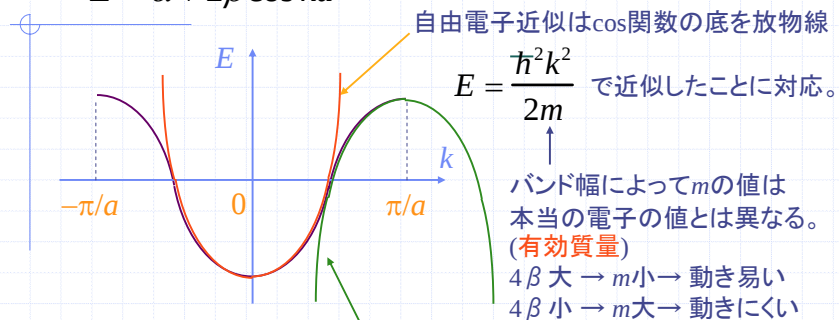


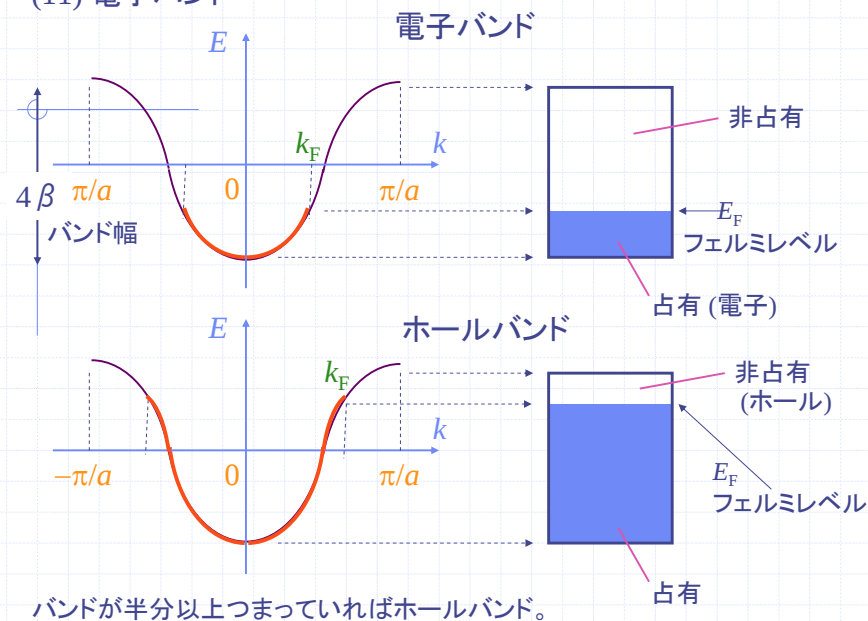
(10) 自由電子近似との対応

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



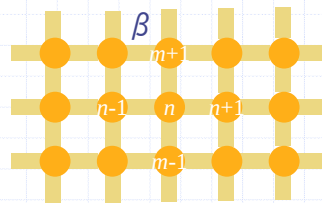
バンドの上半分は $m < 0$ の自由電子で近似できる。
 電場をかけたのと逆方向に動く「電子」
 $\rightarrow$ +電荷をもったホール

(11) 電子バンド



(12) 2次元正方格子

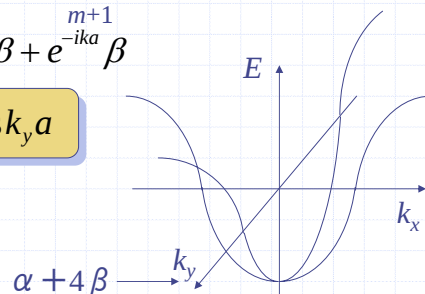
$$\phi = \sum_n \sum_m e^{inka} e^{imka} \chi_{nm}$$



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

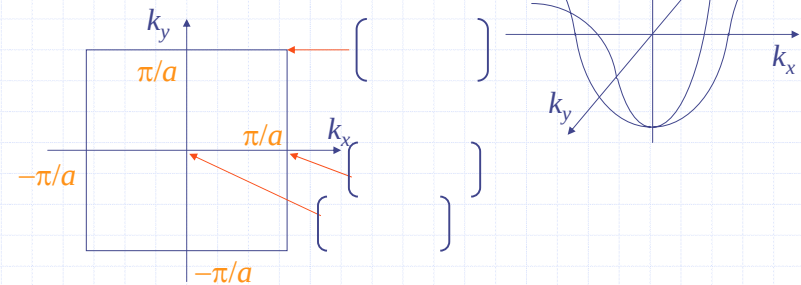
$$E = e^{\frac{n-1}{ika}} \beta + \alpha + e^{\frac{n+1}{ika}} \beta + e^{\frac{m-1}{ika}} \beta + e^{\frac{m+1}{ika}} \beta$$

