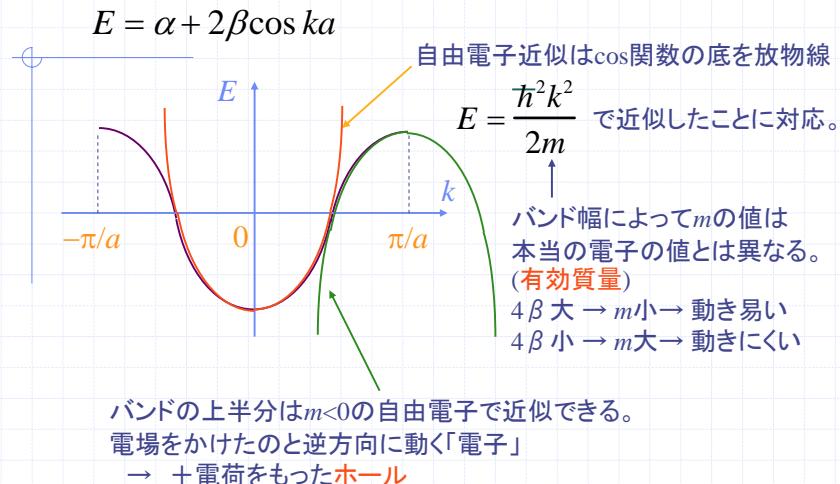
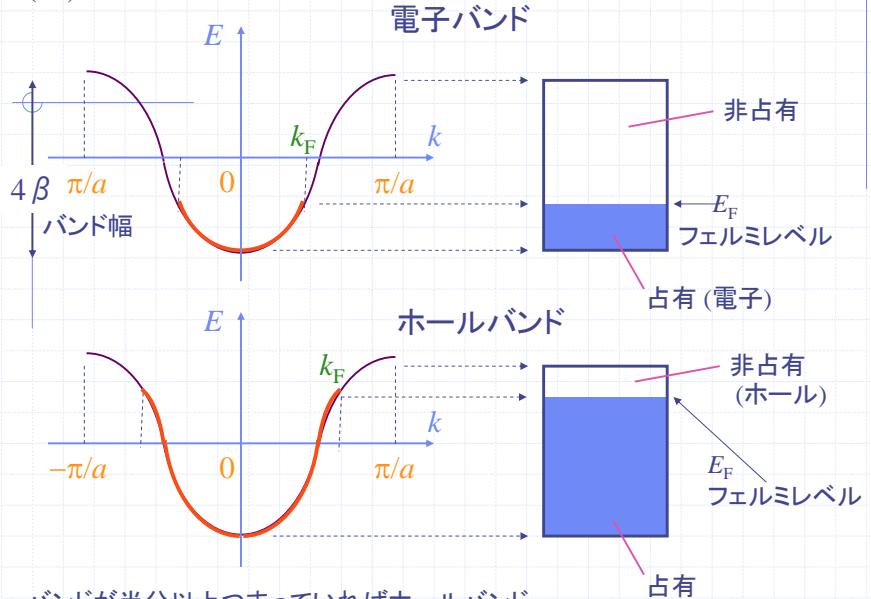


### (10) 自由電子近似との対応

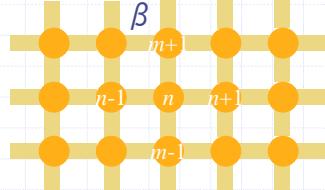


### (11) 電子バンド



### (12) 2次元正方格子

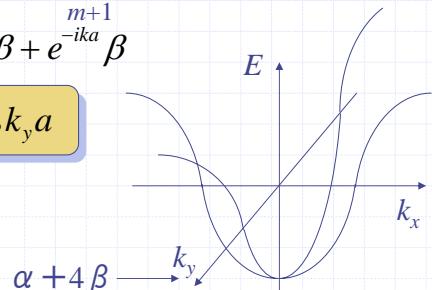
$$\phi = \sum_n \sum_m e^{inka} e^{imka} \chi_{nm}$$



