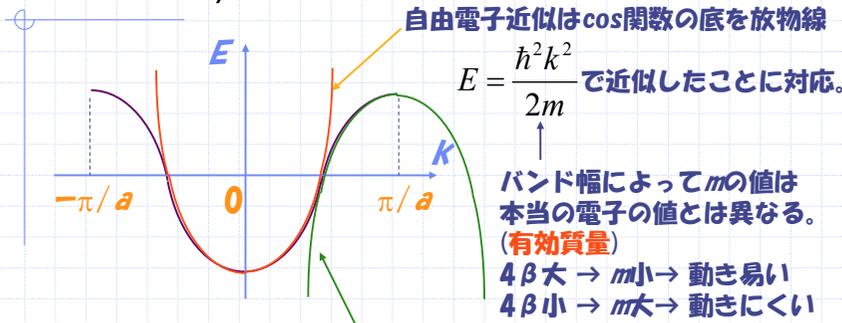


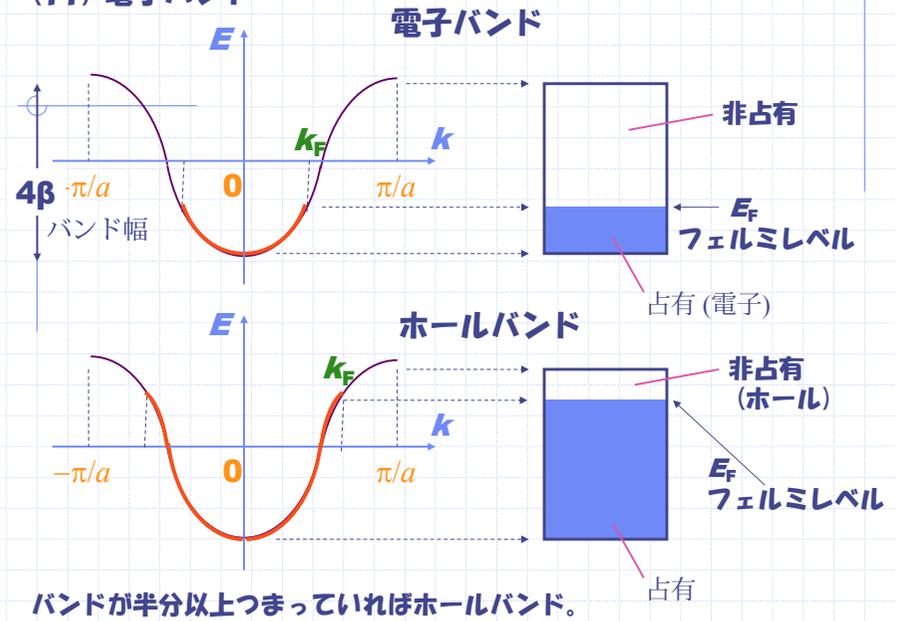
(10) 自由電子近似との対応

$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$



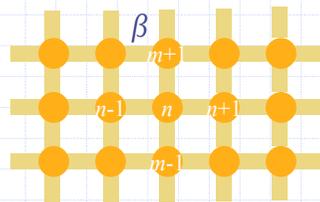
バンドの上半分は $m < 0$ の自由電子で近似できる。
 電場をかけたのと逆方向に動く「電子」
 → +電荷をもったホール

(11) 電子バンド



(12) 2次元正方格子

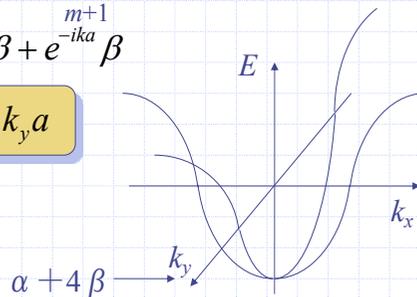
$$\psi = \sum_n \sum_m e^{inka} e^{imka} \chi_{nm}$$



$$E \propto \sum_n \sum_m \sum_p \sum_q e^{i(n-m)ka} e^{i(p-q)ka} \int \chi_m^* H \chi_n d\tau$$

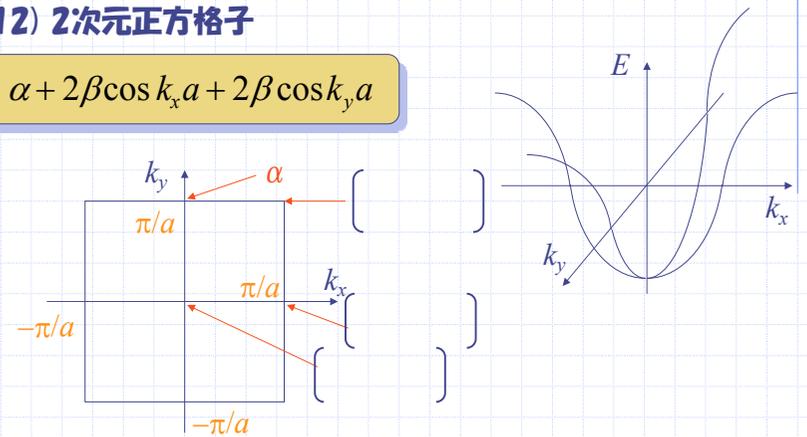
$$E = e^{ika} \beta + \alpha + e^{-ika} \beta + e^{ika} \beta + e^{-ika} \beta$$

$$E = \alpha + 2\beta \cos k_x a + 2\beta \cos k_y a$$



(12) 2次元正方格子

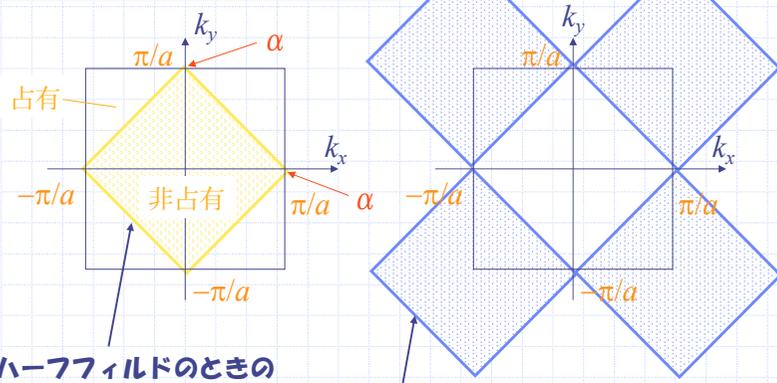
$$E = \alpha + 2\beta \cos k_x a + 2\beta \cos k_y a$$



