

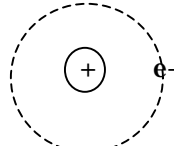
## 1. 化学結合

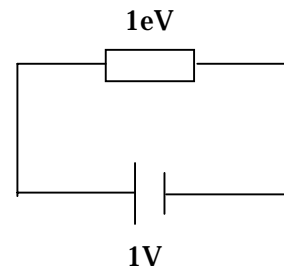
化学結合

- ・ ファンデルワース力
  - ・ イオン結合
  - ・ 共有結合
  - ・ 金属結合
- } すべて静電的結合

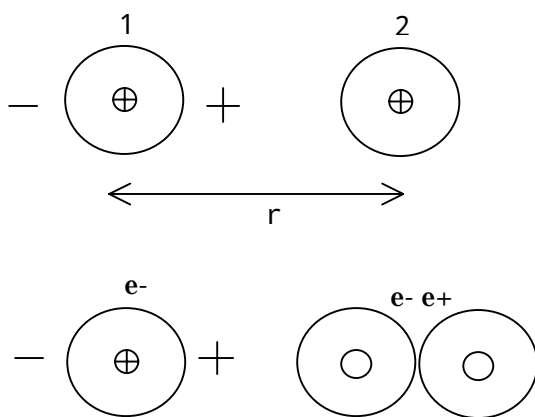
(結合エネルギー) = (自由原子エネルギー) - (結晶エネルギー) > 0 でないと結晶とならない。  
凝集エネルギー

### 1.1 ファンデルワース力 (不活性ガス) Ne, Ar, Kr, Xe

- ・ 弱結合
- の分布は自由原子とほぼ同じ
- 
- 約  $\frac{1}{10}$  e V/atom =  $\frac{1}{100}$  × イオン結合エネルギー
- Ne, Ar, Kr, Xe 面心立方 (fcc) at T << 300 K



ファンデルワース力の起源



仮定：原子 1 が瞬間的に

双極子モーメント  $P_1$  をもっていたとする。

$$(\langle P_1 \rangle = 0)$$

・ 原子 2 における電界  $\vec{E} \sim \frac{\vec{P}_1}{r^3}$

・ 原子 2 における誘発された双極子モーメント

$$\vec{P}_2 = \vec{E}$$

↳ 分極率 (polarizability)

$$\therefore \vec{P}_2 = \frac{\vec{P}_1}{r^3}$$

$P_1 P_2$  の分極間の相互作用のエネルギー

$$\frac{P_1 P_2}{r^3} \approx \frac{-\alpha P_1^2}{r^6} \quad (\text{負は引力を意味する})$$

重要な点 (1) - (引力) で  $r^{-6}$

一方、反発力が  $+\frac{B}{r^{12}}$  をとる正確な理由はわかっていない。

ただファンデルワースでは波動関数の重なりを考えず、静電的な反発力だけで説明がつく。

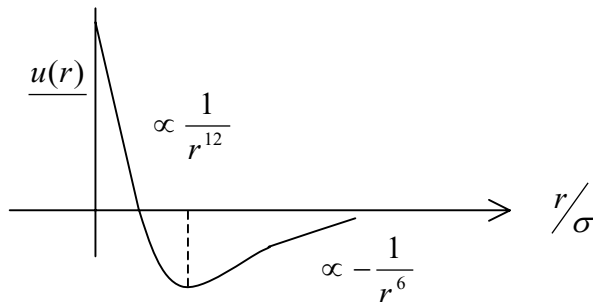
よってポテンシャル  $u(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$  をレナードジョーンズ 6-12ポテンシャルとよぶ。