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



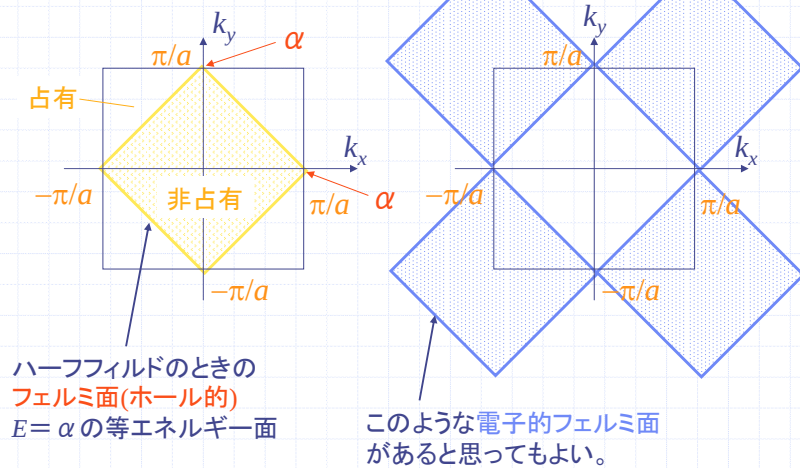
(12) 2次元正方格子

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



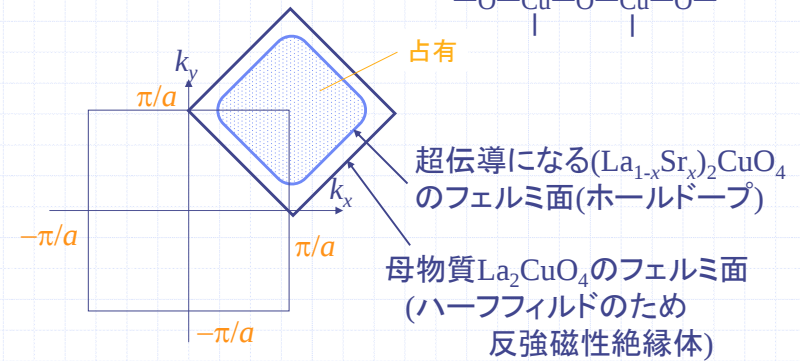
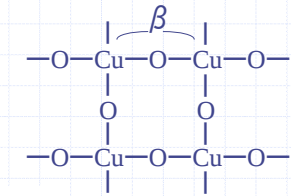
(12) 2次元正方格子

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



(12) 2次元正方格子

銅酸化物の高温超伝導体
(La_{1-x}Sr_x)₂CuO₄

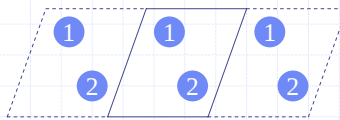


La₂Cu²⁺O₄のためCuはd⁹ d_{x²-y²}バンドに電子が1個 (ハーフフィルド)

(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

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

と「分子軌道」に代わる「結晶軌道」は

$$\phi = \sum_i \sum_n c_i e^{ink_a} \chi_i(n)$$

これから $E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$ 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_i の連立方程式をつくり、永年方程式を求めると

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

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

$$\alpha_{ii}(k) = \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{ink_a} \chi_i(n)) d\tau = \alpha_i + \sum_n \beta_{ii}(n) e^{ink_a} \quad \beta_{ii}(n) = \int \chi_i^*(0) H \chi_i(n) d\tau$$

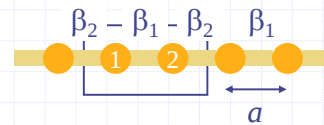
$$\beta_{ij}(k) = \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{ink_a} \chi_j(n)) d\tau$$

$$= \sum_n \beta_{ij}(n) e^{ink_a} \quad r \text{ 方向に相互作用 } \beta \text{ があるとき、} \beta e^{ikr} \text{ を足し合わせればよい。}$$

