



# 平成19年度前期東京大学大学院講義

東京大学物性研究所  
高田康民

2007年4月6日-7月20日(13回)  
金曜日2時限(10:15-11:45)  
理学部1号館207号室

- ◎ 講義は自己充足的
- ◎ 量子力学(第2量子化を含む)・統計力学・場の量子論のごく初歩を仮定
- ◎ 最後の約10分間は関連する最先端の研究テーマを雑談風に紹介する。(フォーマルな導出は行わず、参考文献を挙げる程度。)
- ◎ レポートはポイント制(合計3点がミニマム)
- ◎ 講義資料はホームページ <http://takada.issp.u-tokyo.ac.jp/> の「大学院講義」のページにpdfファイルの形で置いてある。(週1回の更新予定)



## ◎ 量子物性論の基礎

第一原理のハミルトニアンに基づいた量子多体理論の立場から体系的に解説する。

- 1) 4月 6日: 第一原理からの量子物性 その出発点としての1サイト問題
- 2) 4月13日: 凝集機構理解へのお出発点 2サイト問題の波動関数によるアプローチ
- 3) 4月20日: 断熱近似とその限界 電子運動と原子核運動の分離
- 4) 4月27日: 巨視系理解へのお出発点 場の量子論的アプローチ
- 5) 5月11日: 密度汎関数理論 波動関数的世界観から密度的世界観へ
- 6) 5月18日: グリーン関数法 自己エネルギー
- 7) 5月25日: 固体電子論 周期ポテンシャル中の1電子問題
- 8) 6月 1日: 休講(海外出張のため)
- 9) 6月 8日: 休講(科研費研究会のため)
- 10) 6月15日: NFE近似 自由電子描像のアプローチ
- 11) 6月22日: Tight-Binding 近似 バンド描像からボンド描像へ
- 12) 6月29日: 結晶構造と凝集機構 電子構造の個別解説
- 13) 7月 6日: 輸送問題 準古典近似とフェルミオロジー
- 14) 7月13日: 多電子系の動的応答 誘電関数
- 15) 7月20日: 固体中の光学応答 素励起と準粒子  
(以下の2講義は、もし必要なら、9月の補講期間に行う。)
- 16) \*月\*日: 格子系 断熱近似を越えて
- 17) \*月\*日: 電子フォノン複合系 ポーラロン



## ◎ 電子構造の解説

### ◎ 凝集機構

- 1) 一般的な注意
- 2) 経験則

ハード・コア則、マーデルング則、ソフトイオン則、...

### ◎ 個別の状況

#### 1) 典型金属

アルカリ金属と貴金属、アルカリ土類金属、...

#### 2) 半導体と半金属

#### 3) 遷移金属、希土類金属

磁性、重い電子系、...

参考: Ashcroft-Mermin: Chapters 15, 19, & 20



## ◎ 凝集

集合体を形成する成分原子が、それぞれバラバラに孤立している場合と比べて集合している方が全体のエネルギー(T=0では基底状態エネルギー、一般の温度では自由エネルギー)が低くなっていること。

→ 両者の差が凝集エネルギー

## ◎ 凝集機構

その凝集エネルギーを与える物理的理由

### ビリアル定理

$$\Delta E = \Delta T + \Delta V = -\Delta T = \Delta V/2 < 0$$

→ 全体として、運動エネルギーは必ず増加;  
凝集は相互作用の結果である!



