

エネルギーバンド (強結合近似)

右のような一次元鎖のLCAO-MO
(ポリアセチレンのHückel MO)

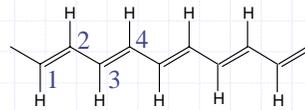
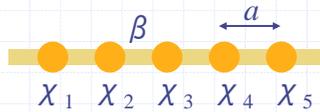
$$\phi = \sum_n c_n \chi_n$$

の永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \dots \\ \beta & \alpha - E & \beta & \\ 0 & \beta & \alpha - E & \\ \dots & & & \dots \end{vmatrix} = 0$$

$N \times N$ 次

これを直接解く方法もあるが、別の解法をとる。



$$\phi = \sum_n c_n \chi_n$$

で1セル $r \rightarrow r+a$ 平行移動しても

原子の番号を付け替えただけなので

物理的内容は変化しないはず。

したがって、電子密度 $\rho = \phi^* \phi$ は

変化しない。よって各原子について $c_{n+1}^* c_{n+1} = c_n^* c_n$

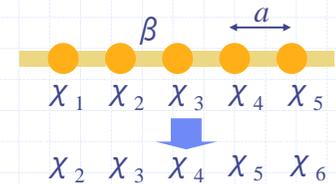
つまり c_n で変化しているのは位相のみなので、これを

$c_{n+1} = c_n e^{i\theta} = c_n e^{ika}$ とおく。つまり ϕ は

$$\begin{aligned} \phi &= c_0 [\chi_0 + e^{ika} \chi_1 + e^{i2ka} \chi_2 + e^{i3ka} \chi_3 + e^{i4ka} \chi_4 + \dots] \\ &= c_0 \sum_n e^{inka} \chi_n \end{aligned}$$

の形になる。(Bloch関数)

c_0 は規格化定数にすぎないので以下忘れる。



$$\phi = \sum_n e^{inka} \chi_n \quad \text{のエネルギーは}$$

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int (\sum_m e^{-imka} \chi_m^*) H (\sum_n e^{inka} \chi_n) d\tau}{\int (\sum_m e^{-imka} \chi_m^*) (\sum_n e^{inka} \chi_n) d\tau}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\sum_n \sum_m e^{i(n-m)ka} \int \chi_m^* H \chi_n d\tau}{\sum_n \sum_m e^{i(n-m)ka} \int \chi_m^* \chi_n d\tau} \end{aligned}$$

$$= \frac{N(e^{ika} \beta + \alpha + e^{-ika} \beta)}{N}$$



$$\begin{aligned} \beta &= \int \chi_{n-1}^* H \chi_n d\tau & \beta &= \int \chi_{n+1}^* H \chi_n d\tau \\ \alpha &= \int \chi_n^* H \chi_n d\tau \end{aligned}$$

$$E = \alpha + 2\beta \cos ka \quad \leftarrow \cos ka = \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2}$$

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

(1) 周期関数なので $-\pi < ka < \pi$ あるいは

$$\left\{ \quad \right\} < k < \left\{ \quad \right\}$$

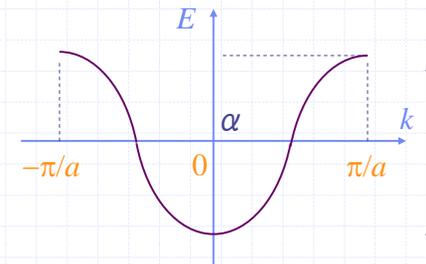
のみ考えればよい。

(2) $\beta < 0$ なので

$$E \text{の最大値は} \quad k = \pi/a \text{で} \quad E = \left\{ \quad \right\}$$

$$E \text{の最小値は} \quad k = 0 \text{で} \quad E = \left\{ \quad \right\}$$

(3) 全体で **バンド幅** $\left\{ \quad \right\}$ のエネルギーバンド



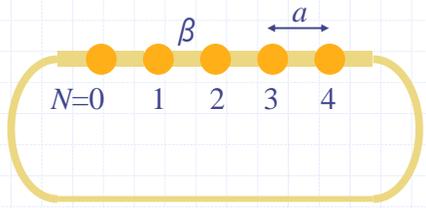
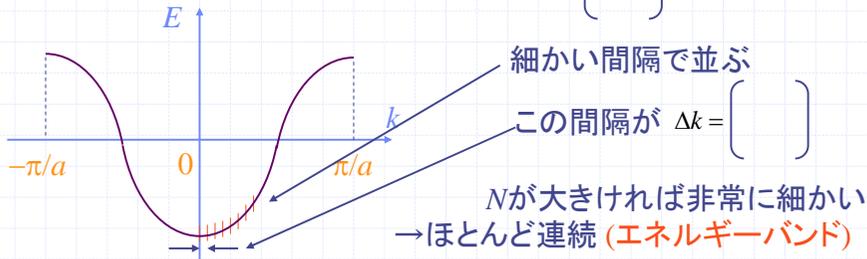
$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$$\phi = \sum_n e^{in ka} \chi_n$$

