

5 章解答

(1) 式 (5.6), (5.7), (5.8) より

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(k) &= \frac{1}{N} \sum_p \sum_q e^{-ik(p-q)a} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \{x - (p-q)a\} H\varphi(x) dx \\
 &= \frac{1}{N} \sum_q \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) H\varphi(x) dx + e^{ika} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x+a) H\varphi(x) dx + e^{-ika} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x-a) H\varphi(x) dx \right\} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_q \left\{ -\varepsilon_0 - (e^{ika} + e^{-ika})t \right\} \quad \because \varphi^*(x+a) = \varphi^*(x-a) \\
 &= \frac{1}{N} \cdot N(-\varepsilon_0 - 2t \cos ka) \\
 &= -\varepsilon_0 - 2t \cos ka
 \end{aligned}$$

(2) エネルギー分散〔導出は省略, 5.1.2 項と練習問題 (1) を参照〕は

$$\varepsilon(k) = -\varepsilon_0 - 2t \cos ka$$

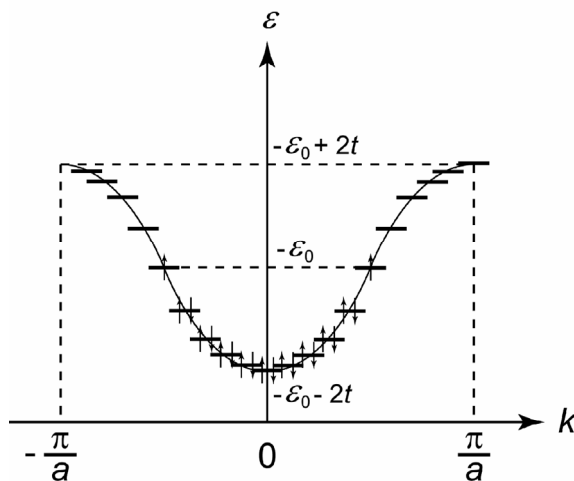
となる. ここで k は

$$k = 0, \pm \frac{\pi}{10a}, \pm \frac{2\pi}{10a}, \pm \frac{3\pi}{10a}, \dots, \frac{10\pi}{10a} = \frac{\pi}{a}$$

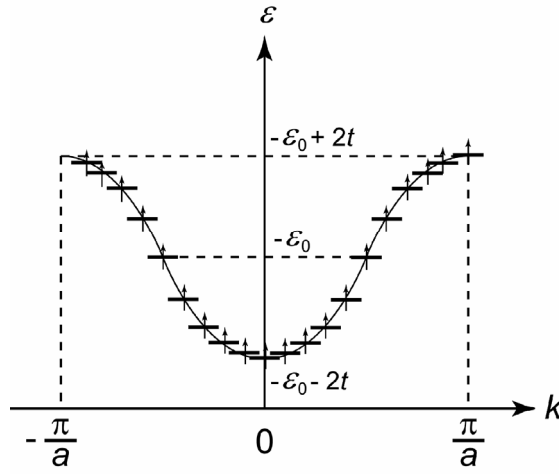
をとる ($k = -\pi/a$ は $k = \pi/a$ と同じ点を示しているの、独立な点として数えてはいけない) .

HOMO に電子を 1 個もつ分子の場合、このバンド内の電子数は 20 個になる.

(a) 一つの軌道に 2 個の電子が許される系



(b) 一つの軌道に電子1個のみが可能な系



(3)

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{g\mu_B}{2} \left\{ \int_0^{\varepsilon_F + g\mu_B H/2} D_{\uparrow}(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F - g\mu_B H/2} D_{\downarrow}(\varepsilon) d\varepsilon \right\} \\
 &= \frac{g\mu_B}{2} \left\{ \int_0^{\varepsilon_F + g\mu_B H/2} \frac{D(\varepsilon_F)}{2} d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F - g\mu_B H/2} \frac{D(\varepsilon_F)}{2} d\varepsilon \right\} \\
 &= \frac{g\mu_B}{2} \frac{D(\varepsilon_F)}{2} \int_{\varepsilon_F - g\mu_B H/2}^{\varepsilon_F + g\mu_B H/2} d\varepsilon \\
 &= \frac{g\mu_B}{4} D(\varepsilon_F) \cdot g\mu_B H \\
 &= \frac{g^2 \mu_B^2}{4} D(\varepsilon_F) H
 \end{aligned}$$

したがってパウリ磁化率は

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{M}{H} = \frac{g^2 \mu_B^2}{4} D(\varepsilon_F)$$

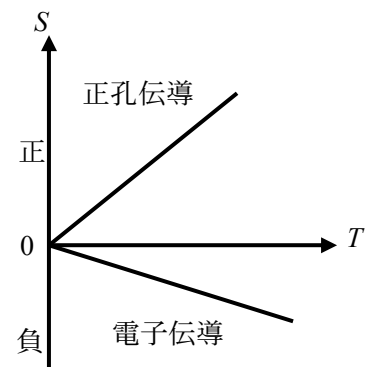
$g=2$ とすると, 式 (5.27) になる.