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

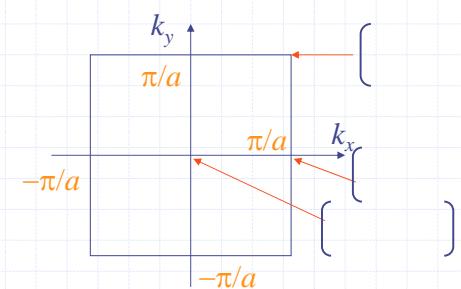
$$E = e^{ika} \beta + \alpha + e^{-ika} \beta + e^{ika} \beta + e^{-ika} \beta$$

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

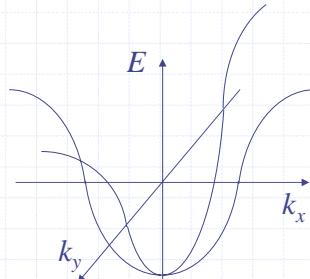


### (12) 2次元正方格子

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

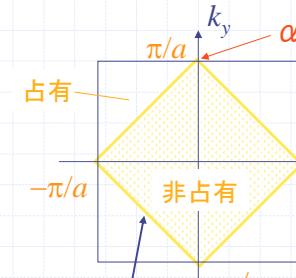


バンド幅は  $8\beta$   
(一般にバンド幅は  $2z\beta$   $z$  は隣の原子数(配位数))

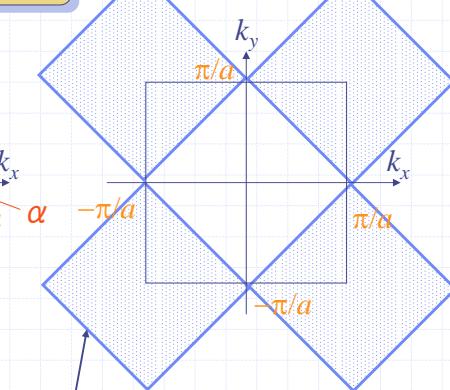


## (12) 2次元正方格子

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



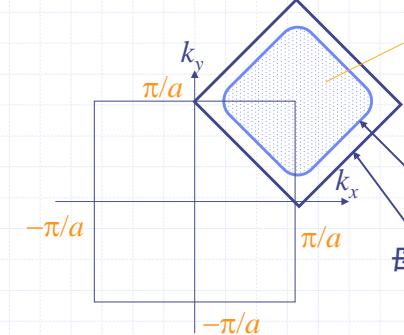
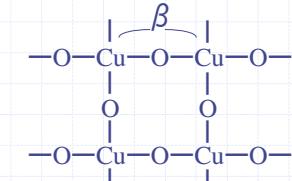
ハーフフィルドのときの  
フェルミ面(ホール的)  
 $E = \alpha$  の等エネルギー面



このような電子的フェルミ面  
があると思ってよい。

## (12) 2次元正方格子

銅酸化物の高温超伝導体



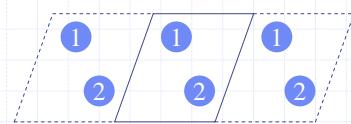
占有  
超伝導になる $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$   
のフェルミ面(ホールドープ)  
母物質 $La_2CuO_4$ のフェルミ面  
(ハーフフィルドのため  
反強磁性絶縁体)

$La_2Cu^{2+}O_4$ 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

$$\text{LCAO-MO } \phi = \sum_i c_i \chi_i$$

右図のように2個なら $i=1, 2$



$\chi_i$ を結晶全体についてBloch関数にする

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

と「分子軌道」 $n$ に代わる「結晶軌道」は

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

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

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

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

ただし  $\chi_i$  を Bloch 関数に置き換えたため、行列要素  $\alpha, \beta$  は  $k$  の関数となり

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

$$= \alpha_i + \sum \beta_{ii}(n) e^{inka} \quad \beta_{ii}(n) = \int \chi_i^*(0) H \underbrace{\chi_i(n)}_{\text{隣り合う格子間}} d\tau$$

$$\beta_{ij}(k) = \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{inka} \chi_j^*(n)) d\tau \quad \text{隣り合う格子間}$$

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

$$\beta_{ij}(n) = \int \chi_i^*(0) H \underbrace{\chi_j(n)}_{\text{隣り合う格子間}} d\tau$$

