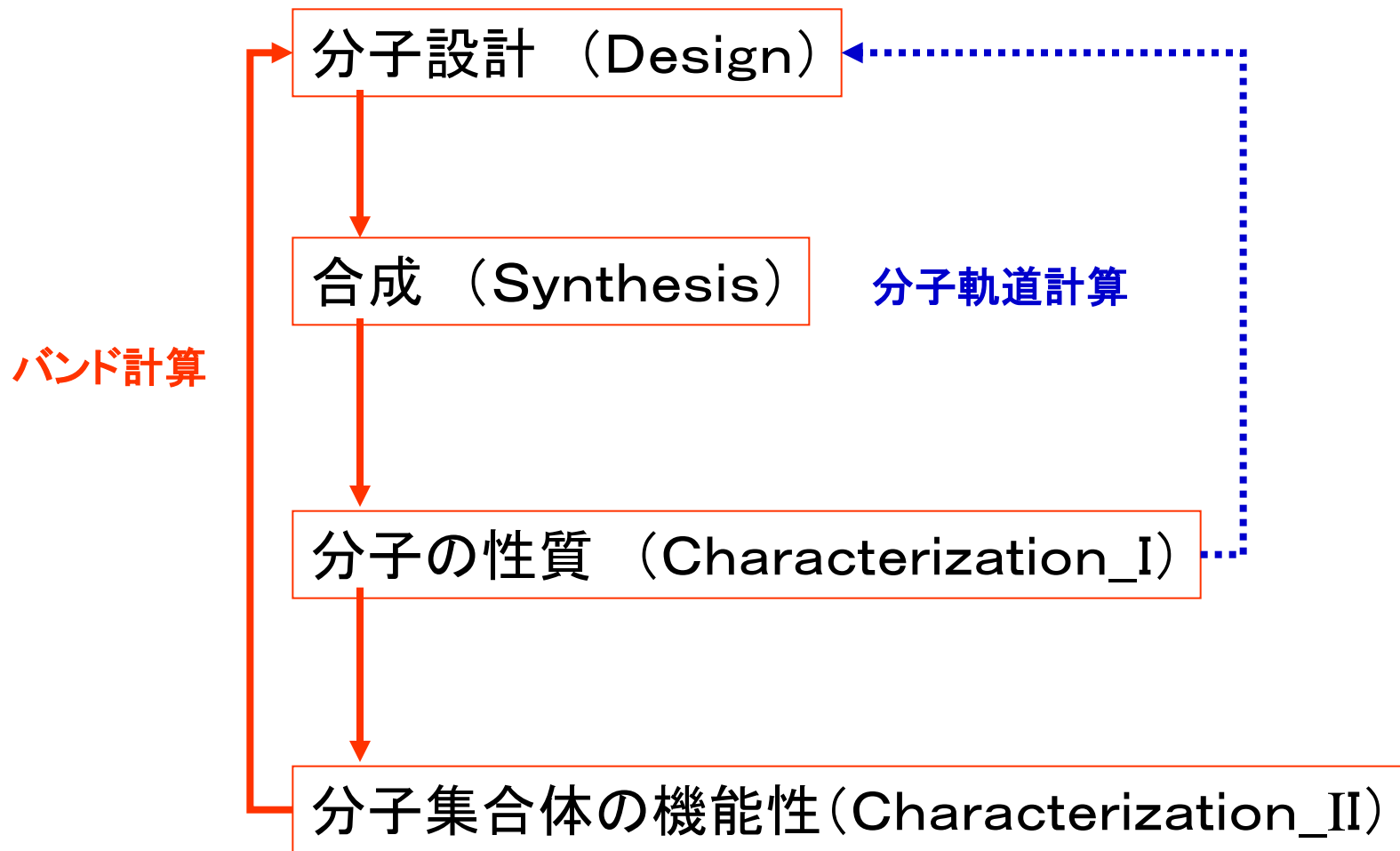


A background image showing laboratory glassware, including two white-capped bottles, a test tube, and a beaker with orange liquid, set against a light blue and white background.

# 分子性導体のバンド構造

(物性研究所・新物質科学研究部門)  
森 初果

# 機能性をもつ分子性物質開拓(DSCサイクル)



## 水素(類似)原子

Schrödinger方程式

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

で $V$ がクーロン引力  $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  とすると

$$[\dots] = H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

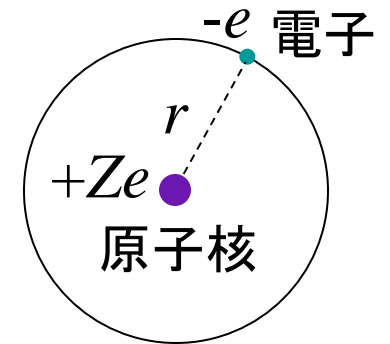
極座標に変数変換 $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$ すると変数分離できて

$$\phi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Radial part (動径部分)    Angular part (角度部分)

Radial partは次の微分方程式の解である。

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$



## 演習問題

$l=0$ のとき  $R(r) = e^{-\zeta r}$  が

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

の解になっていることを示し、 そのときの  $\zeta$  と  $E$  を求めよ。

他の $l=0$ の解は  $\rho = 2\zeta r = \frac{2Z}{na_0} r$

1s  $R(r) \propto e^{-\rho/2}$

2s  $R(r) \propto (2 - \rho)e^{-\rho/2}$

3s  $R(r) \propto \underline{(6 - 6\rho + \rho^2)}e^{-\rho/2}$

ラゲールの陪多項式

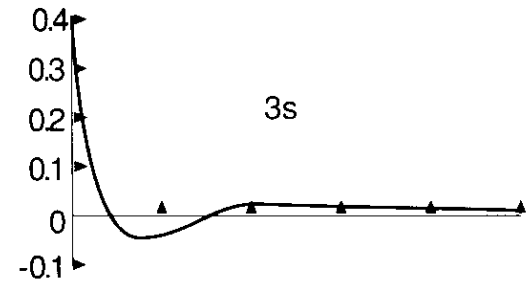
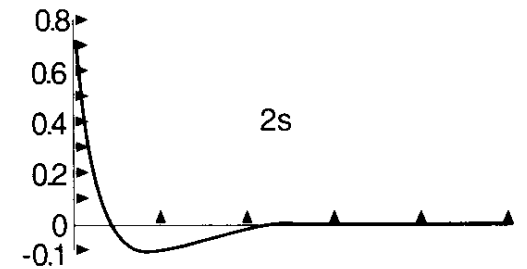
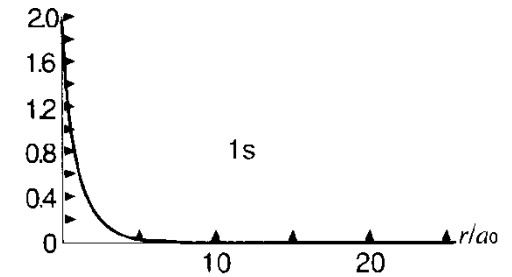
1s, 2s, 3s, が直交するために入っている

1s, 2s, 3s軌道には半径方向にそれぞれ

$\left[ \quad \right]$ 個、 $\left[ \quad \right]$ 個、 $\left[ \quad \right]$ 個

の節面があり、その節面の形は

$\left[ \quad \right]$ である。



ラゲールの陪多項式は  
1s, 2s, 3s,,が直交するために入っているが、  
実際の計算にはじゃまになる。分子軌道  
計算のときの結合距離くらいでは関係ない  
ので無視して

$$\phi \propto e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{スレーター軌道}$$

$\zeta = \frac{Z}{a_0}$  はZが大きくなる程大きくなる(軌道の重なりは

小さくなる)が実際には他の電子がある。

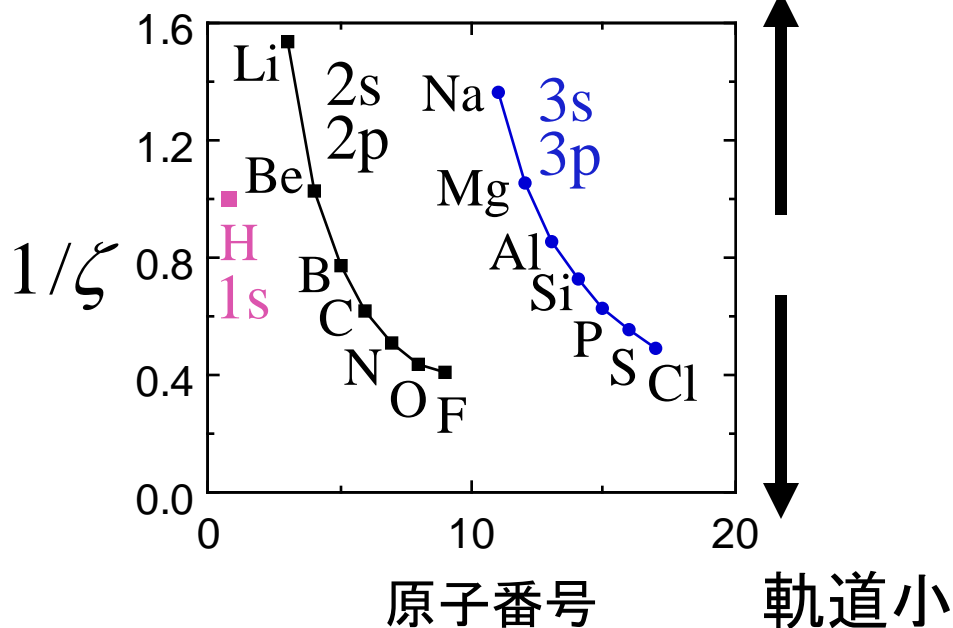
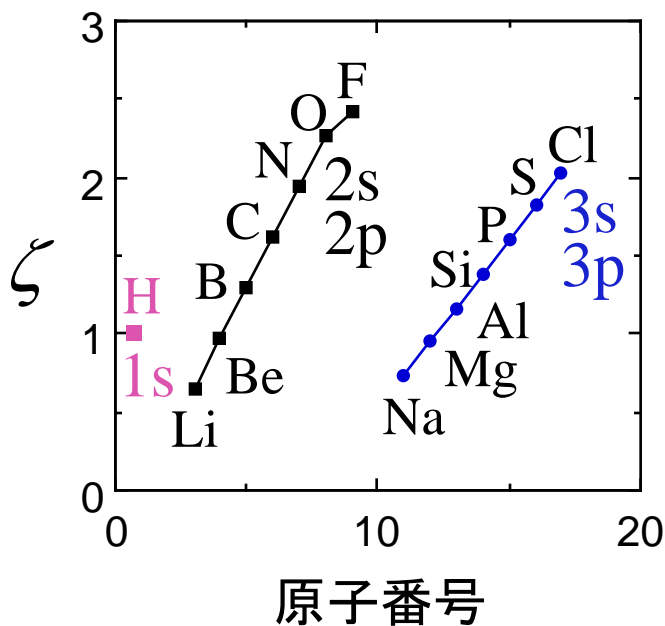
「一番外側の電子」に注目すれば、ほかの電子が常に  
内側にあればZ-1個の一電荷が核の+Z電荷を遮蔽して  
Z=1しか感じないことになるが、「常に内側」にはない  
ため遮蔽は不完全で、実際の実効的Z\*は $1 < Z^* < Z$ である。

したがって次ページのように  $\zeta$  の大きさは(不等号を書け)

$$C \left[ \quad \right] N \left[ \quad \right] O \quad \text{である。}$$

# スレーター(Slater)軌道の広がり

$$\phi \propto e^{-\zeta r}$$



遮蔽が不完全であるため、周期表の右に行くほど

原子軌道は〔 〕なる。

共有結合距離なども周期表の右に行くほど〔 〕なる。

Angular part  $\phi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r)\underline{\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)}$

$\Phi$ の部分  $-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = \mu \Phi$  の解は  $\Phi_m(\phi) \propto e^{im\phi}$   $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$   
 $\mu = \hbar m$   $z$ まわりの角運動量

$\Theta$ の部分  $\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} (\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + [l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}] \Theta = 0$

演習問題  $\Theta_{10}(\theta) = \cos\theta$  が上の式の解になっていることを確認せよ。

$l=1, m=0$  を入れると

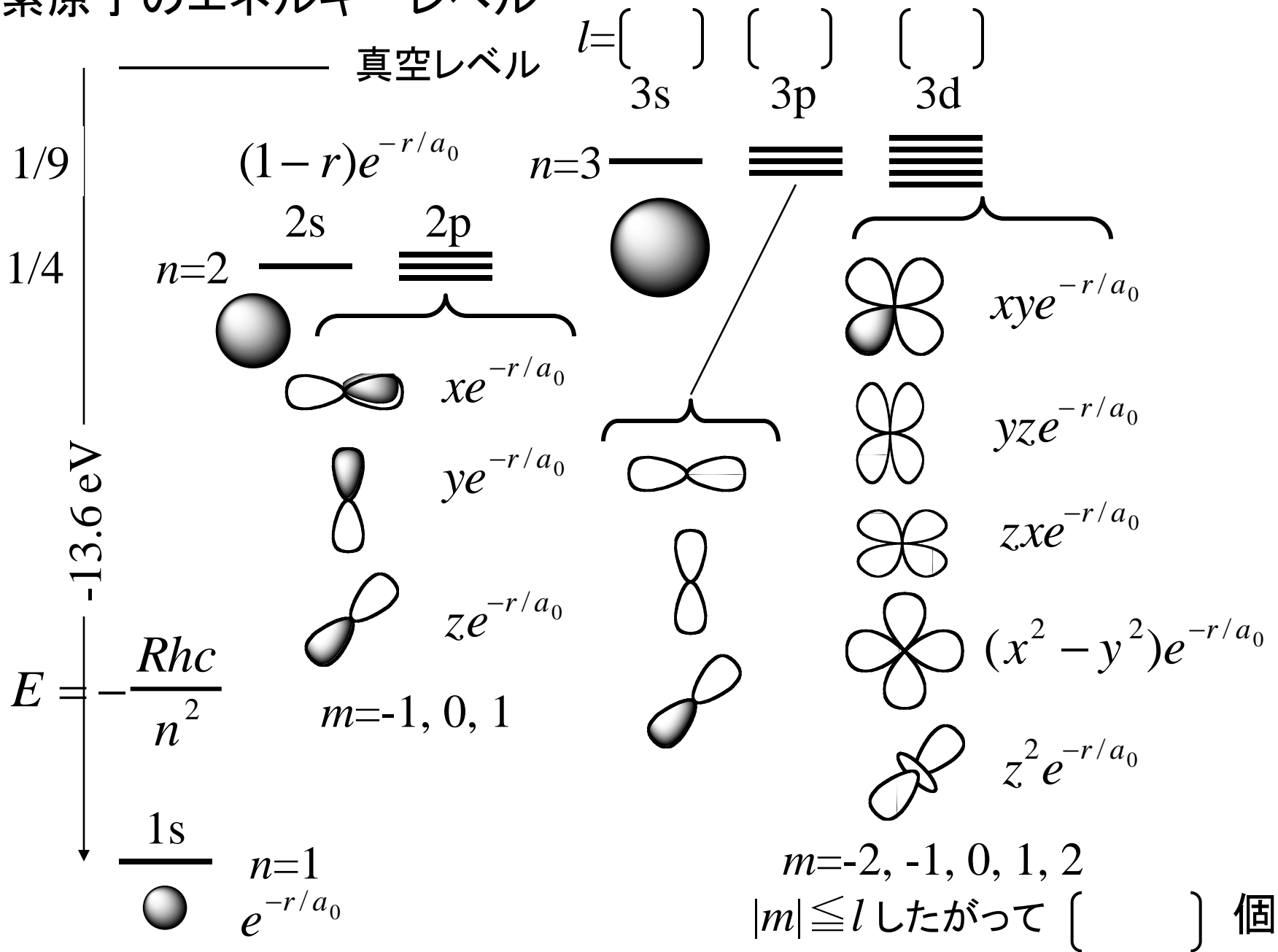
$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} (\sin\theta \sin\theta) + 2 \cos\theta = 0$$

$$-\frac{2\sin\theta \cos\theta}{\sin\theta} + 2 \cos\theta = 0$$

$$\phi \text{ のとき } R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \propto r e^{-r/a_0} \cos\theta \propto z e^{-r/a_0}$$



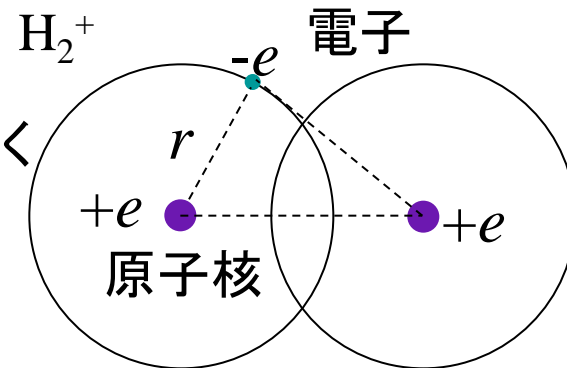
# 水素原子のエネルギーレベル



# 分子軌道

(1a) 一電子Schrödinger方程式 分子に一電子を置く

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n}{r_n} \right] \phi = E\phi$$



(2a) LCAO-MO (Linear combination of atomic orbital-molecular orbital)

$$\phi = \sum_i^N c_i \chi_i \quad N: \text{原子軌道の総数}$$

$$(3a) E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad \text{変分法でエネルギー一極小} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad i=1 \sim N$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad \text{Overlap integral (重なり積分)}$$

$$\beta_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau \quad \text{Resonance integral 共鳴積分}$$

$$\alpha_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau \quad \text{Coulomb integral クーロン積分}$$

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad \int \phi^* H \phi d\tau - E \int \phi^* \phi d\tau = 0$$

$$\sum_i \sum_j c_i c_j \beta_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = 0$$

波動関数を変分法、つまり  $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$  を満たす解を求める。

$$\sum_j c_j \beta_{ij} - \frac{\partial E}{\partial c_i} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = 0$$

$$\sum_j c_j (\beta_{ij} - E S_{ij}) = 0$$

(4a) 永年方程式  $N \times N$  次

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} & 0 & \dots \\ \beta_{21} & \alpha_{22} - E & \beta_{23} & \\ 0 & \beta_{32} & \alpha_{33} - E & \\ & & & \dots \end{vmatrix} = 0$$

非対角項: AO間の共鳴積分

$$\beta_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau$$

$$\alpha_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau$$

対角項:  $i$  番目 AO の  
エネルギーレベル (イオン化ポテンシャル、クーロン積分)

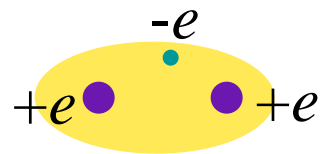
(5a)  $E$ の $N$ 次方程式

(6a)  $N$ 個のエネルギーレベル $E$ (固有値)

$c_i$ の連立方程式

(7a)  $N$ 組の $c_i$ (固有関数) = 分子軌道

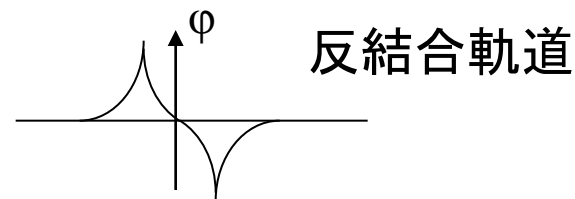
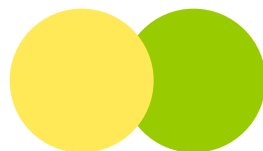
# 水素分子の場合



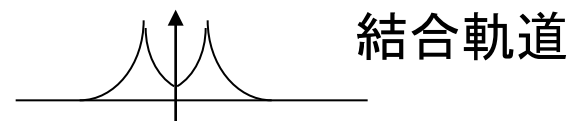
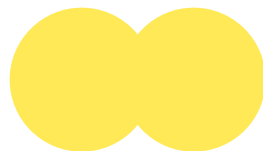
(2a) LCAO-MO  $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$

(4a) 永年方程式  $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$

(6a)  $\alpha - \beta$  —  $\phi = \chi_A - \chi_B$



$\alpha + \beta$   $\uparrow\downarrow$   $\phi = \chi_A + \chi_B$



したがって共有結合による安定化エネルギーは

$$\left[ \quad \right]$$

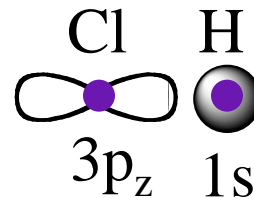
である。

# 極性結合の場合

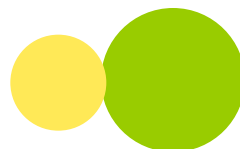
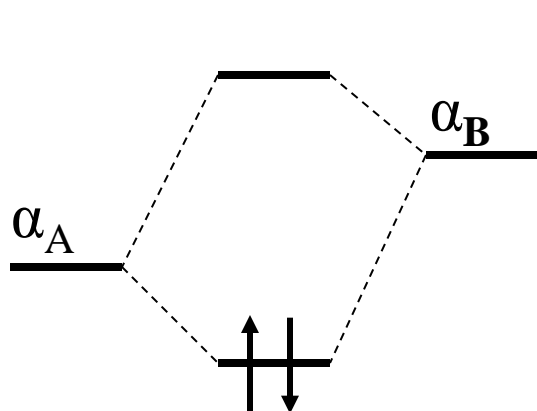
(2) LCAO-MO  $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$