ここで  $A = 4\epsilon\sigma^6$ 、 $B = 4\epsilon\sigma^{12}$  とおくと、

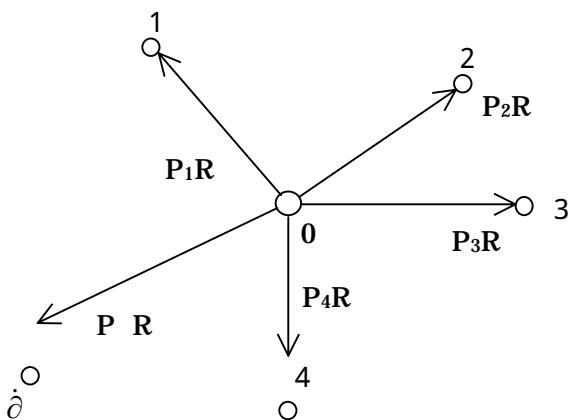
$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$\epsilon = \frac{A^2}{4B} \quad \text{特徴的な結合エネルギー}$$

$$\sigma = \left( \frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{6}}$$



### 格子定数



$R$  を最近接原子の距離とする。

$P_j R$  は原点から  $j$  原子までの距離

原点原子とすべての原子間の  
ポテンシャルエネルギーの合計

$$U = 4\epsilon \sum_j \left[ \left( \frac{\sigma}{P_j R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{P_j R} \right)^6 \right]$$

ではトータルの原子数  $N$  の結晶では

$$U_{tot} = \frac{N}{2} U = 2N\epsilon \left[ \sum_j' \left( \frac{\sigma}{P_{ij} R} \right)^{12} - \sum_j' \left( \frac{\sigma}{P_{ij} R} \right)^6 \right]$$

たとえば面心立方 fcc では  $\sum_j' \frac{1}{P_{ij}^{12}} = 12.13$

最近接原子 12 だけが相互作用して、それ以外は  
わずかに 0.13 しか寄与しない。

$$\sum_j \frac{1}{P_{ij}^6} = 14.45$$

よって fcc では  $U_{tot} = 2N\varepsilon[(12.13)(\frac{\sigma}{R})^{12} - 14.45(\frac{\sigma}{R})^6]$

熱平衡状態における格子定数  $R_0$  は

$$\begin{aligned} \frac{dU_{tot}}{dR} = 0 &= -2N\varepsilon[12.13 \times \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 14.45 \times 6 \frac{\sigma^6}{R_0^7}] \\ &= -2N\varepsilon \frac{\sigma^6}{R_0^7} [12.13 \times 12 \times \frac{\sigma^6}{R_0^6} - 14.45 \times 6] \end{aligned}$$

これより  $\frac{R_0}{\sigma} = 1.09$

レナード・ジョーンズによると

$$R_0 = 1.09\sigma$$

実験では  $(\frac{R_0}{\sigma})$  Ne 1.14 Kr 1.10 Ar 1.11 Xe 1.09

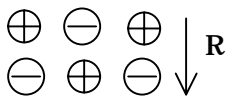
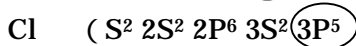
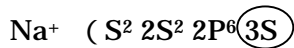
凝集エネルギー  $U_{tot} = 2N\varepsilon[12.13(\frac{1}{1.09})^{12} - 14.45(\frac{1}{1.09})^6]$

$= -2.15(4N\varepsilon)$  というのが全ての fcc 不可性気体原子に対する結果。

結合 (凝集) エネルギー / 原子 =  $-8.6\varepsilon$

0.02 eV / 原子 (Ne) ~ 0.17 eV / 原子 (Xe)

## 1.2 イオン結晶 NaCl CsCl



2 イオン間の相互作用エネルギー

$$u = \lambda e^{-R/\rho} \pm \frac{e^2}{r}$$

反発力

++ } 反発

+ - } 引力

結晶中の 1 原子  $i$  のみに着目すると

$$U_{ij} = \lambda e^{-R/\rho} - \frac{e^2}{R}$$

最近接

$$U_{ij} = \pm \frac{e^2}{P_{ij} R}$$

最近接より遠く

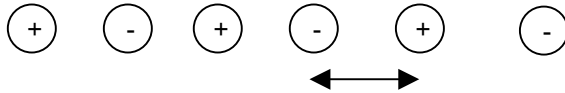
N イオンペア ( 2N 原子結晶では )

$$\begin{aligned} U_{tot} &= N \sum_{\delta} U_{ij} \\ &= \underbrace{NZ\lambda e^{-R/\rho}}_{\text{反発力}} - N \underbrace{\left( \sum_{\delta} \pm \frac{(\pm)}{P_{\delta}} \right)}_{\text{マードリング定数 } \alpha} \frac{e^2}{R} \\ &= NZ\lambda e^{-R/\rho} - N\alpha \frac{e^2}{R} \end{aligned}$$