## たくさんの原子軌道がある場合のエネルギー帯

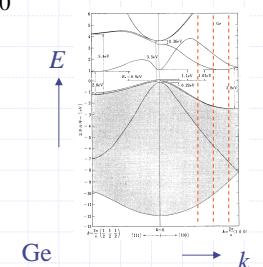
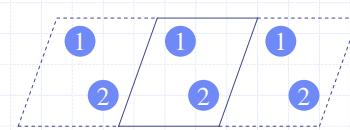
単位格子中の全原子軌道( $N$ 個,  
1原子あたり1つとは限らない)  
のLCAO-MO  $\phi = \sum c_i \chi_i$

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

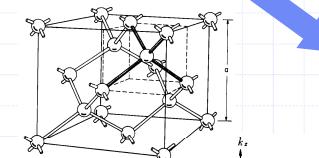
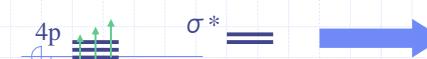
$N \times N$ 次の永年方程式  $\begin{vmatrix} \alpha_{11}(k) - E & \beta_{12}(k) & \dots \\ \beta_{21}(k) & \alpha_{22}(k) - E & \dots \end{vmatrix} = 0$  が得られる。

ここで  $N$  は単位格子中の原子軌道の総数である。

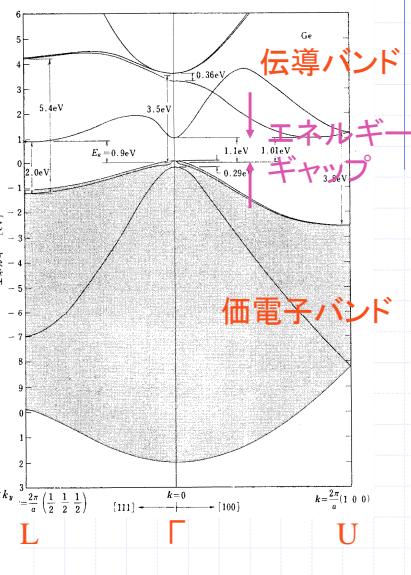
永年方程式を  $k$  の各点について解いてつないで  
いけば、右図のようなエネルギー帯が得ら  
れる。