## 凝集機構の原理原則は何か？

### ΔEを大きく稼ぐ原理原則はあるか？

有機化学の場合：分子式で構造が理解できる！

量子力学的な計算をしないで、分子形成の概要をつかむ概念：  
電子対形成（ルイス、ポーリング）

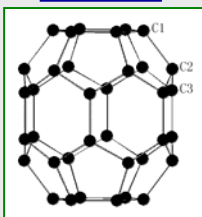
→ 結晶固体を対象として、同じような概念を作り上げられるか？

分子を構成する原子数が増えると、急速に異性体の数が増えてしまうので、分子式だけでは構造は決まらない。  
しかも、現在の計算精度では量子力学的な計算で正しい構造が決定されるとは限らない。

(例)  $C_{36}$ の異性体：

$C_{18d}$ （リング状）、 $C_{3v}$ （ボール状）、 $D_{6h}$ （俵状：六角形が8個、五角形が12個）、 $D_{2d}$ （もう少し丸い俵状）、・・・  
基底状態は、量子化学計算では $D_{2d}$ 、実験では $D_{6h}$

$C_{36}$  ( $D_{6h}$ )



## 経験則を如何に使うか？

固体では、計算によって常に正確な構造を正しく予言できると考えない方がよい。（もともと、拮抗する2つ以上の要素の差し引きの上での安定性獲得である。）

→ 常に手法・概念の改訂を行うべきもの

現段階で望みうること：

- 1) いくつかの基本的なルール(経験則)を定性的に捉えておく。
- 2) それらのルールを実際に適用する際には、どのようなルールにも例外があると考えて、柔軟に対応すること。  
(普遍性から多様性へ)
- 3) ルール自体の改訂も考えること。  
(多様性から普遍性へ)



## ハードコア則

原子(イオン)間の引力部分に比べて、短距離での斥力部分が強く、概ね等方的なポテンシャルが働く場合

→ 剛体球のパッキングの問題と同等

→ 最密充填構造形成 (fcc, hcp: 充填率74%)  
fccかhcpかは引力機構の詳細による。

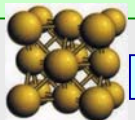
(例1) 希ガス固体(Ne, Ar, Kr, Xe: fcc構造)

分子性結晶でファンデルワールス力による凝集

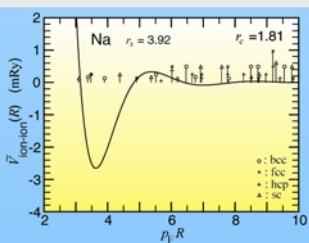
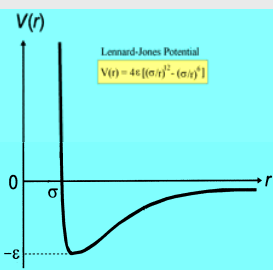
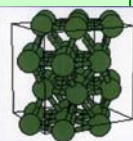
(例2) 単純金属(Li, Naの低温相、Mgはhcp、Alはfcc)

第1近接点12配位、第2近接点6配位は共通している、第3近接点以遠の問題

fcc結晶



hcp結晶



## マーデルング則

イオン結晶(電子は孤立イオンの状況からあまり変化していない状況)のような場合、古典的な静電エネルギー(マーデルング・エネルギー)が重要

→ 正電荷の周りを8個の負電荷が取り囲む**bcc型(CsCl型)**が選ばれるが、差は小さい。

$U_{\text{Madelung}}/N = -\alpha e^2/a$  ( $a$ : 最近接原子間距離)

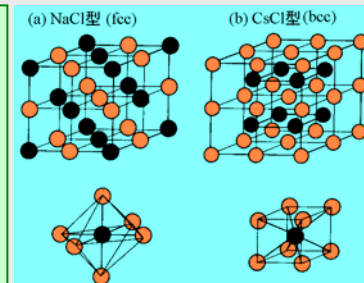
$\alpha = 1.7627$  (CsCl)、 $\alpha = 1.7476$  (NaCl)、

$\alpha = 1.6381$  (ZnS)

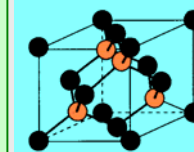
・アルカリ金属(Na, K, Rb, Csなどもbcc)

→ マーデルング・エネルギーの重要性

なお、圧力をかけると、fccかhcpに変わる。



(c) ZnS型(GaAsなど)