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

(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。

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

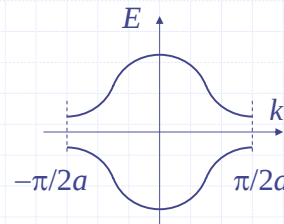
1からみて-a方向に β_2

1からみてa方向に β_1

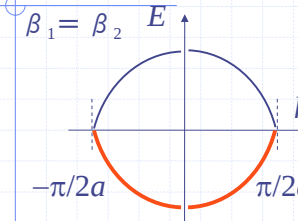
よって永年方程式は

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

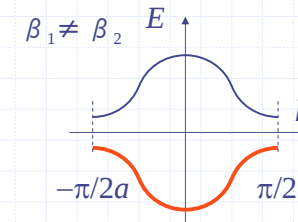
これを解くと右図のようになる。



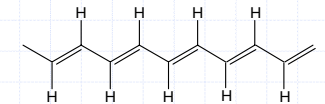
このように格子の周期が長くなることによってエネルギーギャップが開き金属が絶縁体になることを **パイエルス絶縁化** という。



金属



絶縁体



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(N個,
 1原子あたり1つとは限らない)
 のLCAO-MO

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i$$

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

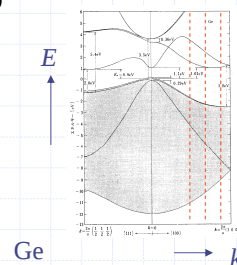
$N \times N$ 次の永年方程式

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

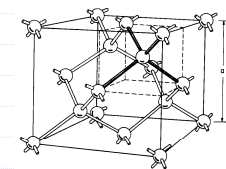
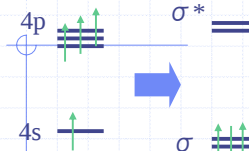
が得られる。

ここでNは単位格子中の原子軌道の総数である。

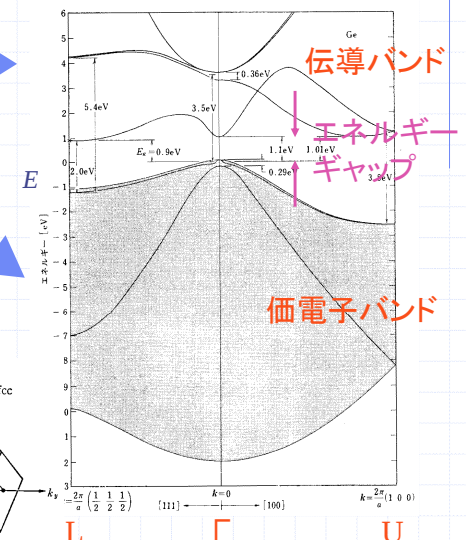
永年方程式をkの各点について解いてつないでいけば、右図のようなエネルギーバンドが得られる。



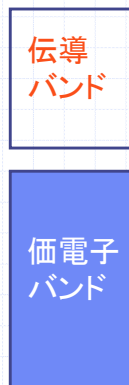
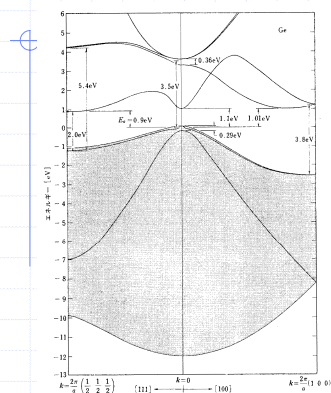
Ge原子



Geのエネルギーバンド



kを考えないと



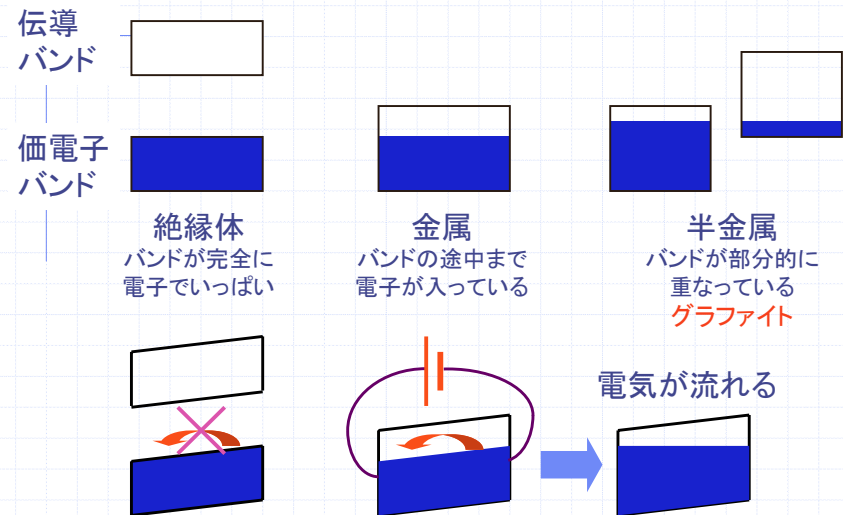
エネルギーギャップ (バンドギャップ)

