

# 「固体物理学入門」C. Kittel・(株)丸善

2023年度秋学期・大学院講義 第5, 6, 7回

客員教授 田中基彦

## 第5章 「結晶結合」

- A. 希ガス
- B. イオン結晶
- C. 共有結合結晶
- D. 金属結晶

今後の講義の流れ

第6章 自由電子フェルミ気体

第8章 半導体

第4, 5章 フォノン I, II

## [言葉の定義]

### 凝集エネルギー

その構成原子を分離し、無限に離れた中性原子とするため、結晶に加えるべきエネルギー

### 格子エネルギー

イオン結晶のとき、その構成イオンを分離し、無限に離れた自由イオンとするため、結晶に加えるべきエネルギー

### 共有結合結晶

ダイヤモンドで、2つの炭素原子間で電子を介して結合してできるもの。有機化学で多い。

## (A) 希ガス結晶

### 細密立方(FCC)構造

イオン化エネルギーに比べて、1%(以下)程度になる  
Van der Waals力がその原因である

原子の双極子モーメントを誘起、安定に

0次ハミルトニアン 
$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_2^2$$

静電エネルギー(1次項)は

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2}$$
$$\approx -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3} \quad C = m\omega_0^2$$

対称, 反対称座標で表すと,

$$H = \frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 + \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2$$
$$\omega = \left[ \left( C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} \approx \omega_0 \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \frac{2e^2}{CR^3} - \frac{1}{8} \left( \frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right]$$

$\frac{1}{2} \hbar(\omega_s + \omega_a)$     ゼロ点エネルギー    絶対零度で

エネルギーの差は, 半径Rの6乗に反比例する

$$\Delta U = \frac{1}{2} \hbar(\Delta\omega_s + \Delta\omega_a) = -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left( \frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \propto -\frac{1}{R^6}$$

-> 希ガス, 有機分子結晶の引力相互作用は、これが原因

# 引力相互作用

## パウリの排他的相互作用

スピンの平行のとき(s)と反対称(a)では、2個の水素では、  
平行スピンの反対称スピンよりエネルギーで  
20 eVも安定化

Lennar-Jonesポテンシャル 底形状があるとき。

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

$-dU / dr = 0$  で底の位置が計算できる

指数関数型の相互作用 扱えればOK (形は問わない！)

$$\lambda \exp(-R / \rho)$$

## Lennar-Jonesポテンシャルの「底」の位置

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

$$-dU / dR = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\varepsilon} \frac{dU}{dR} &= -12 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} \frac{1}{R} + 6 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \frac{1}{R} \\ &= -\frac{12}{R} \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\therefore \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 = \frac{1}{2} \quad \frac{R}{\sigma} = 2^{1/6} \approx 1.1225$$

# 平衡 格子定数と凝集エネルギー

N個の原子について，全ポテンシャルエネルギーは，

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N \cdot 4\varepsilon \left[ \sum_j \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right]$$

i 原子とj 原子の距離について，このU\_totの和をとる

凝集エネルギーの振る舞い

## (B) イオン結晶： 強い引力の相互作用

異符号のイオン間で、静電相互作用が原因

Li:  $1s^2, 2s^1$  + F:  $1s^2, 2s^2, 2p^5$

-> Li(+1価):  $1s^2$  + F(-1価):  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

これにより、Li<sup>+</sup> F<sup>-</sup> は閉殻になる

NaClで：隣は2.8 Ang, クーロンエネルギー 5.1 eV

静電エネルギー (Madelung energy) を計算する

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij} / \rho) \pm q^2 / r_{ij}, \quad r_{ij} = p_{ij} R$$

$$U_{ij} = \lambda \exp(-R / \rho) - \frac{q^2}{R} \quad \text{最近接のペア, } p_{ij}=1$$

中心の斥力    クーロン引力

$$\text{or } \pm \frac{q^2}{p_{ij} R} \quad \text{それ以外} \quad \begin{array}{l} \text{同じ符号の電荷} + \\ \text{異符号の電荷} - \end{array}$$

$$U_{tot} = NU_i = N \left( \underline{z\lambda} \exp(-R/\rho) - \underline{\alpha q^2 / R} \right) \quad (+)(-) \text{イオンの和}$$

$z, \alpha$  が現れる

$$\alpha \equiv \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

マーデルング定数

(+,--) : 正イオン+, 負イオン-

平衡のときは

$$N \frac{dU_i}{dR} = 0 \quad \rightarrow \quad R_0^2 \exp(R/\rho) = \rho \alpha q^2 / z\lambda$$

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad \text{マーデルング・エネルギー}$$

非常に短い距離の斥力  $N\alpha q^2/R$

1次元のとき計算すると

$$\alpha = 2 \log_e 2 = 2 \times 0.69 \approx 1.39$$

(計算すると…)

基準を (-)イオンに取るとき，左右を加えて，

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

$$\therefore \alpha = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right] = 2 \log_e 2 \approx 1.39$$