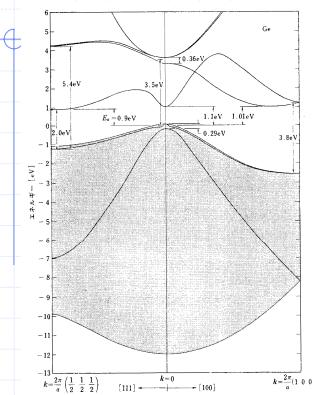
## Ge原子



## Geのエネルギー帯



$k$ を考えないと



伝導  
バンド

価電子  
バンド

↓  
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のエネルギー帯

## 固体のエネルギー帯

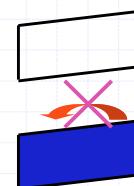
伝導  
バンド



価電子  
バンド



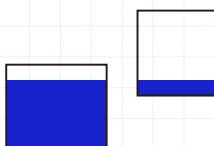
絶縁体  
バンドが完全に  
電子でいっぱい



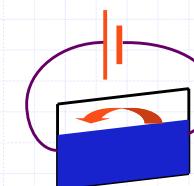
金属  
バンドの途中まで  
電子が入っている



半金属  
バンドが部分的に  
重なっている  
グラファイト

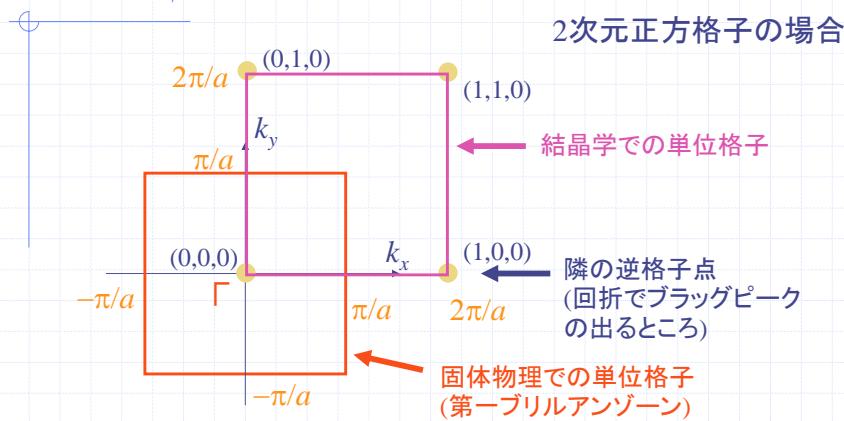


電気が流れる



エネルギー-bandでは $-\pi/a < k < \pi/a$ をとった。

これを2次元、3次元にする。

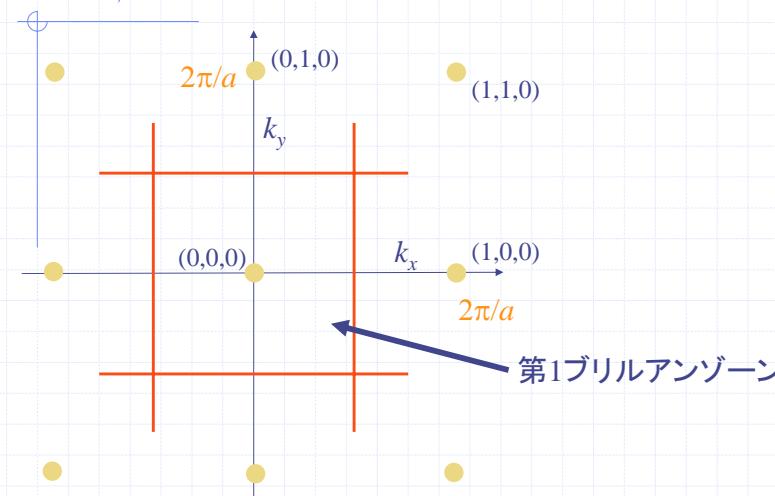


固体物理では $k$ 空間を $e^{ika}$ から定義するため、逆格子点は $2\pi/a$ にある。

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。

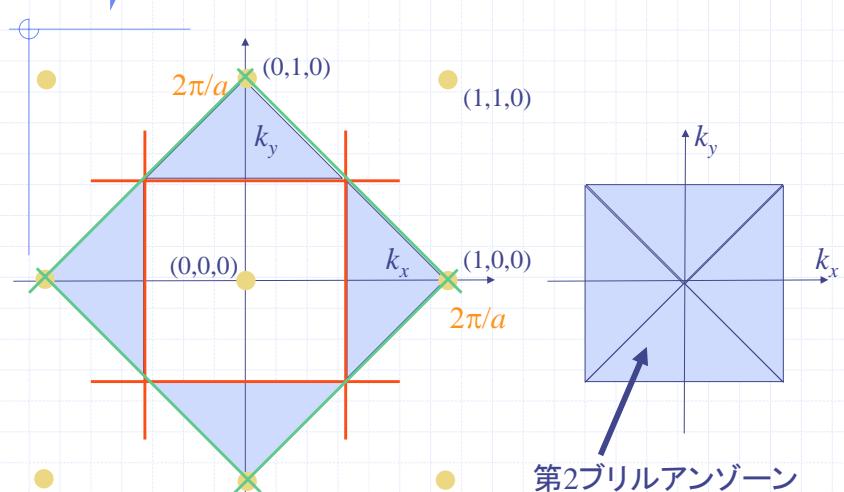
ブリルアンゾーンの作り方