(4) $\varepsilon(k) = -\varepsilon_0 - 2t \cos ka$

$$\dot{\varepsilon}(k) = 2ta \sin ka$$

$$\ddot{\varepsilon}(k) = -2ta^2 \cos ka$$

を代入すると次式が得られ, S は温度に比例し, 傾きは $1/|t|$ に比例し電子伝導の領域で $\cos ka$ が正となり $S < 0$, 正孔伝導の領域で $\cos ka$ が



負となり $S > 0$ である。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \frac{2ta^2 \cos k_F a}{(2ta \sin k_F a)^2} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{6|e||t|} \frac{\cos k_F a}{\sin^2 k_F a}$$

電荷移動量を δ とすると、電子相関の強くない系では $k_F = \pi / 2a \cdot \delta$ である（電子相関が強いと $k_F = \pi / a \cdot \delta$ ）。

ゼーベック係数の温度変化は次式であり、 $\delta = 1$ の系において $S = 0$ である。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{6|e||t|} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\delta\right)}{1 - \cos^2\left(\frac{\pi}{2}\delta\right)}$$

$$\begin{aligned} (5) \quad n_h &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} D_h(\varepsilon) f_h(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{V(2m_h)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2} \exp\left(-\frac{\zeta - \varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \\ &= \frac{V(2m_h)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^0 \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\zeta + \varepsilon - \varepsilon_v}{k_B T}\right) (-d\varepsilon) \\ &= \frac{V(2m_h)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\zeta - \varepsilon_v}{k_B T}\right) \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_e &= \int_{\varepsilon_c}^{\infty} D_e(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{V(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \zeta}{k_B T}\right) d\varepsilon \\ &= \frac{V(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon + \varepsilon_c - \zeta}{k_B T}\right) d\varepsilon \\ &= \frac{V(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \zeta}{k_B T}\right) \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \end{aligned}$$

真性半導体では $n_h = n_e$ であるから

$$\begin{aligned} m_h^{3/2} \exp\left(-\frac{\zeta - \varepsilon_v}{k_B T}\right) &= m_e^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \zeta}{k_B T}\right) \\ \frac{3}{2} \ln m_h - \frac{\zeta - \varepsilon_v}{k_B T} &= \frac{3}{2} \ln m_e - \frac{\varepsilon_c - \zeta}{k_B T} \\ \zeta &= \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \end{aligned}$$

(6) ・面心立方格子

原子の存在する座標は

$$(u_i, u_j, u_k) = (0, 0, 0), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

であるから、結晶構造因子は

$$F_c(hkl) = f[1 + \exp\{i\pi(k+l)\} + \exp\{i\pi(l+h)\} + \exp\{i\pi(h+k)\}]$$

したがって、 (hkl) のすべてが偶数か奇数の場合

$$F_c(hkl) = 4f$$

となり、ブラッグ反射が生じる。それ以外の場合は

$$F_c(hkl) = 0$$

となり、ブラッグ反射は生じない。

・体心立方格子

原子の存在する座標は

$$(u_i, u_j, u_k) = (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

であるから、結晶構造因子は

$$F_c(hkl) = f[1 + \exp\{i\pi(h+k+l)\}]$$

したがって、 $h+k+l$ が偶数の面では

$$F_c(hkl) = 2f$$

となるためにブラッグ反射が生じ、 $h+k+l$ が奇数の面では

$$F_c(hkl) = 0$$

となるためにブラッグ反射は生じない。

・ダイヤモンド型結晶

原子の存在する座標は

$$(u_i, u_j, u_k) = (0, 0, 0), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

であるから、結晶構造因子は

$$\begin{aligned} F_c(hkl) &= f \left[1 + \exp\{i\pi(k+l)\} + \exp\{i\pi(l+h)\} + \exp\{i\pi(h+k)\} + \exp\left\{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)\right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp\left\{\frac{i\pi}{2}(h+3k+3l)\right\} + \exp\left\{\frac{i\pi}{2}(3h+k+3l)\right\} + \exp\left\{\frac{i\pi}{2}(3h+3k+l)\right\} \right] \\ &= f \left[1 + \exp\left\{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)\right\} \right] \left[1 + \exp\{i\pi(k+l)\} + \exp\{i\pi(l+h)\} + \exp\{i\pi(h+k)\} \right] \end{aligned}$$

二つめの [] の中身は, $h+k+l$ が奇数のとき 0 となり, 偶数のとき 4 となる. $h+k+l$ が偶数のとき, 一つめの [] の中身は, $h+k+l$ が 4 の倍数のとき 2 となり, 4 の倍数でないとき 0 となる. 以上から, $h+k+l$ が 4 の倍数の面ではブラッグ反射が生じ, $F_c(hkl) = 8f$ であり, $h+k+l$ が 4 の倍数でない面ではブラッグ反射は生じない.

(7) 6.5.4 項参照. たとえばパイエルス転移では, 実空間では格子の二量化が起こり, k 空間では $\pm k_F = \pm \pi/2a$ のところにギャップが発生する.

(8) 導出および図は 5.4.1 項を参照.

式 (1.4) から, フェルミ準位における状態密度 $D(\epsilon_F)$ を大きくすることで T_c を向上させられることがわかる. このためには, 最隣接分子とのトランスファー積分 t を小さくし, バンド幅 W を狭くすればよいことが式 (5.24) からわかる.

(9) 単一成分有機物から金属をつくるためには, (a) 伝導キャリアとなるためのラジカル電子をもたせる, (b) 隣接分子とのトランスファー積分 t を大きくしてバンド幅 W を大きくする, (c) オンサイトクーロン反発 U_{eff} を小さくすることが必要である. 有効質量と波数の関係は, 式 (5.15) より

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 t \cos ka}$$

となる.

m^* は, $|k| < \pi/2a$ のとき正となり, $|k| > \pi/2a$ のとき負となる. m^* が正のときには有効質量 m^* の電子が伝導を担い, 負のときには $-m^*$

[有効質量 m^* の正孔 (ホール) に相当] の電子が伝導を担う. つまり, キャリヤーが電子であるのは $|k_F| < \pi/2a$ のときである. この領域は右図の斜線で示した領域である (右図下には, k 対 m^* の関係も示した).