(4) 右のように輪にする。
(そうしないと端に特別な「表面状態」ができてしまう。)

全体でN原子あるとすると、N番目=0番目だから

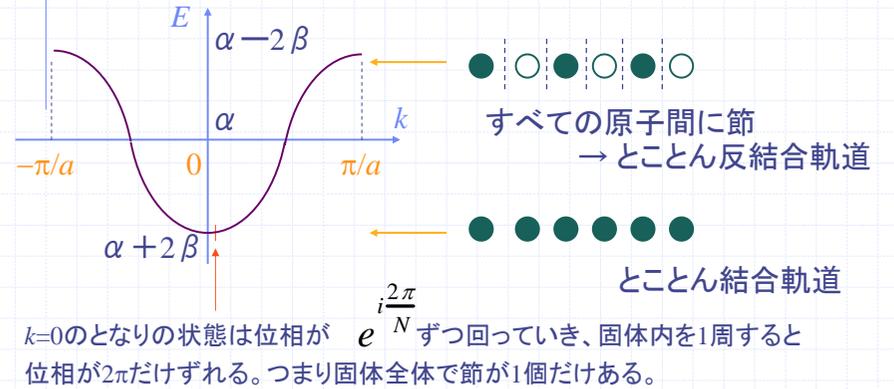
$$e^{iNka} = 1 \rightarrow Nka = 2\pi n \quad (n: \text{整数}) \rightarrow k = \left[\frac{2\pi n}{Na} \right] \text{ 周期的境界条件}$$



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

$$(5) \phi = \sum_n e^{in ka} \chi_n$$

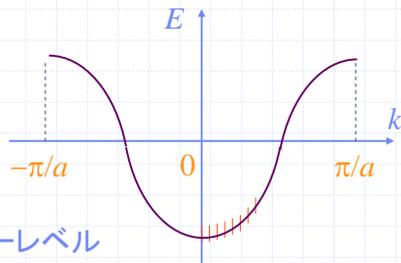
$$\begin{aligned} k=0 \text{ とおくと } & \phi = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots \\ k=\pi/a \text{ とおくと } & \phi = \left[\dots \right] \end{aligned}$$



(6) 総レベル数

$$\frac{2 \times \frac{\pi}{a}}{\frac{2\pi}{Na}} = \left[\frac{Na}{a} \right] \text{ レベルの間隔}$$

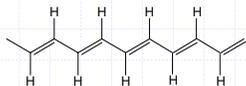
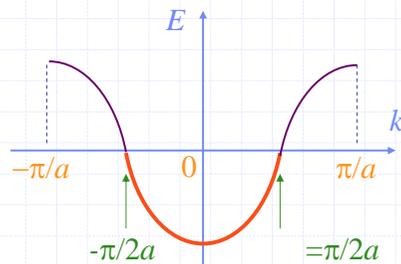
N個の原子 → N個のエネルギーレベル



(7) N個の電子があると

$$2 \frac{2k_F}{2\pi} = N \rightarrow k_F = \left[\frac{\pi N}{2a} \right]$$

電子が半分つまっている。
(half-filled)



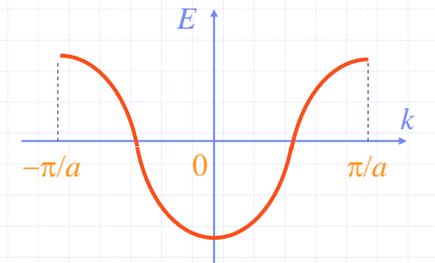
ポリアセチレンで結合交代がまったくない場合

(8) 2N個の電子があると

$$2 \frac{2k_F}{2\pi} = 2N \rightarrow k_F = \left[\frac{\pi N}{a} \right]$$

全部の状態が占有

1つの原子軌道 χ あたり2個の電子が入る。↑と↓

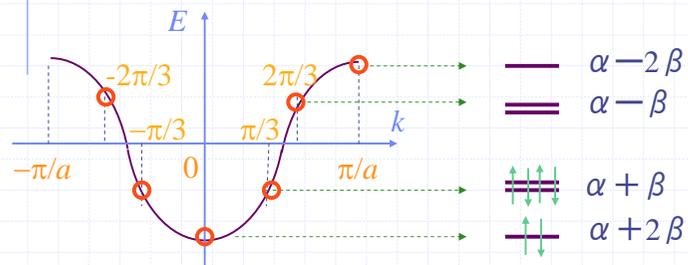


(9) $N=6$ の場合

$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{6a} \quad \text{なので} \quad E = \alpha + 2\beta \cos ka = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{6}$$

