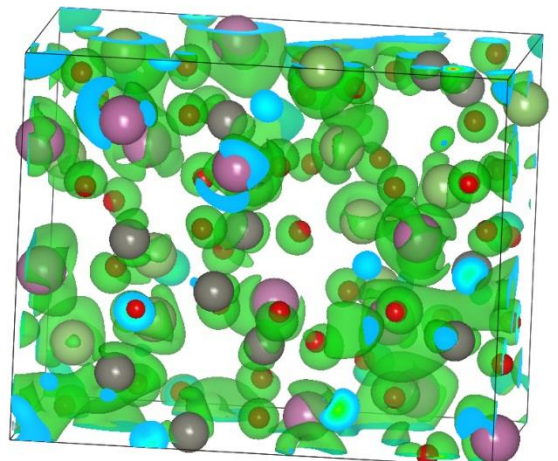
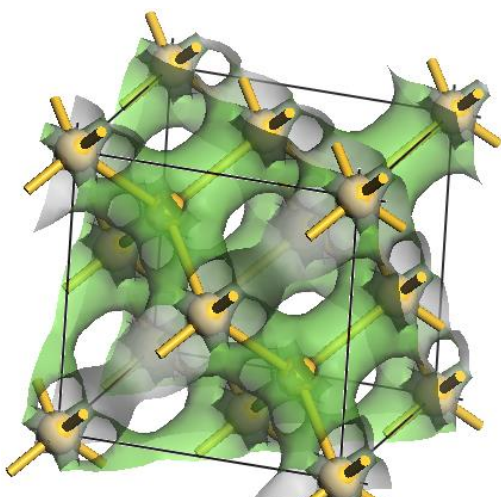
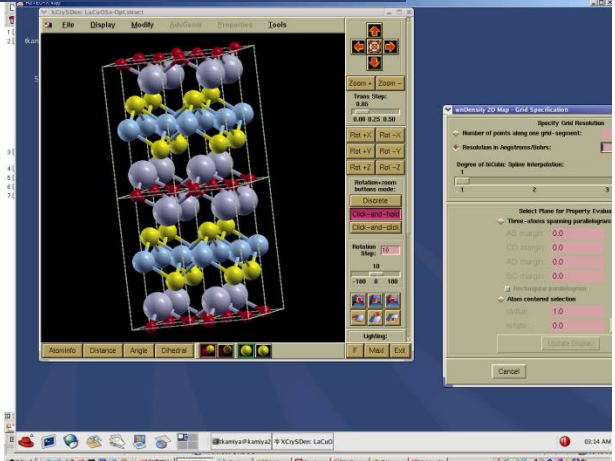
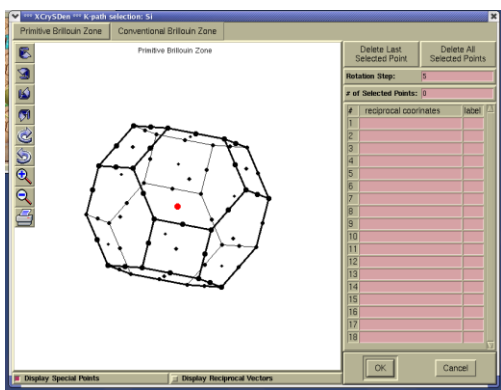


# 環境調和化学特論II

東京工業大学  
科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所  
神谷利夫



# 参考プログラム・URL

神谷講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/>

環境調和化学特論 講義 関連資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/tmu/>

関連プログラム・ファイル ダウンロード

バンド理論

- Winmostar: <https://winmostar.com/jp/>  
学生版 <https://winmostar.com/jp/dlFreeForm.php>
- 結晶構造描画ソフト VESTA: <http://jp-minerals.org/v>
- CIFファイル: [CIF.zip](#)

一般

- python(について: [python.pdf](#))