C	5.47 eV
Si	1.12 eV
Ge	0.66 eV

半導体

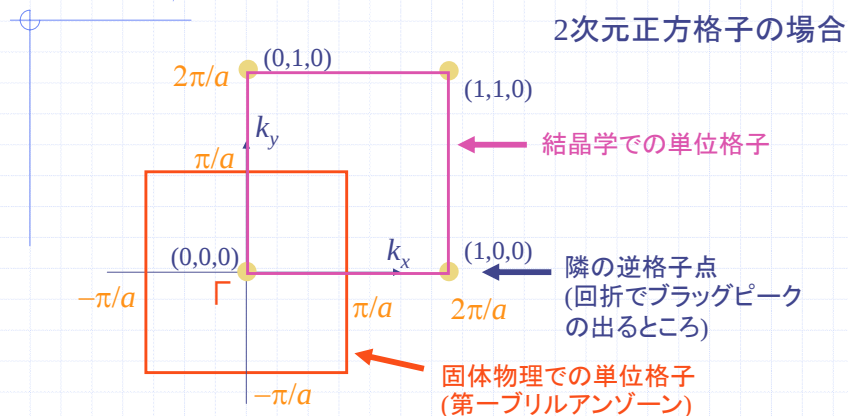
Geのエネルギーバンド

固体のエネルギーバンド



エネルギーバンドでは $-\pi/a < k < \pi/a$ をとった。

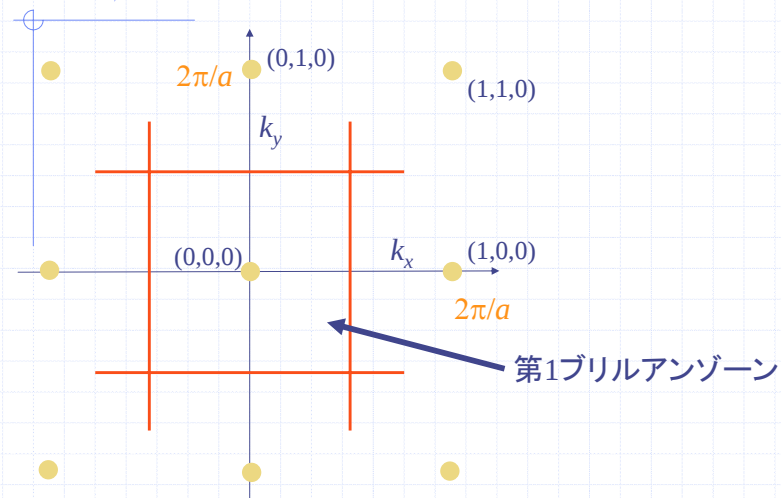
これを2次元、3次元にする。



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

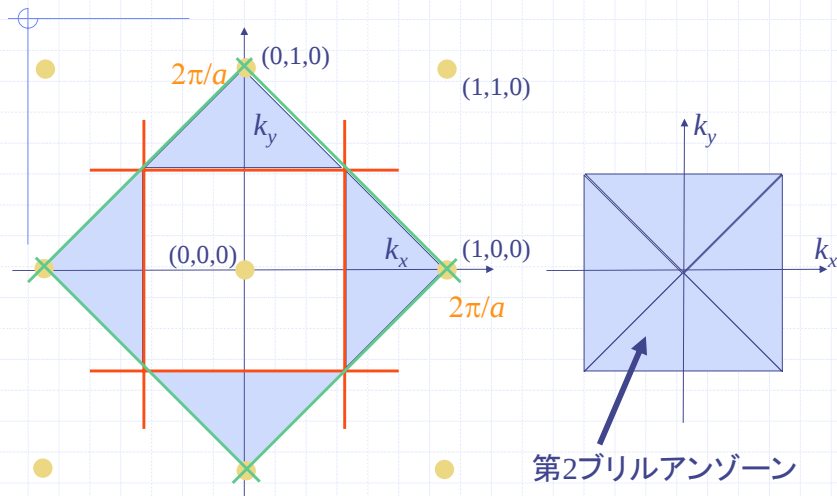
ブリルアンゾーンの作り方

隣りの逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。

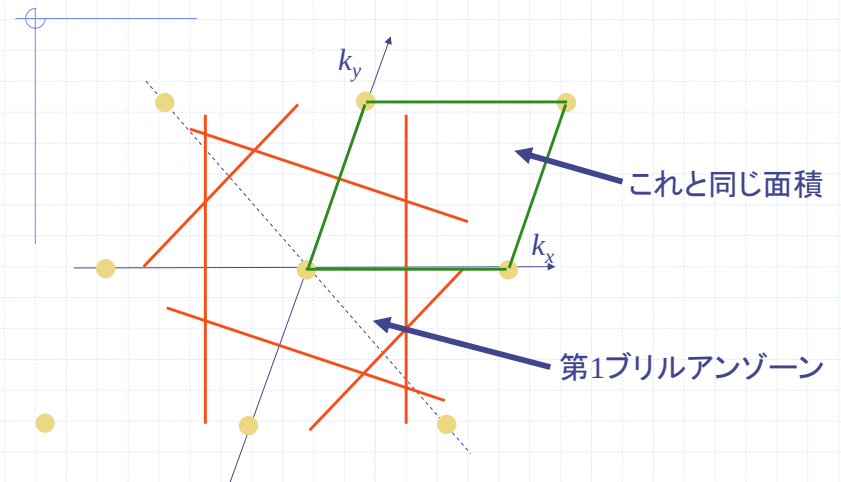


ブリルアンゾーンの作り方