隣の逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。

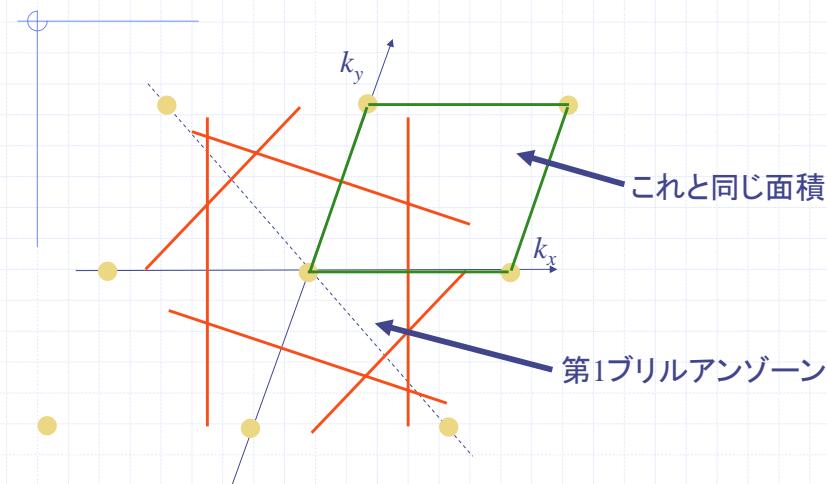


ブリルアンゾーンの作り方

隣の逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。

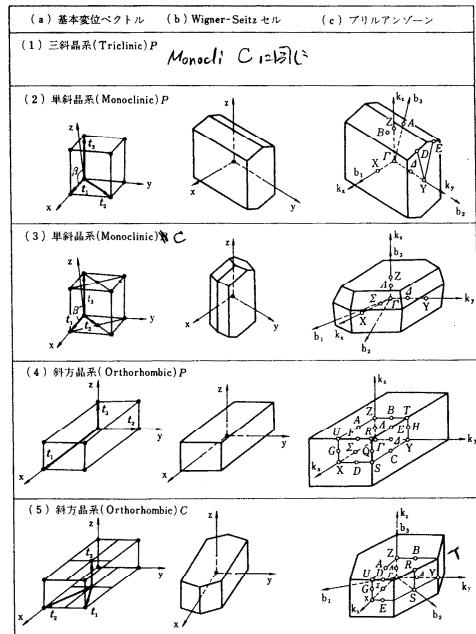


ブリルアンゾーンの作り方: 軸が斜の場合



## Bravais格子の Brillouinゾーン

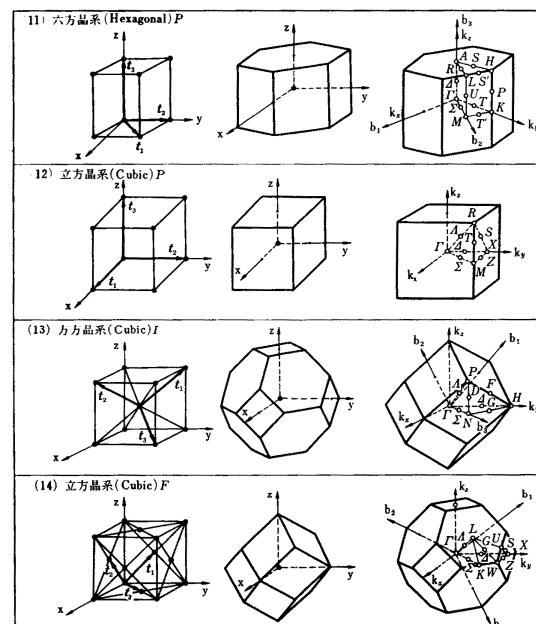
底心の逆格子は底心



## Bravais格子の Brillouinゾーン

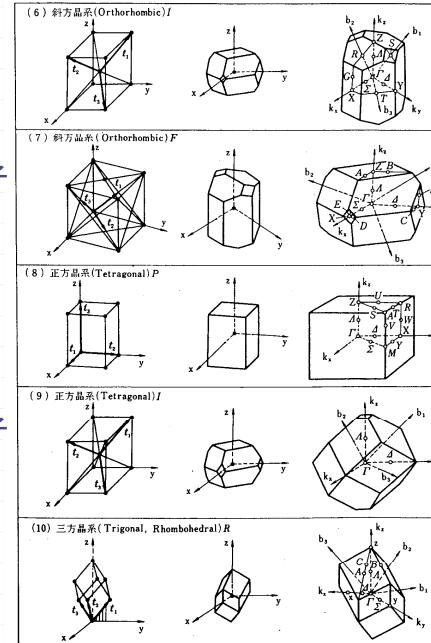
体心立方格子  
bcc  
body centered cubic

面心立方格子  
fcc  
face centered cubic



## 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

## 金属のフェルミ面

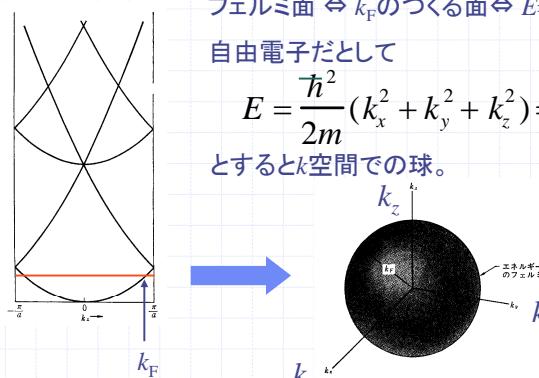
### (1) アルカリ金属 Li, Na, K

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。



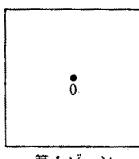
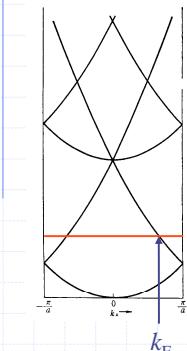
アルカリ金属の  
フェルミ面は球  
から1%もずれて  
いない。