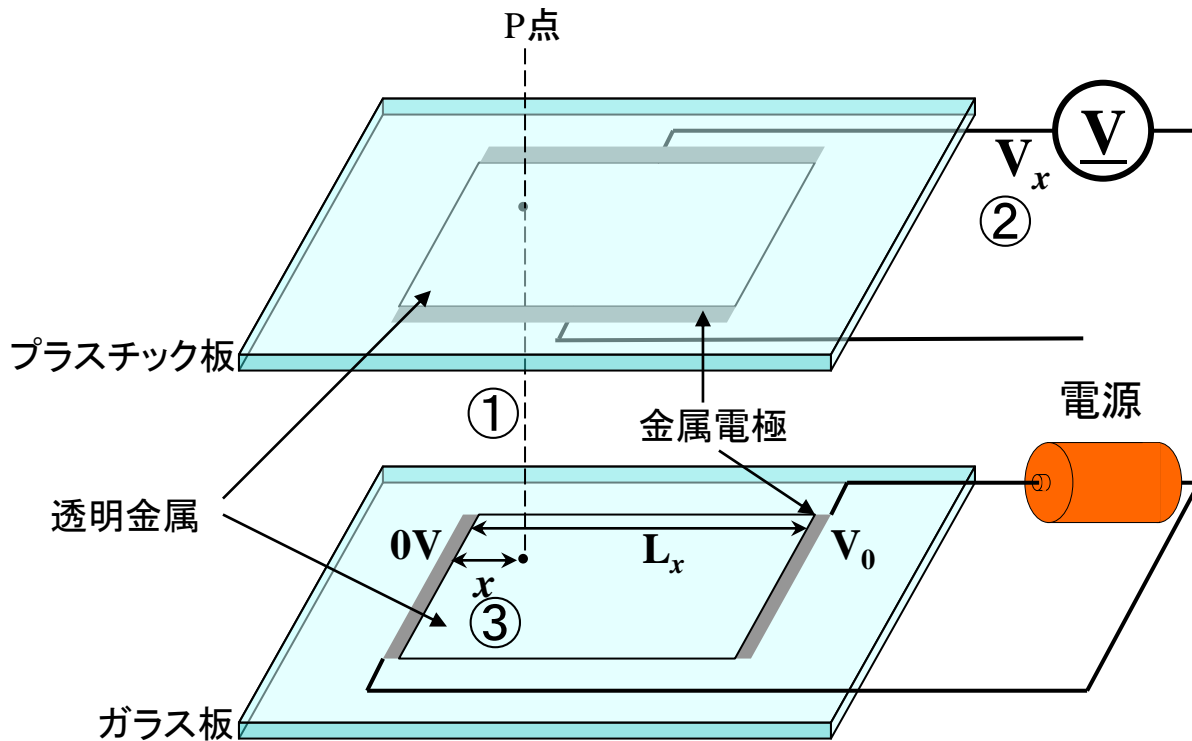
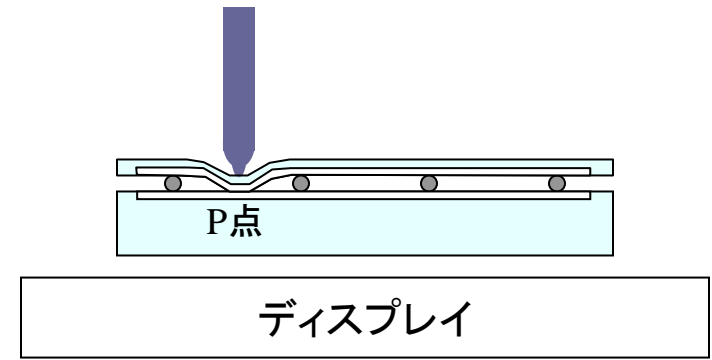
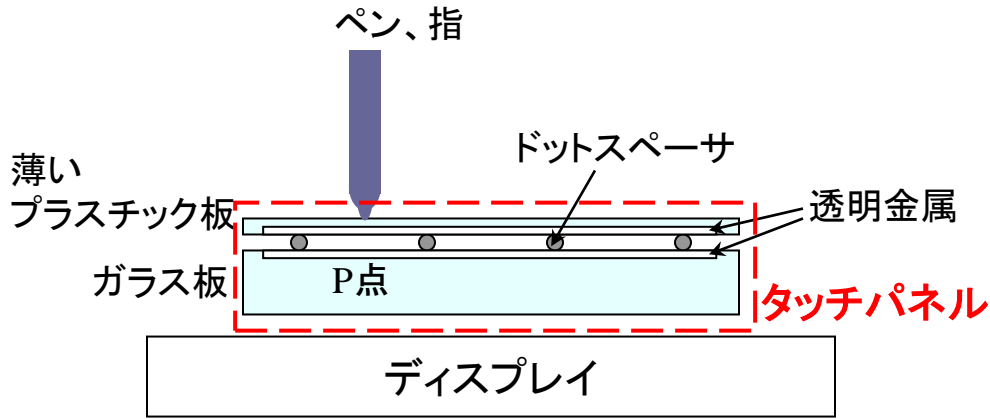
- レベル★★ 三次元自由電子バンド [free electron band.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
説明: 自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元バンド構造  
使用しているアルゴリズム: なし  
実行方法: `python free_electron_band.py`  
資料: [pw.pdf](#)
- レベル★★★★ Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド計算 [kronig\\_penney.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
説明: Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド構造と波動関数  
使用しているアルゴリズム: 多値方程式の解法 (直接探索、セカント法)  
Usage: `python kronig_penney.py`  
Usage1: `python kronig_penney.py (graph a bwidth bpot k Emin Emax nE)`  
Usage2: `python kronig_penney.py (band a bwidth bpot nG kmin kmax nk)`  
Usage3: `python kronig_penney.py (wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw)`  
実行例1: `python kronig_penney.py graph 5.4064 0.5 10.0 0.0 0.0 9.5 51`  
格子定数 5.4064 Å, ポテンシャル幅 0.5 Å, 高さ 10.0 eVで,  $k=0.0$  についてのKronig-Penney方程式の  
残差  $\Delta$  を  $E=0.0 \sim 9.5$  eV の範囲を51分割してプロット。  $\Delta=0$  のEが固有エネルギー。  
実行例2: `python kronig_penney.py band 5.4064 0.5 10.0 -0.5 0.5 21`  
格子定数 5.4064 Å, ポテンシャル幅 0.5 Å, 高さ 10.0 eVで,  $k=[-0.5,0.5]$  の範囲を 21分割してバンド構造をプ  
実行例3: `python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0.0 16.2192 101`  
格子定数 5.4064 Å, ポテンシャル幅 0.5 Å, 高さ 10.0 eVで,  $k=0.0$  における下から 0 番目の  
準位の波動関数をプロットする。波動関数は  $x=0.0 \sim 16.2192$  Å を 101 分割してプロットする。  
資料: [Kronig-Penney.pdf](#), [Optimization.pdf](#)
- レベル★★★ 転送行列法による透過率、波動関数の計算 [transfer\\_matrix.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
説明: 転送行列法による、一次元多重井戸型ポテンシャルの電子の透過率  
使用しているアルゴリズム: なし  
Usage1: `python transfer_matrix.py (wf nz Ez0)`  
Usage2: `python transfer_matrix.py (tr nz Ez0 Emin Emax nE)`  
実行例1: `python transfer_matrix.py wf 201 0.1`  
座標 (z) を 201分割し、電子のエネルギー 0.1 eV における波動関数の係数および  $\Psi(z)$  をプロットする。  
実行例2: `python transfer_matrix.py tr 201 0.1 0.01 1.0 1001`  
座標 (z) を 201分割し、電子のエネルギー 0.1 eV における透過率と波動関数をプロットする。  
透過率は、0.01  $\sim$  1.0 eV の範囲を1001分割する。  
資料: [TransferMatrix.pdf](#)  
関連資料: 神谷利夫、「機能性化合物の設計」、金属 2020年10月号掲載予定