バンド幅は 8β
 (一般にバンド幅は $2z\beta$ zは隣の原子数(配位数))

(12) 2次元正方格子

$$E = \alpha + 2\beta \cos k_x a + 2\beta \cos k_y a$$

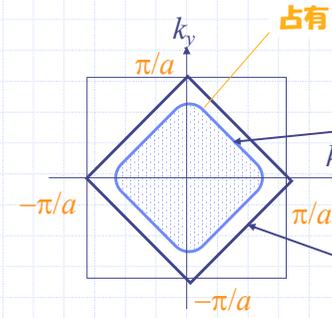
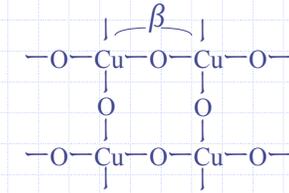


ハーフフィルドのときの
フェルミ面(電子的)
 $E = \alpha$ の等エネルギー面

このようなホールのフェルミ面
があると思ってもよい。

(12) 2次元正方格子

銅酸化物の高温超伝導体
 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$



超伝導になる $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$
のフェルミ面(ホールドーピング)

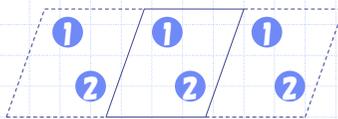
母物質 La_2CuO_4 のフェルミ面
(ハーフフィルドのため
反強磁性絶縁体)

$\text{La}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}_4$ のためCuは d^9 $d_{x^2-y^2}$ バンドに電子が1個
(ハーフフィルド)

(13) 単位格子中に原子が2個以上ある場合の強結合近似

LCAO-MO $\phi = \sum_i c_i \chi_i$

右図のように2個なら $i=1, 2$



χ_i を結晶全体についてBloch関数にする

$$\chi_i \rightarrow \sum_n e^{inka} \chi_i(n)$$

と「分子軌道」に代わる「結晶軌道」は

$$\psi = \sum_i \sum_n c_i e^{inka} \chi_i(n)$$

これから $E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ を計算して、通常の分子軌道計算と同様

$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ より c の連立方程式をつくり、永年方程式を求めると

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11}(k) - E & \beta_{12}(k) & \dots \\ \beta_{21}(k) & \alpha_{22}(k) - E & \\ & & \dots \end{vmatrix} = 0$$

ただし χ_i をBloch関数に置き換えたため、行列要素 α 、 β は k の関数となり

$$\alpha_{ii}(k) = \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{inka} \chi_i(n)) d\tau$$

$$= \alpha_i + \sum_n \beta_{ii}(n) e^{inka} \quad \beta_{ii}(n) = \int \chi_i^*(0) H \chi_i(n) d\tau$$

$$\beta_{ij}(k) = \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{inka} \chi_j(n)) d\tau$$

隣り合う格子間

$\beta_{ij}(n) = \int \chi_i^*(0) H \chi_j(n) d\tau$

i 方向に相互作用 β があるとき、 βe^{ikr} を
足し合わせればよい。

隣り合う格子間

たくさんの原子軌道がある場合のエネルギーバンド

単位格子中の全原子軌道(M個、1原子あたり1つとは限らない)のLCAO-MO

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

を考え、それぞれのxをBloch関数 $\chi_i \rightarrow \sum_n e^{ink_a} \chi_i(n)$ とすると、各要素がkの関数となった

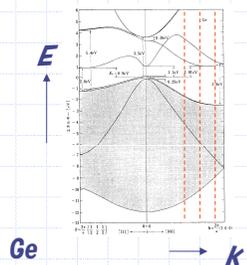
$N \times N$ 欠の永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11}(k) - E & \beta_{12}(k) & \dots \\ \beta_{21}(k) & \alpha_{22}(k) - E & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

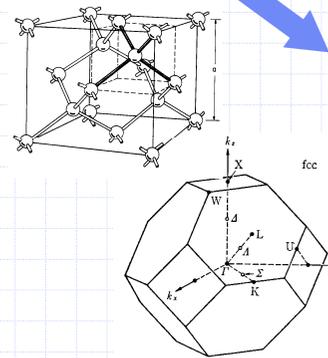
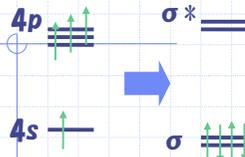
が得られる。

ここでMは単位格子中の原子軌道の総数である。

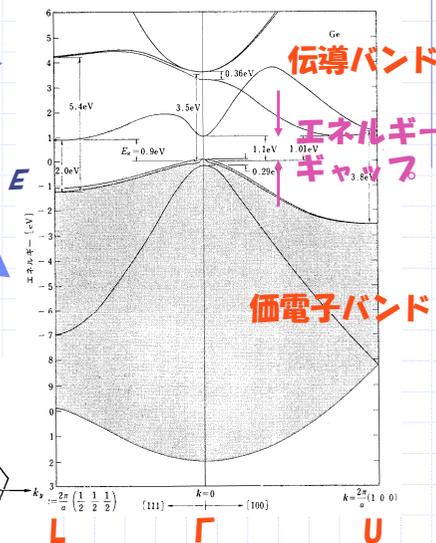
永年方程式をkの各点について解いてつないでいけば、右図のようなエネルギーバンドが得られる。