## エバルトの方法(宿題:ポイント1)

マーデルングエネルギーを求めるエバルト(Ewald)の方法を考える。今、 $+Z$ の電荷を持つイオンがsc, bcc, fccのいずれかの結晶構造で格子を組んでいるとする。(格子の単位胞の体積を $\Omega_a$ 、単位胞の総数を $N_a$ とする。)そして、このイオンの電荷を丁度打ち消すだけの(一様密度と考えた)価電子の海(電子密度は $n = Z/\Omega_a$ となる)にこの正イオン格子系が浸っていたとする。すると、系全体の静電エネルギー $U$ は、正イオン同士間、正イオンと電子間、電子同士間のクーロンエネルギーを足し合わせると、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} - \frac{n}{2} \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{Z e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}$$

となる。したがって、1電子あたりの静電エネルギー $C_M \equiv U/ZN_a$ は

$$C_M = \frac{Z e^2}{2} \left( \sum_{n \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}_n|} - \frac{1}{\Omega_a} \int d\mathbf{r} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right)$$

となる。この式を更に変形して、

$$C_M = \frac{Z e^2}{2} \left[ \frac{4\pi}{\Omega_a} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{e^{-K^2/4K_0^2}}{K^2} + \sum_{n \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}_n|} \operatorname{erf}(K_0 |\mathbf{R}_n|) - \frac{2K_0}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{\Omega_a K_0^3} \right]$$

と書けることを示せ。ここで、 $\mathbf{K}$ は逆格子ベクトル、 $K_0$ は任意に選んだカットオフパラメータ、 $\operatorname{erf}(x)$ は誤差関数であり、

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$$

で定義される。これは $x$ が大きくなると急激に減少する関数である。なお、

$$\frac{1}{|\mathbf{R}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|\mathbf{R}|^2 x^2} dx \quad \text{及び} \quad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_n e^{-|\mathbf{R}_n|^2 x^2} = \frac{2\pi}{\Omega_a} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{x^3} e^{-|\mathbf{K}|^2/4x^2}$$

の関係式に注意せよ。



## エバルトの方法による数値計算(宿題:ポイント1)

更に、sc, bcc, fccの各場合について、 $K_0$ を最適な値に選んで数値計算し、以下のような結果を確かめよ。なお、立方体の基本格子定数を $a_0$ とすると、電子間の平均的な距離 $r_0$ は $a_B$ を単位として測った量 $r_s = r_0/a_B$ として、

$$\frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{4\pi}{3} a_B^3 r_s^3 = \begin{cases} a_0^3/Z & \text{scの場合} \\ a_0^3/2Z & \text{bccの場合} \\ a_0^3/4Z & \text{fccの場合} \end{cases}$$

で与えられる。この $r_s$ を使い、 $Ry = e^2/2a_B = 13.6 \text{ eV}$ をエネルギーの単位とすると、各結晶構造について1電子あたりのマーデルングエネルギー $C_M$ は

$$C_M = \begin{cases} -1.76011884Z^{2/3}/r_s & \text{scの場合} \\ -1.79185851Z^{2/3}/r_s & \text{bccの場合} \\ -1.79174723Z^{2/3}/r_s & \text{fccの場合} \end{cases}$$

である。



## ソフトイオン則

### イオン価数が4-6の場合:

イオンは剛体球(硬式テニスボール)というよりも、柔らかいボール(軟式テニスボール)と考えるのが、より適当。

→ 最密充填ではなく、ゆとりのある構造を好む。(ダイヤモンドで34%の充填)

→ 異性体が出やすい(同じ熱平衡状態でも構造が1意的に決まらない)

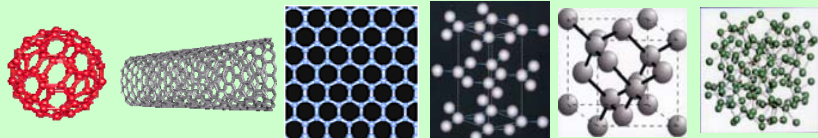
(例: 4価の炭素だけから作られるもの)