848ページ以降に 周期構造の透過率スペクトルとバンド構造の関係についての説明があります

# 2016/11/29 レポート質問

- ゴリラガラスで $\text{Na}^+$ イオンを $\text{K}^+$ イオンに置換していましたが、さらに大きいイオンを置換できることはできるのでしょうか？
- 非晶ならではの材料の応用例がほかにもあれば教えてほしい
- 低炭素社会を目指したエネルギー材料に関して紹介してほしい
- バンド構造の話もしてほしい
- 材料をどのようにして探しているのか
- タッチパネルの動作原理の違い
- 分子軌道計算のソフト  
    バンド計算: VASP (Quantum Espresso)

# タッチパネル (抵抗膜式)



- ① P点で接触させると、上パネルと下パネルのP点の電圧は同じになる。
- ② 下のパネルの左右に電圧 $V_0$ をかけると、P点の電圧は $V_x$ になる。
- ③ 点Pの横の位置 $x$ は $V_x$ に比例するので、 $V_x$ を測定すれば、  

$$x = V_x \times L_x / V_0$$
 で求まる。
- ④ 電気回路をつなぎ変えて、上パネルの上下に電圧 $V_0$ をかけると、P点の電圧は $V_y$ になる。
- ⑤ 点Pの縦の位置 $y$ は $V_y$ に比例するので、 $V_y$ を測定すれば、  

$$y = V_y \times L_y / V_0$$
 で求まる。

# タッチパネルの動作原理の種類

<http://f-connect.co.jp/touchpanel/>

- 抵抗膜方式
- 投影型静電容量方式
- 超音波表面弾性波方式
- 投影型赤外線方式
- 赤外線走査方式

# 2016/12/3 レポート課題

## 提出方法

方法: MS-WordあるいはPDFファイルにして、  
メールで kamiya.t.aa@m.titech.ac.jp に送る

期限: 2021/12/1 (水)

次のいずれか1つについて答えよ

1. 今日説明したプログラム、あるいは、研究で使っている計算・解析プログラムを1つ選び、その目的、簡単な原理を数行で説明し、実行結果のスナップショットを貼りつけよ
2. 「高性能」な材料とは何か、その目的(応用例)と必要な物性、それを実現する方法について、自分なりの考えを数行で述べよ。  
回答が科学的に正しいかどうかではなく、考え方に筋が通っているかどうかで評価する。

