

バンド理論 課題 (2020/4/28)

1. $N \times N$ 行列の固有方程式

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & \cdots & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & 0 & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix}$$

において、 $l = 0, 1, 2, \dots, N-1$ の l に対して $c_i = \exp(ik_l x_i)$ ($k_l = \frac{2\pi}{Na} l$) ($x_i = ia$, a は格子定数, $i = 0, 1, 2, \dots, N-1$) が固有ベクトルになっていることを確かめよ。また、その時の固有値 ε を求めよ。

2. Naのような1族元素金属の伝導帯は、自由電子モデルでは、一原子あたり一電子を供給しているため、バンドの半分までを電子が占めて金属的な電子構造を取っている。

Mgのような2族元素金属では、一原子あたり二電子を供給しているため、

バンドは完全に占有され、絶縁体になると予想されてしまうが、実際には金属である。なぜか。

PowerPoint 等のファイルで提出

環状H₃分子の解

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad N = 3, l = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)] \\ \varepsilon_{1s} \exp(ik_l a) + h_{12}[1 + \exp(i2k_l a)] \\ \varepsilon_{1s} \exp(i2k_l a) + h_{12}[1 + \exp(ik_l a)] \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \\ \exp(ik_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(-ik_l a) + \exp(ik_l a)]\} \\ \exp(i2k_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(-i2k_l a) + \exp(-ik_l a)]\} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \\ \exp(ik_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(i2k_l a) + \exp(ik_l a)]\} \\ \exp(i2k_l a) \cdot \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \exp(ik_l x_j) = \exp(ik_{l+nN} x_j) \\ \text{の関係を用いた} \\ (n \text{ は整数}) \end{matrix}$$

$$= \{\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)]\} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix}$$

固有値 $\varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)] = \varepsilon_{1s} + h_{12}[\exp(ik_l a) + \exp(-ik_l a)]$

$$= \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(ik_l a)$$

問1 解答

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & \cdots & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & 0 & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix}$$

の左辺に $c_i = \exp(ik_l x_i)$ を代入して確認する。

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad x_m = ma, a \text{ は格子定数} \quad l, m = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

積の結果について、 m 番目の行 ($c_{-1} = c_N, c_{N+1} = c_0$ とする):

$$\varepsilon_{1s} c_m + h_{12} (c_{m-1} + c_{m+1})$$

$$= \varepsilon_{1s} \exp(ik_l x_m) + h_{12} (\exp(ik_l [x_m - a]) + \exp(ik_l [x_m + a]))$$

$$= \varepsilon_{1s} \exp(ik_l x_m) + h_{12} (\exp(ik_l [x_m - a]) + \exp(ik_l [x_m + a]))$$

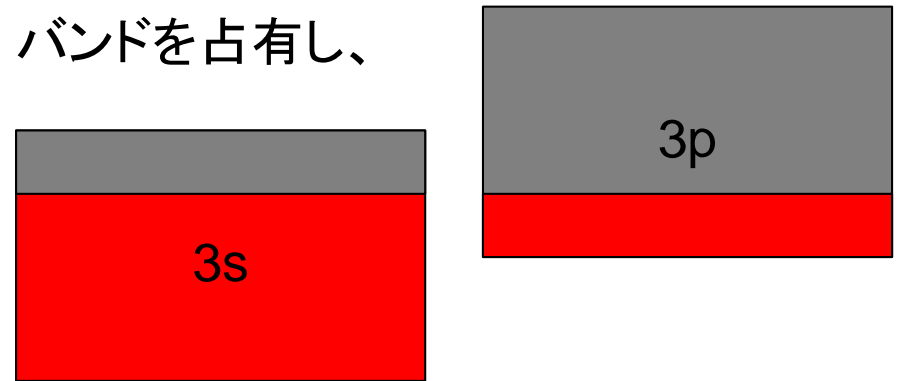
$$= \exp(ik_l x_m) [\varepsilon_{1s} + h_{12} (\exp(-ik_l a) + \exp(ik_l a))]$$

$$= [\varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a] \exp(ik_l x_m) = [\varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a] c_m$$

よって $c_i = \exp(ik_l x_i)$ は上記固有方程式の解であり、固有値は $\varepsilon_m = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos k_l a$ である。

問2 解答

- ・ Mg のバンドは、3s 軌道のエネルギーバンドの最高エネルギーよりも 3p 軌道のエネルギーバンドの最低エネルギーの方が低くなる。
- ・ そのため、1原子あたり 2つの電子が 3sバンドをすべて占有する前に一部の電子が 3p バンドを占有し、金属になる