0D

1D

2D

3D



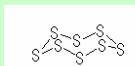
注:  $sp^2$ や $sp^3$ では、 $\epsilon_{2p} - \epsilon_{2s}$ のエネルギー差よりもずっと大きな $\epsilon$ があるような構造になっている。



## 柔らかい固体と高圧物性

### 黒リン:

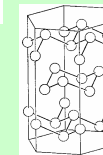
単純立方格子



### イオウ:

$S_8$ イオウを単位構造とする結晶を作る。

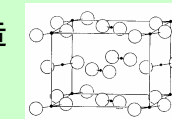
- $\alpha$  硫黄(斜方硫黄) 淡黄色斜方晶
- $\beta$  硫黄(单斜硫黄) 淡黄色单斜晶
- $\gamma$  硫黄(单斜硫黄) 淡黄針状晶



・セレンやヒ素もイオウと同じような構造をとることがある。  
また、液体金属になりやすい。

7価元素 → 分子性結晶でhcp構造

$H_2, Cl_2, Br_2, I_2, \dots$

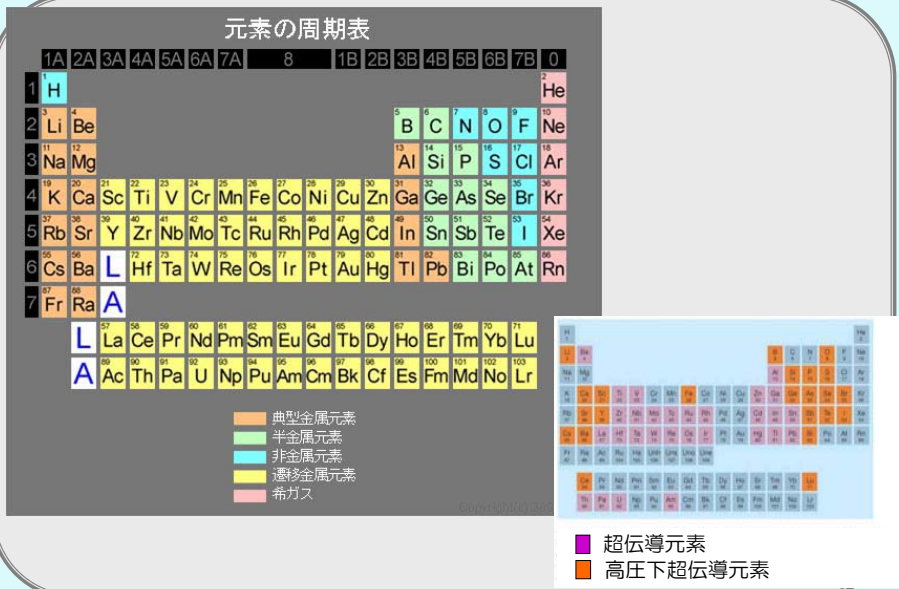


これらの隙間に多い固体に圧力をかけると面白いはず!

→ 様々な逐次相転移が見られている。

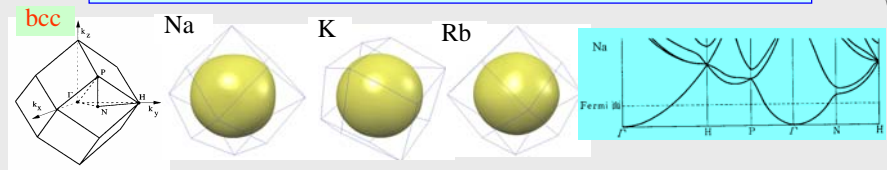


# 電子構造の各論



# 1価金属

アルカリ金属: bccでフェルミ球は1stBZの中に入ってしまう。

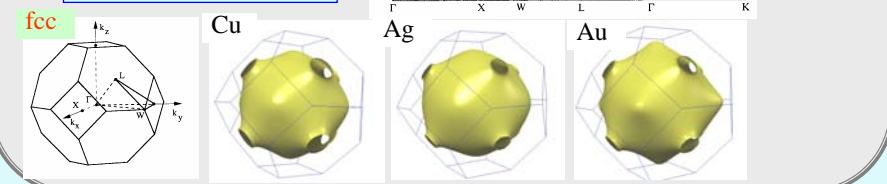
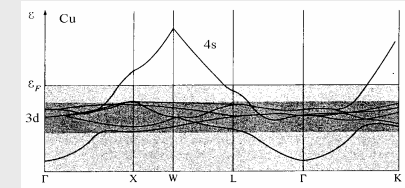