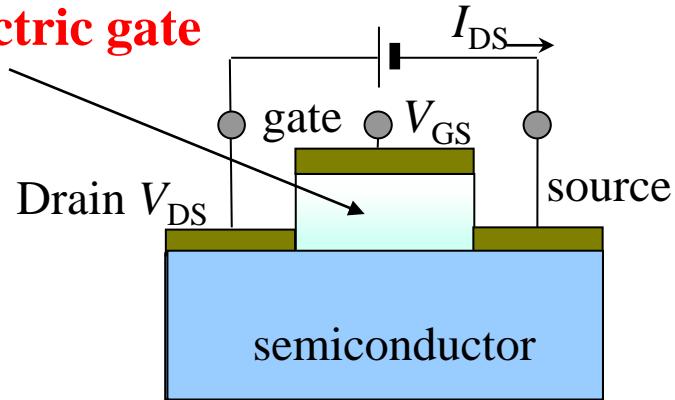
# 強誘電体の応用例

## FeRAM (強誘電体メモリ)

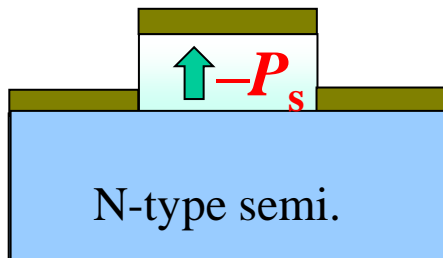
- Gate dielectric in conventional FET is replaced with ferroelectrics
- Spontaneous polarization  $P_s$  retains if gate voltage  $V_{GS}$  is off

=> 不揮発メモリ

Ferroelectric gate



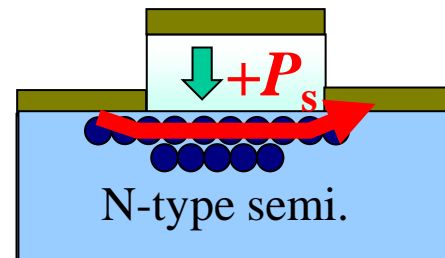
Memory state "0"



$-P_s$  induces positive charge at the insulator-semiconductor interface, but n-type semi does not induce mobile carriers

=> FET is "Off" state

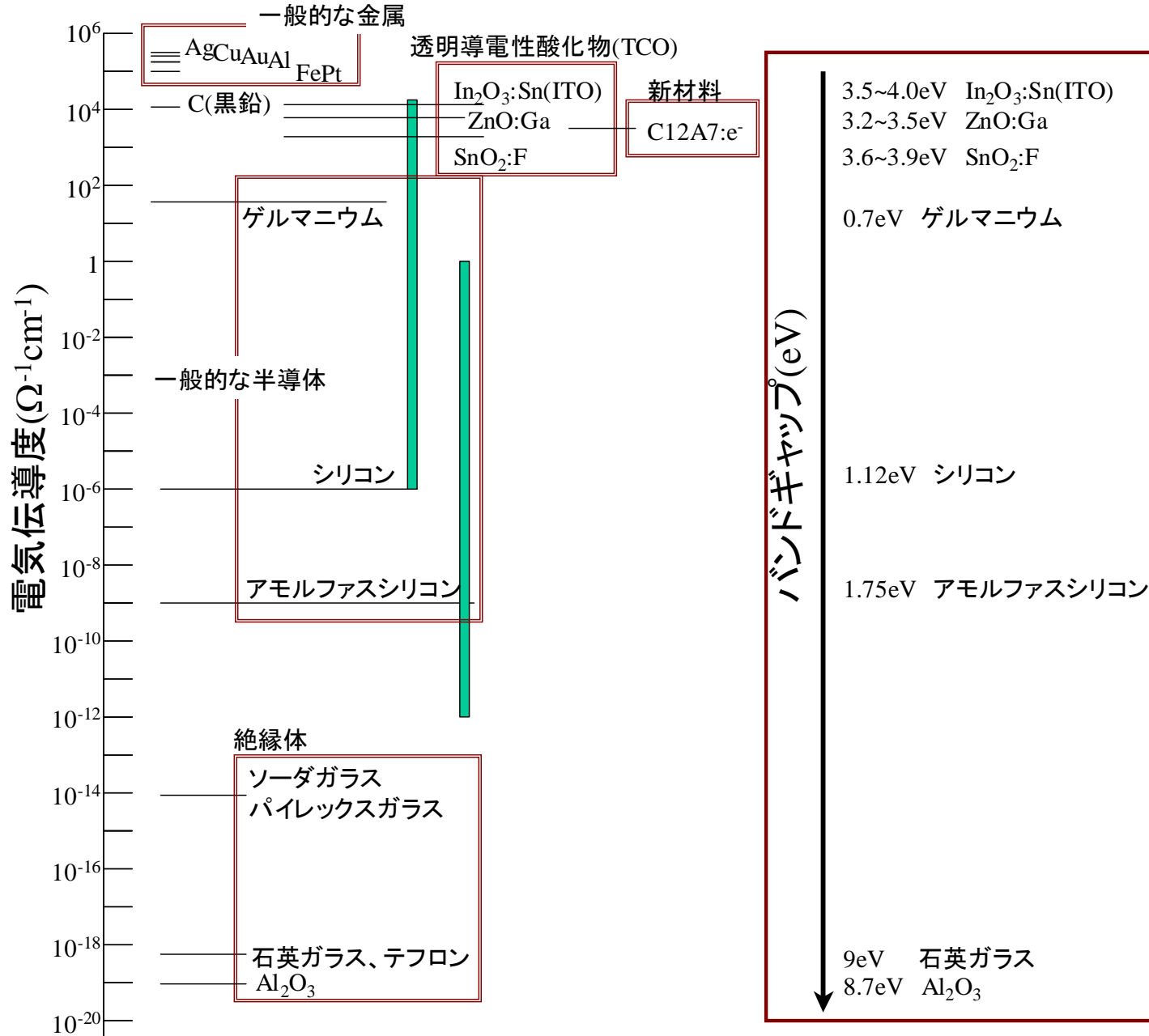
Memory state "1"