(4) 永年方程式  $\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$

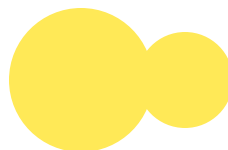
(6) 
$$E = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \rightarrow \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{|\alpha_A - \alpha_B|}{2} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}\right)$$



-15 eV      -13.6 eV



反結合軌道  
Bに片寄っている

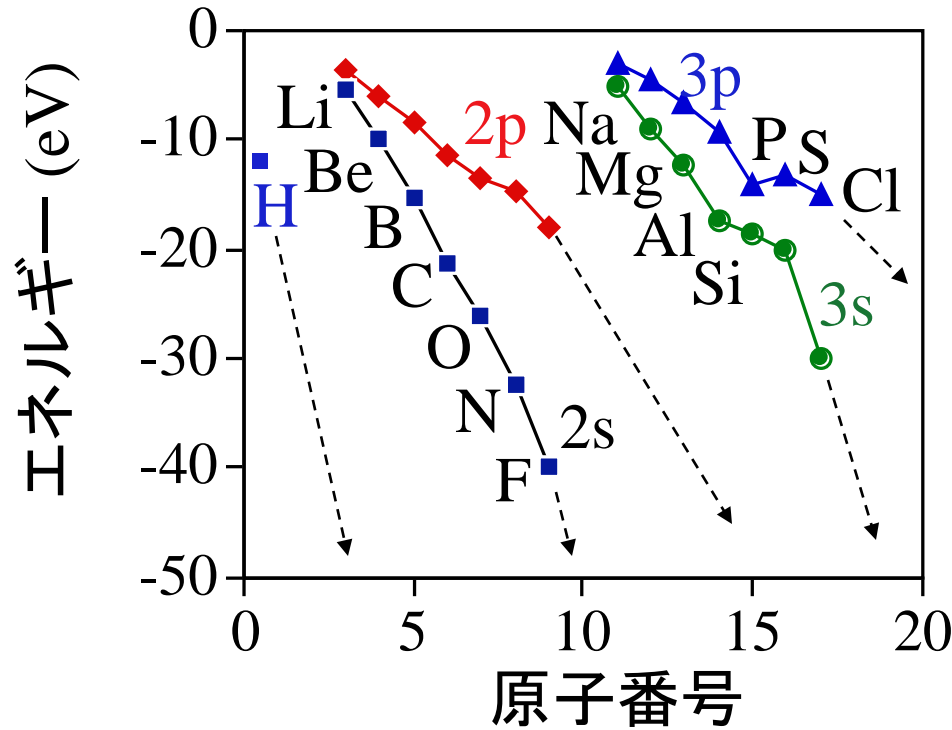


結合軌道  
Aに片寄っている

$\alpha_A$ の大きい原子  
→ 電氣的に陰性な原子



# 原子軌道のエネルギー $\alpha_A = \text{イオン化エネルギー}$



$$E \propto -\zeta^2$$

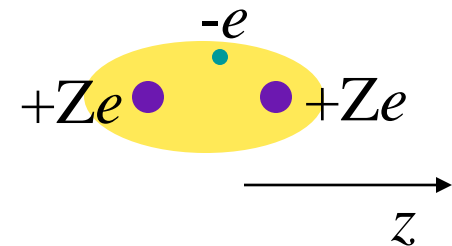
遮蔽が不完全であるため、周期表の右に行くほど

イオン化エネルギーは [ ] (原子軌道は [ ]) なる。

周期表の右に行くほど電氣的に陰性になる。

# 二原子分子 N<sub>2</sub>など

N 1s + 2s + 2p × 3 → 5AO × 2 = 10原子軌道



$$\phi = c_1\chi_{1s}^A + c_2\chi_{1s}^B + c_3\chi_{2s}^A + c_4\chi_{2s}^B + c_5\chi_{2p_z}^A + c_6\chi_{2p_z}^B + c_7\chi_{2p_y}^A + c_8\chi_{2p_y}^B + c_9\chi_{2p_x}^A + c_{10}\chi_{2p_x}^B$$

1s		2s		2p <sub>z</sub>		2p <sub>y</sub>		2p <sub>x</sub>		
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
$\alpha_{1s} - E$	$\beta_{1s}$									
$\beta_{1s}$	$\alpha_{1s} - E$									
		$\alpha_{2s} - E$	$\beta_{2s}$							
		$\beta_{2s}$	$\alpha_{2s} - E$							
				$\alpha_{2p} - E$	$\beta_{\sigma}$	0	0	0	0	
				$\beta_{\sigma}$	$\alpha_{2p} - E$	0	0	0	0	= 0
				0	0	$\alpha_{2p} - E$	$\beta_{\pi}$	0	0	
				0	0	$\beta_{\pi}$	$\alpha_{2p} - E$	0	0	
				0	0	0	0	$\alpha_{2p} - E$	$\beta_{\pi}$	= 0
				0	0	0	0	$\beta_{\pi}$	$\alpha_{2p} - E$	= 0

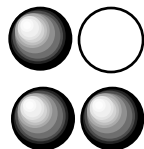
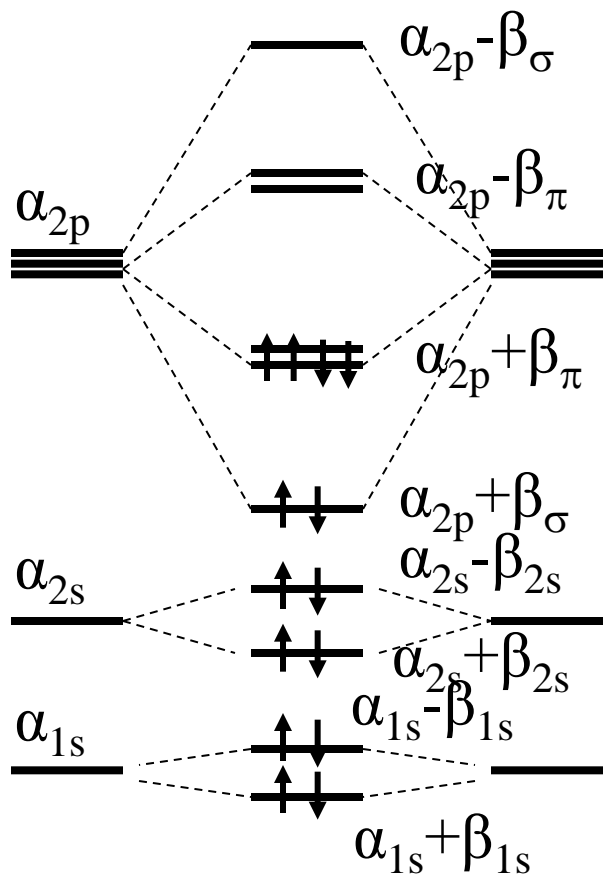
直交



# 電子はどのように入るか

$N_2$   
7 × 2 = 14 電子

$|\beta_\sigma| > |\beta_\pi|$



$O_2$

$F_2$



結合次数を  
計算せよ。 [       ]

[       ]

[       ]

結合次数は[(結合軌道電子数) - (反結合軌道電子数)]/2である。

# π電子系 Hückel法

(1b) σ軌道とπ軌道は直交するのでπ軌道のみ考えることができる。

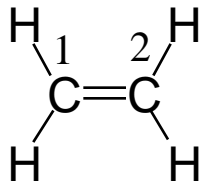
$$\begin{vmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \pi \end{vmatrix} = 0$$

→ この部分のみ考える。

(1b) 隣接したC=C間の共鳴積分βのみ考え、他は0。

(1b) 重なり積分はすべてS=0とする。

## 例 エチレン



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

結合安定化エネルギーを計算せよ。

( )

$\alpha - \beta$      $\text{---}$      $\phi = \chi_A - \chi_B$



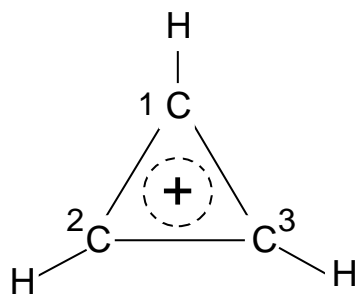
$\alpha + \beta$      $\text{+}$      $\phi = \chi_A + \chi_B$



## 複雑な $\pi$ 電子系のHückel法

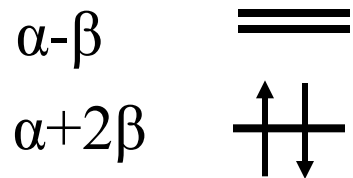
- (1c)  $\pi$ 電子のあるCに番号を付ける。全部で $N$ 個とする。
- (2c)  $N \times N$ の行列式を書き、対角項はすべて $\alpha - E$ とする。
- (3c) 非対角項は、 $i$ 番目と $j$ 番目の炭素間に結合があれば $\beta$ なければ0。
- (4c) |行列式| = 0は $E$ の $N$ 次方程式になっているので、これを解いて $N$ 個のエネルギーレベルを求める。
- (5c) 下から順に電子を入れていく。中性なら  
(電子数)=(炭素数)

シクロプロペニウムカチオンは安定化か？ 中性ラジカル、アニオンは？



結合エネルギーは？

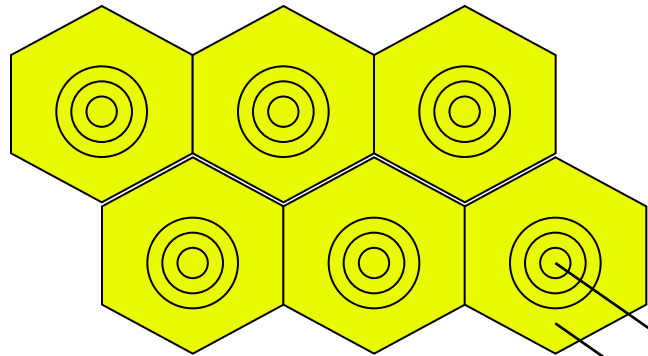
( )



カチオン  
中性ラジカル  
アニオンラジカル

# 固体のバンド計算

## \* APW法(augmented plane wave; 補強された平面波法)



MTポテンシャル

電子波動関数 = 原子軌道関数 + 平面波

電子の波動関数がイオンの周りでは原子的であり、イオンとイオンの間では平面波の解としてSchrodinger方程式を解く

原子軌道

平面波

## \* DV- $X\alpha$ 法(discrete variational $X\alpha$ 法)

電子波動関数をLCAO型で表し、交換エネルギーに $X\alpha$ 法 $[n(\text{電子密度})^{1/3}]$ を用いる。無機物で主流。

## \* 強結合近似

隣同士の原子の波動関数の重なりが小さく、電子は原子のポテンシャルに強く束縛されている。

# 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)

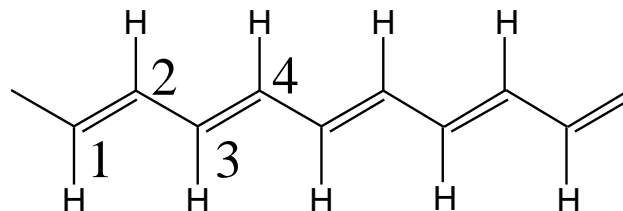
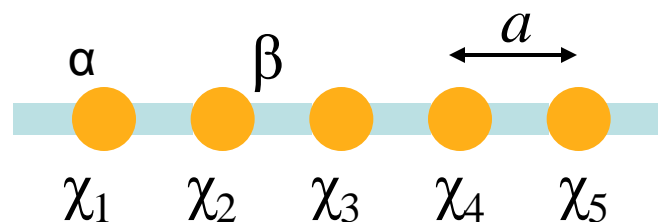
$$\varphi = \sum_{n=1}^N c_n \chi_n$$

の永年方程式は

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

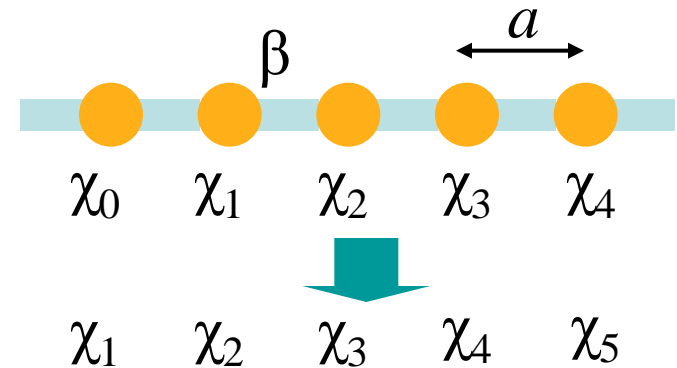
$N \times N$ 次

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  
 $n \rightarrow n+1$  となり、物理的意味は変化せず。  
 電子密度  $\rho = \phi^* \phi$  は、各原子に  
 ついて  $c_{n+1}^* c_{n+1} = c_n^* c_n$ 。  
 つまり  $c_n$  で変化するの位相のみで、  
 $c_{n+1} = c_n e^{i\theta} = c_n e^{ika}$  とおく。



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

の形になる。(Bloch関数=平面波×結晶格子の周期をもつ関数)  
 $c_0$ は規格化定数なので以下省略。

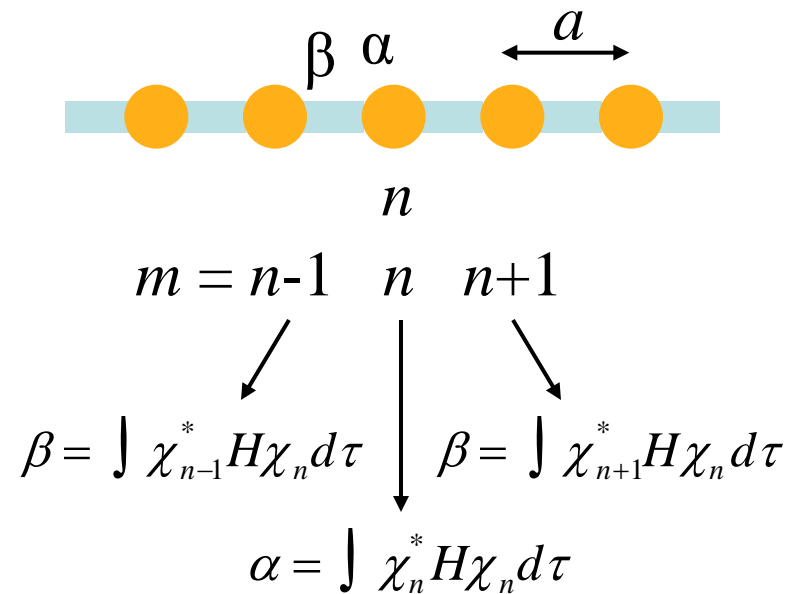
$$\phi = \sum_n e^{inka} \chi_n \quad \text{のエネルギーは}$$

$$E\phi = H\phi$$

$$\int \phi^* E\phi d\tau = \int \phi^* H\phi d\tau$$

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

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

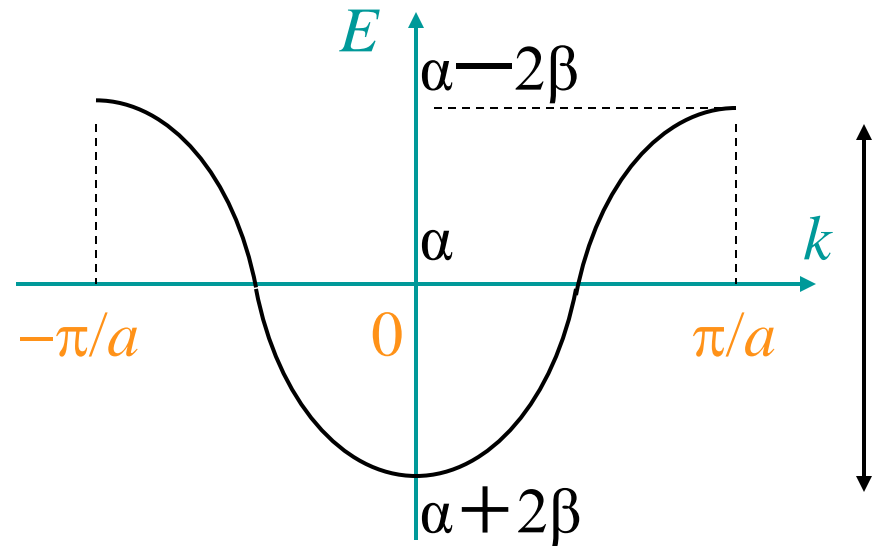


$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

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



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



(1d) 周期関数なので  
 $-\pi < ka < \pi$  あるいは  
 $[-\pi/a] < k < [\pi/a]$   
 のみ考えればよい。

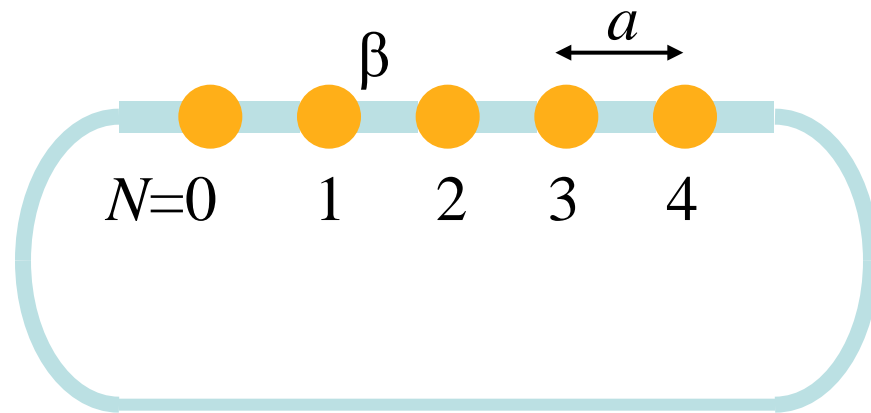
(2d)  $\beta < 0$  なので  
 $E$  の最大値は  $k = \pi/a$  で  $E = [ \quad ]$   
 $E$  の最小値は  $k = 0$  で  $E = [ \quad ]$

(3d) 全体で **バンド幅**  $[ \quad ]$  の **エネルギーバンド**

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

$$\phi = \sum_n e^{inka} \chi_n$$

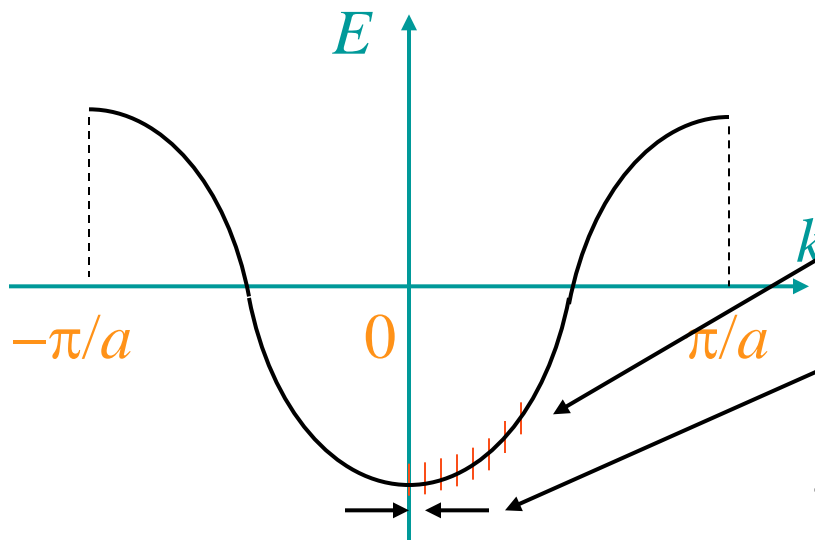
(4d)右のように輪にする。(境界条件)



全体で $N$ 原子あるとすると、 $N$ 番目 $=0$ 番目だから

$$e^{iNka} \chi_N = e^{i0ka} \chi_0 \rightarrow e^{iNka} = e^{i0ka} = 1$$

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



細かい間隔で並ぶ

この間隔が  $\Delta k = \left[ \right]$

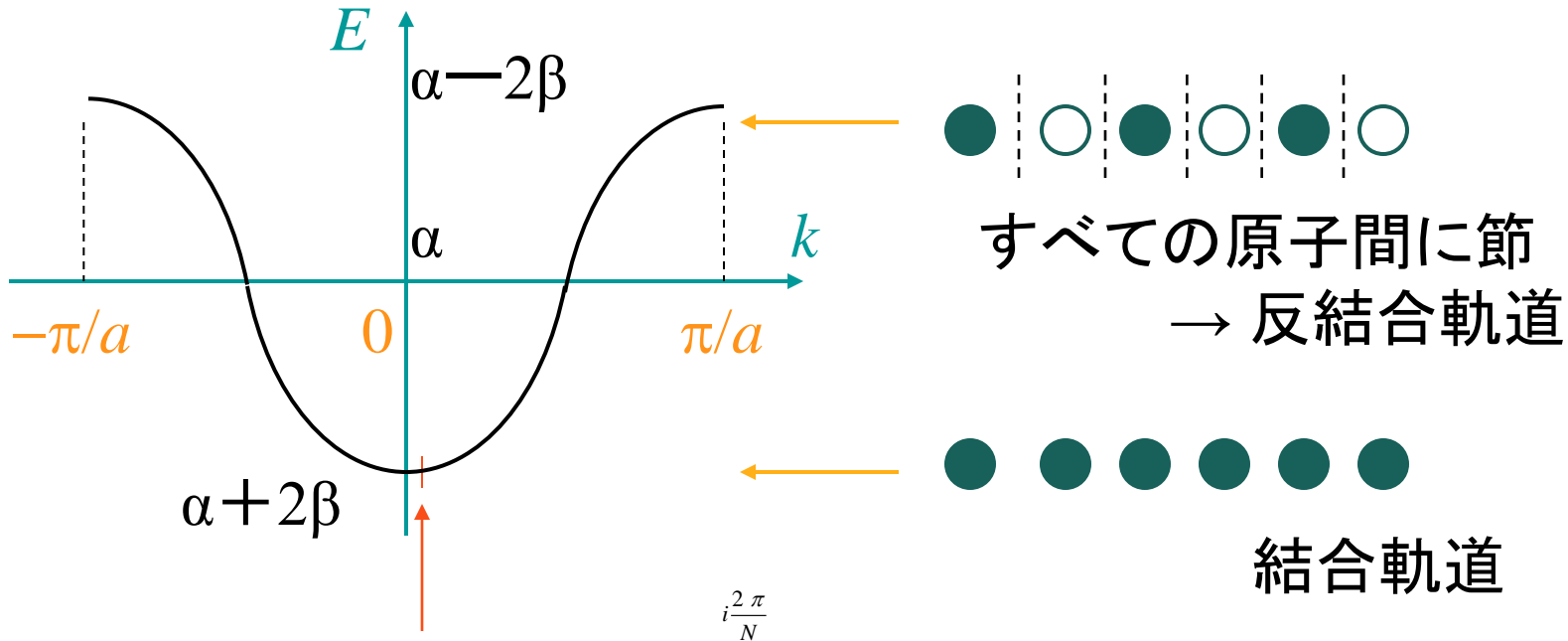
$N$ が大きければ非常に細かい  
 $\rightarrow$ ほとんど連続 (エネルギーバンド)