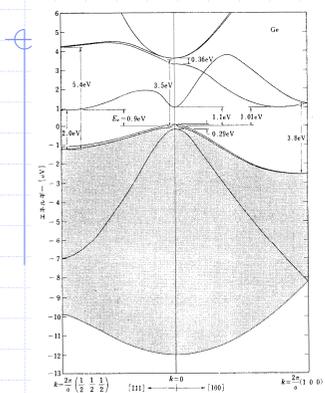
Ge原子



Geのエネルギーバンド



kを考えないと

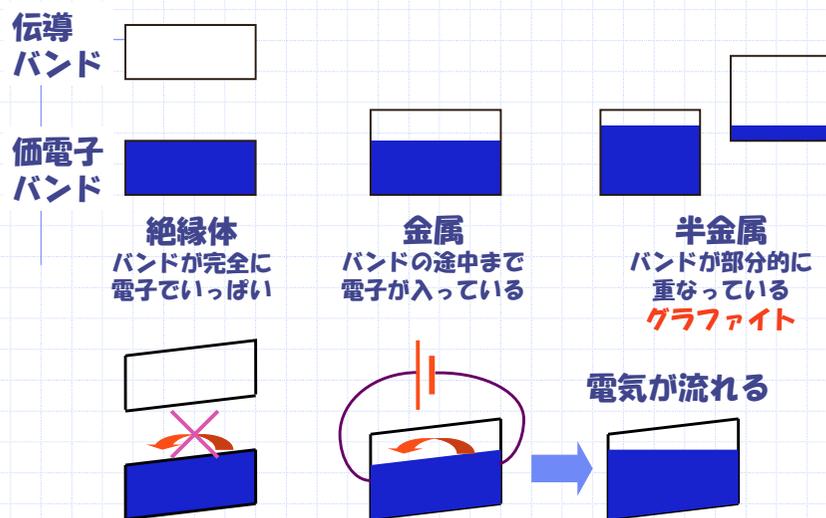


↑ エネルギーギャップ (バンドギャップ)
 C 5.47 eV
 Si 1.12 eV
 Ge 0.66 eV

半導体

Geのエネルギーバンド

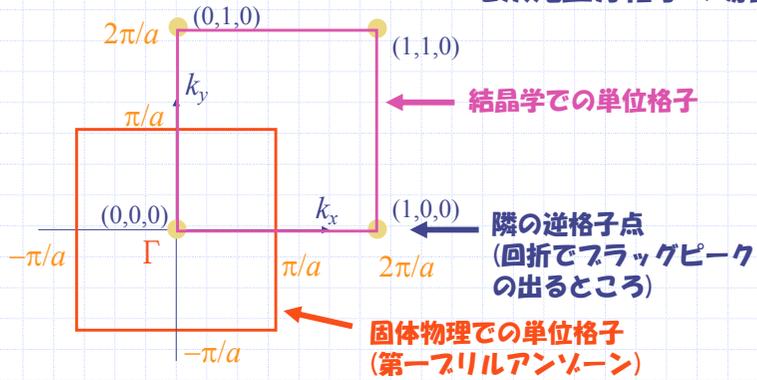
固体のエネルギーバンド



エネルギーバンドでは $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}} < k < e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}}$ をとった。

これを2次元、3次元にする。

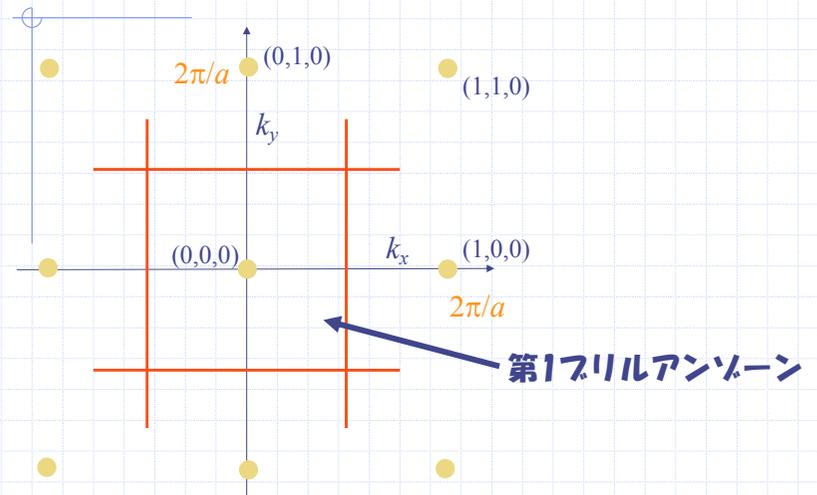
2次元正方格子の場合



固体物理では k 空間を $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$ から定義するため、逆格子点は $2\pi/a$ にある。
結晶学では k 空間を $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}}$ から定義するため、逆格子点は $1/a$ にある。