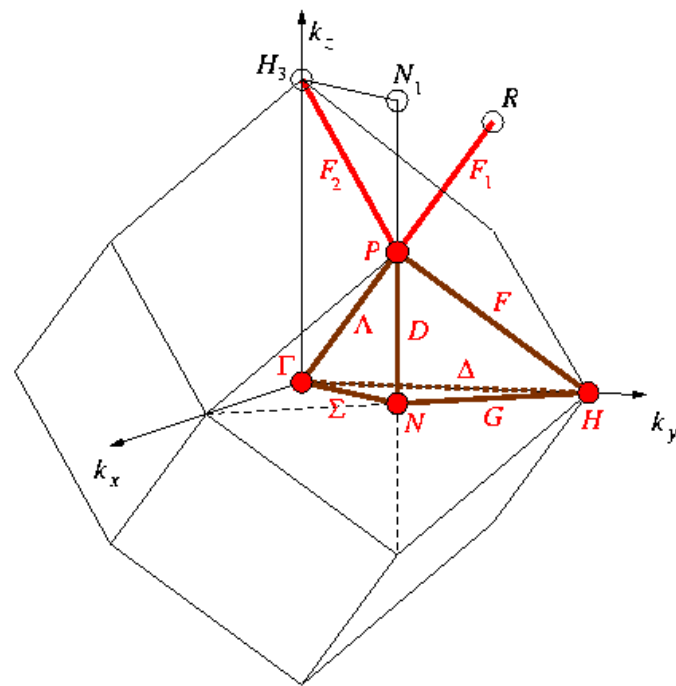
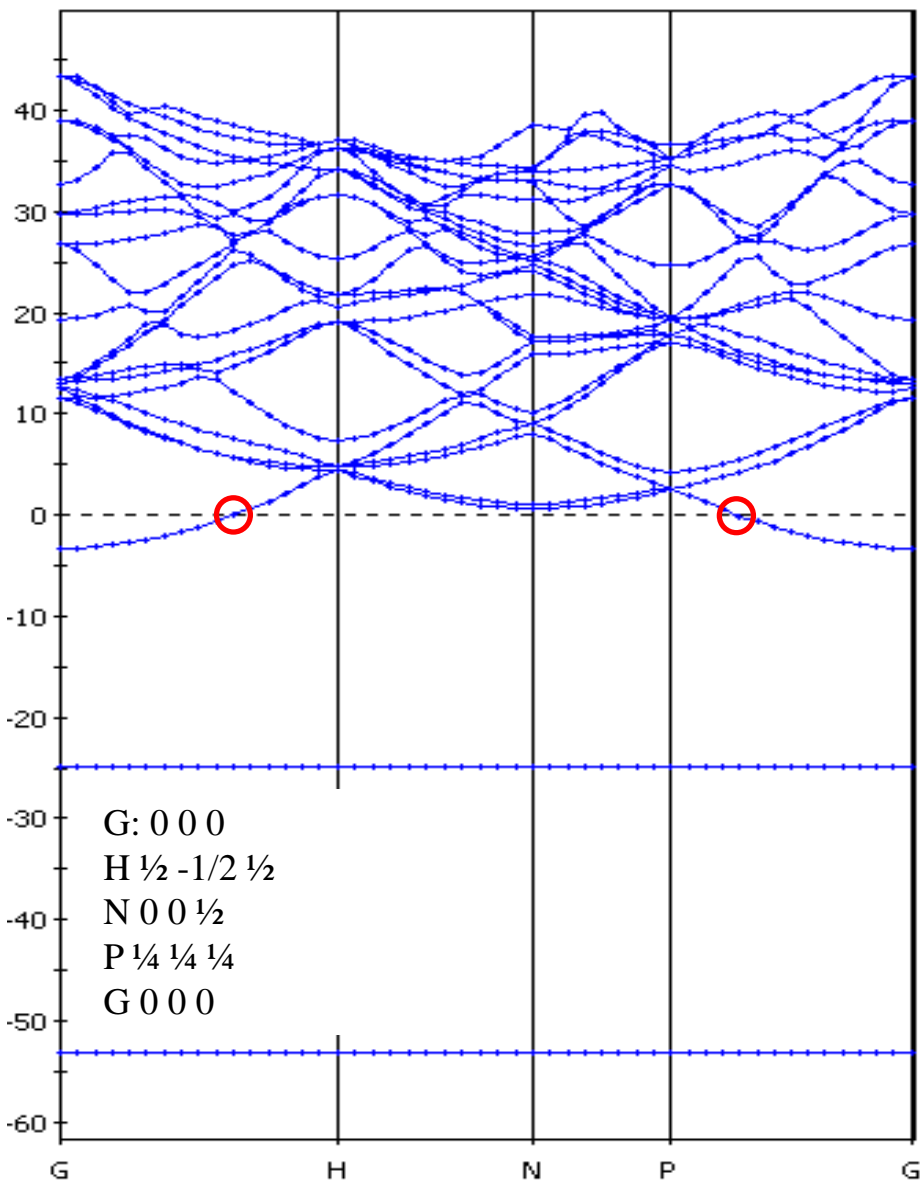