配位数      2 でわった

例 一次元の原子鎖

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{(\pm)}{r_j}$$



$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \frac{1}{5R} \dots \right]$$

$$\alpha = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right] = 2 \ln 2 = 1.39$$

さて  $\ln(H\lambda) = \lambda - \frac{\lambda^2}{2} + \frac{\lambda^3}{3} - \frac{\lambda^4}{4} \dots$     if  $\lambda = 1$

$$\left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots \right] = \ln 2$$

3次元の結晶では

NaCl      =1.75

CsCL      =1.76

格子定数  $0 = \frac{dU_{tot}}{\alpha R} = -\frac{NZ\lambda e^{-R/\rho}}{\rho} + \frac{N\alpha e^2}{R^2}$

よって  $e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho \alpha e^2}{(z\lambda R^2)}$

総凝集エネルギー

$$U_{tot}(R_0) = \frac{NZ\lambda \rho \alpha e^2}{\lambda z R_0^2} - \frac{N\alpha e^2}{R_0} = -\frac{N\alpha e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

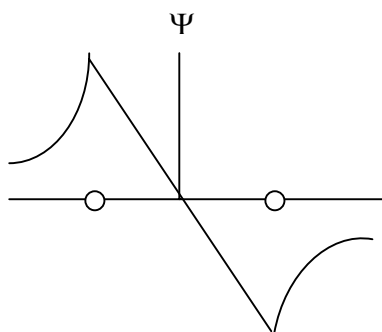
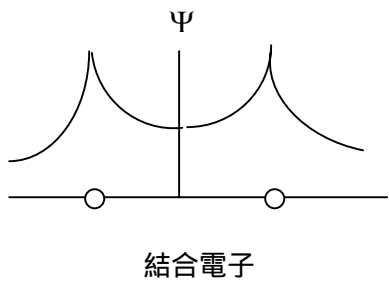
数 eV / 原子

### 1.3 共有結合

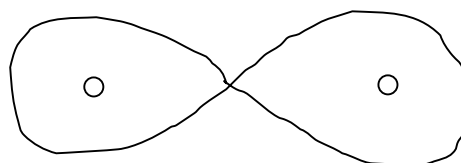
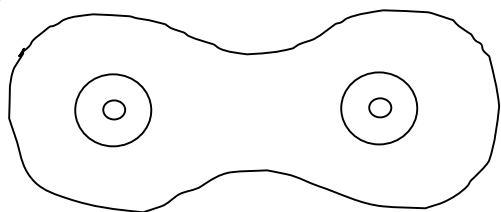
H<sub>2</sub> 電子スピンを考慮

$$\Psi(rs) = \Psi(r)X(s) \quad \text{spin } S=1 \quad (\text{三重項})$$

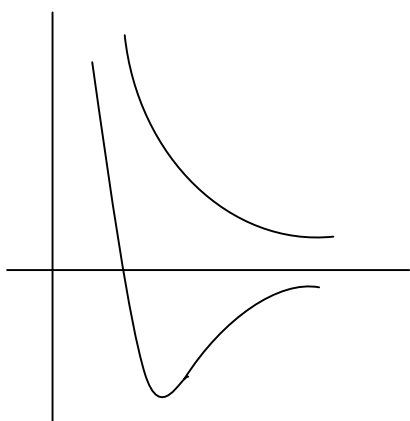
$$S=0 \quad (\text{一重項})$$



( $\Psi^2$ )



U(r)



