1　タイトバインディングモデル

ベンゼン環を考える。原子数は６ヶである。ベンゼン環においてはリングを一回りするともとの状態に戻るので、ベンゼン環を長さ $L = 6a$ で周期的境界条件が適合される１次元系と考えることができる。周期的境界条件とは $F(x) = F(x + L)$ という条件で、長さ L の中に 2π の整数倍個の波が含まれる条件である。

ベンゼン環には σ 結合電子と π 電子がある。両方の結合を比較すると π 結合の方が結合エネルギーが小さい。このことは π 結合の方がエネルギー的に高い状態になることを意味する。２種類の結合でエネルギー状態が異なるので、それぞれは独立なものとして取り扱って良い。そこで、ここでは π 結合だけを考えることにする。

ここの原子の上に π 電子の波動関数を描いてみよう。（授業ではｓ電子風に描いたけれど、ｐ電子風に描いた方がよいかもしれない）。この時、水素分子との類推より、全ての π 電子の位相が同じものはエネルギーが低く、 π 電子の位相が逆になっているものは、となりあう π 電子同士が反結合性軌道となるためにエネルギーが高くなる。

ここで、図に波動関数の位相を重ねて描いてみると、全てが結合性軌道になるときは、波長が無限大の位相の波で、全てが反結合になるのは、波長が $L/3$ の位相の波となっている。周期的境界条件を考えると、波長が $L/3$ と $L/3$ の波も定常波になる条件を満たしいている。この時に、原子の波動関数に位相を掛け合わせたものは所々で反転する波となる。結合性軌道と思われるところと、反結合性軌道と思われるところの数を数えると、 $L/2$ の時には結合性が２個で反結合性が４個、 $L/1$ の時には結合性が４個で反結合性が２個となっている。これより、原子波動関数に対する位相の波の波長が短くなるほど反結合性の軌道となる状態の数が増えてエネルギーが増加することが推測できる。

定常波を考える以上は波長が $L/4$ や $L/5$ とさらに短い波を考えることができるが、これらの波と原始波動関数の重ね合わせを見ると波長がより長い波の場合と同様になっており、原子が周期 a で６個並んだ構造を考える場合には $L/3$ より波長の短い波を考えることに物理的な意味は存在しないことが分かる。

ここで、波長から波数に話を移そう。両者の間には $k = 2\pi/\lambda$ という関係がある。これより、波長が $L/0$ 、 $L/1$ 、 $L/2$ 、 $L/3$ の時の波数は $0\pi/L$ 、 $2\pi/L$ 、 $4\pi/L$ 、 $6\pi/L = \pi/a$ となる。そして、それぞれの状態のエネルギーはコサイン関数で増加していく。（図としてコサインバンド）

この時、系の電子はエネルギーの低い軌道から収まっていき、バンドの中間まで塞がることになる。

ここで、ベンゼンからリングの数が増えていくとどうなるかというと、原子の数を n とすると、全長 $L = na$ で示される系では波数 $0\pi/L$ から π/a までの定常波が存在することになる。なぜ、リングを構成する原子の数に依存せずに上限が π/a かといえば、この波は、波長がちょうど原子間隔の２倍になって、となりあ

う原子同士で常に反結合性軌道を与える波だからである。

この時、軌道の総数 N は $N = (n/2) \times 2$ 個有り、一つの軌道に電子が２個はいることを考えると、 $2n$ 個の電子が一つのバンドに収納可能となる。

2　様々な原子軌道由来の分子軌道

上の話は π 電子に関するものであった。しかし、実際のベンゼンを作る炭素には、それ以外の σ 電子もいるし、1s 電子もいる。これらの電子も重なり合って軌道を作っているので、ベンゼンのエネルギーレベルは、より正確には

という具合に描かなくてはいけないものなのである。この図で、 $k = 0$ でエネルギーが最小になるバンドも存在する理由は、原子間方向にはったｐ電子由来の軌道を考えれば理解できる。

実際の結晶のバンドは、ここに示したものよりはるかに複雑なものである。その一つの理由は結晶が３次元的であることである。

上の図で一つ注目して欲しいのは、 π 電子由来の軌道に比較して σ 電子由来の軌道や１ｓ電子由来の軌道のバンド幅を狭く記していることで、これは、これらの軌道では電子雲の重なりが小さく、隣の原子への移動がおきにくいことを反映したものである（電子の有効質量がバンドの曲率に依存し曲率が小さいと有効質量は重くなることを思い出せ)。

3　バンド理論の適用限界

バンド理論は強力な理論であり、金属は言うに及ばず多くの半導体に対しても、現象の解明に非常に有益な考え方である。

しかし、バンド理論では１つの電子の挙動のみを考えており電子間のクーロン相互作用は平均化してしまっている。この、かなり大胆な近似が大丈夫なのは、これらの系では電子の非局在性が強いこと、金属では自由電子による電荷のスクリーニングが働くことと、結晶を構成する原子の原子番号が大きいものが多く、それらでは、１つの原子内の電子反発もそれほどは大きくないことなどによっている。

一方、有機物中では電子は非局在化しており、また、炭素や水素といった低元素が中心なので、電荷のスクリーニングも弱く、また、分子上の電子間反発も大きい。その結果として、分子上の電荷移動に関しては、無機物質や金属とは異なった問題が生じるようになる。

3.1 クーロン反発

3.2 パイエルス転移

3.3 ポーラロン効果