$+P_s$  induces negative charge at the insulator-semiconductor interface, so n-type semi induces mobile electron carriers

=> FET is "On" state

# 電気伝導度





# おさらい

## 酸化物の特徴

1. **イオン性が強い** 高性能のアモルファス半導体を作れる
2. **周期表のほぼすべての元素を使える**
3. **自然ナノ構造**を利用して新機能材料を作れる可能性

## 高性能導電体 (高い電子伝導度)

$$j = env, v = \mu E, \mu = e\tau/m^*$$

$$\sigma = en\mu = e^2n\tau/m^*:$$

高いキャリア濃度  $n$ 、小さい有効質量  $m^*$

## 高いキャリア濃度: ドーピング

- ・異なる価数をもつイオンで置換
- ・酸素欠損、金属イオン欠損
- ・水素ドーピング

## 高い移動度: 小さい電子有効質量

- ・陽イオン間距離が小さくなる結晶構造

# 内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性  
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

# 量子理論の基本と定式化のバリエーション

## 古典論と量子論の違い:

プランク定数  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js を無視できるか、できないか

共役な物理量  $q, p_q$  の交換関係  $[q, p_q] = qp_q - p_qq = ih/2\pi$  (Fermi粒子)

(古典力学、直交座標系では、 $p_x = dx/dt$ 。一般的な導出については解析力学を参照)

=> Heisenbergの不確定性関係が導出される

定式化: どの定式化を使っても良い。問題によって解の容易さに違いがある

1. Heisenbergの行列力学: 行列方程式 (参考: 朝永振一郎 量子力学I)  
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (線形代数的ベクトル) が得られる。
2. 波動力学 (Schrödinger方程式): 微分方程式  
古典的なHamiltonianに、物理量の交換関係を導入 (第一量子化)。  
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (関数空間のベクトル、場) が得られる。
3. 第二量子化 (場の量子論): 非可換代数方程式  
場を量子論的な交換関係を満たすように量子化  
固有値 (固有エネルギー)、  
固有状態 (状態ベクトル  $\prod_q \hat{a}_q^\dagger |0\rangle$ : 真空  $|0\rangle$  に生成演算子  $\hat{a}_q^\dagger$  を作用)
4. 密度汎関数理論: Hohenberg-Kohnの定理  
数学的定理: すべての物理量を電子密度  $\rho(r)$  の汎関数として扱える  
一般にSchrödinger方程式類似の一電子微分方程式として扱う (Kohn-Sham方程式)

# 古典力学から量子力学へ

(第一) 量子化: 共役な物理量  $Q, P_Q$  の交換関係

$$QP_Q - P_QQ = i\hbar$$

$$\hat{x} = x, \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, \hat{p}_x = p_x$$

どちらも交換関係を満たす

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$



Heisenbergの不確定性原理

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$$

# Schrödinger方程式

古典的なハミルトニアン  $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i|^2 + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$

交換関係  $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar \rightarrow \hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$

ハミルトニアン中の物理変数 ( $x, p$ など) を演算子 (Q数) とみなし、量子力学的交換関係を満たすように置き換える

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \text{Schrödinger方程式}$$
$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$
$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

粒子の力学方程式を量子化: 粒子の位置  $r_i$  に関する方程式

$E$ は  $H$ 演算子の固有値: 全エネルギー

$\Psi$ :  $|\Psi|^2$  が電子密度分布

# 一電子Schrödinger方程式

Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

波動関数

$$\Psi(\mathbf{r})$$

全エネルギー

$$E$$

変数分離

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{r}_N)$$

$$H(\mathbf{r}) = \sum h_i(\mathbf{r}_i)$$

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{im}} + \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}_m)\phi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{im}} d\mathbf{r}_m$$

$$h_i\phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\phi(\mathbf{r}_i) \quad \text{一電子Schrödinger方程式 (Hartree近似)}$$