ただし、次の疑問はないか：

- ・ Mg原子中では、3s 軌道よりも 3p 軌道のエネルギー準位は分離している。本当に Mg金属中では3sバンドと3pバンドに重なりがあるのか
- ・ このような電子構造は自由電子モデルで説明できるのか
- ・ 他の II族元素金属ではどうか

Na (BCC) のフェルミ面

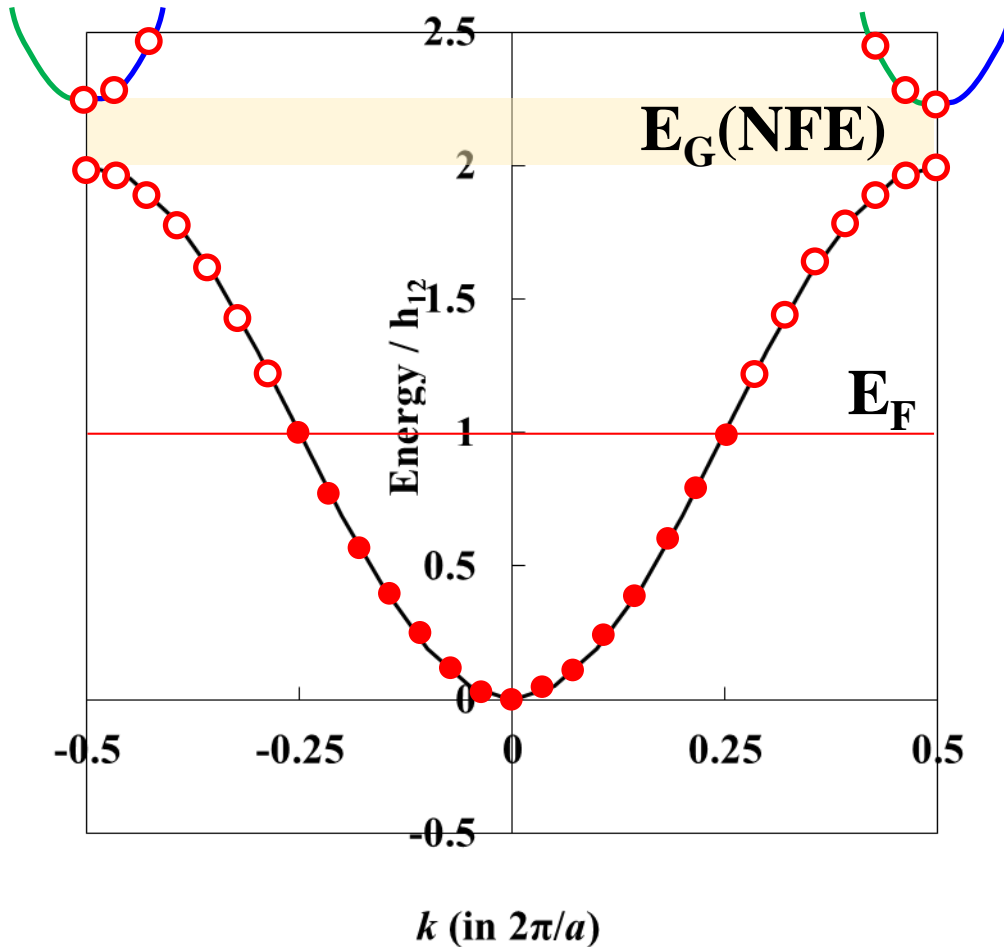
Energy (eV)