### 1.4 金属

自由電子が沢山

$10^{23}$  個 / cc

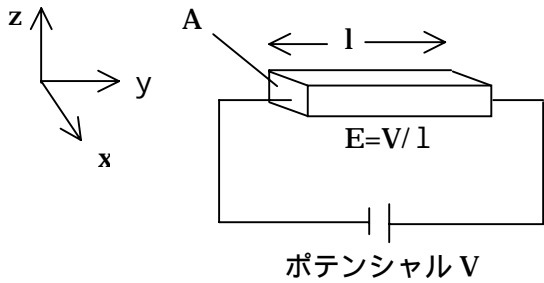
自由電子を沢山つくることによって、エネルギーを得する

遮蔽

**結晶格子**

- ブラベ格子
- 逆格子
- X線回折

例：格子定数がきまったので、その中の電子の運動を考える。(電気伝導度)

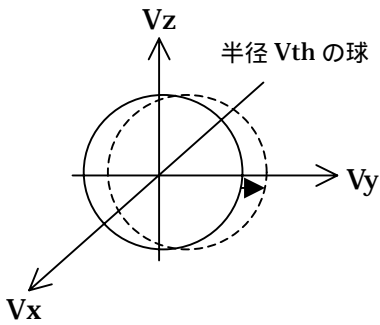


電界なし 電子の平均熱エネルギー  $E_{th} = \frac{1}{2} m v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T$  (熱速度)

電界あり 電子にかかる力  $\vec{F} = e\vec{E} = m \frac{d^2 y}{dt^2}$

加速度  $a = \frac{F}{m} = \frac{eE}{m}$

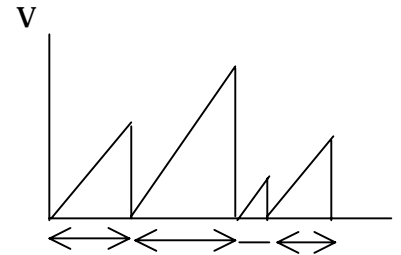
平均速度(ドリフト速度)  $V_d = a \langle \tau \rangle$  ( $\langle \tau \rangle$ : 平均緩和時間)



$$= \frac{eE}{m} \langle \tau \rangle$$

$$= \mu E$$

ここで  $\frac{e \langle \tau \rangle}{m} = \mu$  移動度



次にオームの法則を考える。

$$\begin{cases} V = IR \\ E = \rho J = \frac{1}{\sigma} J \end{cases} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} \Rightarrow \Omega \cdot m$$

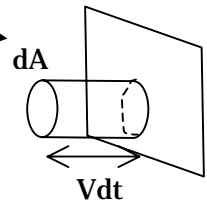
抵抗率

$R = \rho \frac{l}{A}$        $J \Rightarrow$  電流密度  $\frac{\text{電流}}{\text{sec } m^2}$

dt 時間あたりに面積 dA を通り抜ける電荷数 dq

$dq = en \frac{dA v dt}{m^2 \text{ m/sec} \cdot \text{sec}}$

電子濃度(密度)  $\frac{1}{m^3}$

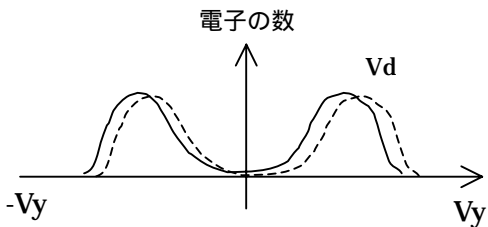
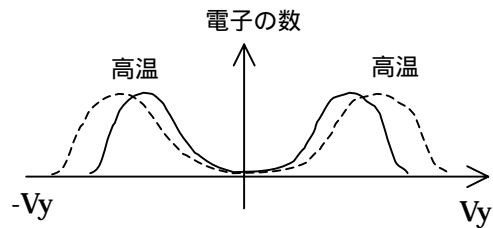