$k$  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。

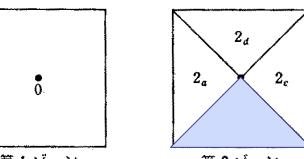
→ アルカリ金属のフェルミ球の囲む体積はブリルアンゾーンの半分。

## 金属のフェルミ面

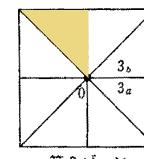
(1) 2価、3価の金属 Mg, Al



第1ゾーン



第2ゾーン

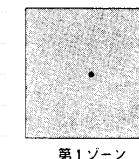
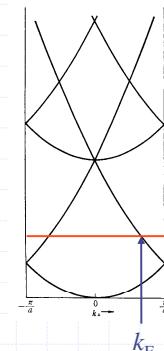


第3ゾーン

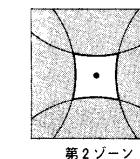
アルカリ土類金属の  
フェルミ球の囲む体積は  
ブリルアンズーンと等しい。

## 金属のフェルミ面

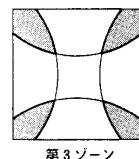
(2) 2価、3価の金属 Mg, Al



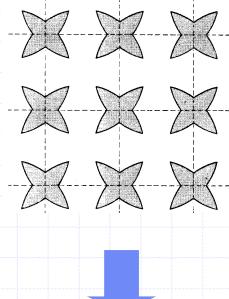
第1ゾーン



第2ゾーン

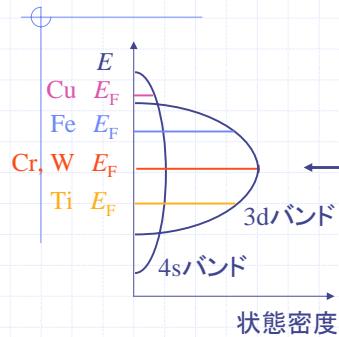


第3ゾーン



## 金属のフェルミ面

(3) 遷移金属



3dバンドは4sバンドよりも狭い。

$s^{1}d^{n-1}$ に近い。

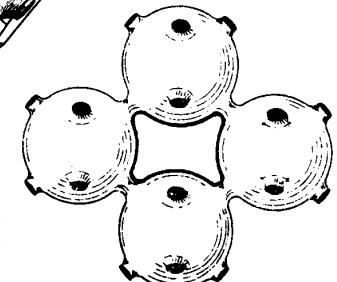
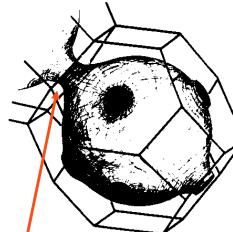
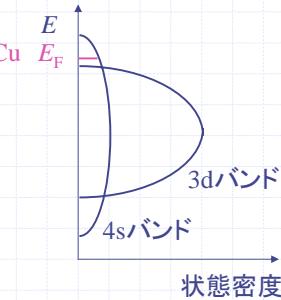
Wは最も融点が高い(3380°C)金属  
← 結合が強い。

状態密度

## 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。

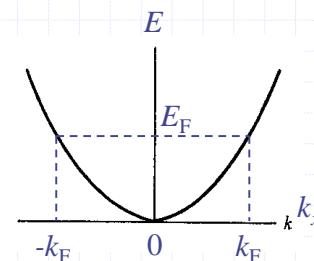
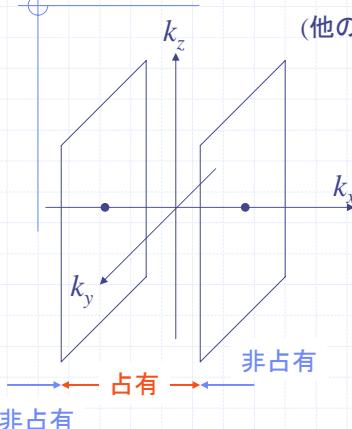