1価金属のバンド構造とフェルミ面

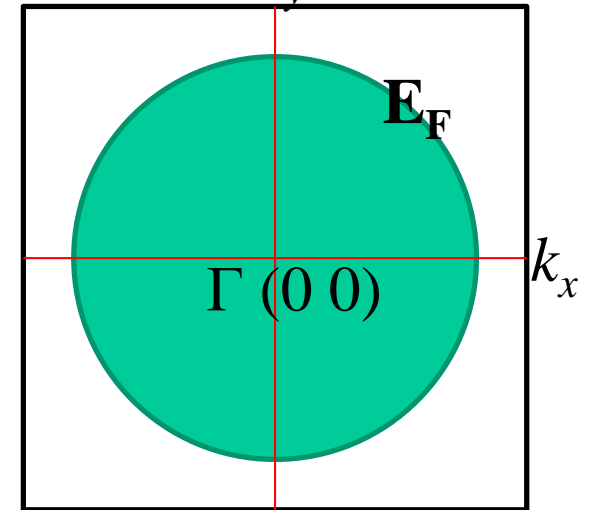
1バンドあたり1電子

一次元 (バンド構造)



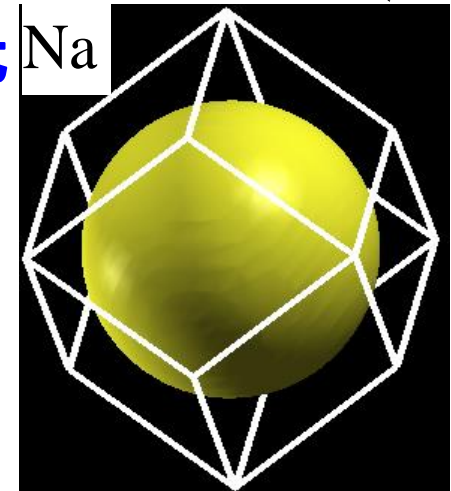
二次元 (フェルミ面)

$(-1/2 -1/2)$ k_y $(1/2 1/2)$



$(-1/2 0)$ $(0 1/2)$

三次元 Na



なぜ II族元素金属は絶縁体にならないか

二次元正方格子で考えてみる:

I族金属

$$a^{*2}/2 = \pi r^2$$

$$\times r = a^*/(2\pi)^{1/2} = 0.4a^*$$

フェルミ面

(等エネルギー一面なので球形)

II族元素金属

$$a^{*2} = \pi r^2$$

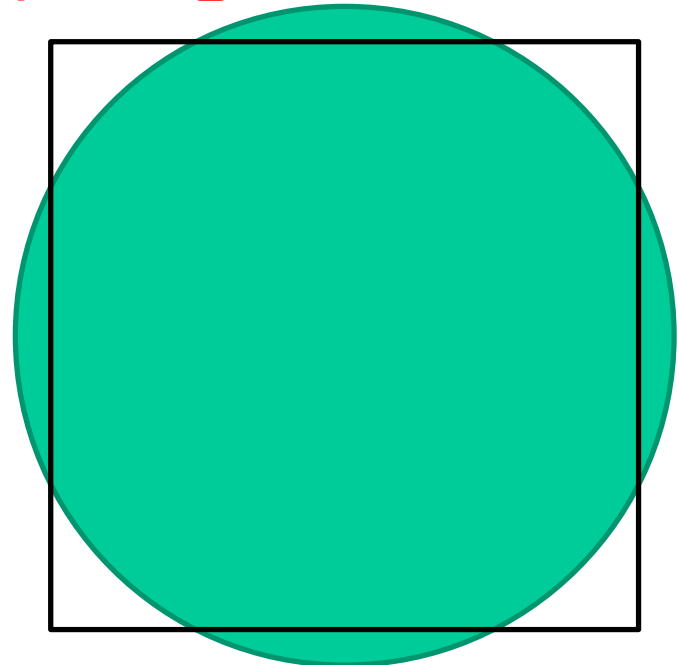
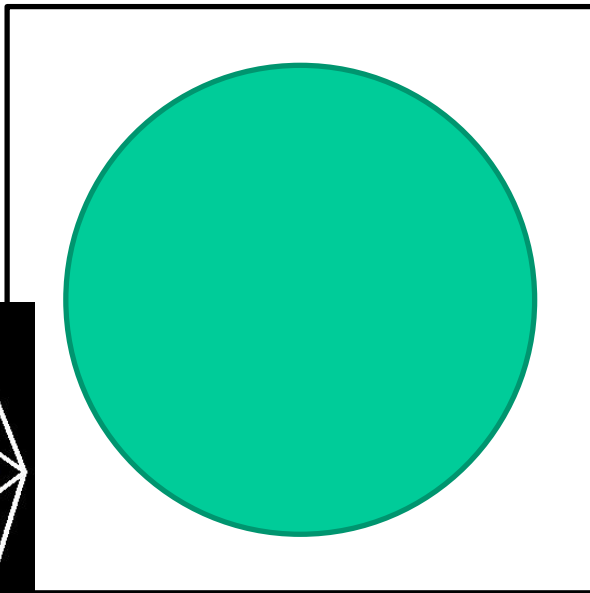
$$\times r = a^*/(\pi)^{1/2} = 0.56a^* > a^*/2$$