$$J = \frac{dq}{dt dA} = env$$

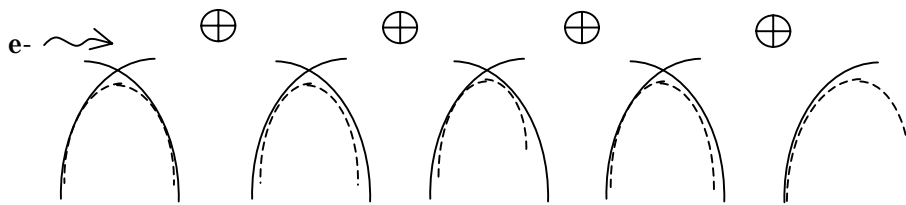
$$= en \mu E$$

$$= \sigma E$$

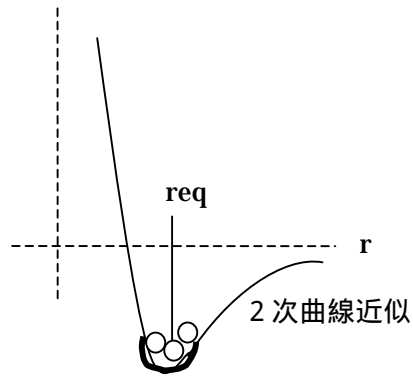
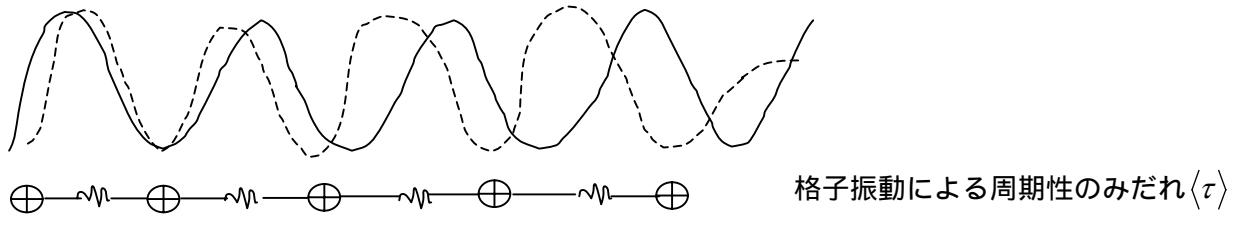
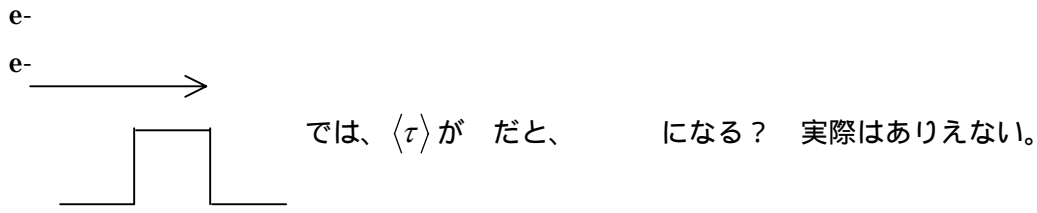
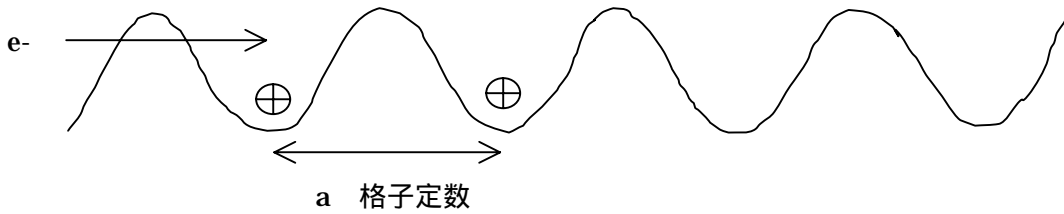
$$\sigma = en \mu = \frac{e^2 n \langle \tau \rangle}{m}$$