ほとんど球であるが一部のみ  
隣とつながっている。

## 一次元金属

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

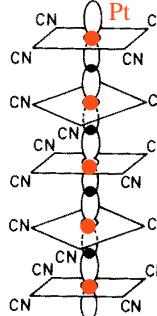
(他の $k_y$ ,  $k_z$ 方向には運動量を持たない  
=動かない。)



フェルミ面は1対の平面

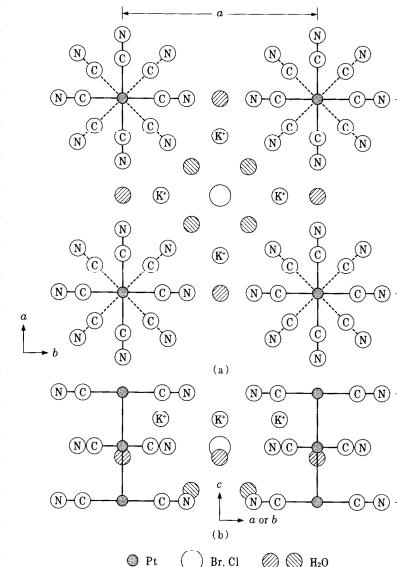
## 一次元金属の例

### (1) 一次元白金錯体 KCl



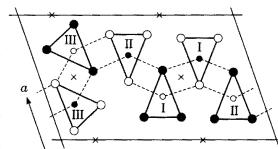
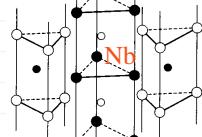
## CNに囲まれたPtの 文字どおり金属一次元鎖

室温で金属、低温で半導体

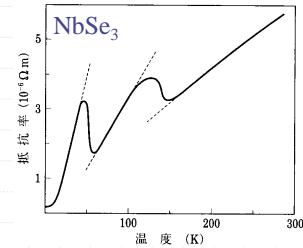
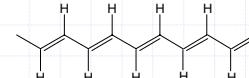


## 一次元金属の例

(2)  $\text{NbSe}_3$

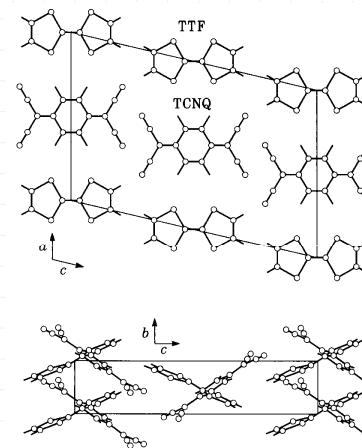
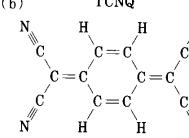
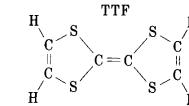


### (3) ポリアセチレン



## 一次元金属の例

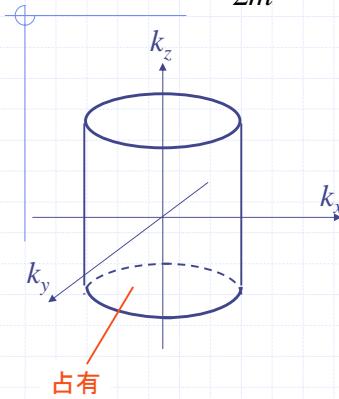
#### (4) 有機電荷移動錯体 (TTF)(TCNQ)



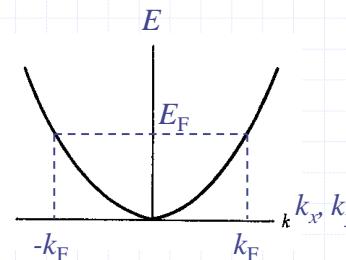
## 電気を流す方向

## 二次元金属

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



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 TMTSF

LUMO

HOMO

-7

-8

-9

-10

-11

-12

-13

-14

-15

占有

Energy (eV)

Y

X

エネルギーレベル

結晶  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

伝導バンド

LUMO

バンド

HOMO

占有

価電子バンド

Energy (eV)