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

(5d)  $\phi = \sum_n e^{inka} \chi_n$  で

$k=0$ とおくと  $\phi = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$

$k=\pi/a$ とおくと  $\phi = \left[ \dots \right]$

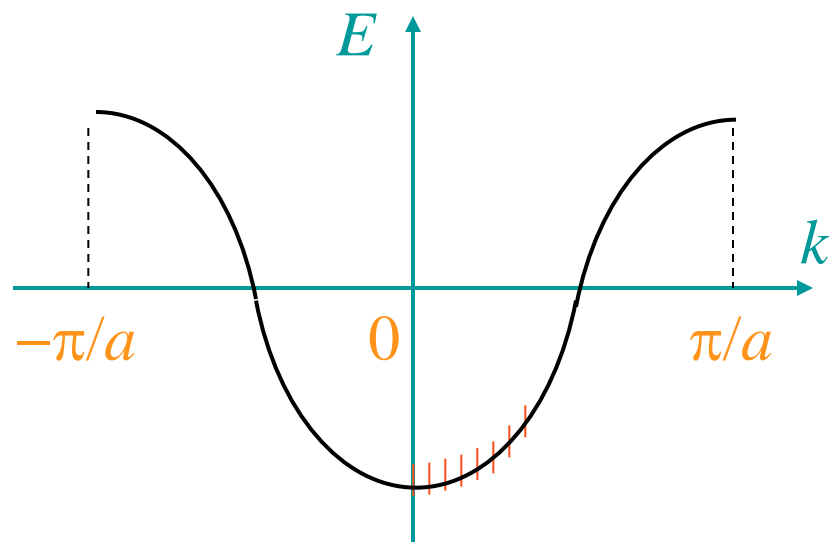


$k=0$ のとなりの状態は位相が  $e^{i\frac{2\pi}{N}}$  ずつ回っていき、固体内を1周すると位相が  $2\pi$  だけずれる。つまり固体全体で節が1個だけある。

## (6d) 総レベル数

$$\frac{2 \times \frac{\pi}{a}}{\frac{2\pi}{Na}} = \left( \quad \right)$$

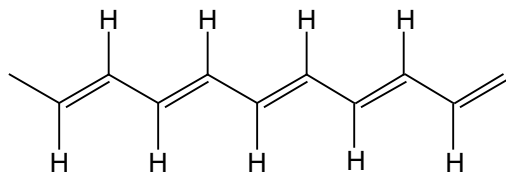
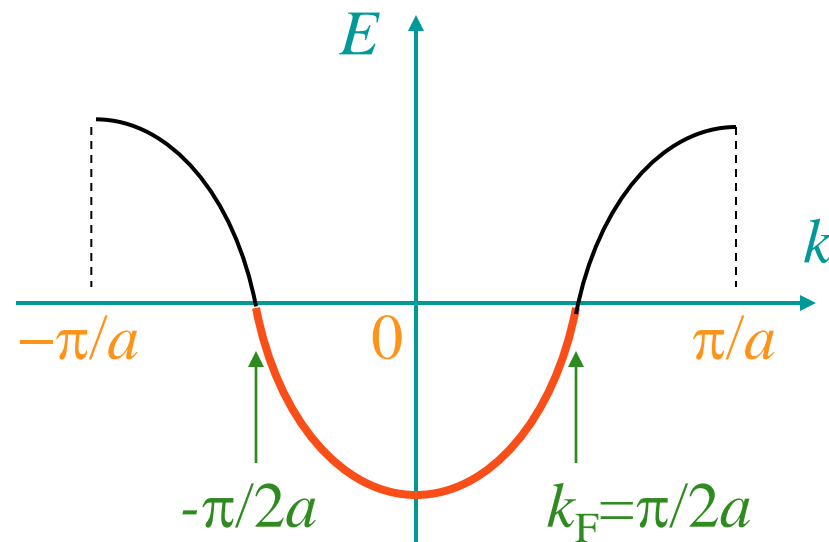
← レベルの間隔



## (7d) $N$ 個の電子があると

$$\frac{2k_F}{2\pi/a} = \frac{N}{2N} \rightarrow k_F = \left( \quad \right)$$

電子が半分つままっている。  
(half-filled)



ポリアセチレンで結合交代がまったくない場合

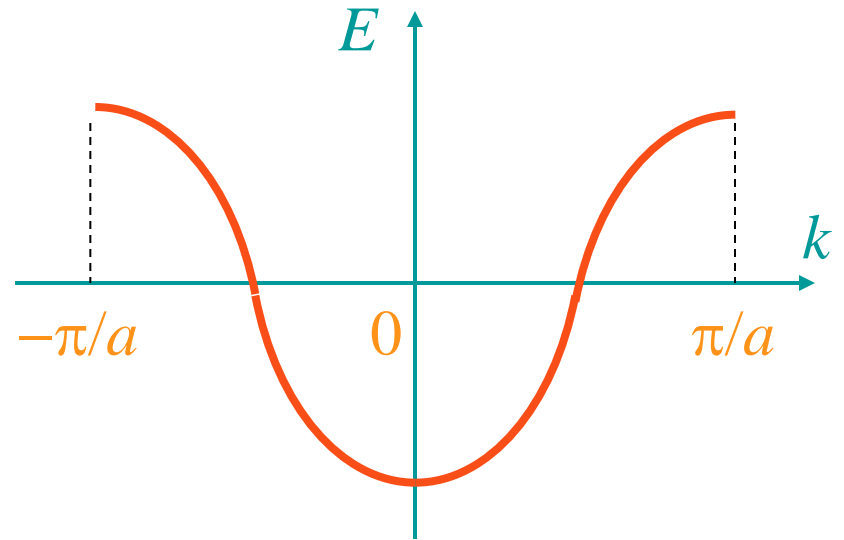
(8d)  $2N$ 個の電子があると

$$\frac{2k_F}{2\pi/a} = \frac{2N}{2N} \rightarrow k_F = \left( \right)$$

全部の状態が占有



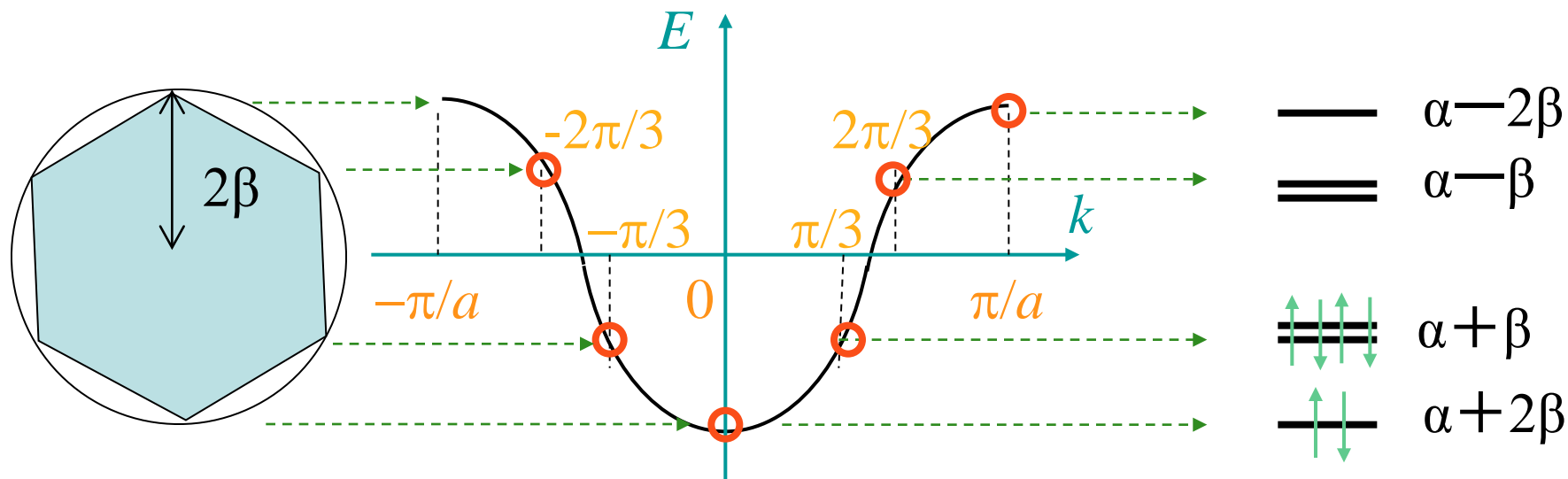
1つの原子軌道 $\chi$ あたり2個の電子が入る。↑と↓



(9d)  $N=6$ の場合

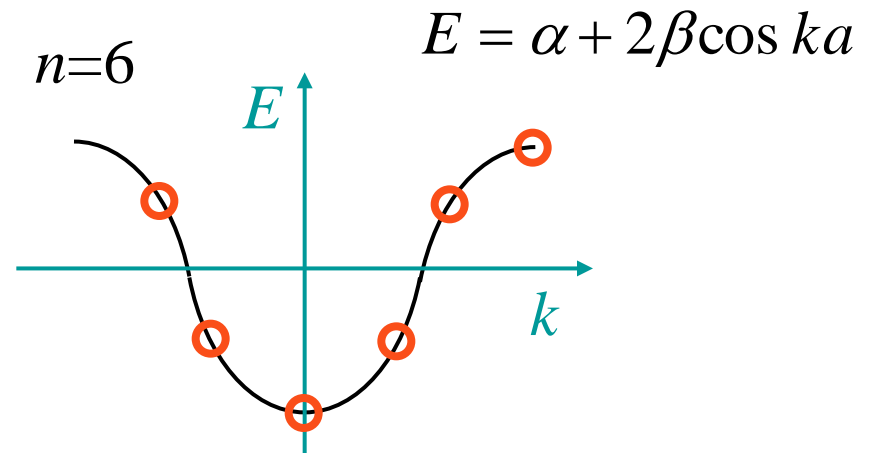
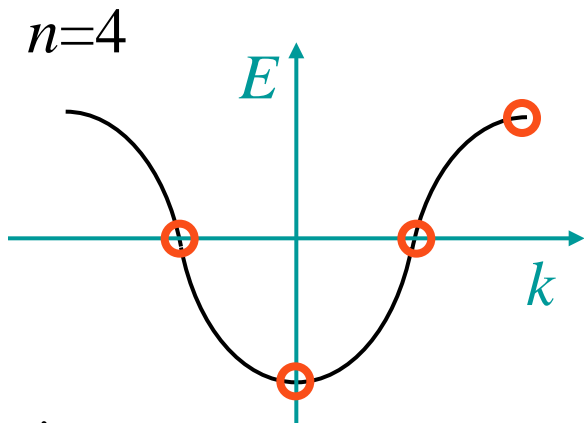
$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{6a} \quad \text{なので} \quad E = \alpha + 2\beta \cos ka = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{6} n$$

$$E = \left( \quad \right) \left( \quad \right) \left( \quad \right) \left( \quad \right) \left( \quad \right) \left( \quad \right)$$



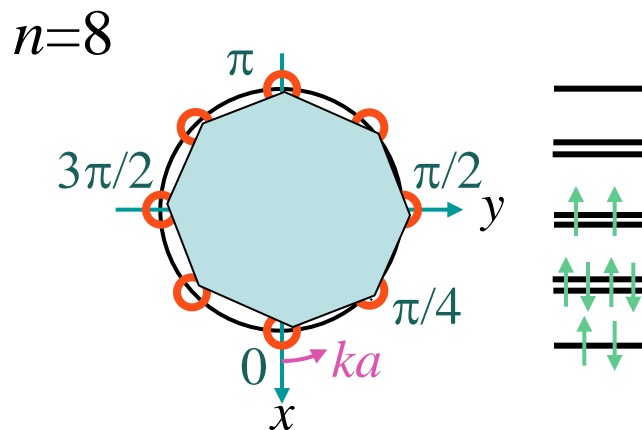
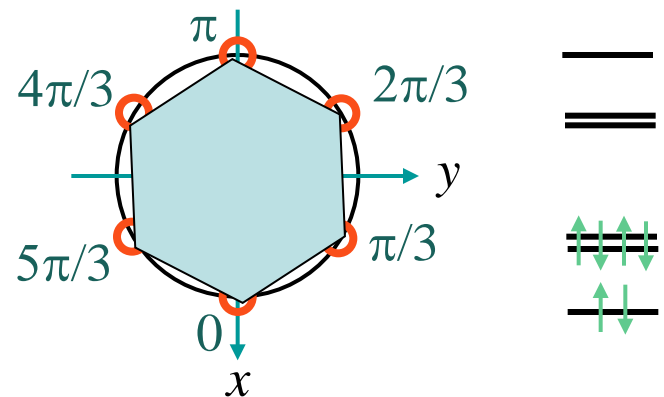
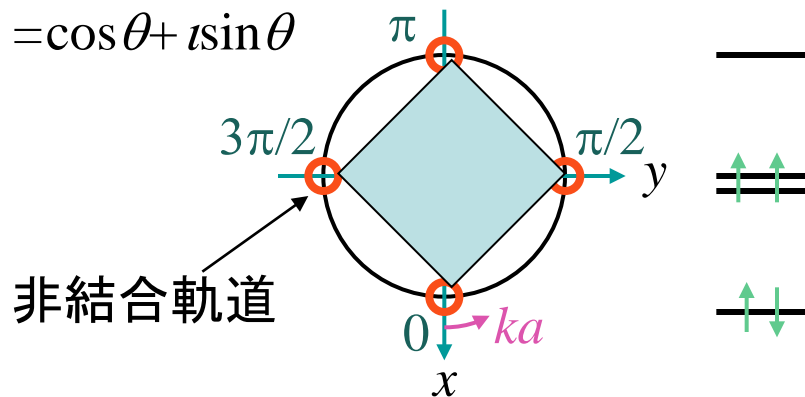
ベンゼンの $\pi$ 軌道(Hückel法)

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。



$$e^{ika} = x + iy$$

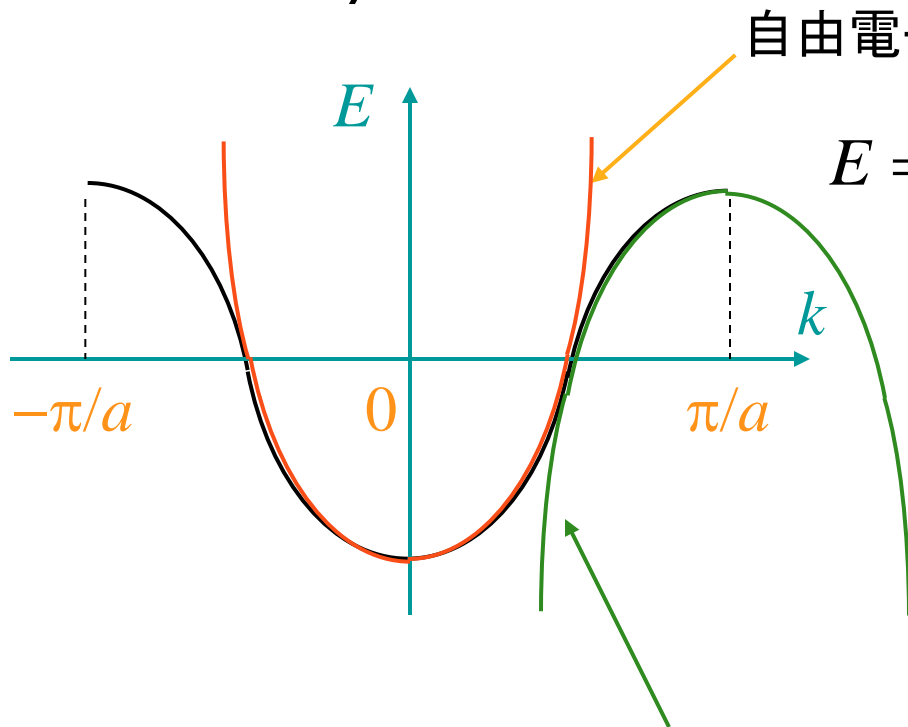
$$= \cos \theta + i \sin \theta$$



$N=4n$ では非結合軌道に電子が入るため、安定化がない。  
 $N=4n+2$ は非結合軌道が出ないので安定化 → Hückel則

# (10d) 自由電子近似との対応

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



自由電子近似はcos関数の底を放物線

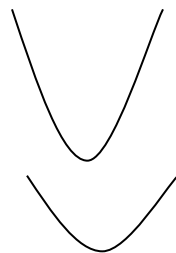
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ で近似したことに対応。}$$

↑  
バンド幅によってmの値は  
本当の電子の値とは異なる。

(有効質量)