球形では平行六面体を隙間なく

埋めることはできない

=> 余った電子は2nd BZにはみ出す

Naの
フェルミ面



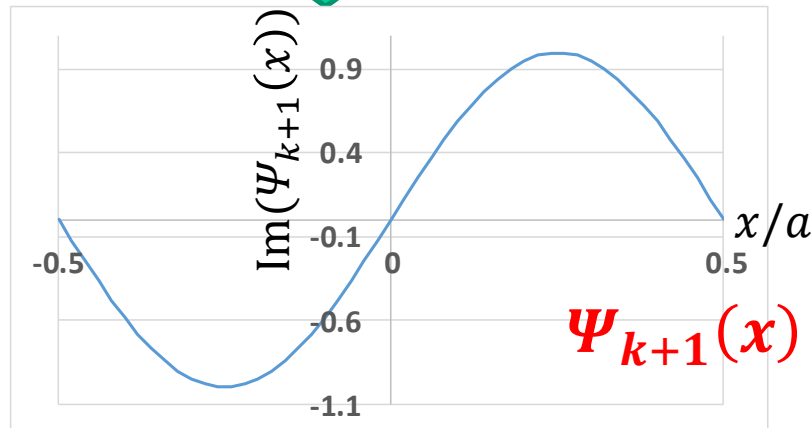
二次元自由電子の波動関数の対称性

二次元正方格子で考えてみる:

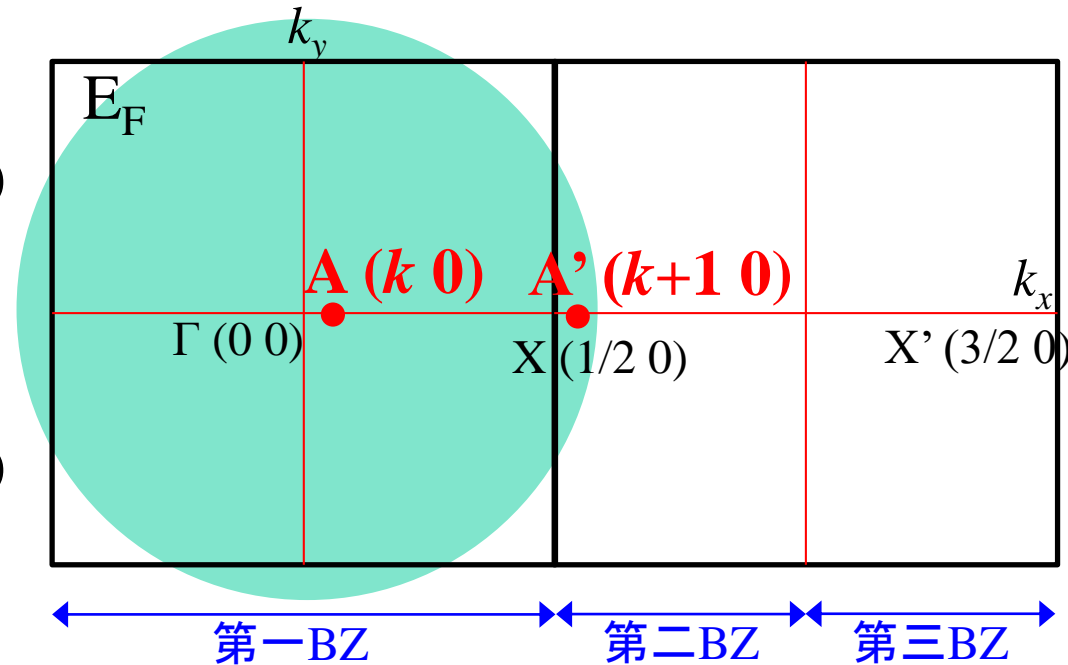
波動関数

$$\begin{aligned} A(k, 0) : \Psi_k(x) &= \exp(i2\pi kx) \\ &= \underbrace{\exp(i2\pi \cdot 0 \cdot x)}_{\text{単位格子の}} \underbrace{\exp(i2\pi kx)}_{\text{Bloch}} \\ &\quad \text{波動関数} \quad \text{因子} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A'(k+1, 0) : \Psi_{k+1}(x) &= \exp(i2\pi[k+1]x) \\ &= \underbrace{\exp(i2\pi \cdot 1 \cdot x)}_{\text{単位格子の}} \underbrace{\exp(i2\pi kx)}_{\text{波動関数}} \end{aligned}$$



$\Psi_{k+1}(x)$ は p_x 軌道

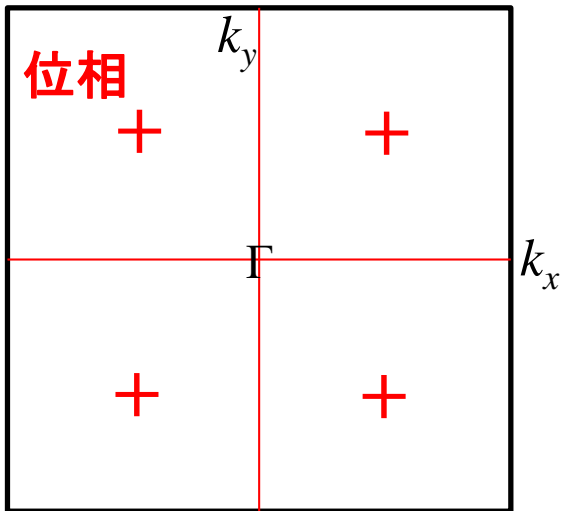


二次元自由電子の位相と量子準位

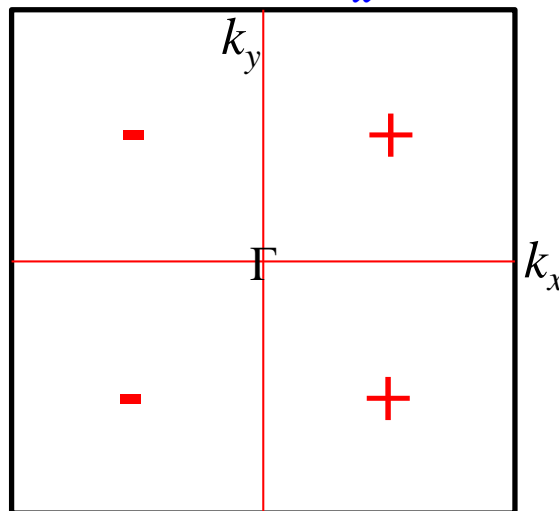
二次元正方格子で考えてみる (エネルギーは $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ で規格化)

$$\Psi_{k+G_{hk}}(\mathbf{x}) = \exp(i2\pi[k + G_{hk}] \cdot \mathbf{r}) = \exp(i2\pi G_{hk} \cdot \mathbf{r}) \exp(i2\pi k \cdot \mathbf{r})$$

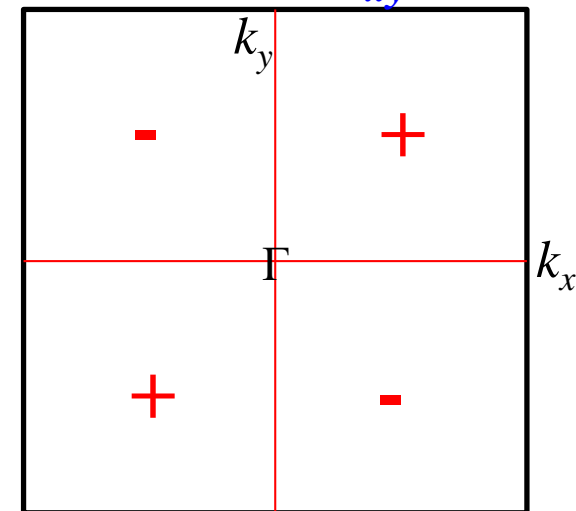
$G_{hk} = G_{00}$: s 軌道



$G_{hk} = G_{10}$: p_x 軌道



$G_{hk} = G_{11}$: d_{xy} 軌道



$k = 0$ の
エネルギー $E_{G_{00}} = 0$

$E_{G_{10}} = 1$

$E_{G_{11}} = 2$

エネルギー準位の順序: $E_{G_{hk}} = h^2 + k^2$

$$\{E_{G_{00}}\} < \{E_{G_{10}} = E_{G_{01}}\} < E_{G_{11}} < \{E_{G_{20}} = E_{G_{02}}\}$$

$$\{1s\} < \{1p_x, 1p_y\} < \{1d_{xy}\} < \{2p_x, 2p_y\}$$

自由電子バンドと s, p軌道 (ノード数)