Y

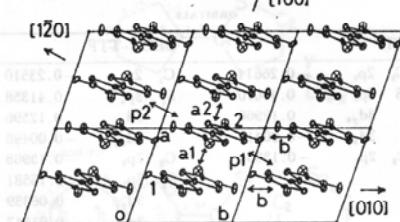
X

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

## 最初の有機超伝導体

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

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

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

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

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

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

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

トランスファー積分(meV)

方向 HOMO

a1 200

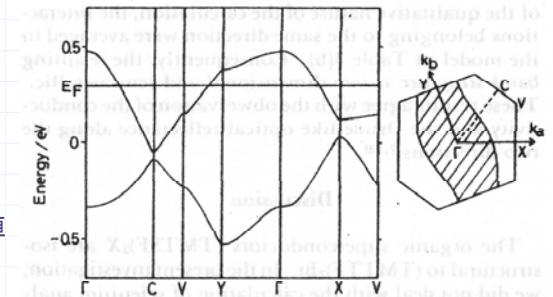
a2 230

b 35

p1 20

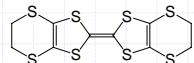
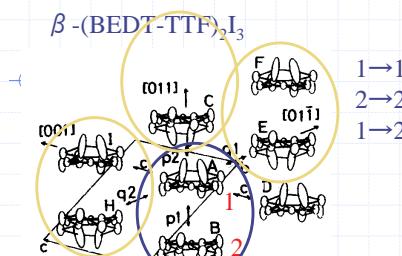
p2 7

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



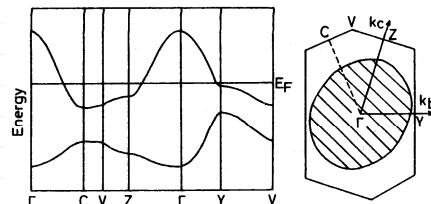
方向	相互作用	積分(meV)
$\pm c$	c	1→1
$\pm c$	c	2→2
$b+c$	p1	1→2
$b+c$	p2	
$c$	q2	
$b$	q1	
		分子軌道計算より

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

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

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

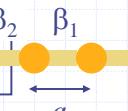
$\beta$  が交互に  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  である

一次元交互鎖のエネルギー-band  
→ 単位格子中の原子は1, 2の2原子

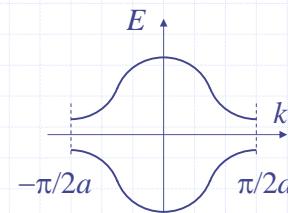
簡単のため  $\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle = \alpha = 0$  とする。

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

1からみて  $-a$  方向に  $\beta_2$

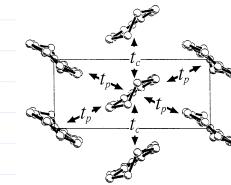


1からみて  $a$  方向に  $\beta_1$



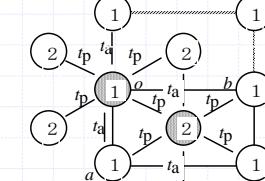
## 演習問題 $\theta$ 塩のバンド構造

有機導体で  $\theta$  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。



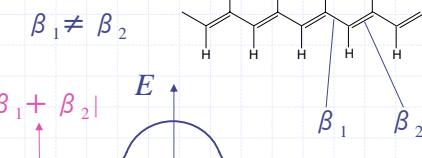
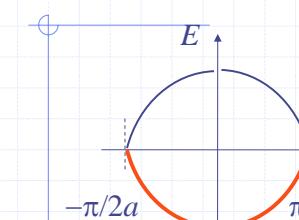
単位格子中には同種の分子1と分子2の2分子が存在し、分子1どうしの間( $a$ 方向)と分子2どうしの間にトランプラー積分  $t_a$ 、分子1と分子2との間(斜め方向( $a/2, b/2$ )など)にトランプラー積分  $t_p$  が存在する。

- (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。



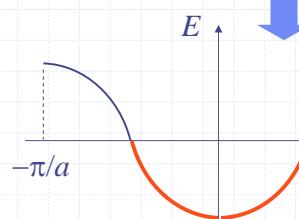
一重結合と二重結合の  $\beta$  は異なる。

$$\beta_1 = \beta_2$$



$$2|\beta_1 + \beta_2|$$

$$2|\beta_1 - \beta_2|$$



還元ゾーン

拡張ゾーン