貴金属: fcc

Cu:  $[Ar]3d^{10}4s^1$

Ag:  $[Kr]4d^{10}5s^1$

Au:  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$



# 2価金属

アルカリ土類金属:

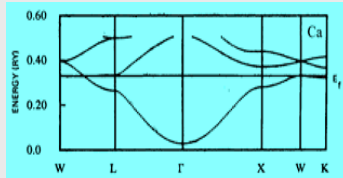
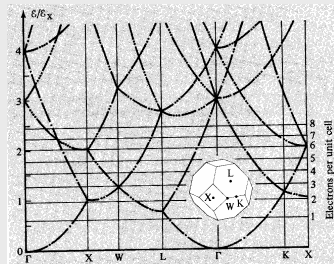
Ca:  $[Ar]4s^2$  fcc

Sr:  $[Kr]5s^2$  fcc

Zn:  $[Ar]3d^{10}4s^2$  hcp

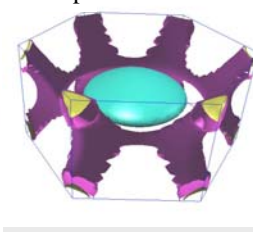
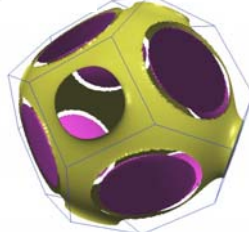
Cd:  $[Kr]4d^{10}5s^2$  hcp

“Overlapping Band”



Cd: fcc

Cd: hcp



# 3価金属

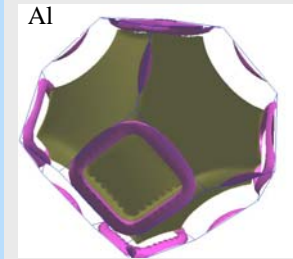
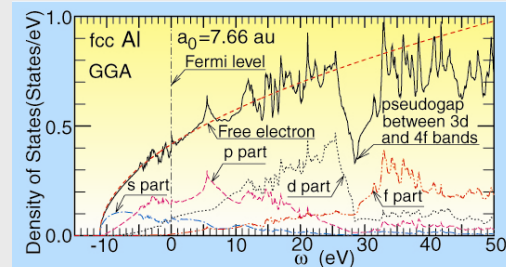
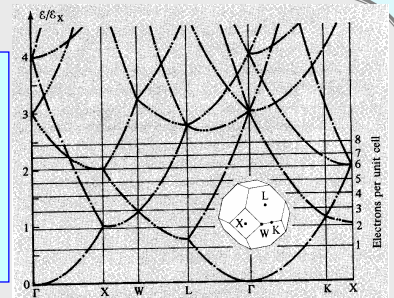
Al: fcc

典型的な電子ガス系と考えられている。

$E_F = 11\text{eV}$ ;

