hilbert 1953 Methods of Mathematical Physics Vol. 1 (Interscience Pub. New York) 2
- (10) T Bellman 1960 Introduction to Matrix Analysis (Mc Graw-Hill, New York)
- (11) M Goda 1981, submitted to J Phys. C:Solid St. Phys.
- (12) I M Lifshitz 1964 Adv. Phys. 13 483
- (13) J A Blackman, D M Esterling and N F Berk 1971 Phys. Rev. B 4 2412
- (14) K Hoshino and M Goda, in preparation