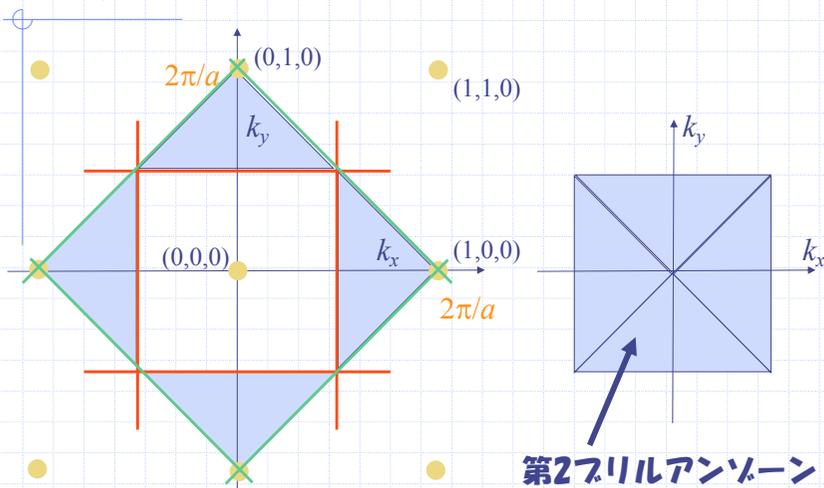
ブリルアンゾーンの作り方

隣の逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。

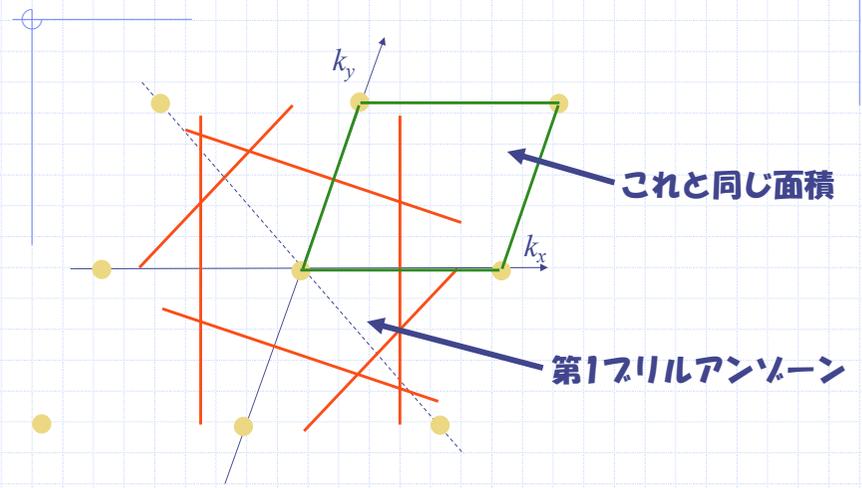


ブリルアンゾーンの作り方

隣の逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。

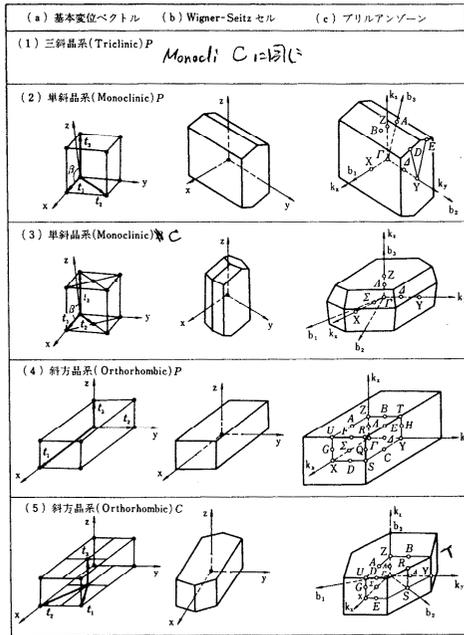


ブリルアンゾーンの作り方：軸が斜の場合



Bravais格子の Brillouinゾーン

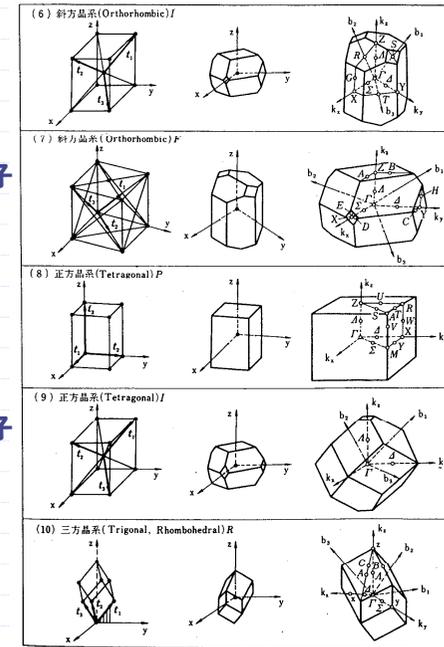
底心の逆格子は底心



Bravais格子の Brillouinゾーン

面心格子の逆格子は体心格子

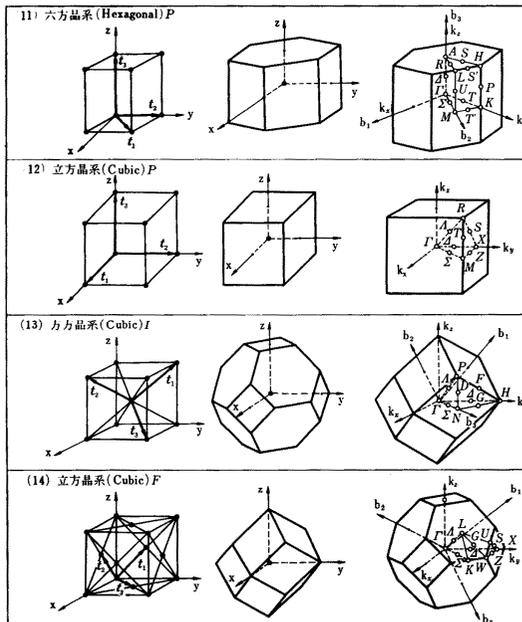
体心格子の逆格子は面心格子



Bravais格子の Brillouinゾーン

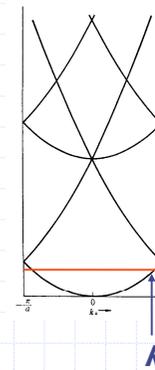
体心立方格子
bcc
body centered cubic

面心立方格子
fcc
face centered cubic



金属のフェルミ面

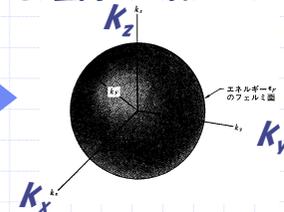
(1) アルカリ金属 Li, Na, K



フェルミ面 $\Leftrightarrow k_F$ のつくる面 $\Leftrightarrow E = E_F = \text{一定の面}$
 自由電子だとして