- $\varepsilon_i$ : 一電子エネルギー準位
- $\phi_i$ : 一電子波動関数

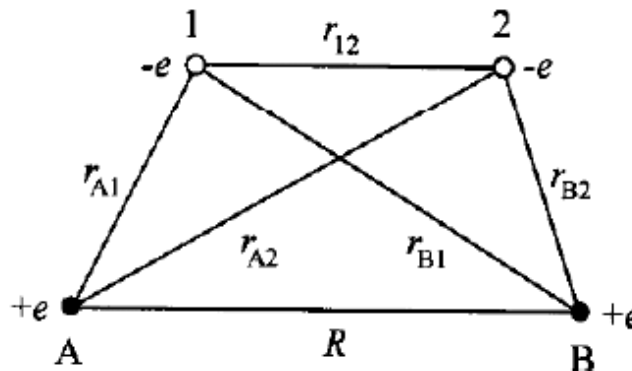
# 原子価結合法と分子軌道法

水素分子を例に:

水素原子核: A, B

電子 : 1, 2

A, Bによる波動関数:  $\phi_A, \phi_B$



**原子価結合法: 共有結合**

$$\psi_{\text{cov}}(1,2) = c_1 \phi_A(1) \phi_B(2) + c_2 \phi_A(2) \phi_B(1)$$

$$\psi_{\text{cov}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1) \phi_B(2) \pm \phi_A(2) \phi_B(1)]$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 + S_{12}}$$

**分子軌道法**  $\psi(1,2) = \phi_1 \phi_2$

**一電子軌道:**  $\phi_i(\mathbf{r}) = c_1 \phi_A(\mathbf{r}) + c_2 \phi_B(\mathbf{r})$

$$\psi(1,2) = 2 [\phi_A(1) + \phi_B(1)] [\phi_A(2) + \phi_B(2)]$$

$$= 2 \left[ \underbrace{\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_B(1) \phi_A(2)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{\phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2)}_{\text{イオン結合}} \right]$$

**共有結合**

**イオン結合**

# 重要な近似法: 関数の一次結合

完全基底系: 任意の関数は完全基底系の関数の一次結合に展開できる

例: 任意の三次元ベクトル  $r$  は基底ベクトル  $a, b, c$  を使って

$$r = C_a a + C_b b + C_c c \text{ と表せる}$$

例: フーリエ変換: 任意の関数  $f(x)$  は基底関数  $e^{ikx}$  を使って

$$f(x) = \int c(k) \exp(ikx) dk \text{ と表せる}$$

完全基底系で展開できない場合は、近似となる:

正確な波動関数  $\Psi$  を **ある関数群 (何でもいい)  $u_n$  の一次結合で近似**する

$$\Psi = \sum_{n=0}^N C_n u_n$$

**$u_n$ : 基底関数**

平面波

: Plain Wave (PW)

原子の波動関数

: Atomic Orbital (AO)

Gauss型

: Gaussian-type Orbital (GTO)

Slater型 (指数関数): Slater-type Orbital (STO)

一電子波動関数、基底状態の波動関数、など



# 変分法: Roothaan-Hall方程式

リッツの変分原理:

任意の波動関数  $\Psi$  に対するハミルトニアン  $H$  の期待値  $\langle H \rangle$  は基底状態のエネルギー固有値  $E_0$  よりも大きいか等しい

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

正確な波動関数  $\Psi$  を基底関数  $u_n$  の一次結合であらわす

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n u_n$$

変分原理により、エネルギーの期待値を係数  $C_n$  あるいは  $C_m^*$  で最小化

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_n C_n^* C_n \langle u_m | u_n \rangle}$$

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

量子計算の方程式は多くの場合、固有値問題に帰着する

# Roothaan-Hall方程式: 行列表示

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

共鳴積分 (Fock matrix)

移送積分 (transfer matrix)

重なり積分 (transfer integral)

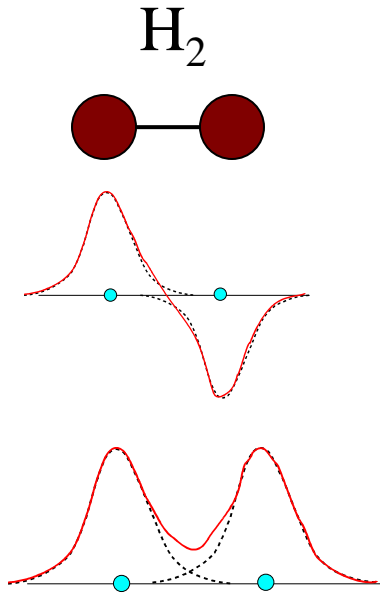
$$H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$$

$$S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$$

# 水素分子 $\text{H}_2$

重なり積分を無視  $S_{nm} = \delta_{nm}$

$$H_{1s1s} = \epsilon_{1s}$$



$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1s} - \epsilon & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_{1s} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