$$E = \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix}$$

$0, \pm\pi/3, \pm2\pi/3, \pi$



ベンゼンの π 軌道(Hückel法)

同様にして任意の N 個の C をもつ環の Hückel 法分子軌道が計算できる。

演習問題 シクロペンタジエニルアニオン

シクロペンタジエニルアニオンは右図のような分子で、一電荷は非局在化しているため正五角形をしている。この分子の π 電子系のエネルギーレベルを強結合近似の式 $E = \alpha + 2\beta \cos ka$ を利用して求める。



(1) $N=5$ としたとき許される k の値、 $0, \pm A, \pm B$ を求めよ。

(2) エネルギーレベルを求めよ。

ただし $\cos(2\pi/5) = \cos 72^\circ = 0.309$ 、 $\cos(4\pi/5) = \cos 144^\circ = -0.809$ を用いよ。

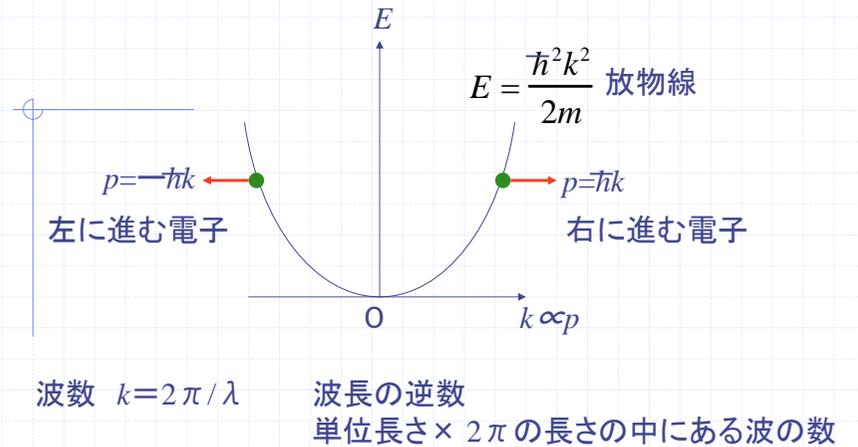
(3) アニオンのエネルギーをラジカル、カチオンのエネルギーと比較せよ。得られた結果を Hückel 則を適用して説明せよ。

自由電子

- (1) 量子力学の基本原理解から、一番簡単な自由電子の場合について調べる。
- (2) 金属電子を自由電子とみなして、多数の自由電子がある場合のエネルギーや運動量の分布について調べる。
- (3) 電子の分布をフェルミ統計に基づいて調べ、 $T \neq 0$ での金属電子の性質について議論する。

統計力学: 古典統計(ボルツマン)

量子統計(フェルミ統計、ボーズ統計)

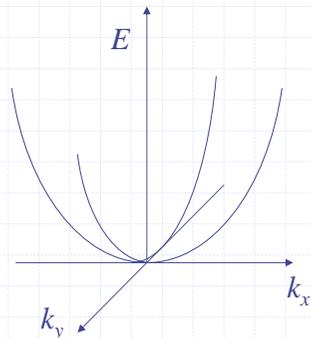


三次元の場合には $E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V$ なので
Schrödinger方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \phi = E \phi$$

$V=0$ のときの解(固有関数)は $\phi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$

エネルギー(固有値)は $E = \left[\right]$



k_{xz} 方向は描けない

今、無限に広がった空間ではなく、長さ L の箱に閉じ込められており、かつ $x=L$ の端が壁ではなく、 $x=0$ につながっているとする。

(つなげないと壁のために「表面準位」が出てしまう。)

$$\phi(x+L, y, z) = \phi(x, y, z)$$

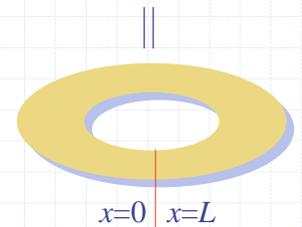
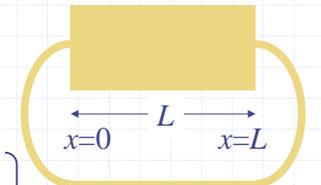
$$e^{ik_x L} = 1 \rightarrow k_x L = 2\pi n \rightarrow k_x = \left[\right]$$