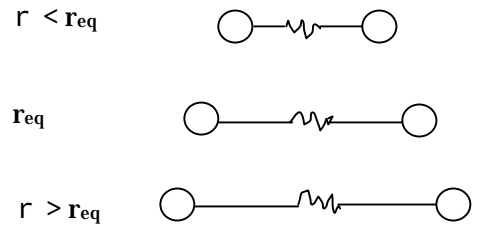
では、 $\sigma = en \mu = \frac{e^2 n \langle \tau \rangle}{m^*}$  のどこに結晶の性質がはいつてくるのか？ 答え：nとm\*と $\langle \tau \rangle$

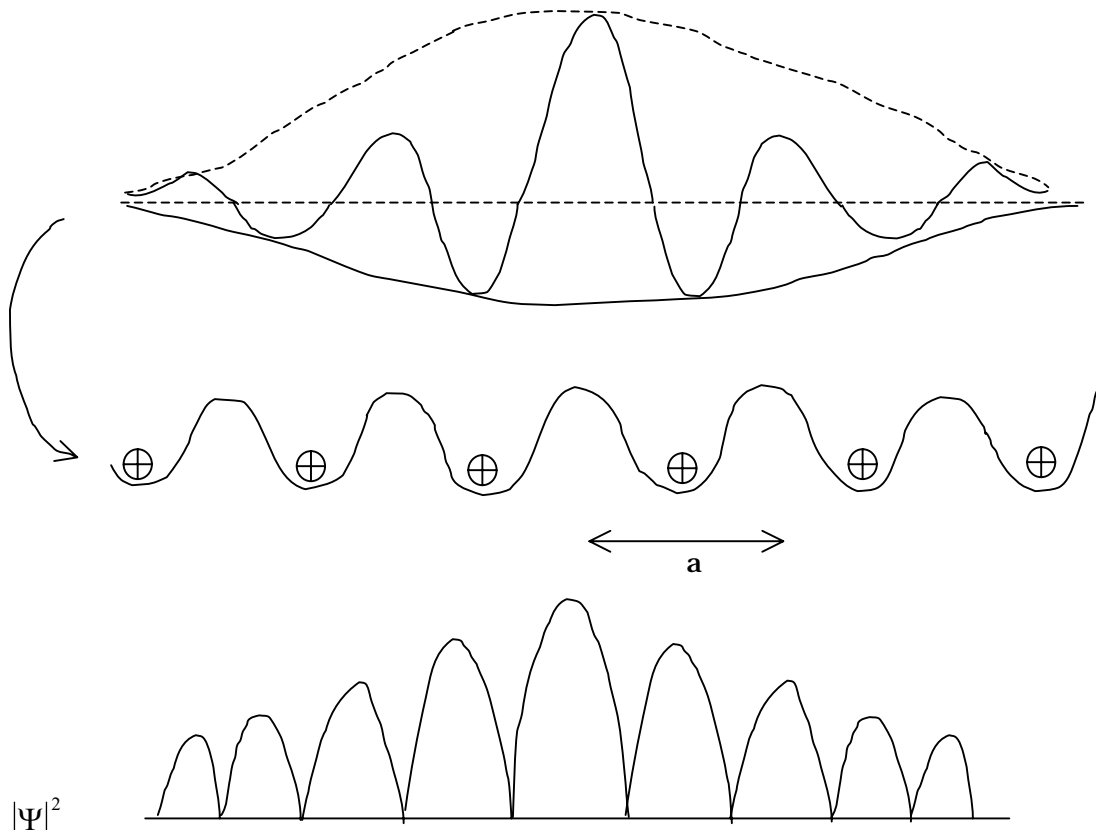


$e^- \longrightarrow m^*$ が周期的ポテンシャルによってきまる。 $\langle \tau \rangle$ は (散乱数)