しかし、30eV程度以上の励起エネルギーになると、局在した3dや4fレベルが現れる。

→ 高エネルギー状態ほど局在している。





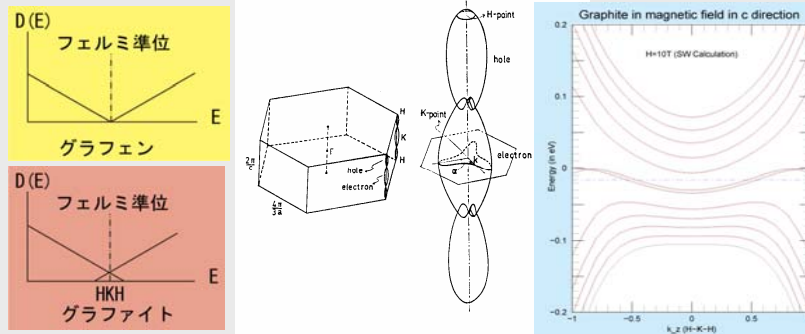
## 4価半金属

C(グラファイト): hcp

$2sp^2$ ( $\sigma$ ボンド)からなる共有結合電子と $2p_z$ ( $\pi$ 電子)の系  
フェルミ面は $\pi$ 電子  $\rightarrow$  半金属  $n_e=n_h=3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

2次元グラファイト: ゼロギャップ半導体

(有効的にはWeyl方程式で表される質量ゼロの電子)



平成19年度物性物理学IA(講義10)

17



## 5価半金属

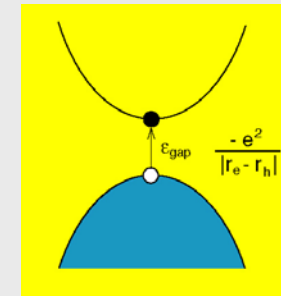
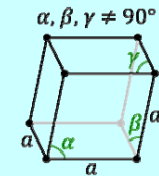
Rhombohedral monatomic

As  $n_e=n_h=2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$

Sb  $n_e=n_h=5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

Bi  $n_e=n_h=3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$

“励起子絶縁体(Excitonic Insulator)”



平成19年度物性物理学IA(講義10)

18



## 遷移金属

遷移金属:

dバンド中にフェルミ準位

Cu:  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$

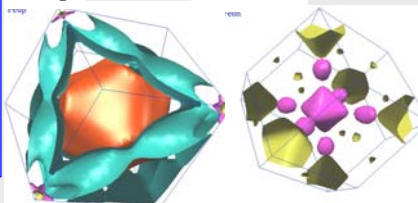
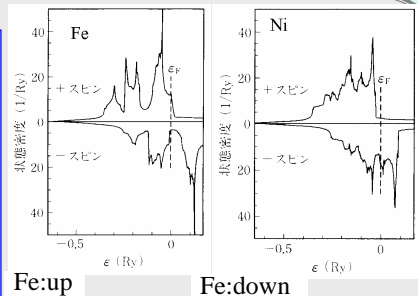
Ni:  $[\text{Ar}]3d^84s^2$  fcc

Co:  $[\text{Ar}]3d^74s^2$  hcp

Fe:  $[\text{Ar}]3d^64s^2$  fcc

強磁性発現に対する金森理論

$e_g$ バンドの鋭いピークをもつ  
状態密度のところにフェルミ  
準位がくることが条件



3d電子の金属強磁性構造をLDAで再現したのが、V. L. Moruzzi, J. F. Janak, & A. R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon, 1978

平成19年度物性物理学IA(講義10)

19



## 希土類金属

希土類金属: 部分的に満たされた4f電子のバンドを持つ  
通常、hcpで、4fバンドはフェルミ準位の上下に分裂する。

Gd:  $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$  hcp

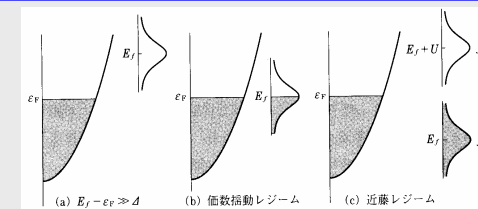
4f軌道を半分占める(フント則から磁気モーメント最大)

強磁性発現に対する元素金属はFe, Co, Ni, Gdだけ

$T_c=292\text{K}$ のフェリ磁性体、Nature 401, 35 (1999)

Ce:  $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$

この化合物はフェルミ面のところに4fバンドが位置して、状態密度に  
鋭いピークを持つ  $\rightarrow$  重い電子系



平成19年度物性物理学IA(講義10)

20