隣りの逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。

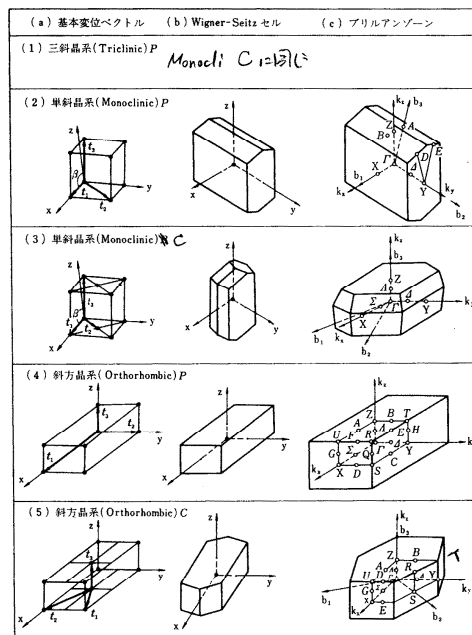


ブリルアンゾーンの作り方: 軸が斜の場合



Bravais格子の Brillouinゾーン

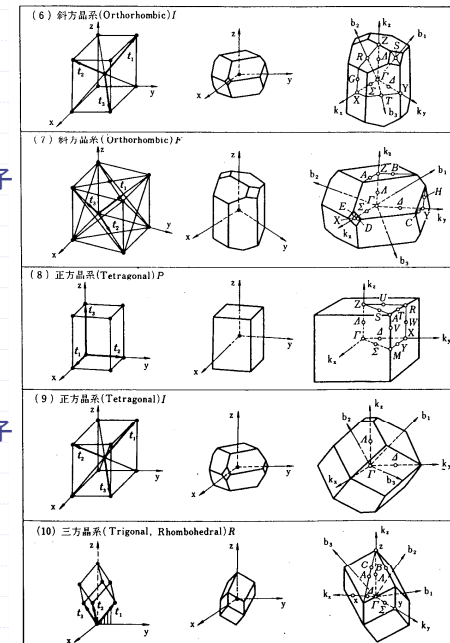
底心の逆格子は底心



Bravais格子の Brillouinゾーン

面心格子の逆格子は体心格子

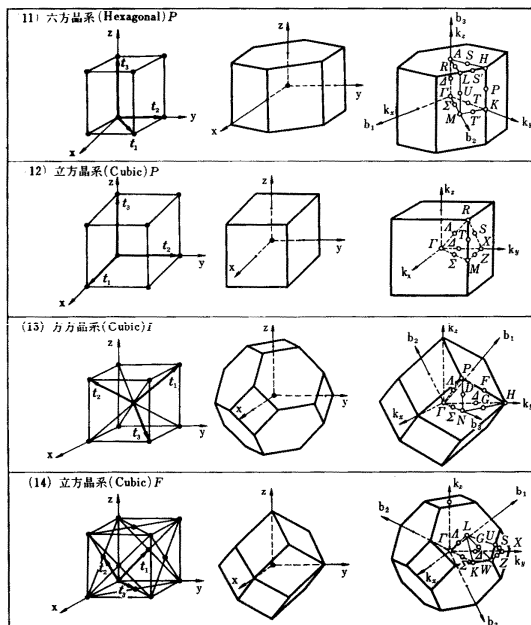
体心格子の逆格子は面心格子



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

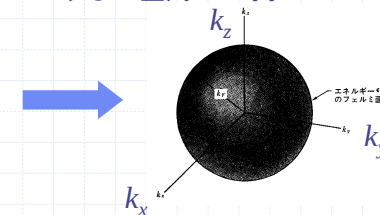
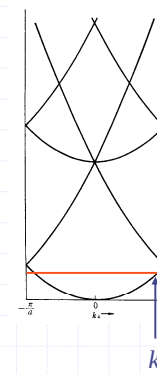
(1) アルカリ金属 Li, Na, K