自由電子モデル

$$E_{free}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2$$

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

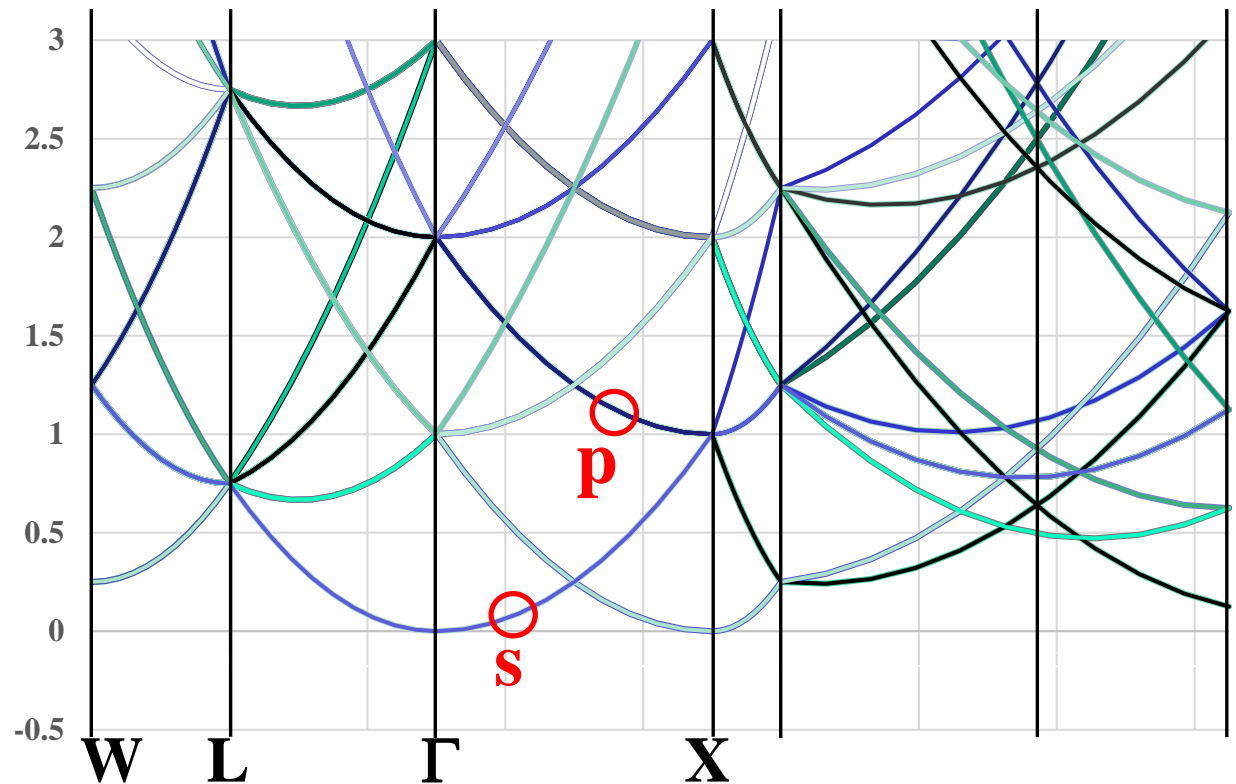
$\mathbf{G}_{hkl} = 0$ のバンド: 第1BZ内では

波長 $k^{-1}/2\pi > a$: a の周期内にノードは無い: s軌道

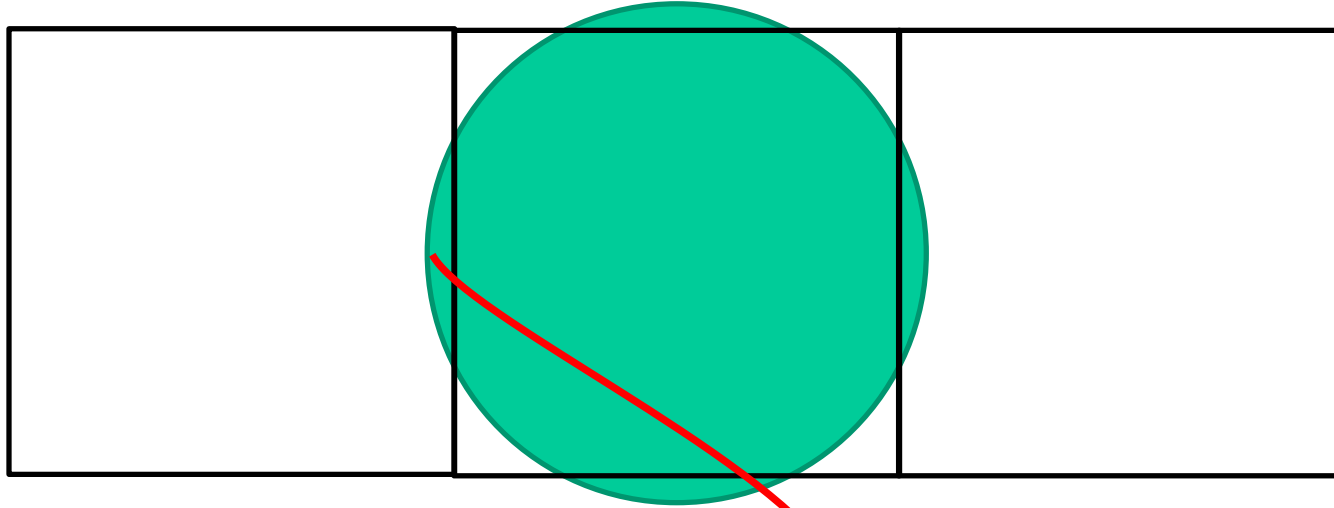