4β大 → m小 → 動き易い

4β小 → m大 → 動きにくい



バンドの上半分はm<0の自由電子で近似できる。

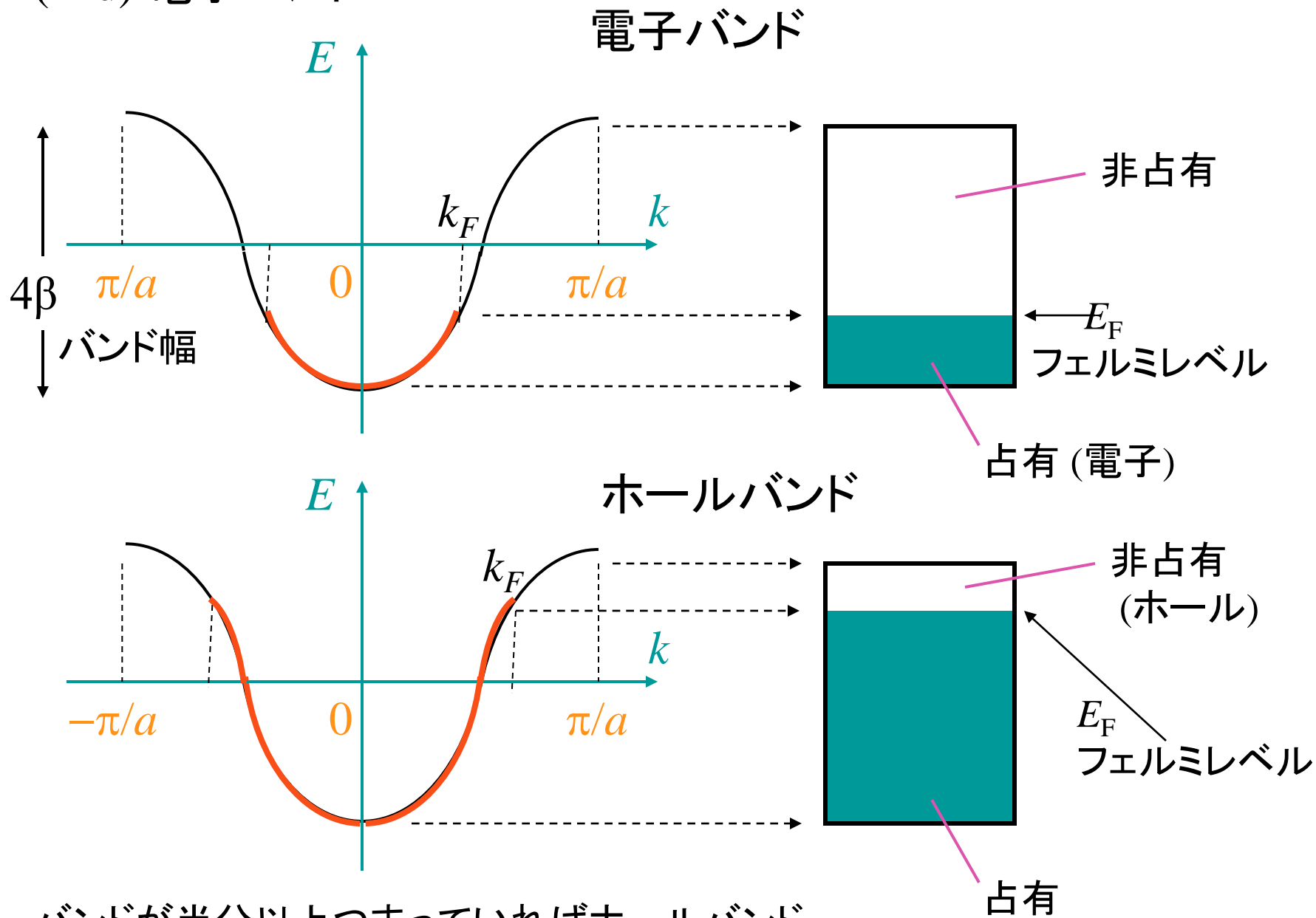
電場をかけたのと逆方向に動く「電子」

→ +電荷をもったホール

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$$



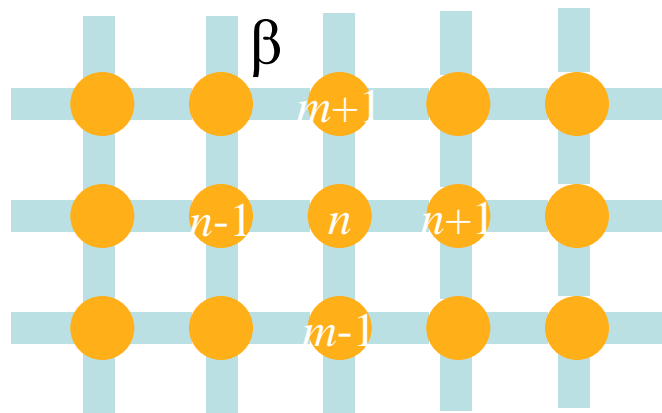
# (11d) 電子バンド



バンドが半分以上つまっていたらホールバンド。

# (12d) 2次元正方格子

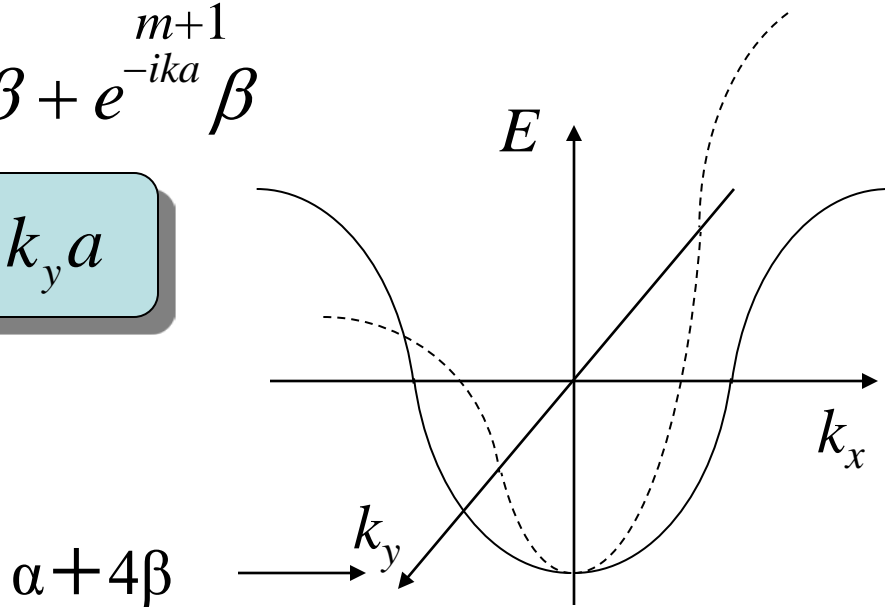
$$\phi = \sum_n \sum_m e^{inka} e^{imka} \chi_{nm}$$



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

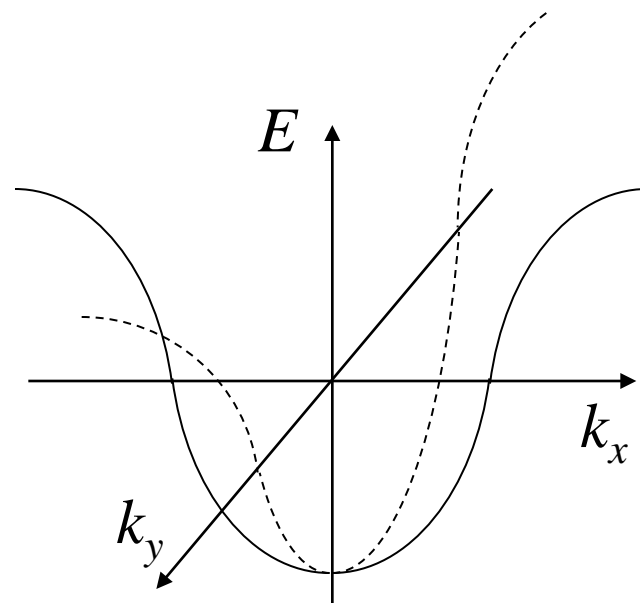
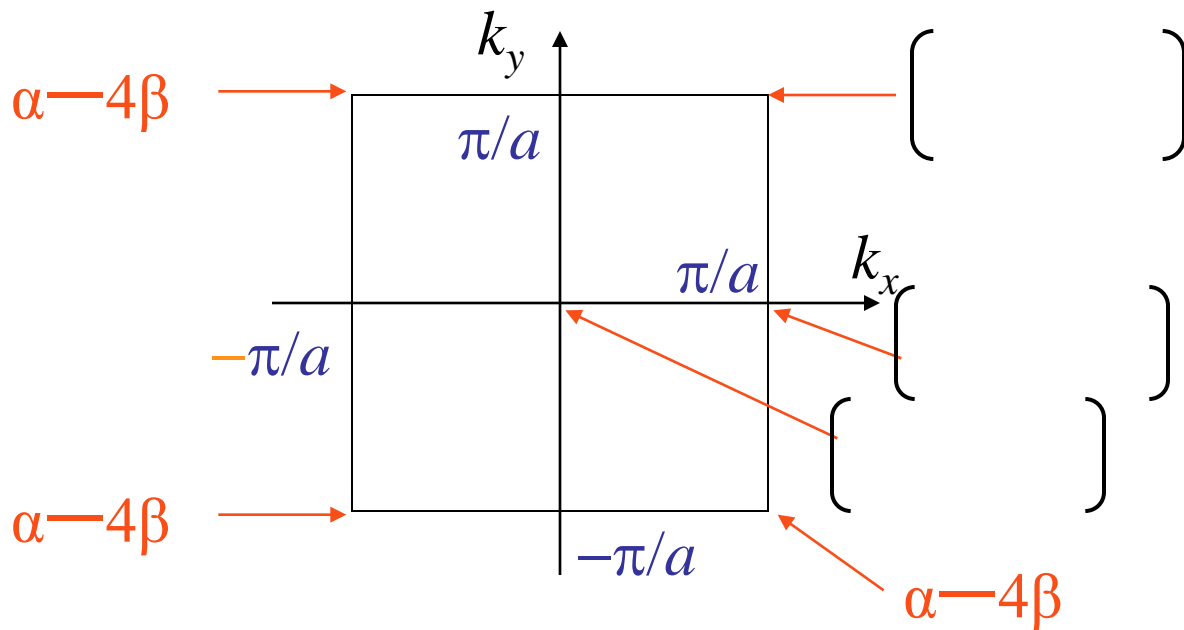
$$E = e^{ika} \beta + \alpha + e^{-ika} \beta + e^{ika} \beta + e^{-ika} \beta$$

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



# (12d') 2次元正方格子

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

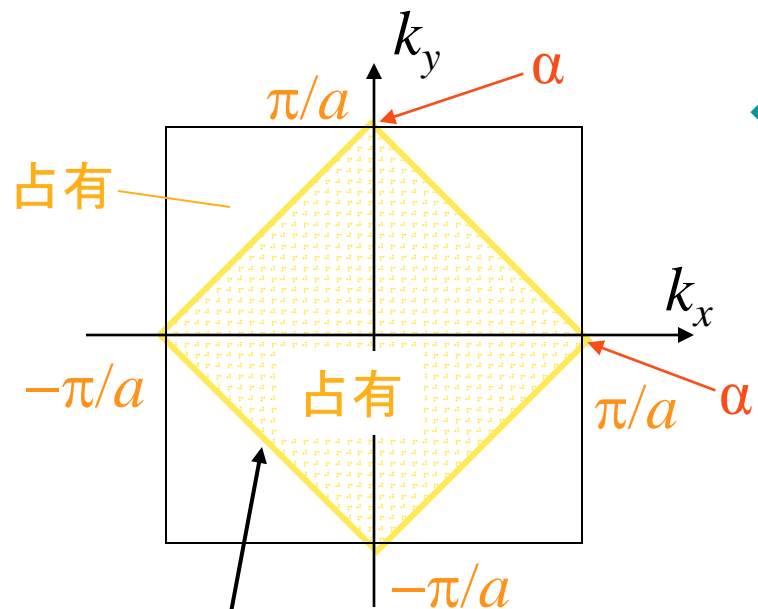


バンド幅は $8\beta$

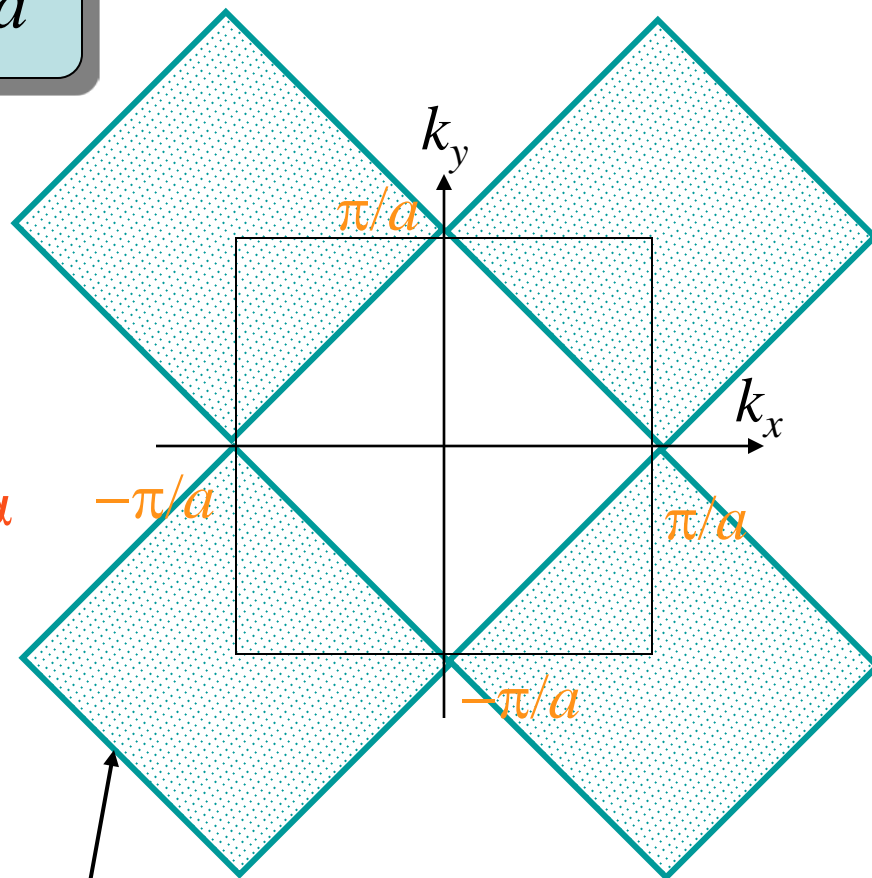
(一般にバンド幅は $2z\beta$   $z$ は隣の原子数(配位数))

# (12d'') 2次元正方格子

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



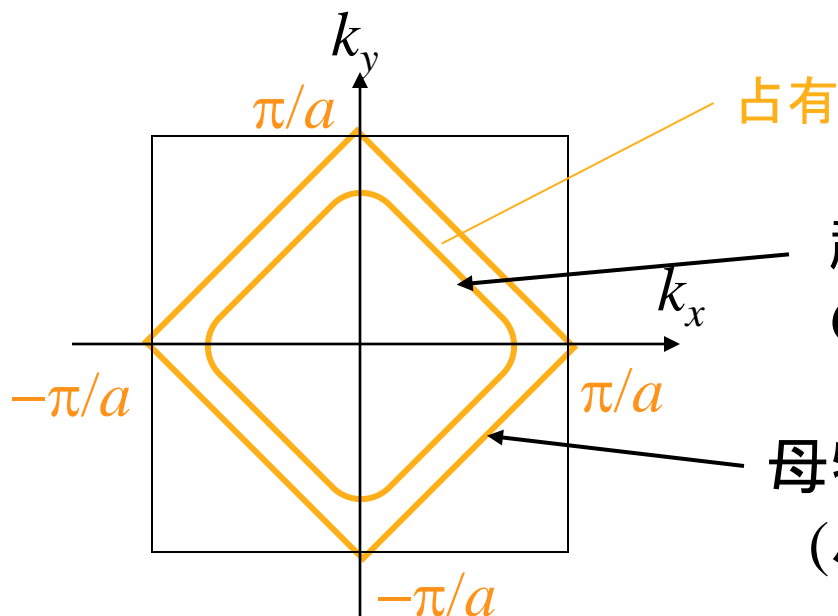
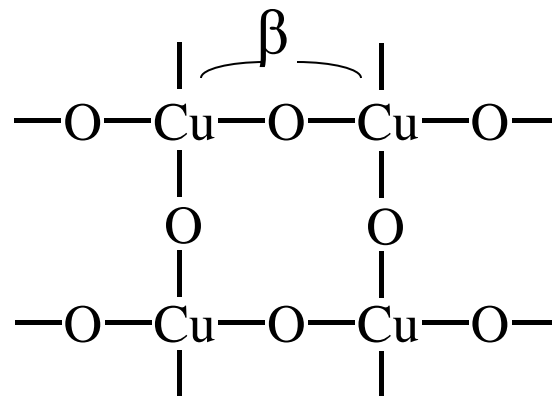
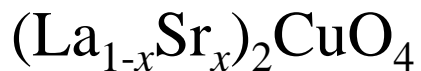
ハーフフィルドのときの  
電子的フェルミ面  
 $E = \alpha$ の等エネルギー面



このような  
フェルミ面(ホールの)  
があると思ってもよい。

# (12d''') 2次元正方格子

## 銅酸化物の高温超伝導体



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

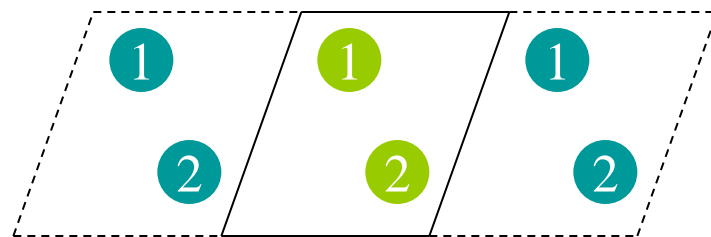
母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のフェルミ面  
(ハーフフィルドのため  
反強磁性絶縁体)

$\text{La}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}_4$  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)

(13d) 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

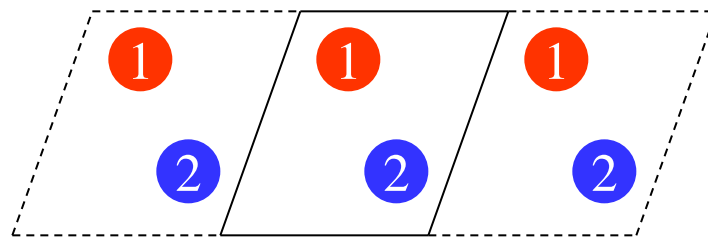


$\chi_i$ を結晶全体についてBloch関数にする

$$\chi_i \rightarrow \sum_n e^{in\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \chi_i(n)$$

と「分子軌道」に代わる「結晶軌道」は

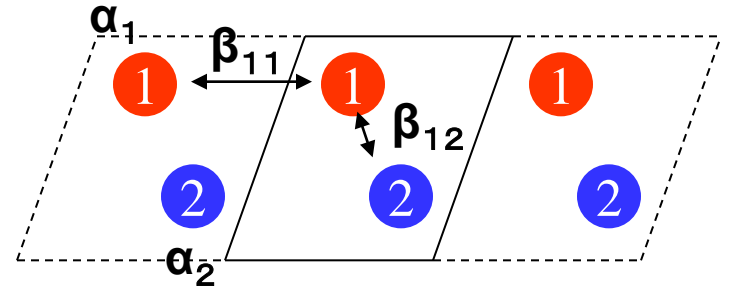
$$\phi = \sum_i \sum_n c_i e^{in\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \chi_i(n)$$



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  $\chi_i$  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

$$\begin{aligned} \alpha_{ii}(k) &= \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{inka} \chi_i^*(n)) d\tau \\ &= \alpha_i + \sum_n \beta_{ii}(n) e^{inka} \end{aligned}$$

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

隣り合う格子間

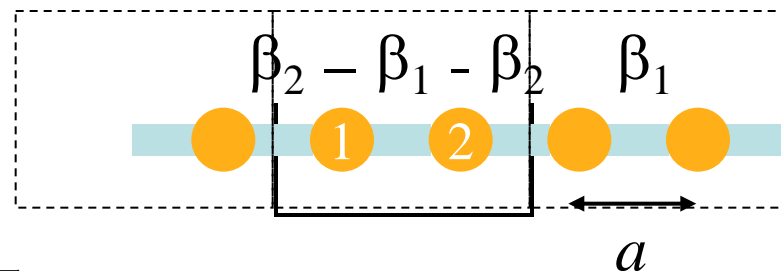
$$\begin{aligned} \beta_{ij}(k) &= \int (\sum_m e^{-imka} \chi_i^*(m)) H (\sum_n e^{inka} \chi_j^*(n)) d\tau \\ &= \sum_n \beta_{ij}(n) e^{inka} \end{aligned}$$

$r$  方向に相互作用  $\beta$  があるとき、 $\beta e^{ikr}$  を足し合わせればよい。

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

# (14d) 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。

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

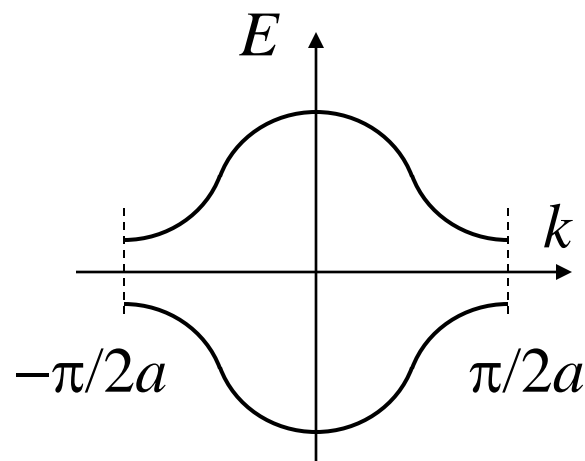
1からみて $-a$ 方向に $\beta_2$

1からみて $a$ 方向に $\beta_1$

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。



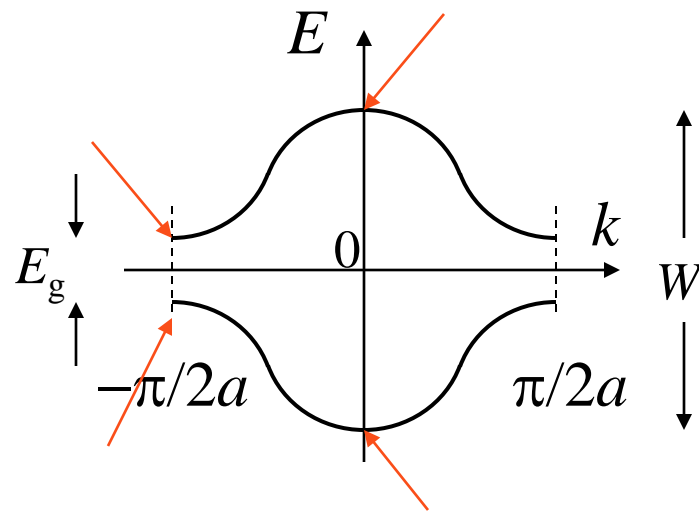
$$1 + \cos 2x = 2 \cos^2 x$$



## 演習問題 1次元交互鎖

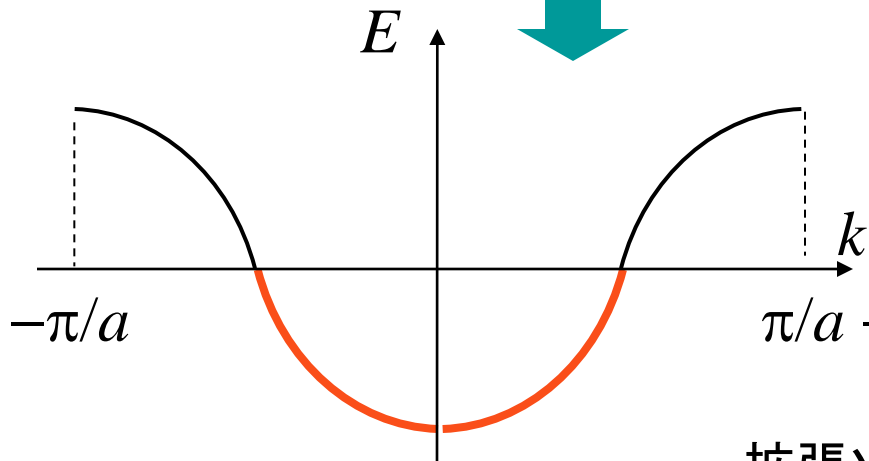
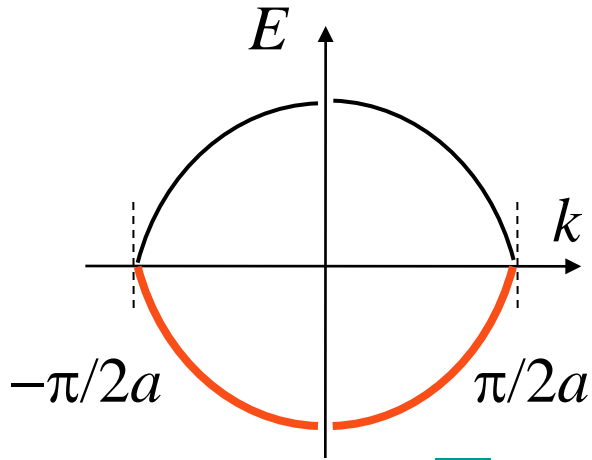
$$\begin{vmatrix} -E & \beta_2 e^{-ika} + \beta_1 e^{ika} \\ \beta_2 e^{ika} + \beta_1 e^{-ika} & -E \end{vmatrix} = 0$$