フェルミ面 $\Leftrightarrow k_F$ のつくる面 $\Leftrightarrow E=E_F$ =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。

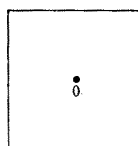
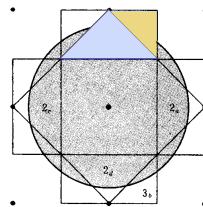
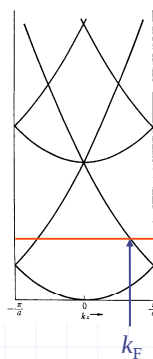
k 空間でエネルギーレベルは等間隔 ($\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$) で入っている。

➡ 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。

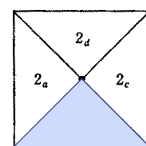
金属のフェルミ面

(1) 2価、3価の金属 Mg, Al

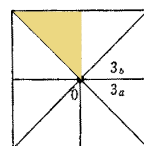
アルカリ土類金属の
フェルミ球の囲む体積は
ブリルアンゾーンと等しい。



第1ゾーン



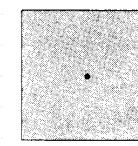
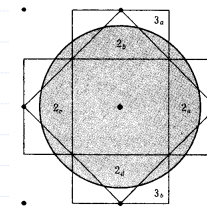
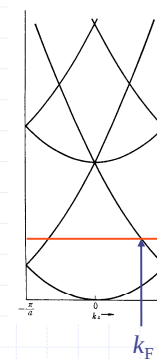
第2ゾーン