$\mathbf{G}_{hkl} \neq 0$ のバンド: 第2BZ以降第1BZに還元されて表示

波長 $(k + G_{100})^{-1}/2\pi < a$: a の周期内 x 方向にノード1つ:

p_x 軌道



なぜフェルミ面に凹みができるのか

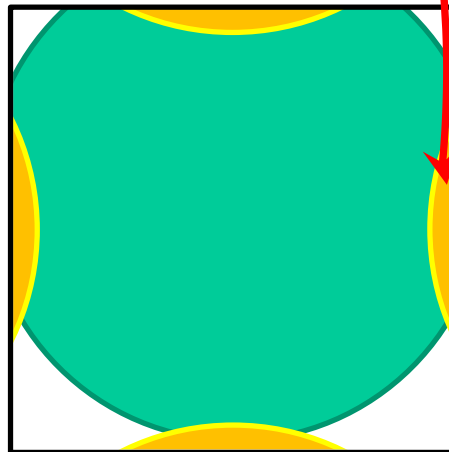
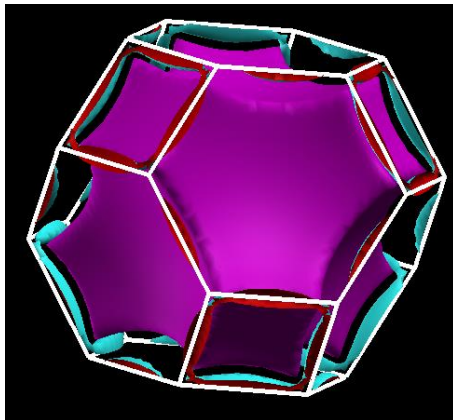


還元ゾーン表示

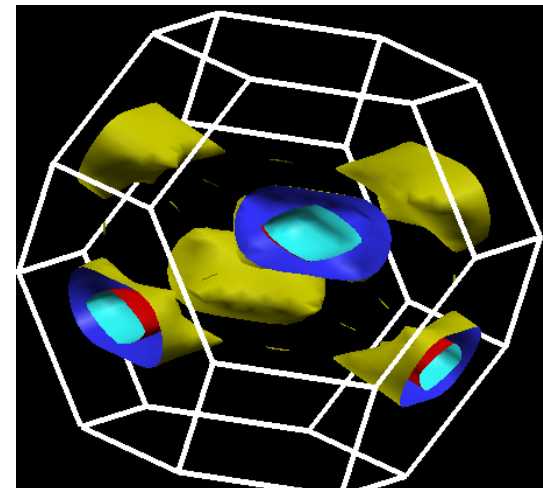


2nd BZにはみ出した面は
1st BZではへこんだ面になる

Al



Srのフェルミ面



金属のフェルミ面