- 1) 上の永年方程式を解いてエネルギーバンドの式を求めよ。
- 2) 全バンド幅 $W$ 、エネルギーギャップ $E_g$ を求めよ。
- 3)  $\beta_1 = \beta_2$ のとき一次元鎖のエネルギーバンドになることを確認せよ。

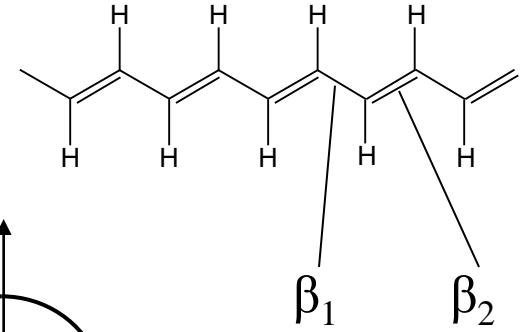


一重結合と二重結合の $\beta$ は異なる。

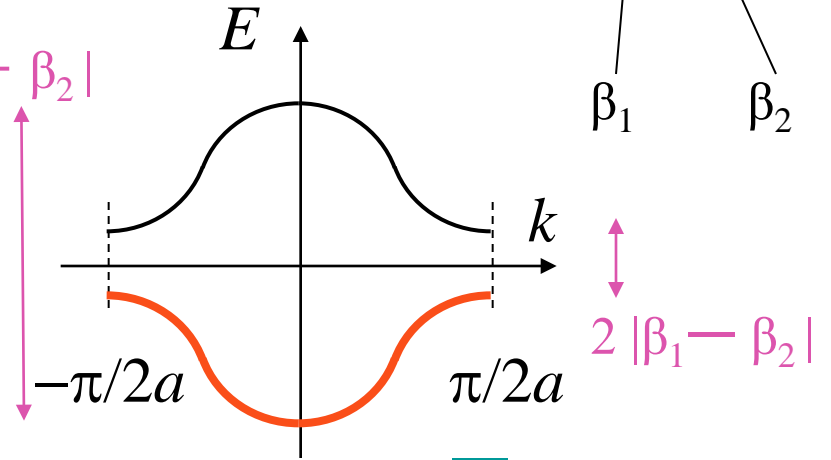
$$\beta_1 = \beta_2$$



$$\beta_1 \neq \beta_2$$

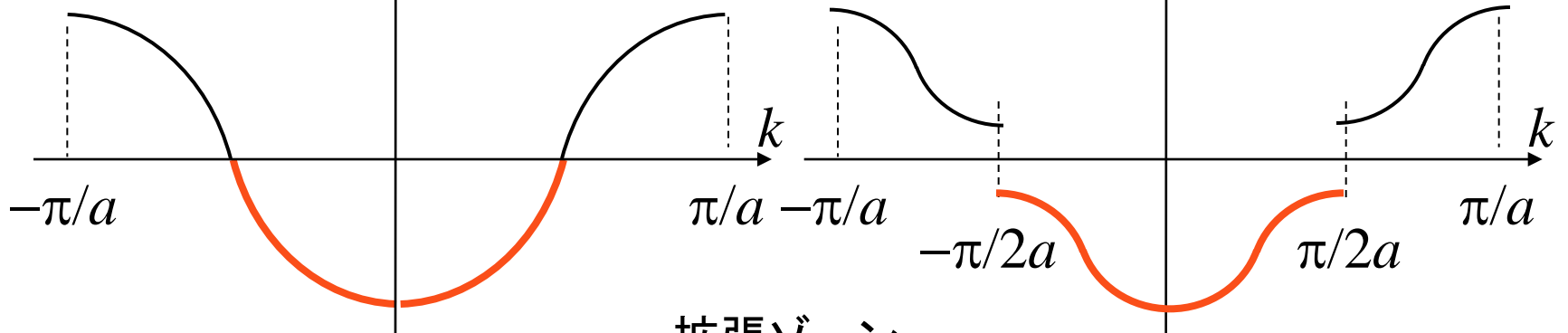


$$2|\beta_1 + \beta_2|$$

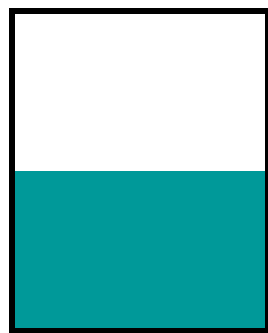
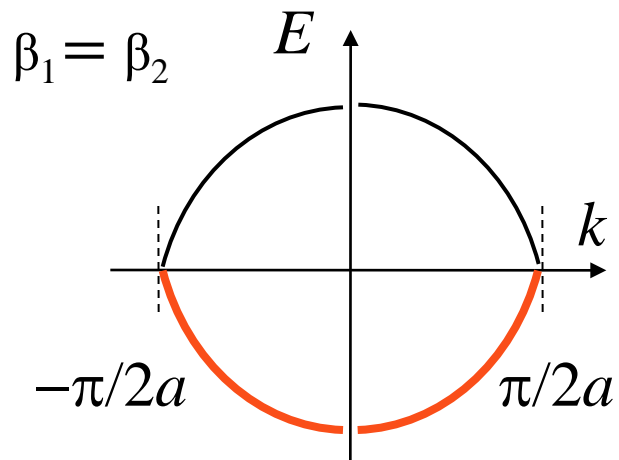


還元ゾーン

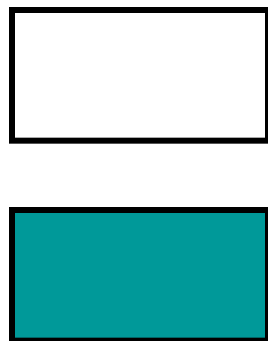
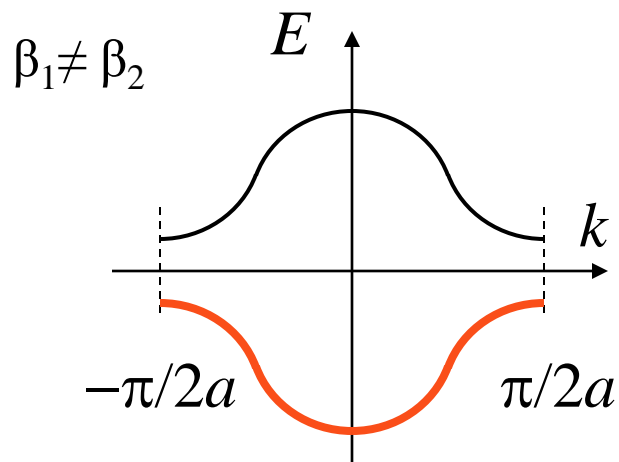
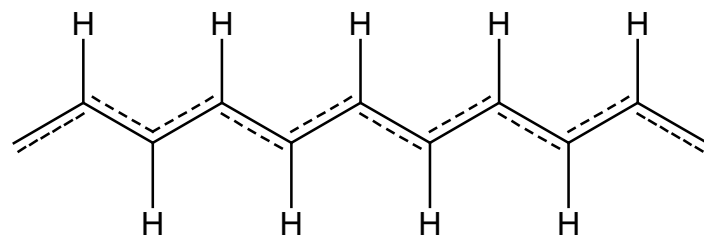
拡張ゾーン



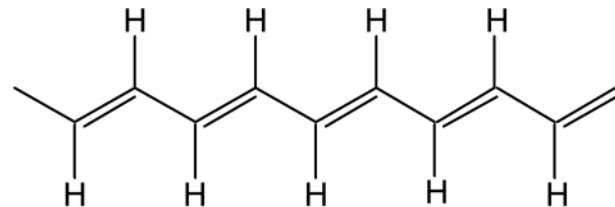
このように格子の周期が $a \rightarrow 2a$ と長くなることによってエネルギーギャップが開き金属が絶縁体になることを**パイエルス絶縁化**という。



金属



絶縁体



# 固体のエネルギーバンド

伝導  
バンド

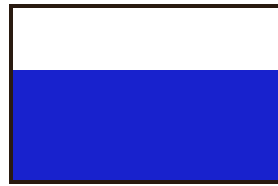
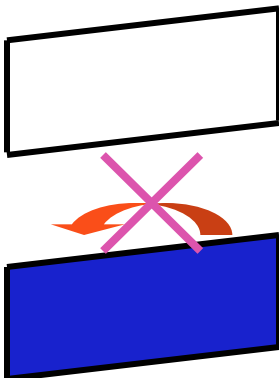


価電子  
バンド



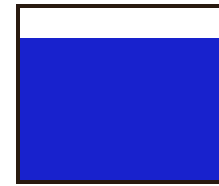
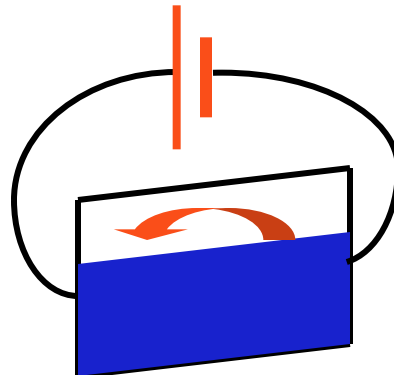
絶縁体

バンドが完全に  
電子でいっぱい



金属

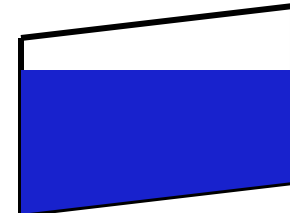
バンドの途中まで  
電子が入っている



半金属

バンドが部分的に  
重なっている  
グラファイト

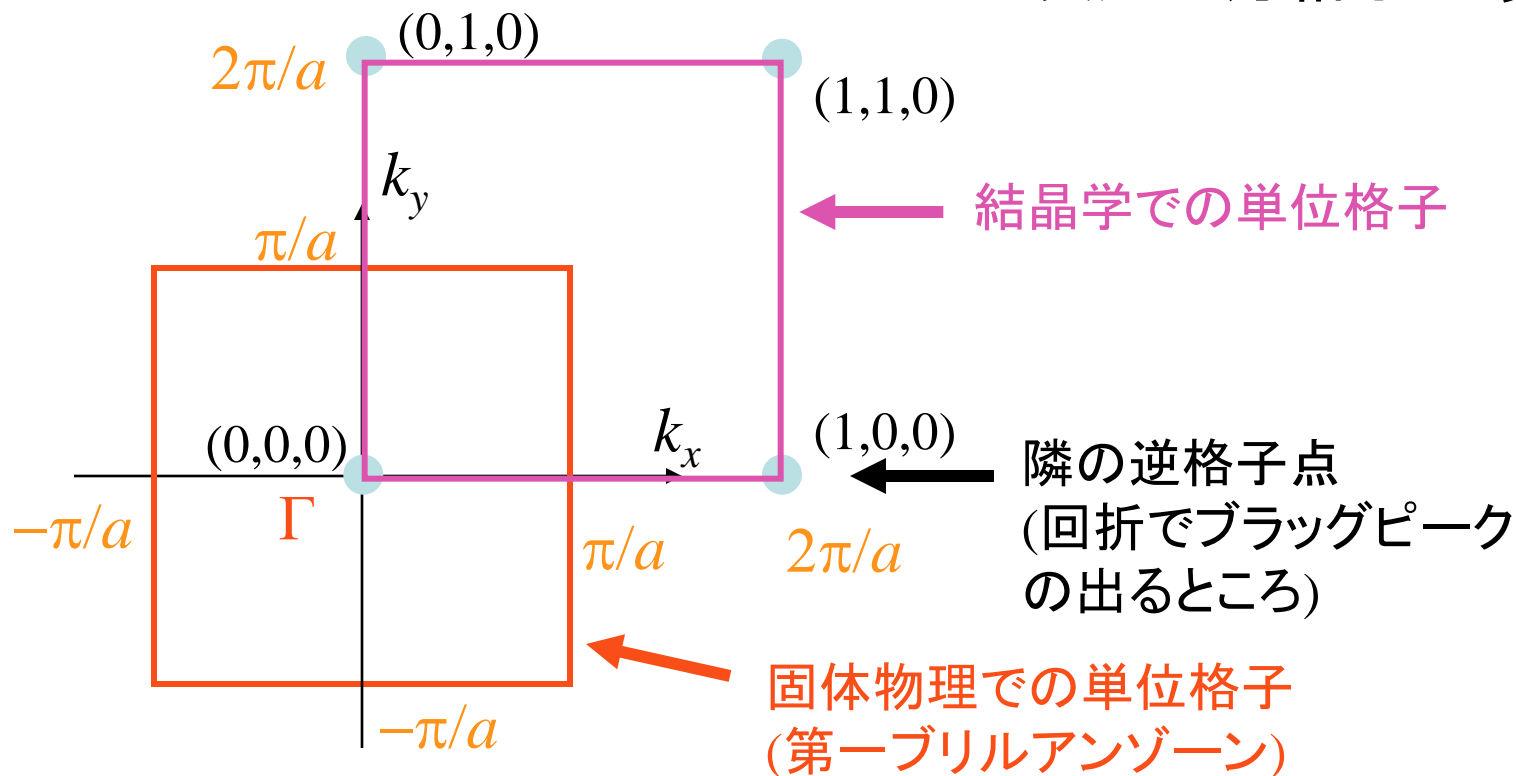
電気が流れる



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。

2次元正方格子の場合

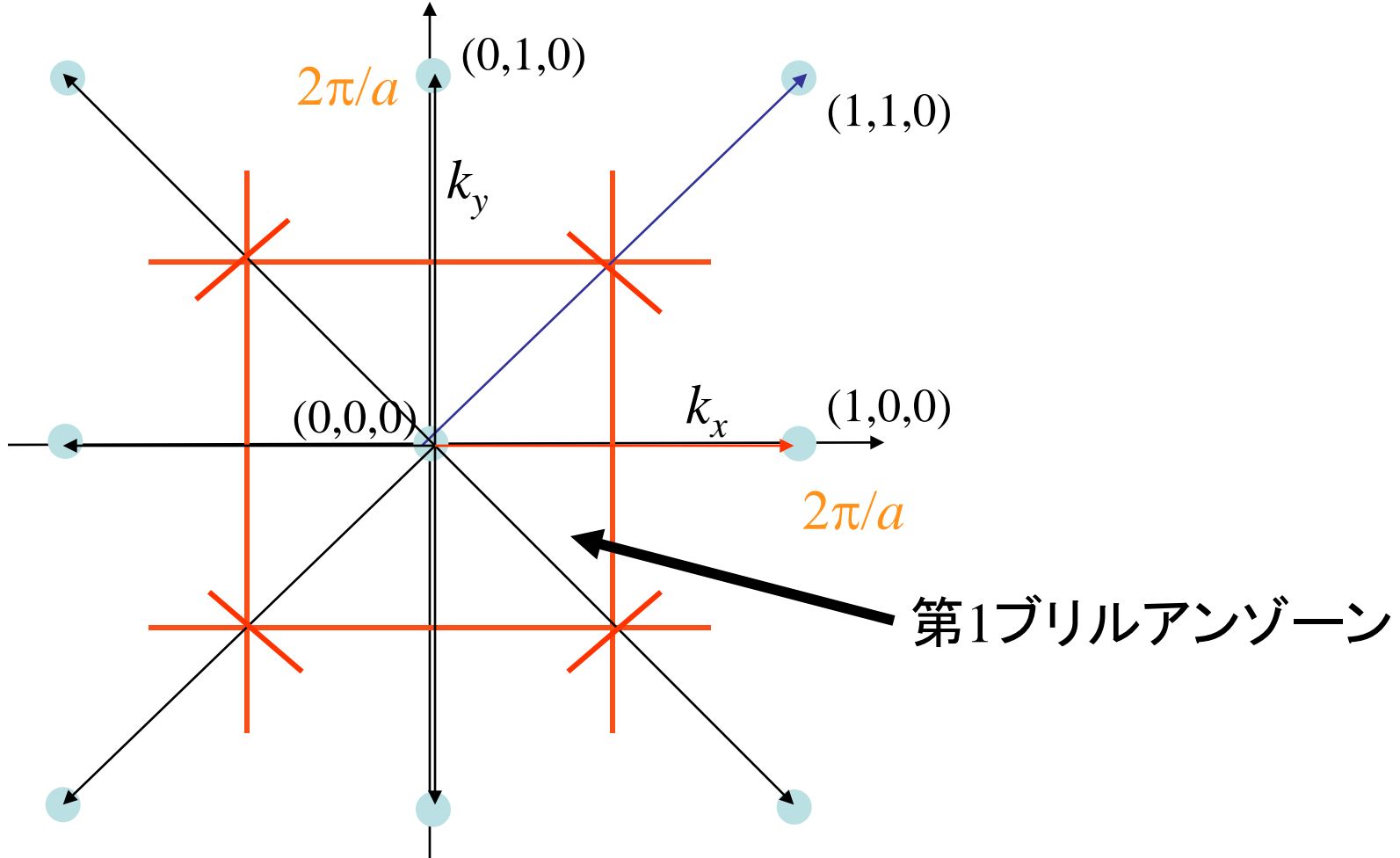


固体物理では  $k$ 空間を  $e^{ika}$  から定義するため、逆格子点は  $2\pi/a$  にある。  
結晶学では  $k$ 空間を  $e^{2\pi ika}$  から定義するため、逆格子点は  $1/a$  にある。