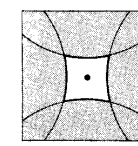
第3ゾーン

金属のフェルミ面

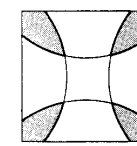
(2) 2価、3価の金属 Mg, Al



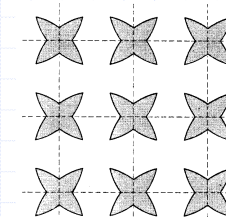
第1ゾーン



第2ゾーン

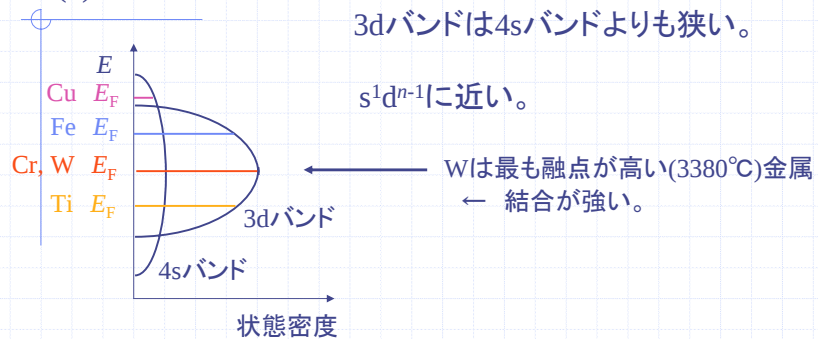


第3ゾーン



金属のフェルミ面

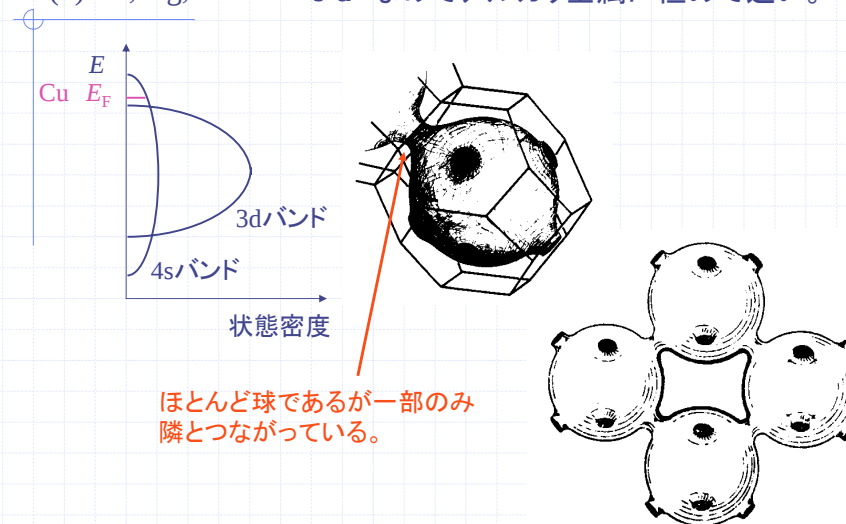
(3) 遷移金属



金属のフェルミ面

(4) Cu, Ag, Au

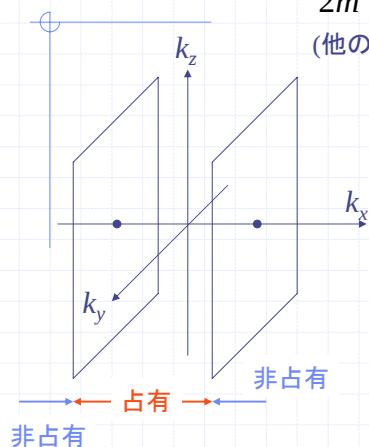
s^1d^{10} なのでアルカリ金属に極めて近い。



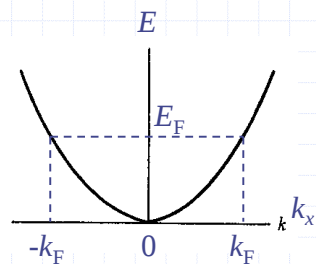
一次元金属

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

(他の k_y, k_z 方向には運動量を持たない
 = 動かない。)

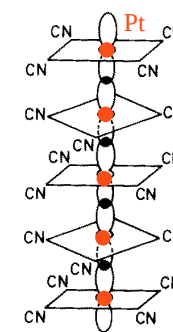


フェルミ面は1対の平面



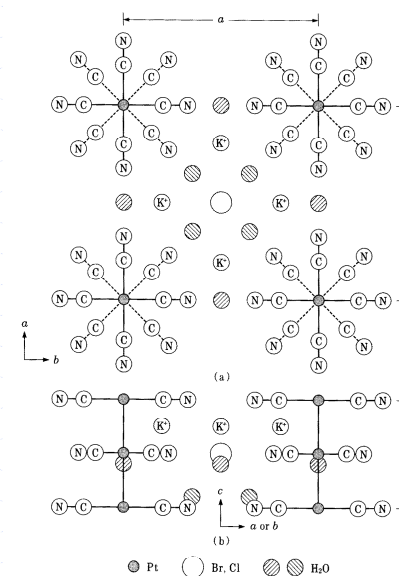
一次元金属の例

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



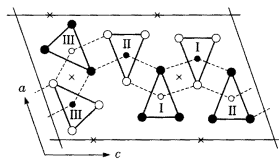
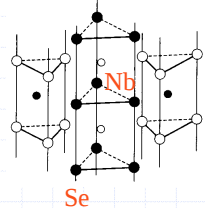
CNに囲まれたPtの
 文字とおり金属一次元鎖

室温で金属、低温で半導体

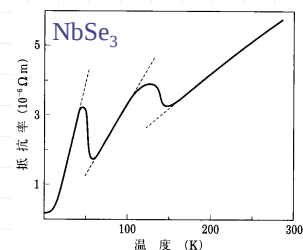
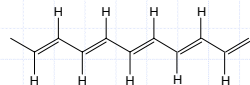


一次元金属の例

(2) NbSe₃

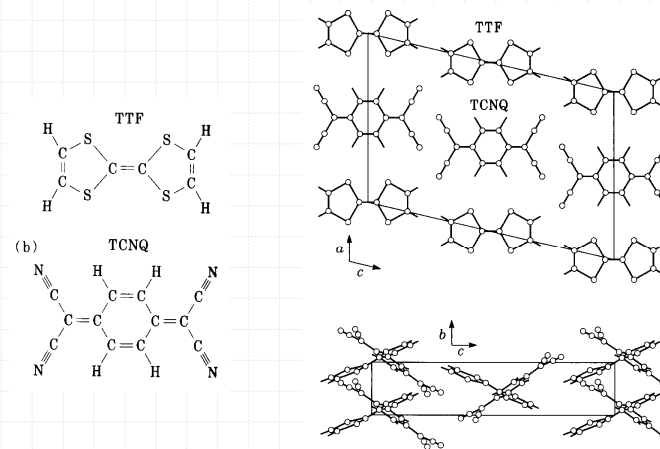


(3) ポリアセチレン



一次元金属の例

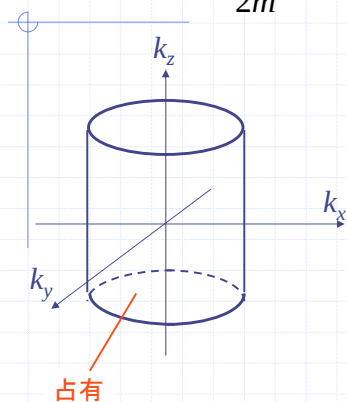
(4) 有機電荷移動錯体 (TTF)(TCNQ)