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \text{一定}$$

とすると k 空間での球。



アルカリ金属のフェルミ面は球から1%もずれていない。

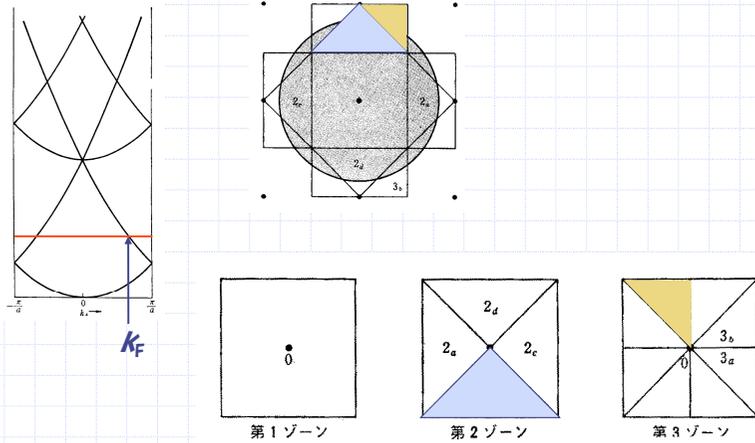
k 空間でエネルギーレベルは等間隔 ($\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$) で入っている。

アルカリ金属のフェルミ球の囲む体積はブリルアンゾーンの半分。

金属のフェルミ面

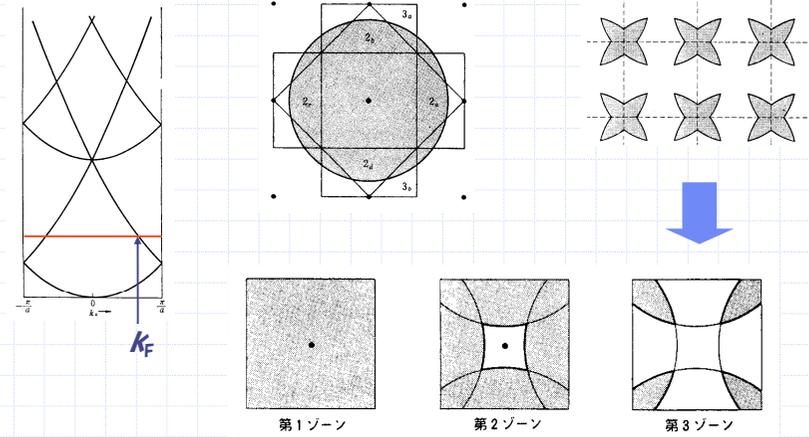
(1) 2価、3価の金属 Mg, Al

アルカリ土類金属のフェルミ球の囲む体積はブリルアンゾーンと等しい。



金属のフェルミ面

(2) 2価、3価の金属 Mg, Al



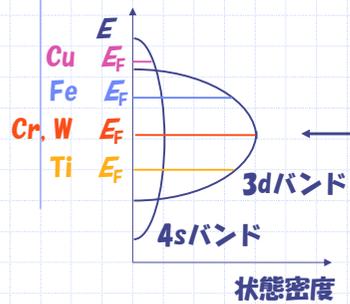
金属のフェルミ面

(3) 遷移金属

3dバンドは4sバンドよりも狭い。

s^1d^{n-1} に近い。

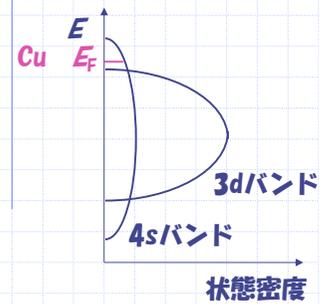
Wは最も融点が高い(3380°C)金属
← 結合が強い。



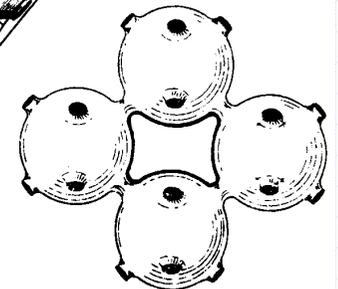
金属のフェルミ面

(4) Cu, Ag, Au

s^1d^{10} なのでアルカリ金属に極めて近い。



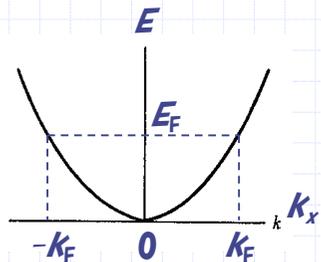
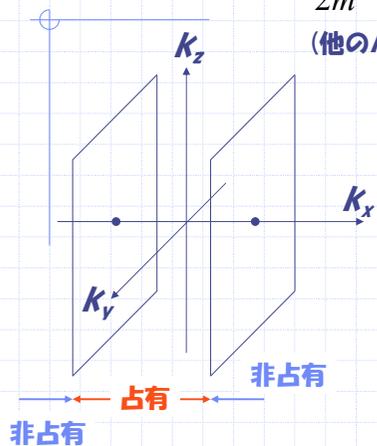
ほとんど球であるが一部のみ隣とつながっている。