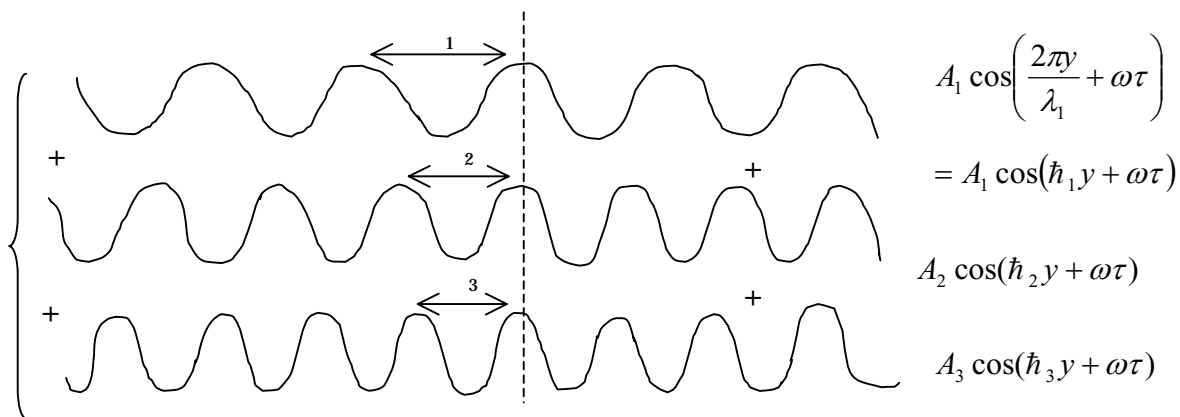


nも結局はaなどできまる。

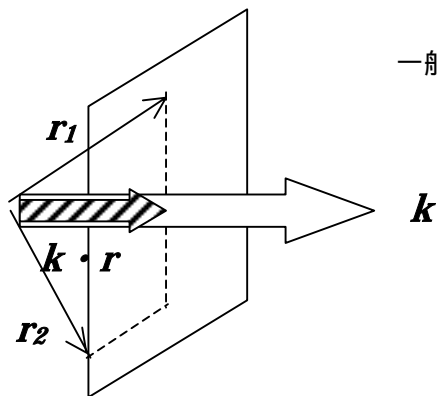




$$\frac{2\pi}{\lambda_1} = \hbar_1$$



平面波



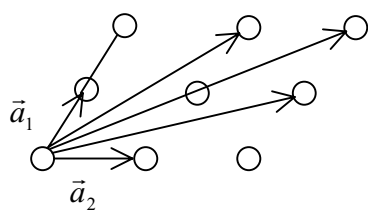
一般的に波は  $Ae^{i(kx+\omega t)}$  と表す

$$e^{ik \cdot r}$$

$k$  が進行方向と運動量  $\hbar k$  を決定する。



実空間において  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  であらわされる。

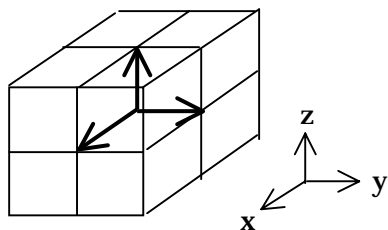


位置ベクトル  $\vec{R}$  から成り立つ格子点の集合がブラベ格子

( $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ )

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  は基本ベクトル

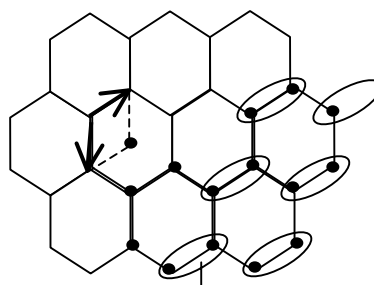
$\vec{R}$  を動かす (並進) すると同じ環境にくる。



$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

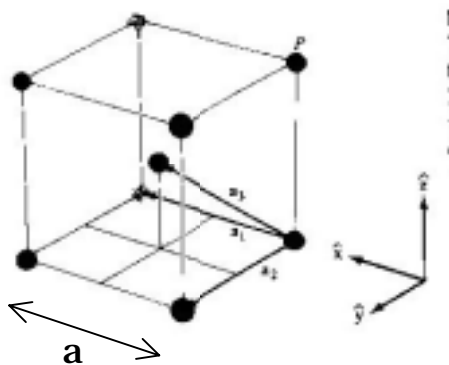
$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$