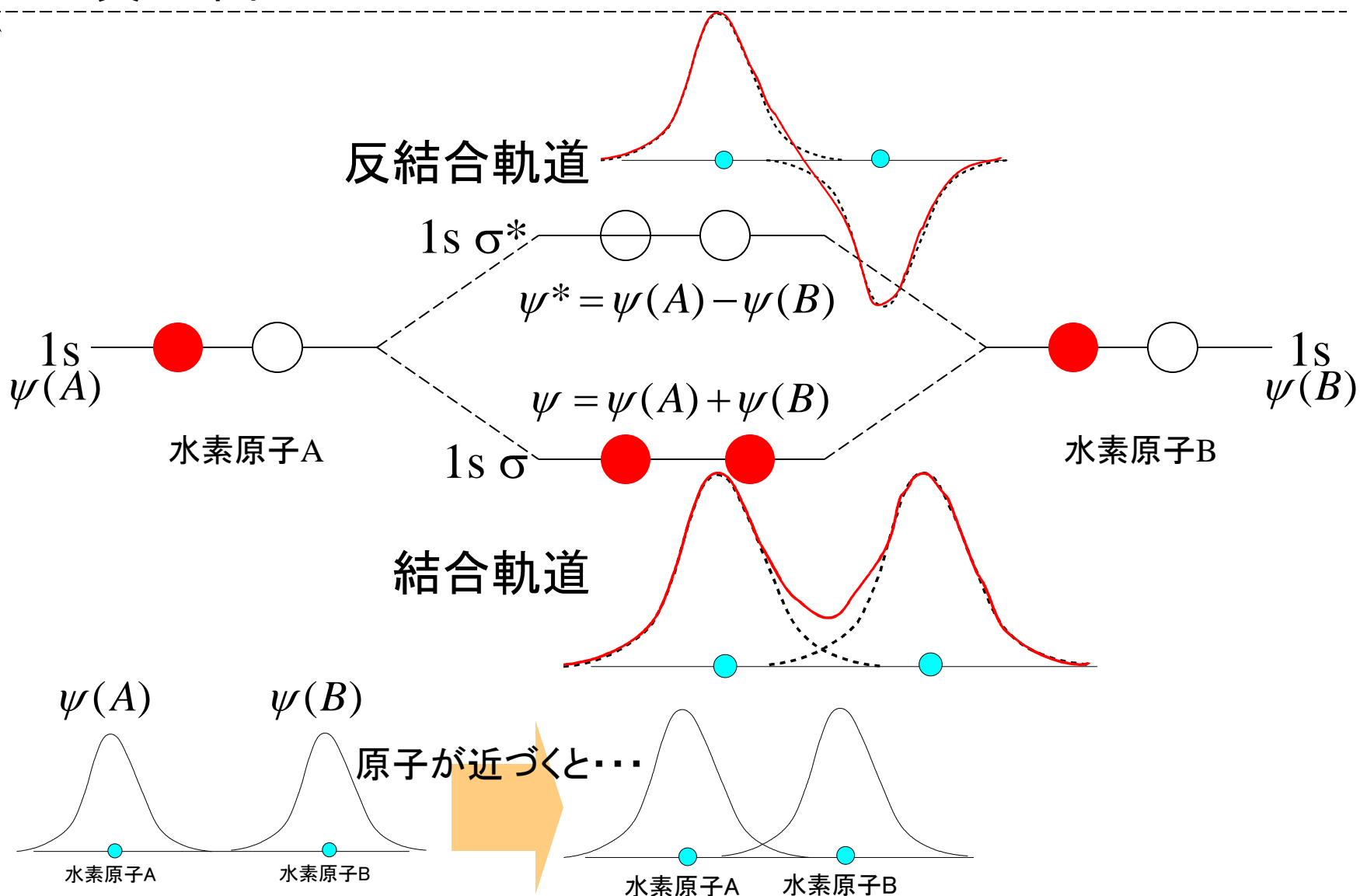
$$\epsilon = \epsilon_{1s} \mp |h_{12}|$$