一次元金属

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} = \text{一定} \quad \text{とすると} \quad k_x = k_F = \text{一定}$$

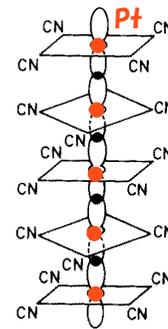
(他の k_y, k_z 方向には運動量を持たない
= 動かない。)



フェルミ面は1対の平面

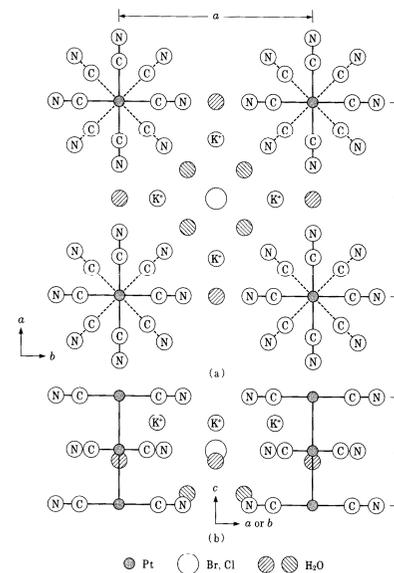
一次元金属の例

(1) 一次元白金錯体 KCP
 $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.40} \cdot xH_2O$



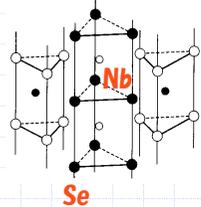
CNに囲まれたPtの
文字どおり金属一次元鎖

室温で金属、低温で半導体

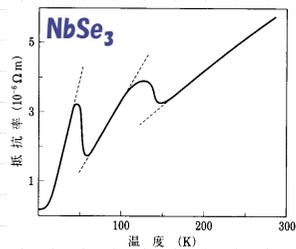
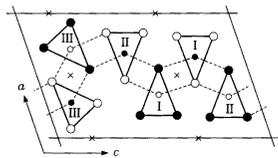
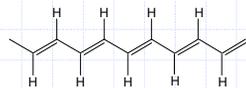


一次元金属の例

(2) NbSe₃

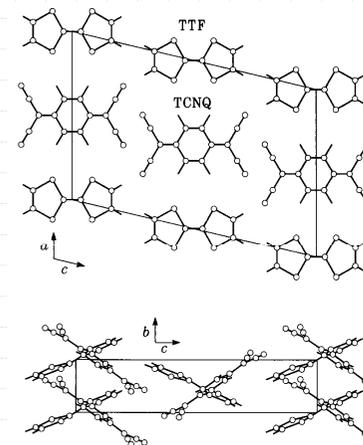
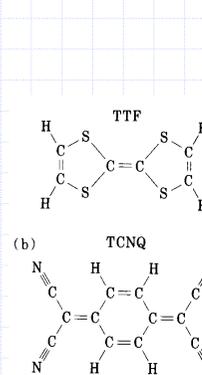


(3) ポリアセチレン



一次元金属の例

(4) 有機電荷移動錯体 (TTF)(TCNQ)

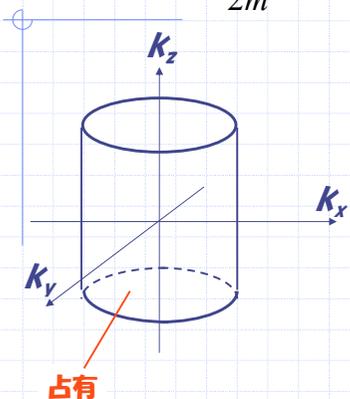


電気を流す方向

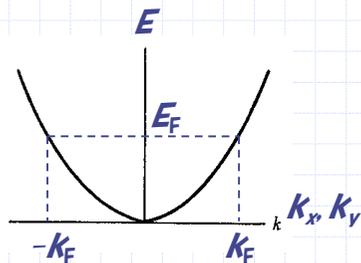
二次元金属

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) = \text{一定} \text{ とすると } k_x^2 + k_y^2 = k_F^2 = \text{一定}$$

→ 円



フェルミ面は円筒



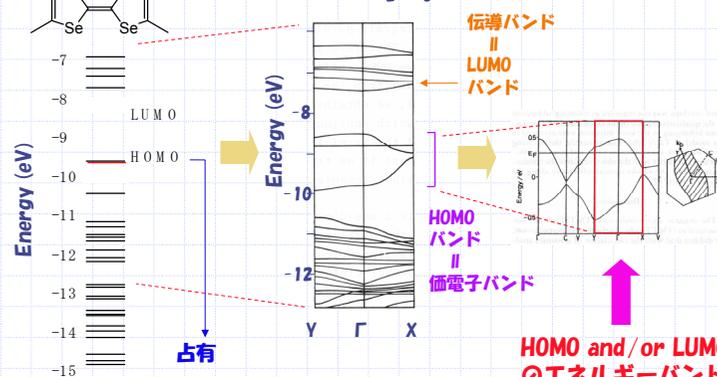
二次元金属の例
グラファイト
有機超伝導体

有機物：エネルギーレベル → エネルギーバンド

1個の分子



結晶
(TMTSF)₂PF₆



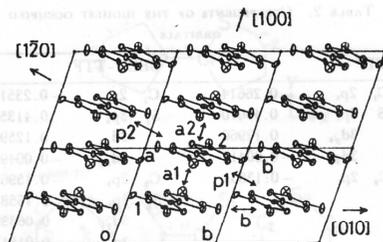
エネルギーレベル

エネルギーバンド

HOMO and/or LUMO
のエネルギーバンド
だけ考えれば十分

有機超伝導体のエネルギーバンド → 基本的にHOMOだけから構成

有機超伝導体のフェルミ面



トランスファー積分 (meV)