### \* 3次元のとき

フーリエ空間を併用する

cf. 実空間 (r-space) <-> フーリエ空間 (k-space)

特徴: **波数で分類**できる

	$\alpha$
塩化ナトリウム NaCl	1.75 Ang
塩化セシウム KCl	1.76 Ang

# イオン結晶 KCl の場合

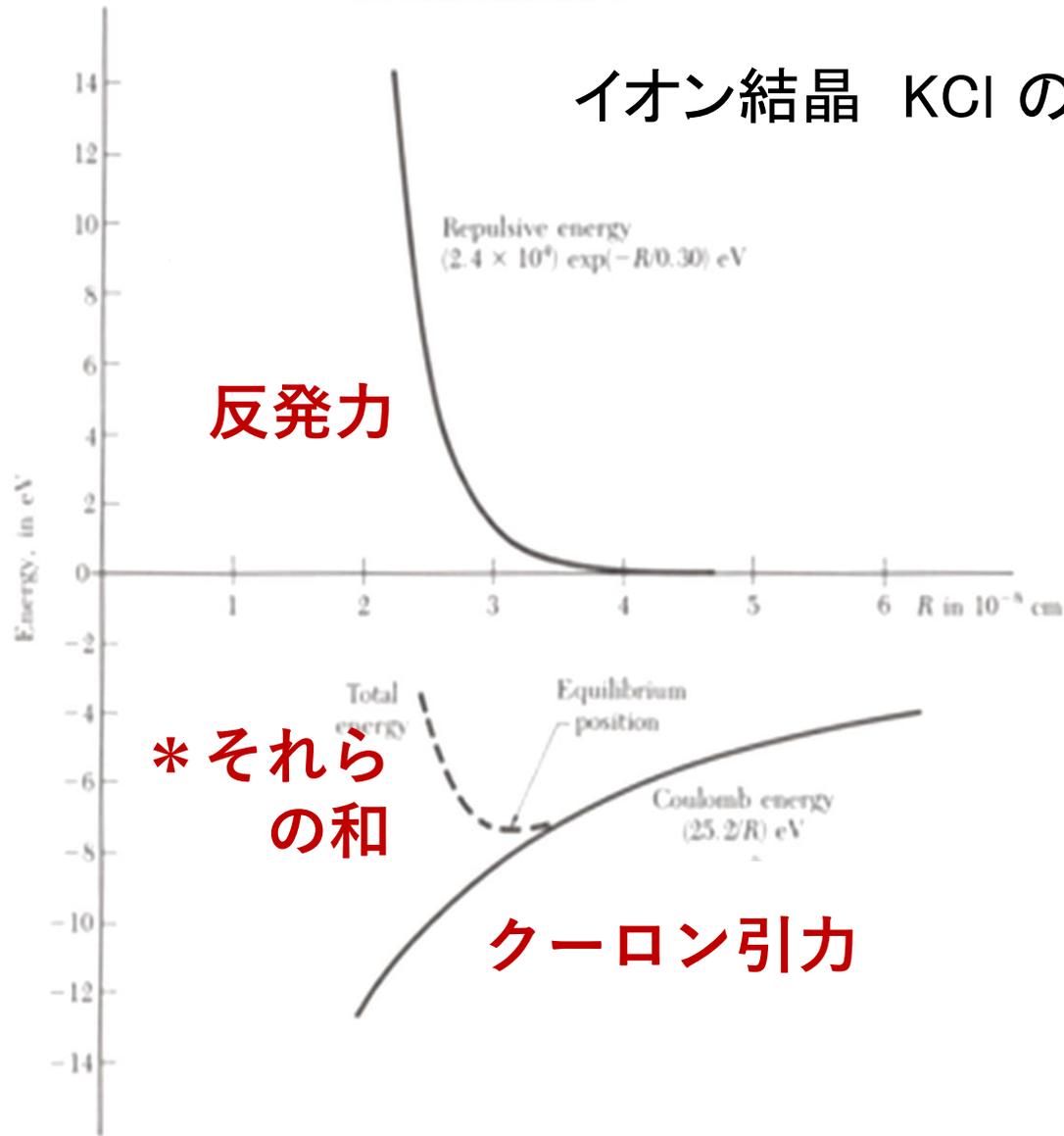


Figure 10 Energy per molecule of KCl crystal, showing Madelung and repulsive contributions.