# ブリルアンゾーンの作り方

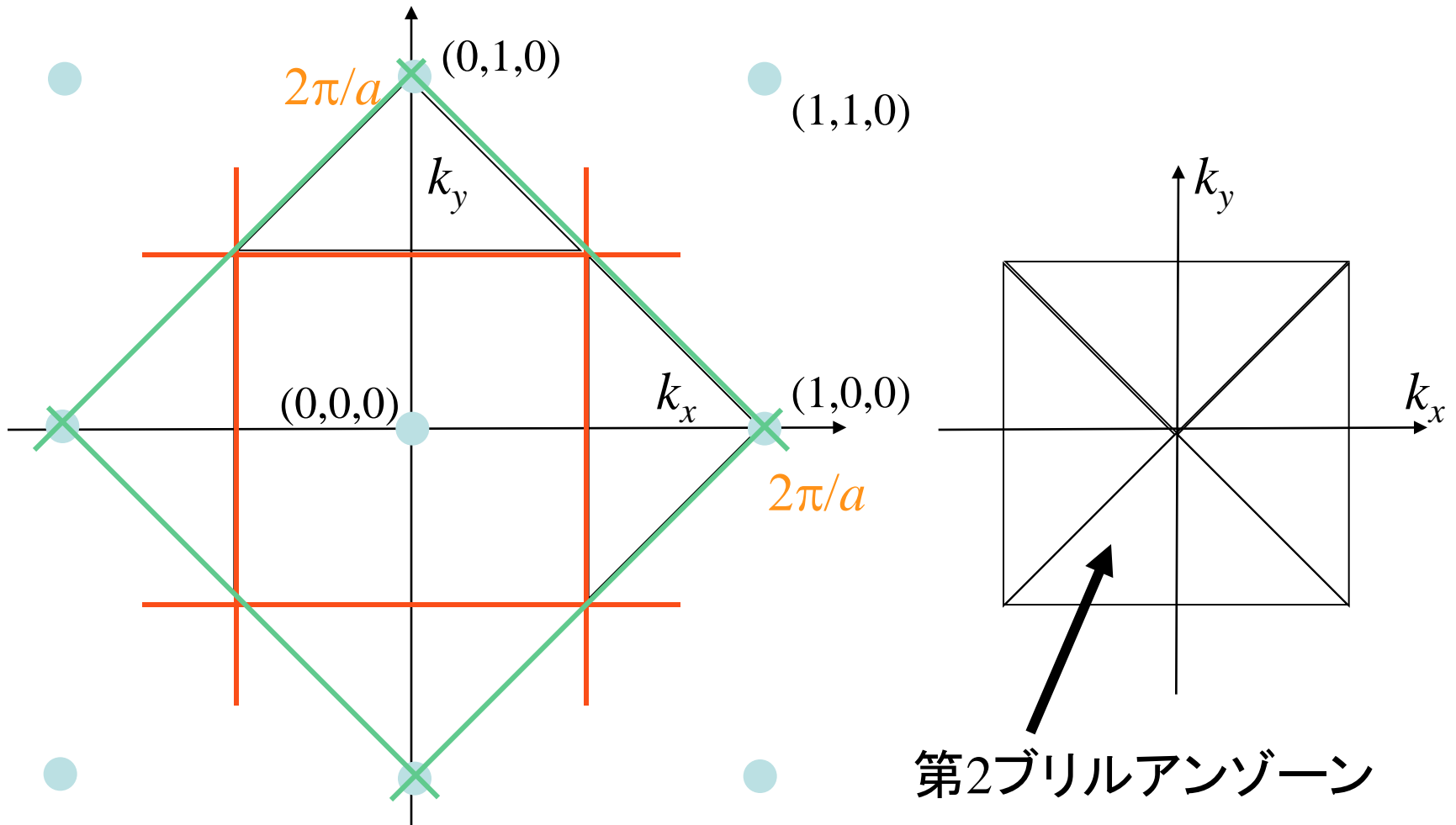


原点から引いた逆格子ベクトルを垂直等分する平面だけで囲まれた、最小の空間である。

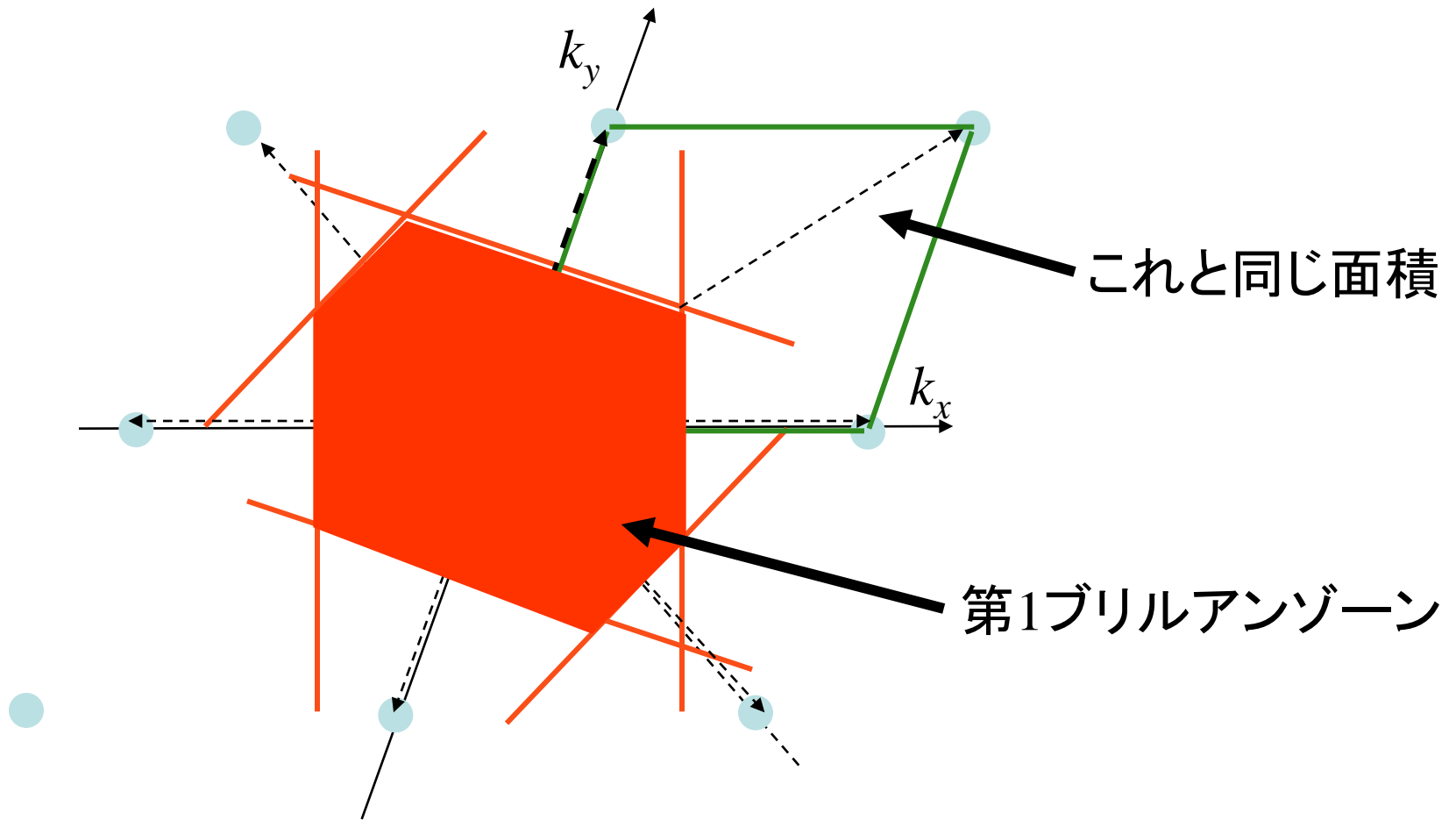


# ブリルアンゾーンの作り方

➡ 隣の逆格子点との垂直二等分線を引いていけばよい。



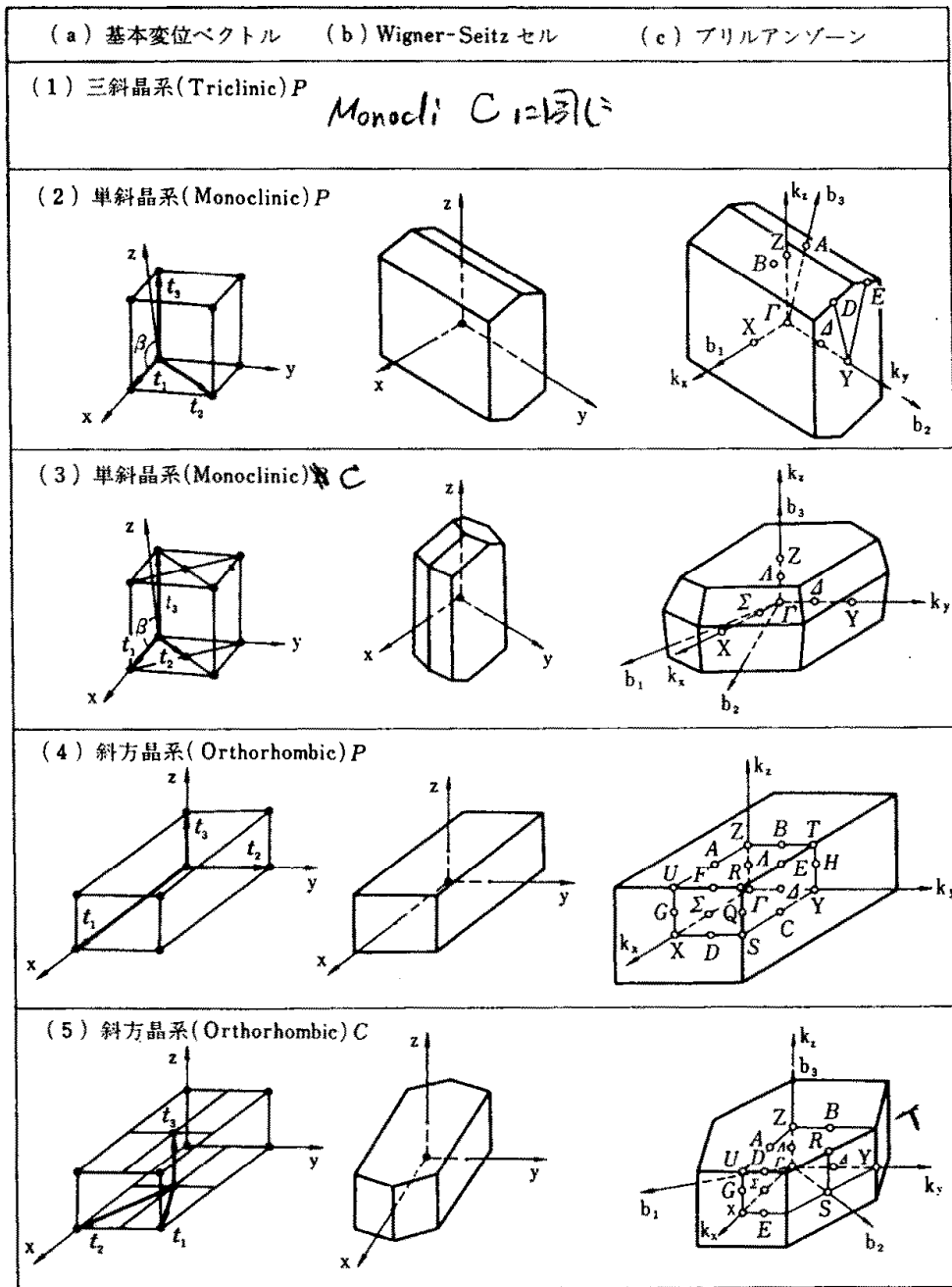
# ブリルアンゾーンの作り方: 軸が斜の場合





# Bravais格子の Brillouinゾーン

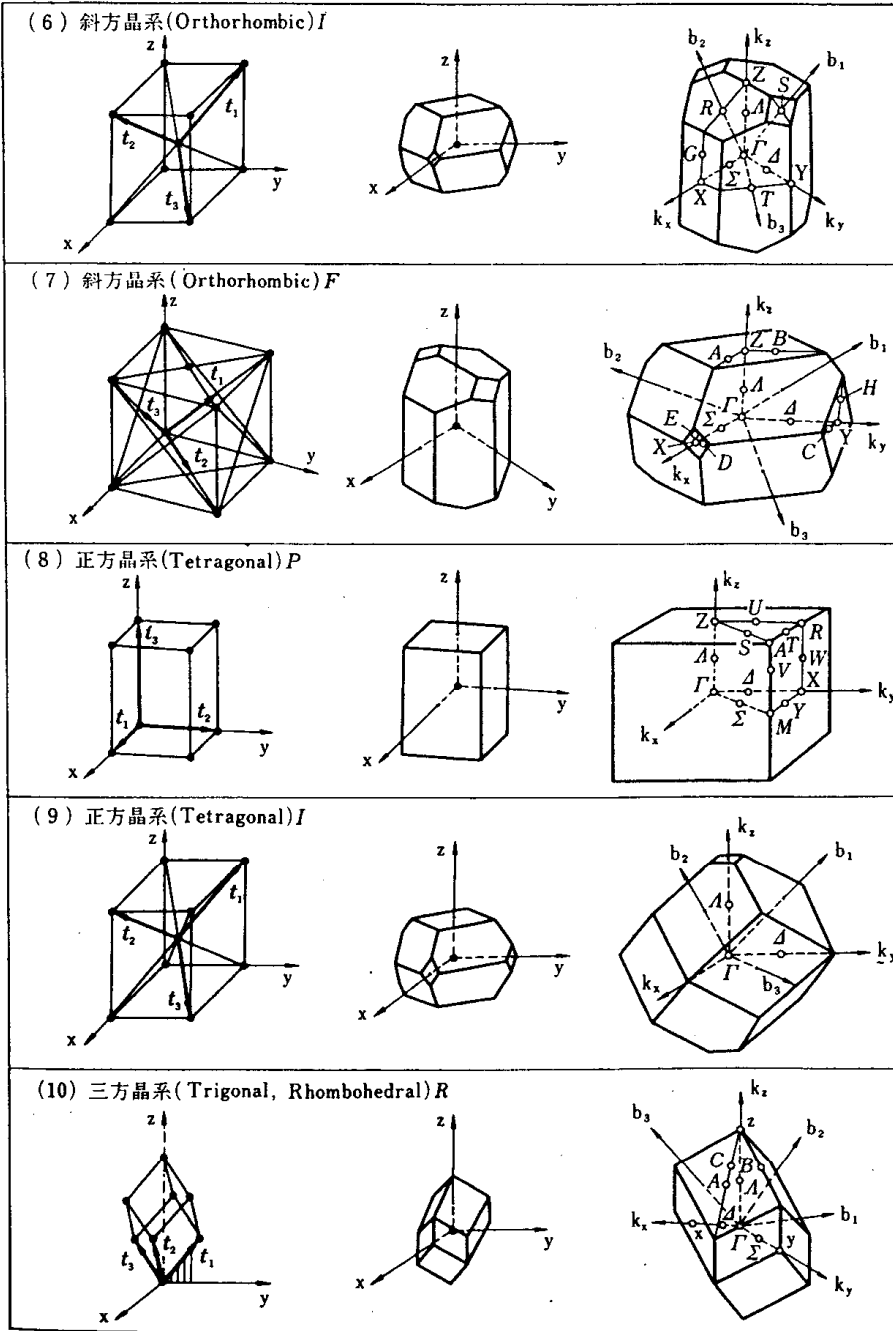
底心の逆格子は底心



# Bravais格子の Brillouinゾーン

面心格子の逆格子は体心格子

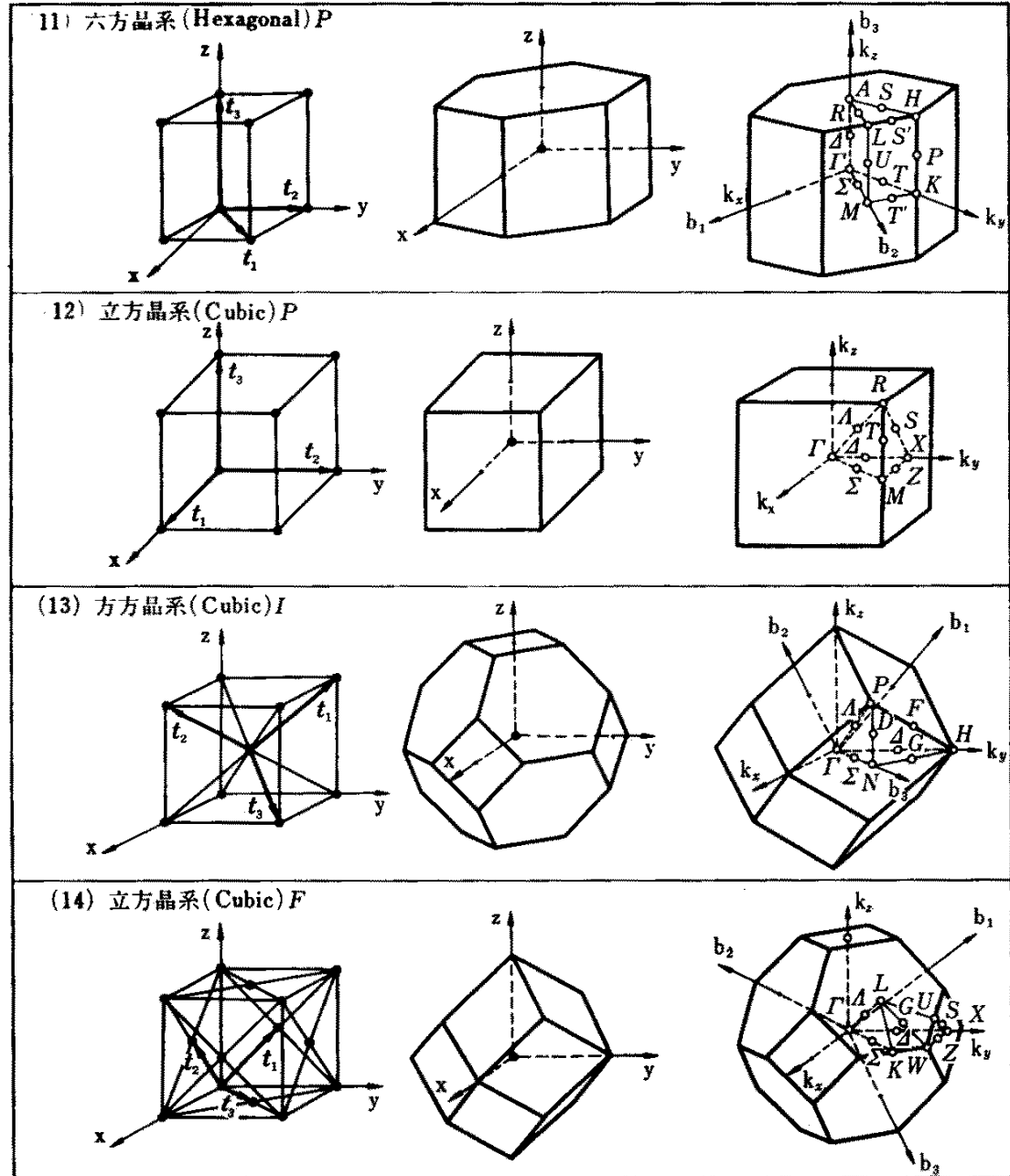
体心格子の逆格子は面心格子



# Bravais格子の Brillouinゾーン

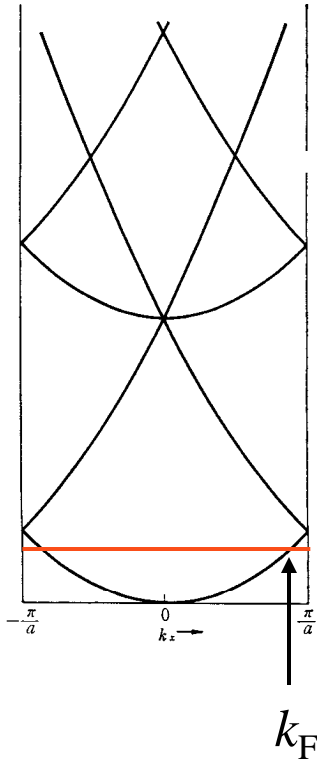
体心立方格子  
bcc  
body centered  
cubic

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

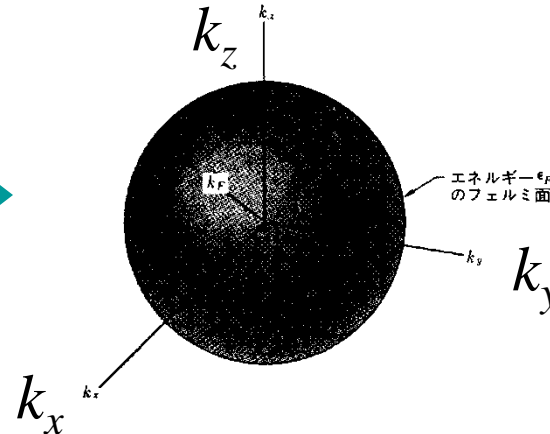


フェルミ面  $\Leftrightarrow k_F$ のつくる面  $\Leftrightarrow E=E_F$ =一定の面

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。

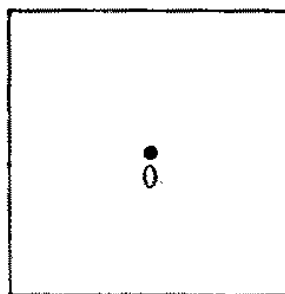
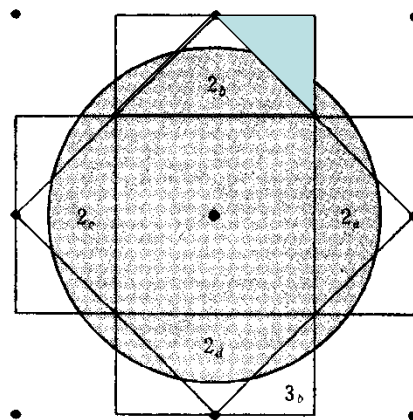
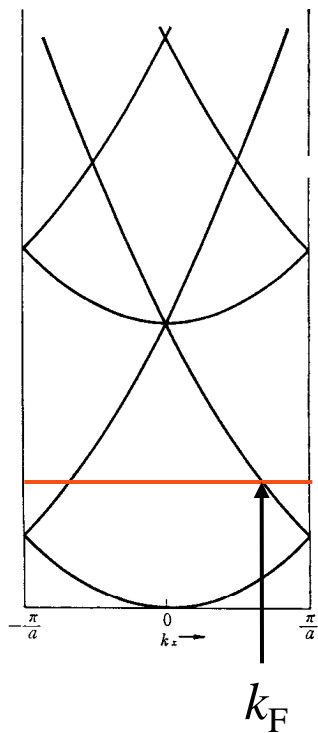
k空間でエネルギーレベルは等間隔( $\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$ )で入っている。