方向	HOMO
a1	200
a2	230
b	35
p1	20
p2	7

これを

$$\begin{vmatrix} \beta_{11} - E & \beta_{12} \\ \beta_{21} & \beta_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

に入れて解くと

最初の有機超伝導体

方向	相互作用
1→1	±b
2→2	±b
1→2	a/2
	-a/2
	a/2 - b
	-a/2 + b
	p1
	p2

$$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_b e^{ikb} + \beta_b e^{-ikb} = 2\beta_b \cos(kb)$$

$$\beta_{12} = \beta_{21}^* = \beta_{a1} e^{ika/2} + \beta_{a2} e^{-ika/2} + \beta_{p1} e^{ika/2 - kb} + \beta_{p2} e^{-ika/2 + kb}$$

(TMTSF)₂PF₆

$$E(k) = 2\beta_b \cos(kb) \pm \sqrt{\Delta}$$

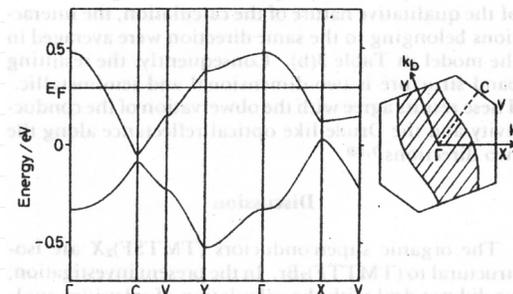
$$\Delta = [(\beta_{a1} + \beta_{a2}) \cos(\frac{ka}{2}) + (\beta_{p1} + \beta_{p2}) \cos(\frac{ka}{2} - kb)]^2 + [(\beta_{a1} - \beta_{a2}) \cos(\frac{ka}{2}) + (\beta_{p1} - \beta_{p2}) \cos(\frac{ka}{2} - kb)]^2$$

トランスファー積分 (meV)

方向 HOMO

a1	200
a2	230
b	35
p1	20
p2	7

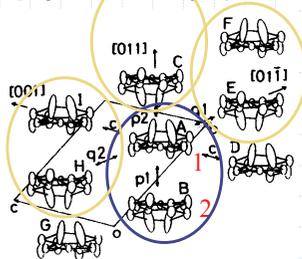
分子軌道計算からの計算値



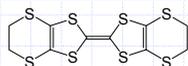
フェルミ面が1対の平面なので一次元伝導体。(擬一次元伝導体)
しかしフェルミ面は相当波打っている。→かなり二次元性あり。

有機超伝導体のフェルミ面

β -(BEDT-TTF)₂I₃



1→1
2→2
1→2

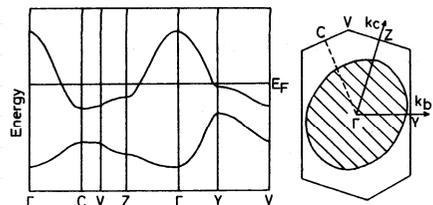


方向	相互作用 (meV)	方向	HOMO
1→1	±c	c	p1 245
2→2	±c	c	p2 84
1→2	b+c	p1	c 50
	c	q2	q1 127
	b	q1	q2 68

分子軌道計算より

$$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_c e^{ikc} + \beta_c e^{-ikc} = 2\beta_c \cos(kc)$$

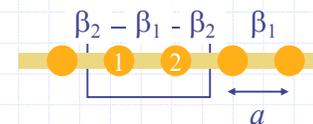
$$\beta_{12} = \beta_{21}^* = \beta_{p1} + \beta_{p2} e^{i(kb+kc)} + \beta_{q2} e^{ikc} + \beta_{q1} e^{ikb}$$



フェルミ面が円(円筒)なので二次元伝導体。

バンド計算プログラム <http://www.op.titech.ac.jp/lab/mori/lib/program.html>

(14) 1次元交互鎖



β が交互に β_1, β_2 である
一次元交互鎖のエネルギーバンド
→ 単位格子中の原子は 1, 2 の 2 原子

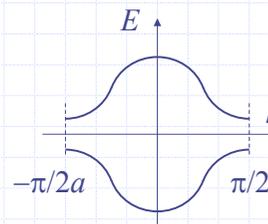
簡単のため $\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle = \alpha = 0$ とする。

$$\langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle^* = \beta_2 e^{-ika} + \beta_1 e^{ika}$$

1 からみて -a 方向に β_2 1 からみて a 方向に β_1

よって永年方程式は

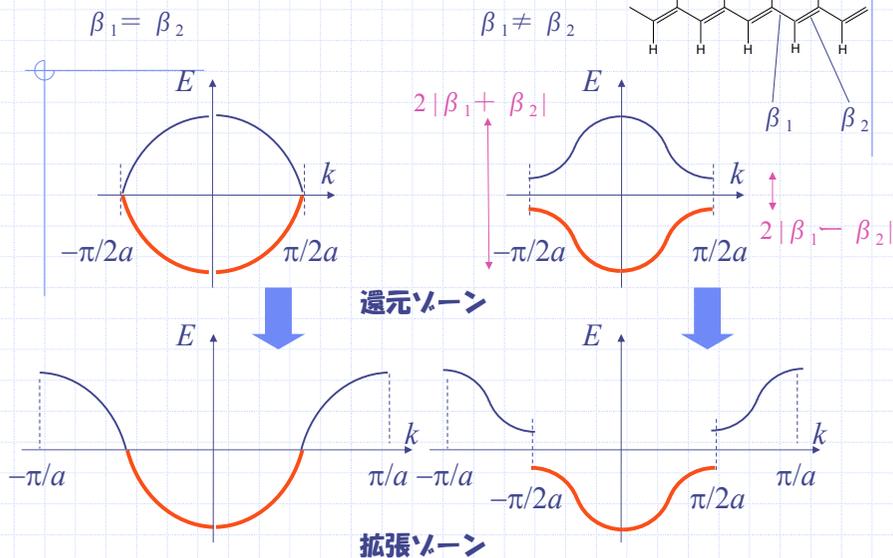
$$\begin{vmatrix} -E & \beta_2 e^{-ika} + \beta_1 e^{ika} \\ \beta_2 e^{ika} + \beta_1 e^{-ika} & -E \end{vmatrix} = 0$$