## (C) 共有結合結晶

有機化学が代表的 原子C, Si, Ge

ダイヤモンドの2個の炭素原子間で結合する

スピンによる C-C bond の結合  $\pi - \pi$  結合

電子の向き 逆スピン  $\uparrow\downarrow$

各原子が4個の最隣接原子と, 正4面体の角度で結合

スピんに依存するクーロンエネルギー

交換相互作用 (Exchange interaction) と呼ぶ

<- Pauli (exclusion principle) 排他律に基づく

炭素の場合

$1s^2.2s^2.2p^2$  既定状態  $\rightarrow 1s^2.2s^2.2p^3$  に励起  $\rightarrow$

ペアで閉殻( $1s^2.2s^2.2p^3 + 1s^2.2s^2.2p^3$ ) になる

# 図12 水素分子H<sub>2</sub>のエネルギー

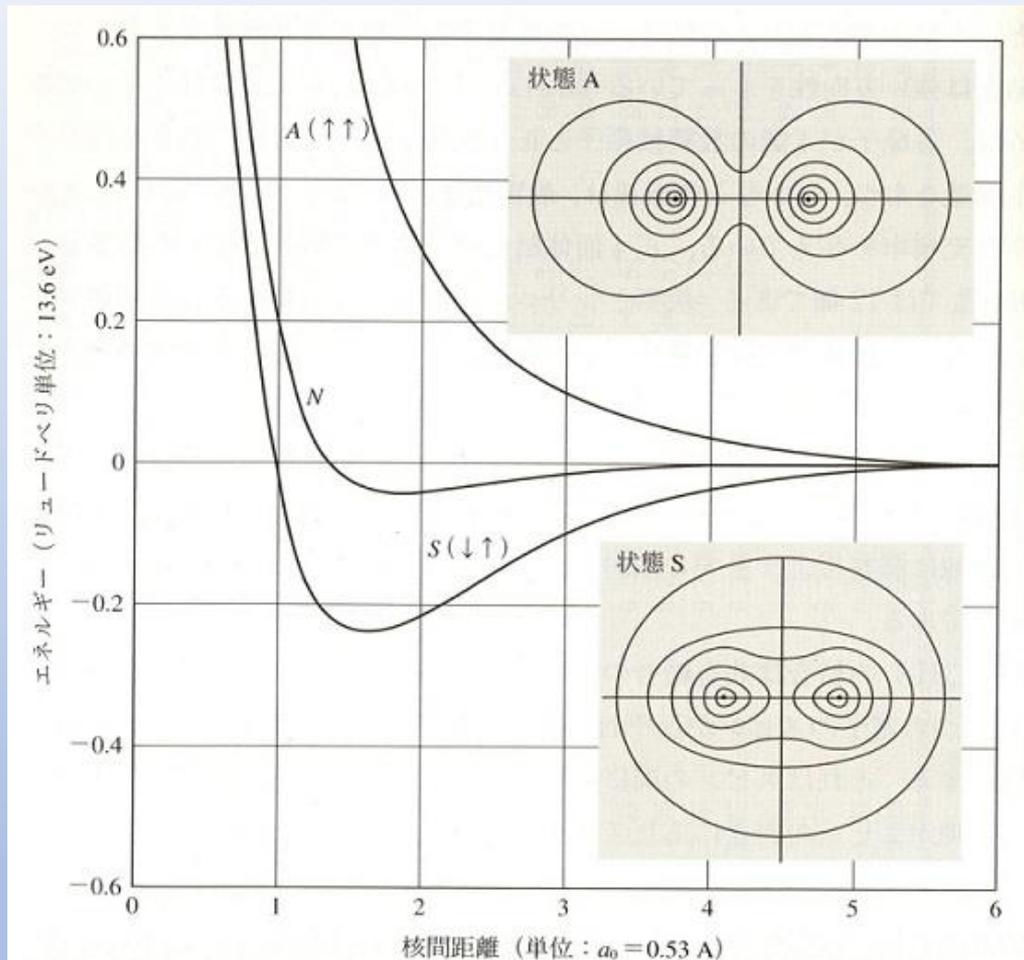


図 12 遠く離れた中性原子を基準とした水素分子 (H<sub>2</sub>) のエネルギー。負のエネルギーが結合していることを表す。曲線 N は自由原子の電荷分布を用いて古典的に計算したものに对应する。曲線 A はパウリの原理を考慮したときの平行電子スピンに対する結果であり、曲線 S (安定状態) は反平行スピンに対するものである。電荷密度は状態 A と S のそれぞれに対して等高線で示してある。

## (D) 金属結合

高い電気伝導度

伝導電子の結合は、比較的弱い結合

原子あたり1, 2個の電子が自由に動く: 伝導電子

金属中では、価電子のエネルギーは自由電子よりも小さい

原子間距離は大きい -- 伝導電子のエネルギーは小さい

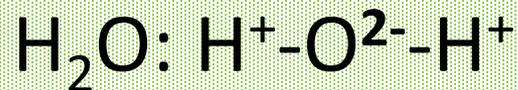
-> 自由フェルミ気体(第6章)に続く内容

“free electron Fermi gas” いわゆる「大気中の気体」ではない。密度は固体で高い!

# 水素結合

- 1個の水素原子

それ以外の2個の原子は，強い力で結びつく相手は，**F, O, N**に限る



水分子：強い結合

への字型の結合 約104度

(+)(2-)(+)が強く分極する