基底      ブラベ格子  
単位構造

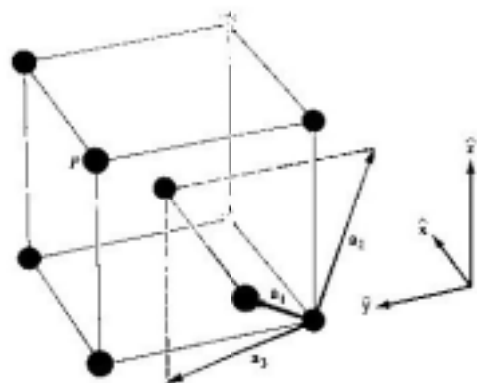
体心立方 (bcc)



$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

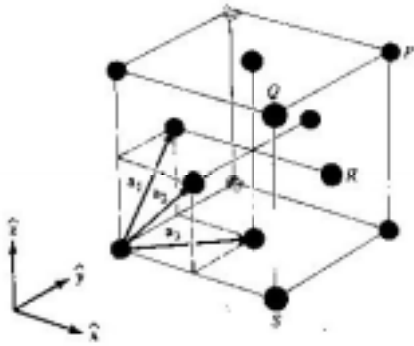


$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

面心立方

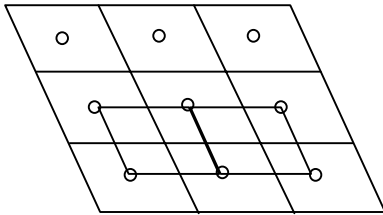


$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

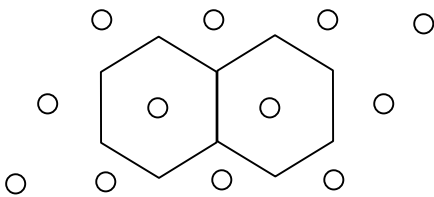
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

基本単位格子



互いに重なり合ったり、隙間をつくることなく  
全空間をうめつくし、 $\mathbf{R}$  で並進する単位空間

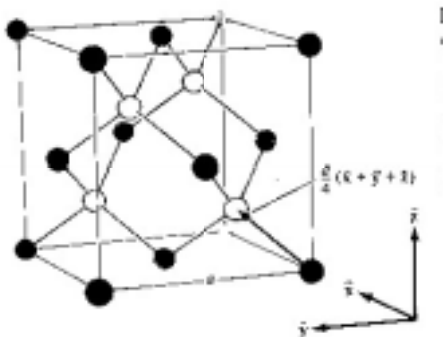
ウィグナー サイツセル (垂直 2 等分線)



逆格子でウィグナーサイツセルをとると  
その基本単位格子を第一ブリリユアンゾーンという

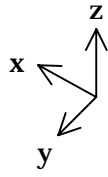
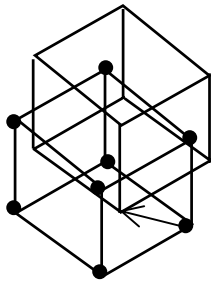
3次元で2基底(単位構造)をもつ結晶

ダイヤモンド構造



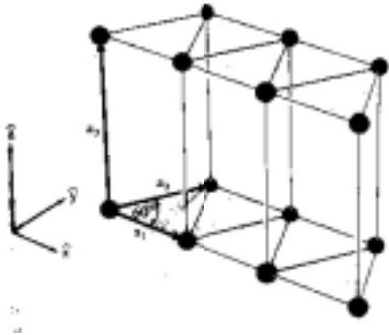
$0$  と  $\frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  に 2 個の格子点を含む面心立方格子

体心立方



0 と  $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  に 2 個の格子点を含む  
立方格子  $a\hat{x}$   $a\hat{y}$   $a\hat{z}$

六方最密



$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\hat{x} \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 &= c\hat{z}\end{aligned}$$