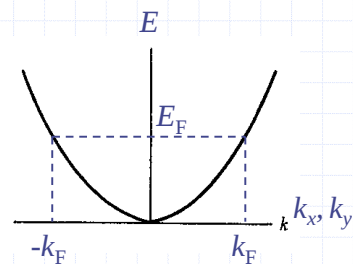
電気を流す方向

二次元金属

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

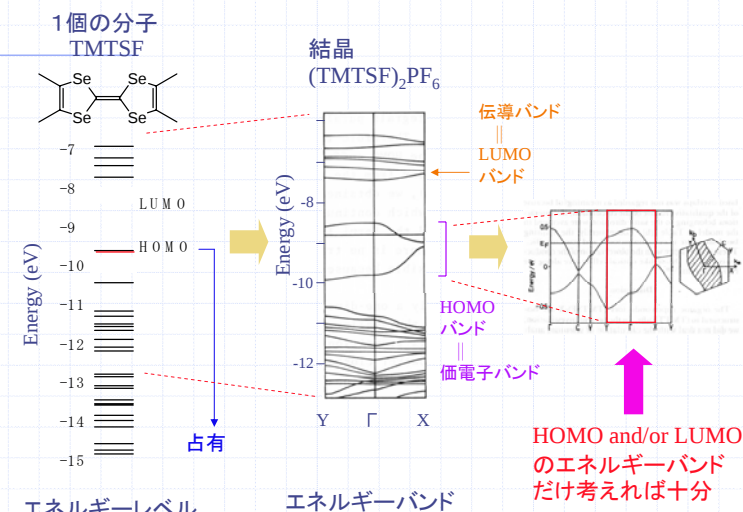


フェルミ面は円筒



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



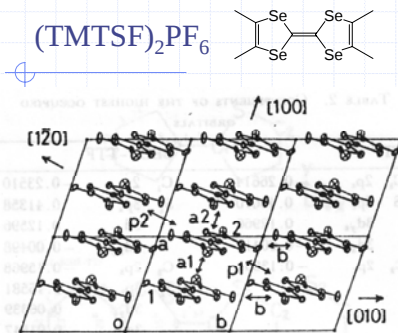
エネルギーレベル

エネルギーバンド

有機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

最初の有機超伝導体



方向	相互作用
1→1	±b b
2→2	±b b
1→2	a/2 a1
	-a/2 a2
	a/2 - b p1
	-a/2 + b p2

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

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

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

(TMTSF)₂PF₆

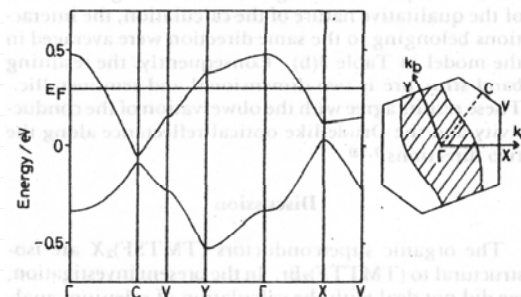
$$E(k) = 2\beta_b \cos(kb) \pm \sqrt{\Delta}$$

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

トランスファー積分(meV)

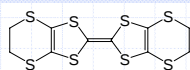
方向	HOMO
a1	200
a2	230
b	35
p1	20
p2	7

分子軌道計算からの計算値



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

有機超伝導体のフェルミ面



1→1	±c
2→2	±c
1→2	p1

b+c	p2
c	q2
b	q1

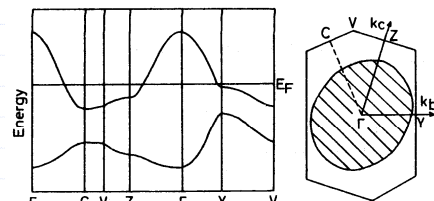
トランスファー積分(meV)

方向	HOMO
p1	245
p2	84
c	50
q1	127
q2	68

分子軌道計算より

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

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

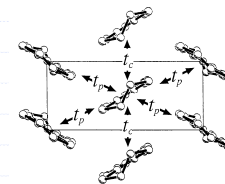


フェルミ面が円(円筒)なので次元伝導体。

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

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どうしの間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_b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F₁₁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F₁₂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。