➡ 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。

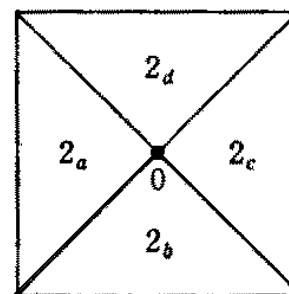
# 金属のフェルミ面

(1) 2価、3価の金属 Mg, Al

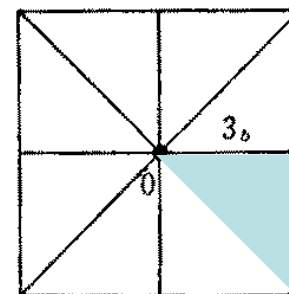
アルカリ土類金属の  
フェルミ球の囲む体積は  
ブリルアンゾーンと等しい。



第1ゾーン



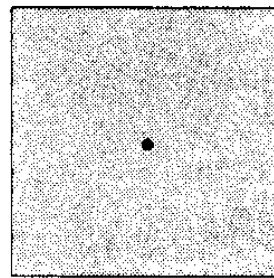
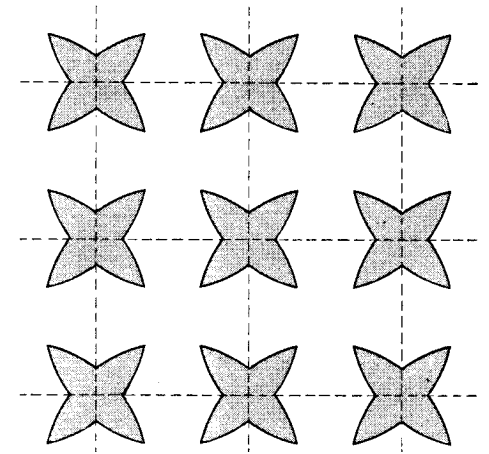
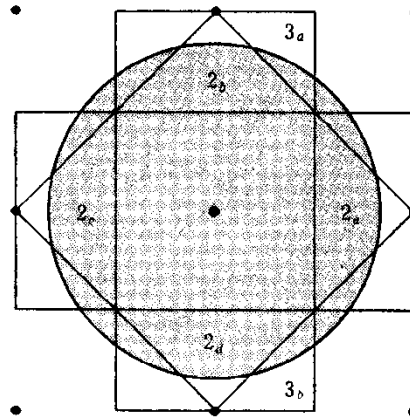
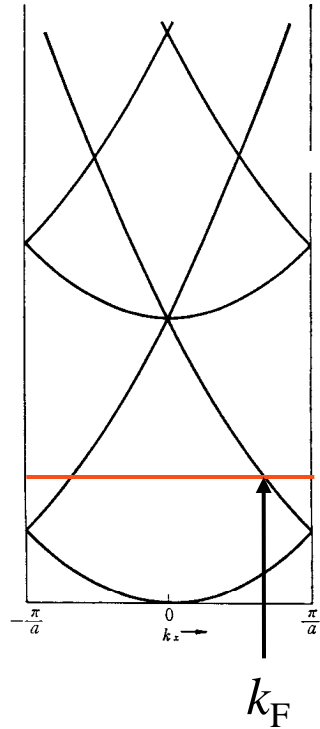
第2ゾーン



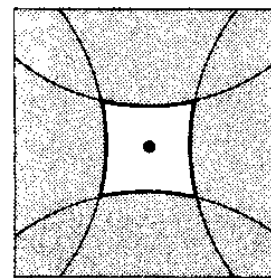
第3ゾーン

# 金属のフェルミ面

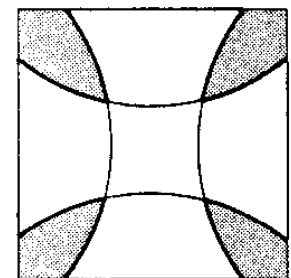
## (2) 2価、3価の金属 Mg, Al



第1ゾーン



第2ゾーン

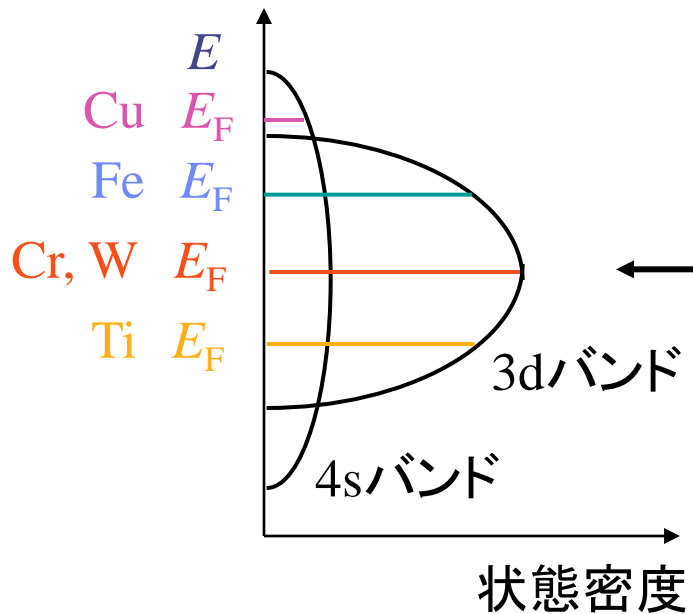


第3ゾーン

# 金属のフェルミ面

## (3) 遷移金属

3dバンドは4sバンドよりも狭い。



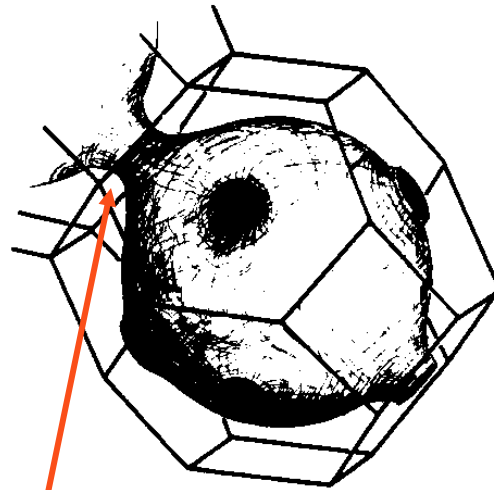
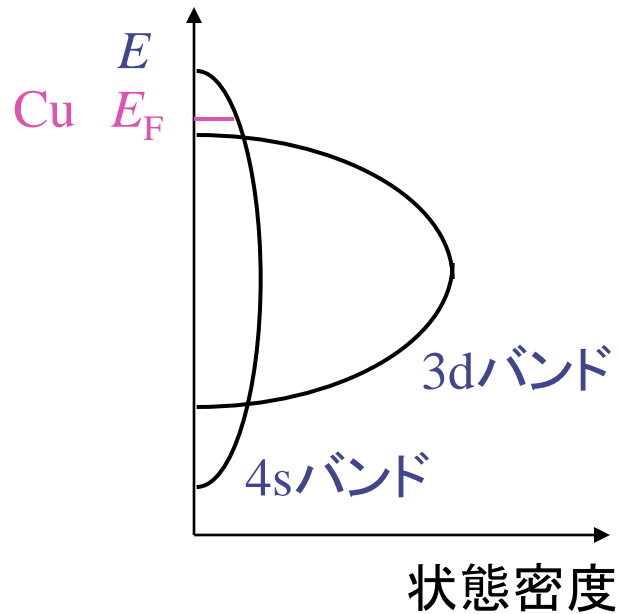
$s^1d^{n-1}$ に近い。

← Wは最も融点が高い(3380°C)金属  
← 結合が強い。

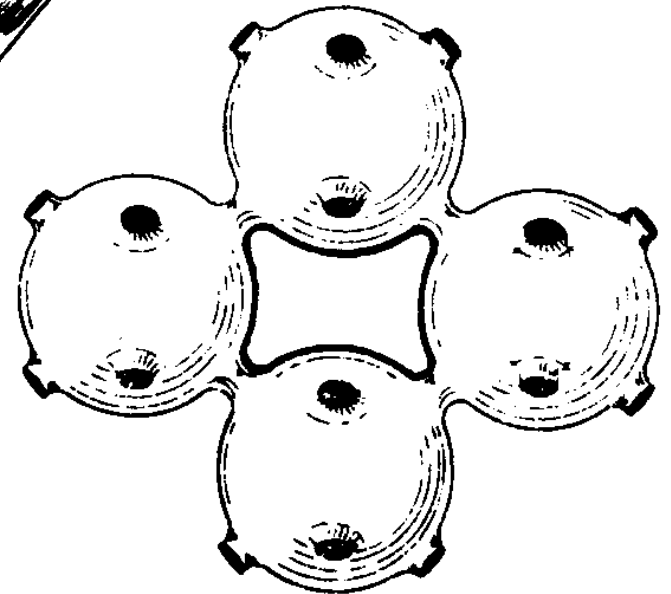
# 金属のフェルミ面

(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。

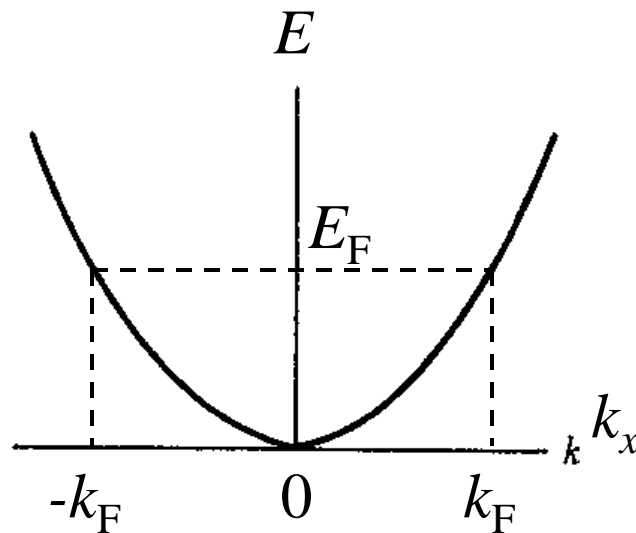
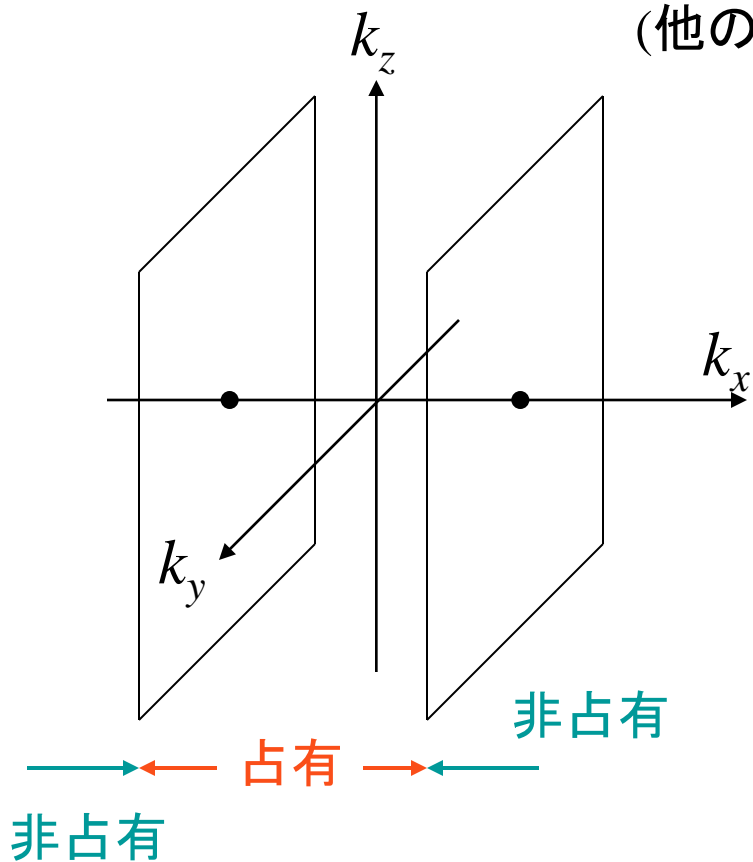




# 一次元金属

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

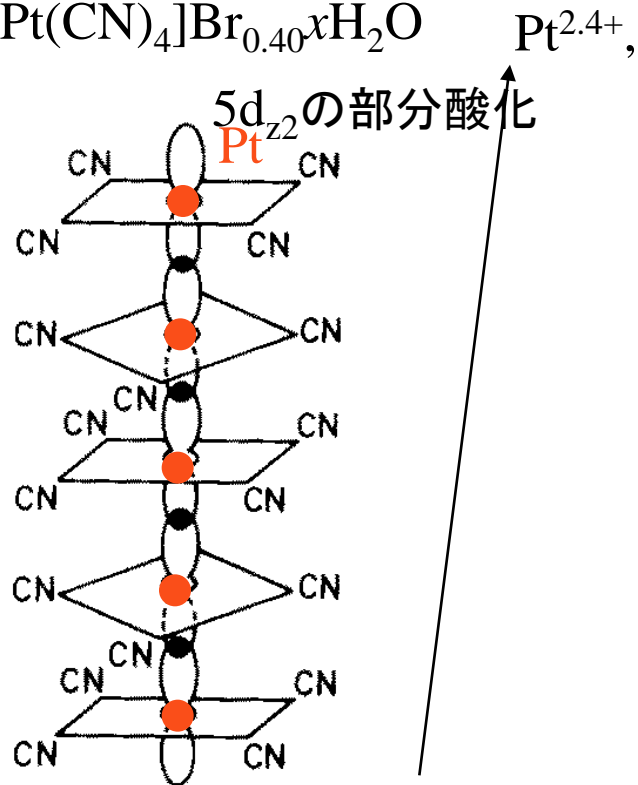
(他の $k_y, k_z$ 方向には運動量を持たない  
=動かない。)



フェルミ面は1対の平面

# 一次元金属の例

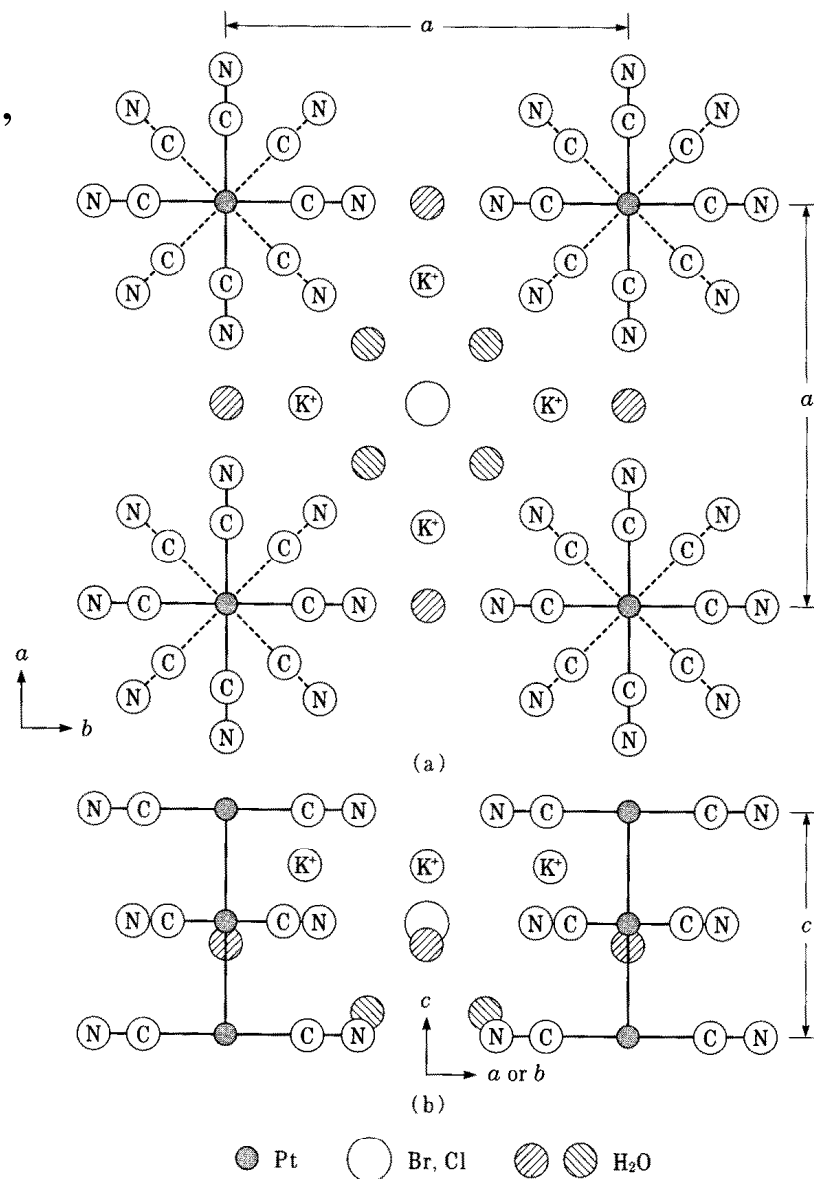
## (1) 一次元白金錯体 KCP



Pt<sup>2+</sup>, 5d<sup>8</sup>

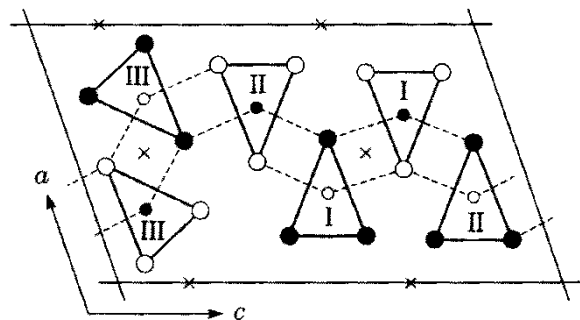
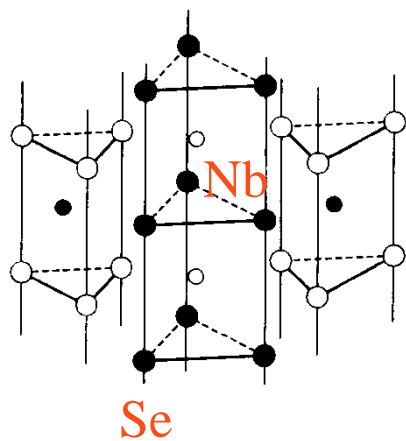
CNに囲まれたPtの  
文字どおり金属一次元鎖

室温で金属、低温で半導体

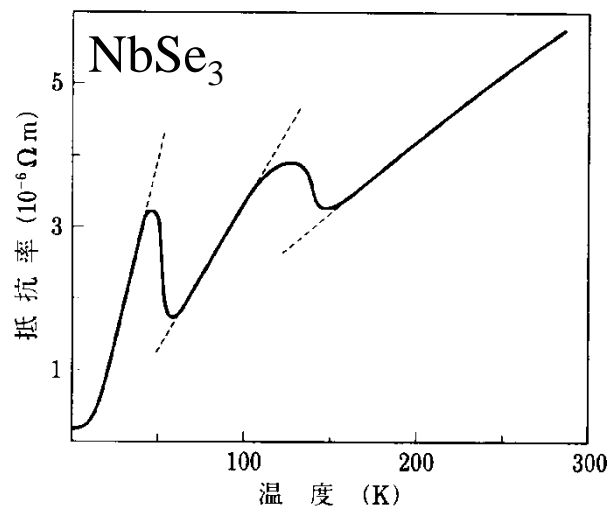
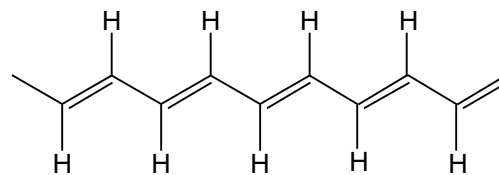


# 一次元金属の例

(2) NbSe<sub>3</sub>

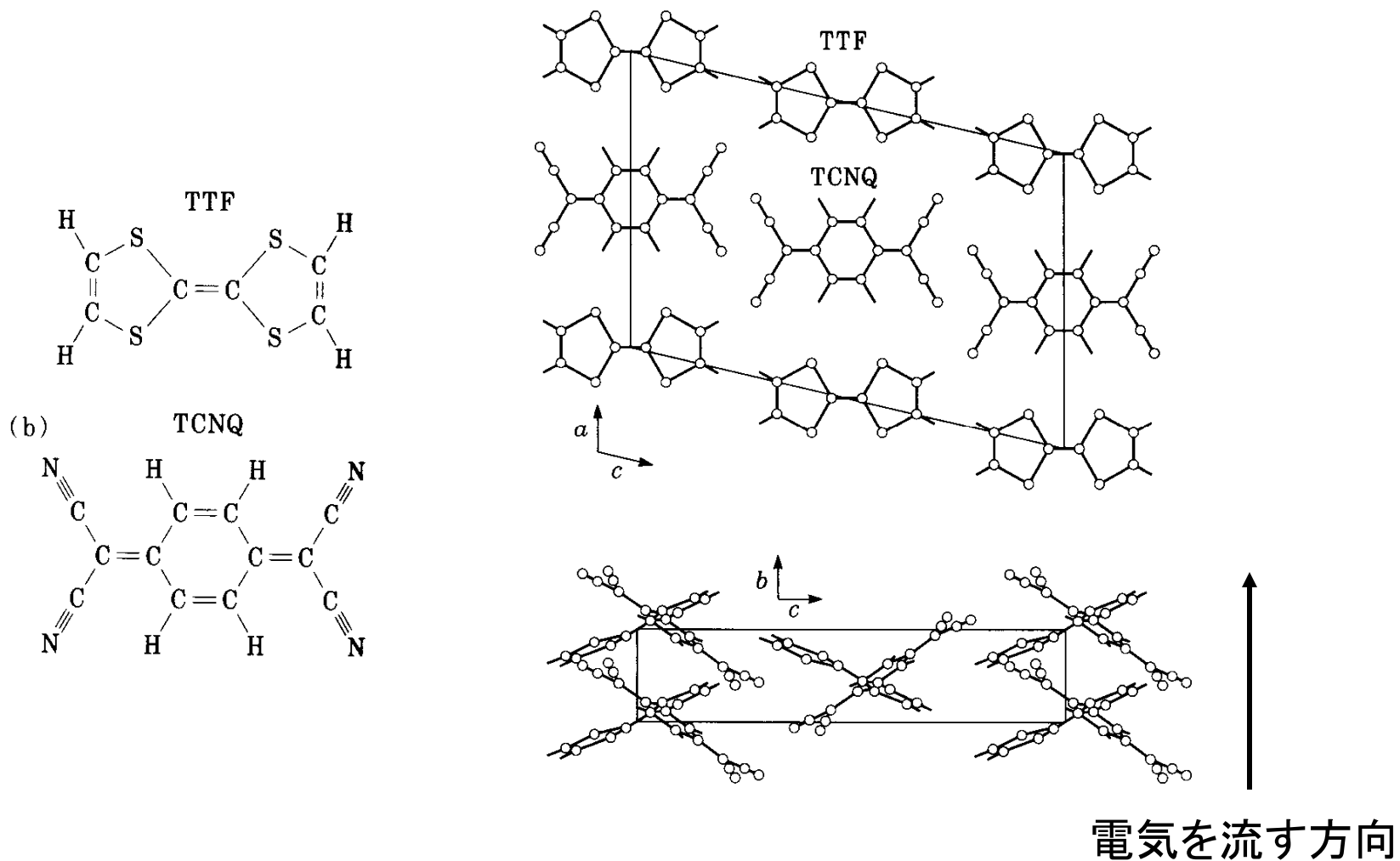


(3) ポリアセチレン



# 一次元金属の例

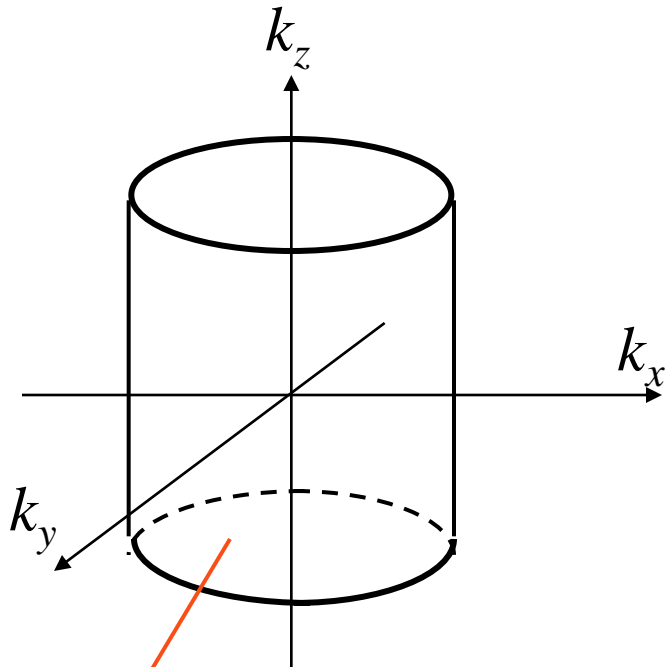
## (4) 有機電荷移動錯体 (TTF)(TCNQ)