(n : 整数)

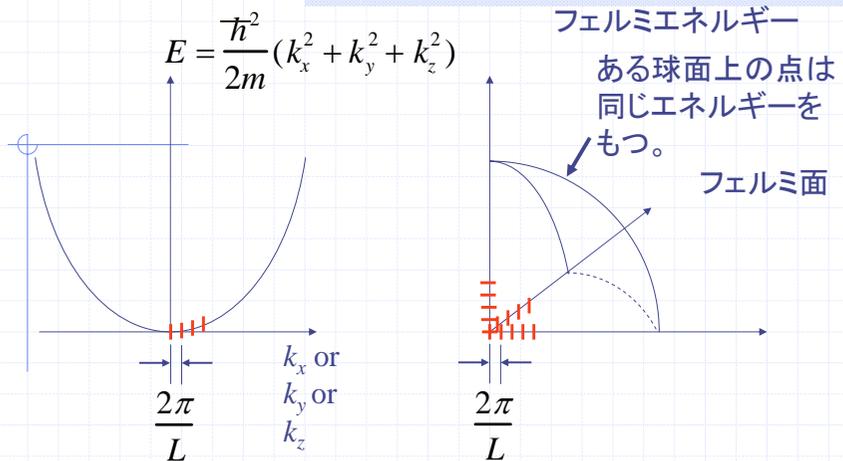
同様に y, z 方向にも

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

(一辺 L の立方体とする。)



周期的境界条件



エネルギーレベルの間隔
 → L が大きければほぼ連続
 → エネルギーバンド

パウリの排他原理に従って
 N 個の電子をつめていく。
 最低エネルギーの原点から
 はじめて半径 $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$
 の球内に電子をつめると

半径 k の球の体積

$$2 \frac{\frac{4\pi}{3} k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = N \rightarrow \left[\frac{V}{3\pi^2} k^3 \right] = N \quad \text{ただし } V = L^3$$

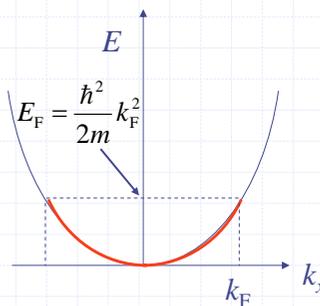
状態の間隔(3次元)
 1つのエネルギーレベルに
 ↑と↓スピンの2個の電子

最もエネルギーの高い電子
 (フェルミエネルギー)では
 $k_F^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ なので

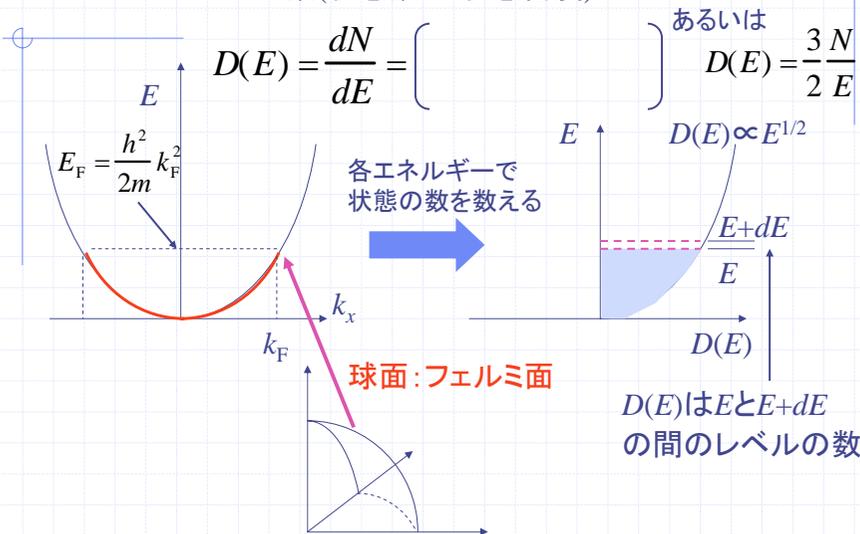
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \times \left(\right)$$

逆に N について解いて

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \times \left(\right)$$



これを E について微分して、単位エネルギーあたりの
 エネルギーレベルの数(状態数 or 状態密度)は



状態密度の別の導き方