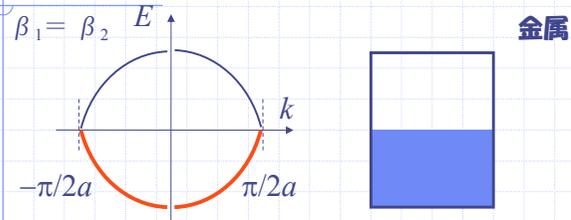
これを解くと右図のようになる。

倍角の公式 $2 \cos^2 \alpha = 1 + \cos 2\alpha$

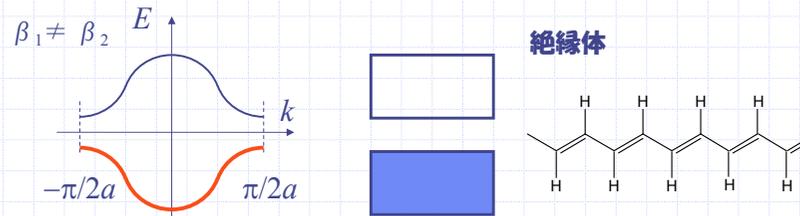
一重結合と二重結合の β は異なる。



このように格子の周期が長くなることによってエネルギーギャップが開き金属が絶縁体になることを **パイエルス絶縁化** という。



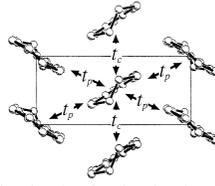
金属



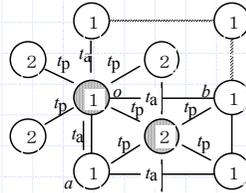
絶縁体

演習問題 θ 塩のバンド構造

有機導体で θ 構造、または herringbone 構造
 と言われる右図のような構造は、有機結晶の
 なかでも非常に広く見られる構造である。
 この構造のエネルギーバンドの式を求めよ。



単位格子中には同種の分子1と分子2の2分子が存在し、分子1どうしの間 (a 方向) と分子2どうしの方に
 トランスファー積分 t_a 、分子1と分子2との間 (斜め方向 ($a/2, b/2$) など) に
 トランスファー積分 t_p が存在する。



- (1) 分子1の隣には何個の分子1が存在するか。これから永年方程式の対角要素 F_{11} を求めよ。
- (2) 分子1の隣には何個の分子2が存在するか。これから永年方程式の非対角要素 F_{12} を求めよ。
- (3) 永年方程式を解いてエネルギーバンドを与える式 $E(k_a, k_b)$ を求めよ。

(トランスファー) e^{ik} (方向ベクトル) にしたがって行列要素を計算する

分子1 \rightarrow 分子1は $\pm a$ 方向上下に β_a があるので

$$F_{11} = \beta_a e^{ika} + \beta_a e^{-ika} = 2\beta_a \cos ka$$

分子2 \rightarrow 分子2についても同様

$$F_{22} = 2\beta_a \cos ka$$

分子2 \rightarrow 分子1は $\pm a/2 \pm b/2$ 方向に β_p があるので

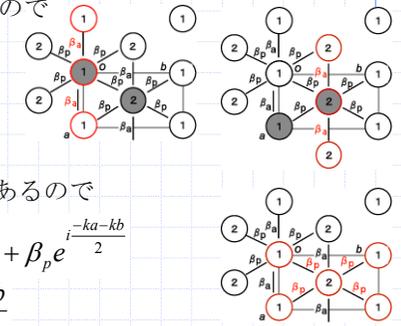
$$F_{21} = \beta_p e^{i\frac{ka+kb}{2}} + \beta_p e^{i\frac{ka-kb}{2}} + \beta_p e^{i\frac{-ka+kb}{2}} + \beta_p e^{i\frac{-ka-kb}{2}}$$

$$= 2\beta_p \cos \frac{ka+kb}{2} + 2\beta_p \cos \frac{ka-kb}{2}$$

永年方程式は

$$\begin{vmatrix} F_{11} - E & F_{12} \\ F_{12} & F_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E = \pm F_{11} \pm F_{12}$$

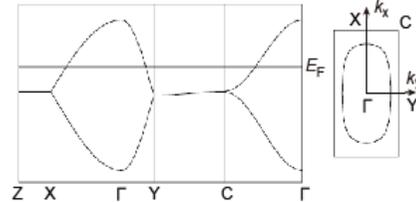
$$E = \pm 2\beta_a \cos ka \pm 2\beta_p \cos \frac{ka+kb}{2} + 2\beta_p \cos \frac{ka-kb}{2}$$



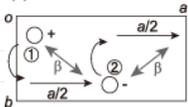
$\beta_a = 101$, $\beta_p = 25$ meV としてこれを計算すると (tbmap)

$$E = \pm 2\beta_a \cos ka \pm 2\beta_p \cos \frac{ka+kb}{2} + 2\beta_p \cos \frac{ka-kb}{2}$$

ZX間とYC間が縮退する
 のは
 k_x 方向 2回らせん screw
 k_y 方向 映進面 glide
 が存在するため
 (実質的な格子周期は半分)



(a) Screw axis



(b) Glide plane