## 二次元金属

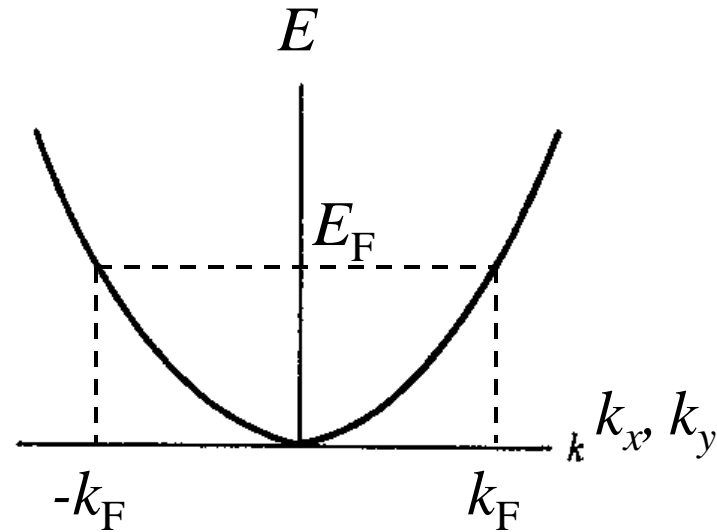
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \text{一定} \quad \text{とすると} \quad k_x^2 + k_y^2 = k_F^2 = \text{一定}$$

→ 円



占有

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

# 複数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

$$\phi = \sum c_i \chi_i$$

を考え、それぞれの $\chi$ をBloch

関数  $\chi_i \rightarrow \sum e^{inka} \chi_i(n)$  とすると、各要素が $k$ の関数となった

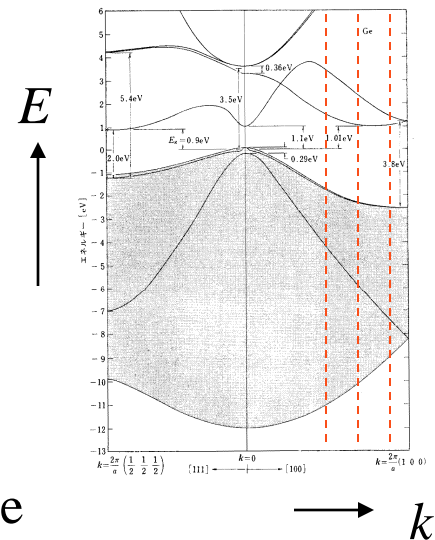
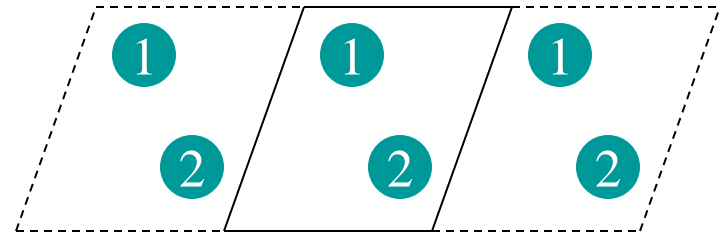
$N \times N$ 次の永年方程式

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

が得られる。

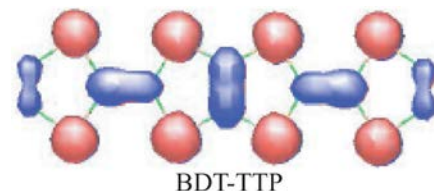
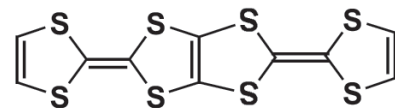
ここで $N$ は単位格子中の原子軌道の総数である。

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。



# 有機伝導体のバンド計算

単一分子の分子軌道計算 (拡張ヒュッケル法)  
HOMO—donor, LUMO--acceptor



- \* 一電子ハミルトニアン  $H \cong \sum h$
- \* 分子軌道 LCAO-MO  $\varphi_i = \sum_q^n c_{qi} \chi_q$
- \* 変分法  $Fc_i = E_i S c_i$

$$F_{pq} = \langle \chi_p | h | \chi_q \rangle \quad p=q \text{ クーロン積分} \quad p \neq q \text{ 共鳴積分}$$

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad \text{重なり積分}$$

- \* 永年方程式

$$|F - ES| = 0$$

$$c_i, E = 2 \sum_{i=1}^n E_i$$

以上を求める

半経験パラメタ

$$F_{pp} = -I_p, \quad F_{pq} = KS_{pq} \frac{F_{pp} + F_{qq}}{2}, \quad K = 1.75$$

$$S_{pq}; r^n e^{-\mu r} \quad \text{Slater-type orbital}$$

分子間の重なり積分  $t_{pq} = \langle \varphi_p | H | \varphi_q \rangle = E \langle \varphi_p | \varphi_q \rangle \quad E=10.0 \text{ eV}$



## 強結合近似のバンド計算

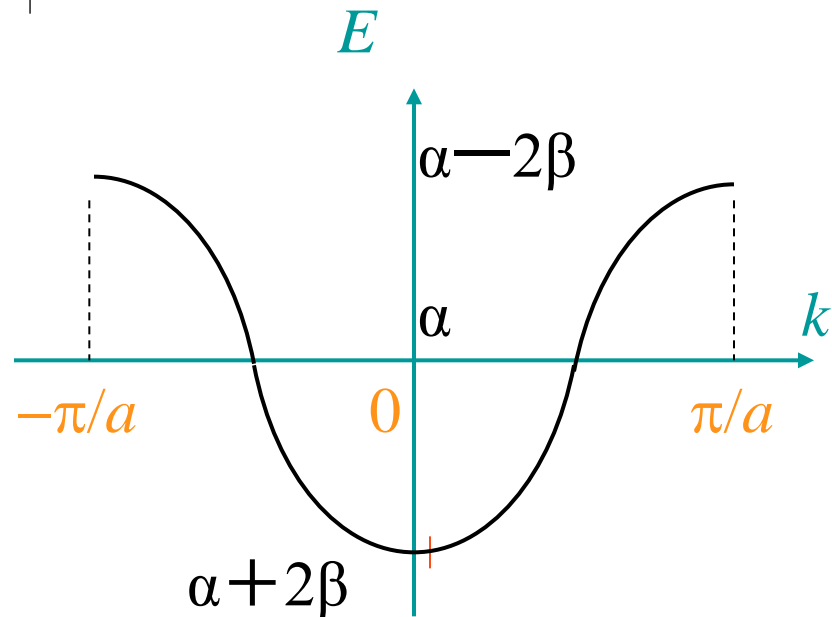
「分子軌道」に代わる「結晶軌道」は  $\phi = \sum_i \sum_n c_i e^{inka} \chi_i(n)$

これから  $E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$  を計算して、変分法  $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$

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

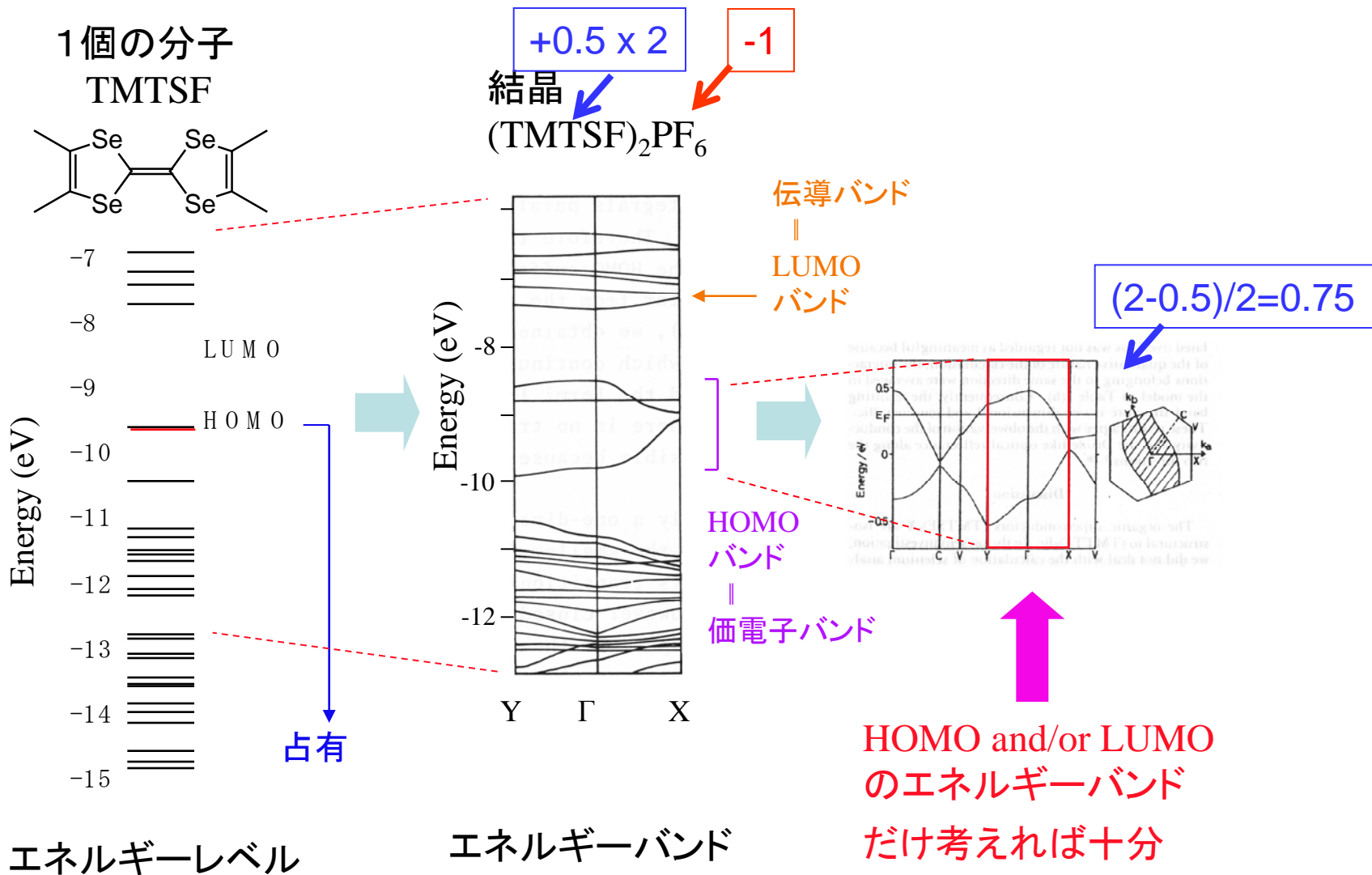
1次元伝導体

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



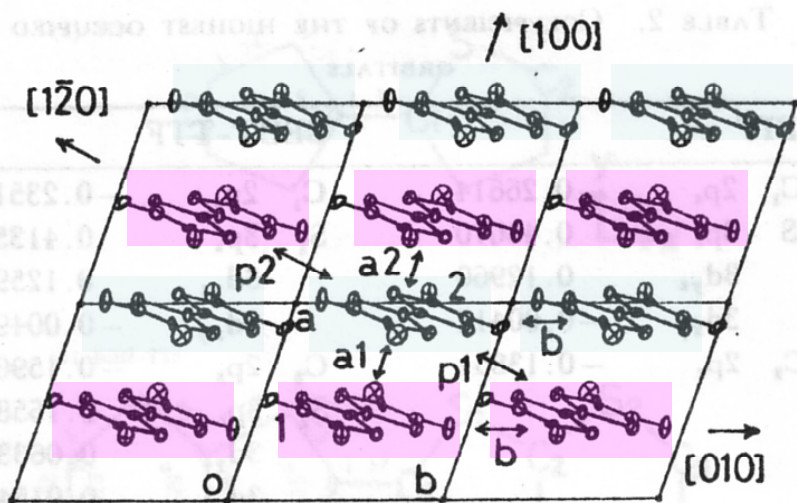
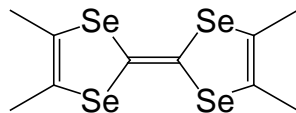


# 有機物:エネルギーレベル → エネルギーバンド



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



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



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

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

トランスファー積分(meV)

方向 HOMO

a1 200

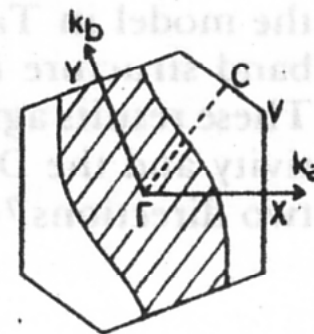
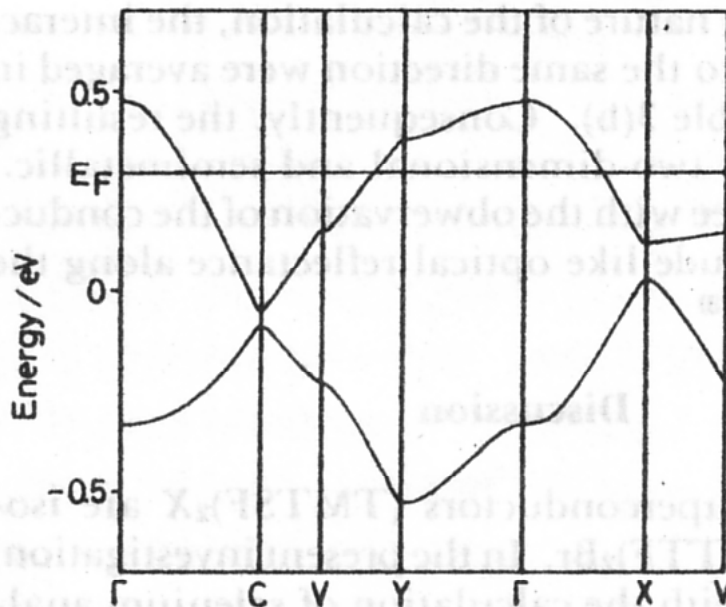
a2 230

b 35

p1 20

p2 7

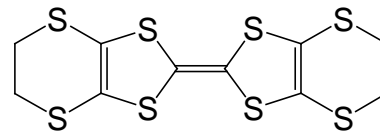
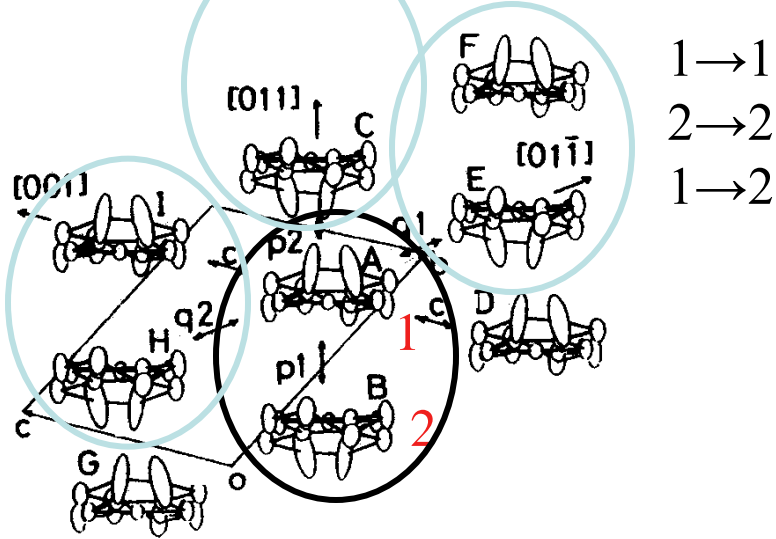
分子軌道計算からの計算値



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

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>



方向 相互作用

- $\pm c$  c
- $\pm c$  c
- $(b+c)/2$  p1
- $(b+c)/2$  p2
- $(b-c)/2$  q1
- $(b-c)/2$  q2

トランスファー  
積分(meV)  
方向 HOMO

- p1 245
- p2 84
- c 50
- q1 127
- q2 68

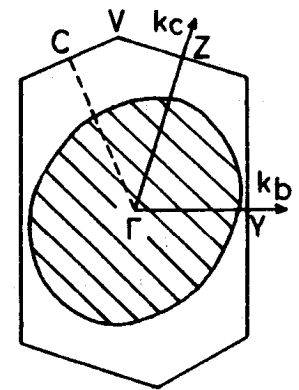
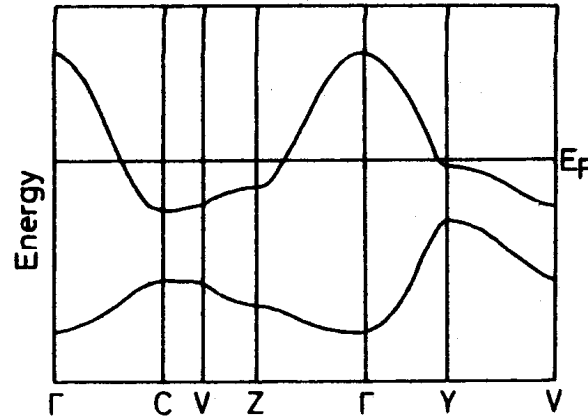
分子軌道計算より

$$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_c e^{ikc} + \beta_c e^{-ikc}$$

$$= 2\beta_c \cos(kc)$$

$$\beta_{12} = \beta_{21}^* = \beta_{p1} e^{-ik(b+c)/2} + \beta_{p2} e^{ik(b+c)/2}$$

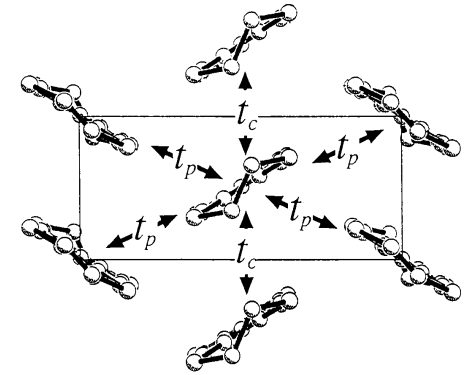
$$+ \beta_{q1} e^{ik(b-c)/2} + \beta_{q2} e^{-ik(b-c)/2}$$



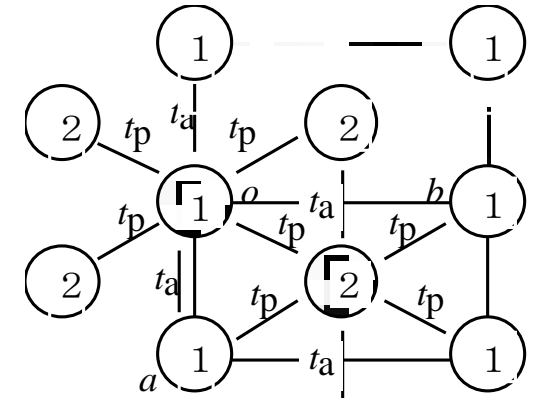
フェルミ面が円(円筒)なので二次元伝導体。

## 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(斜め方向( $a/2, b/2$ )など)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。

$$\cos x + \cos y = 2 \cos \frac{x+y}{2} \cos \frac{x-y}{2}$$