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 \pm \varphi_2)$$

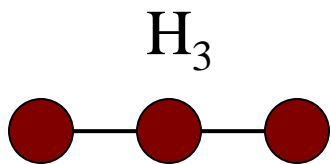
# 水素分子の電子構造

真空準位=0V

電子のエネルギー



# 水素分子H<sub>3</sub>

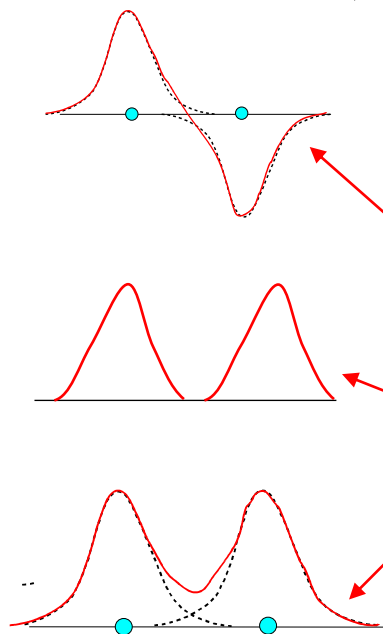
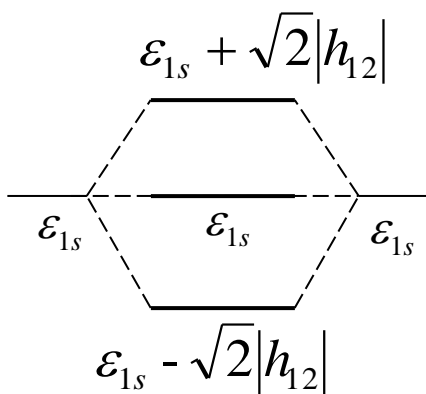


$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

簡単に手計算で解く: 対称適合化軌道

$$c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 \pm c_3)$$

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 \pm \phi_2), \quad \phi_{-} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$



$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{1s} \mp \sqrt{2}|h_{12}|$$

$$\varepsilon_{\text{non-bonding}} = \varepsilon_{1s}$$

# 分子軌道計算

Winmostar: <https://winmostar.com/jp/>

学生ライセンスあり <https://winmostar.com/jp/dlFreeForm.php>

## 1. GUI (Graphical User Interface)

- ・ モデラー 分子、結晶構造を作成
- ・ 計算条件を設定

## 2. ソルバー

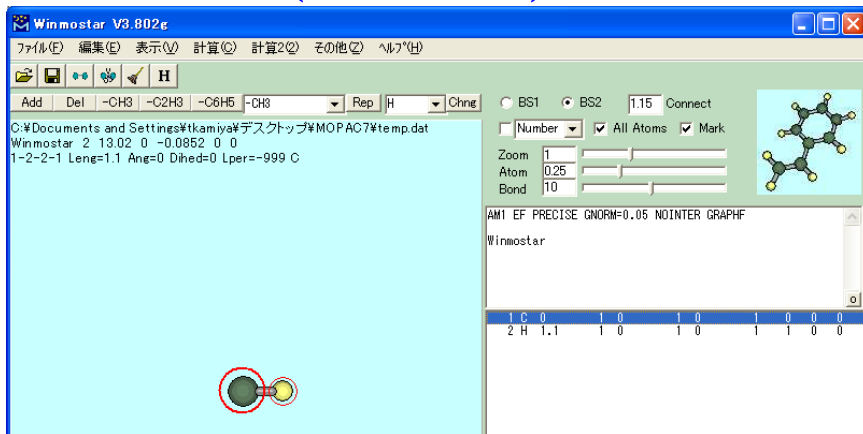
- ・ 実際の計算を行うプログラム。GUIから起動される

## 3. ポストプロセッサー

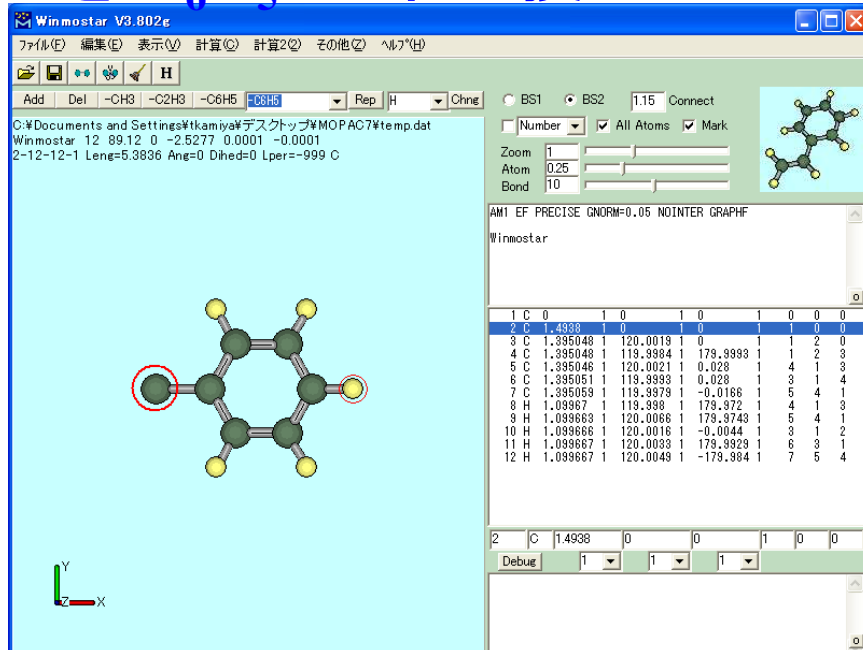
- ・ ソルバーの出力を読み込み、計算結果を表示
- ・ 波動関数などの可視化

# Winmostar

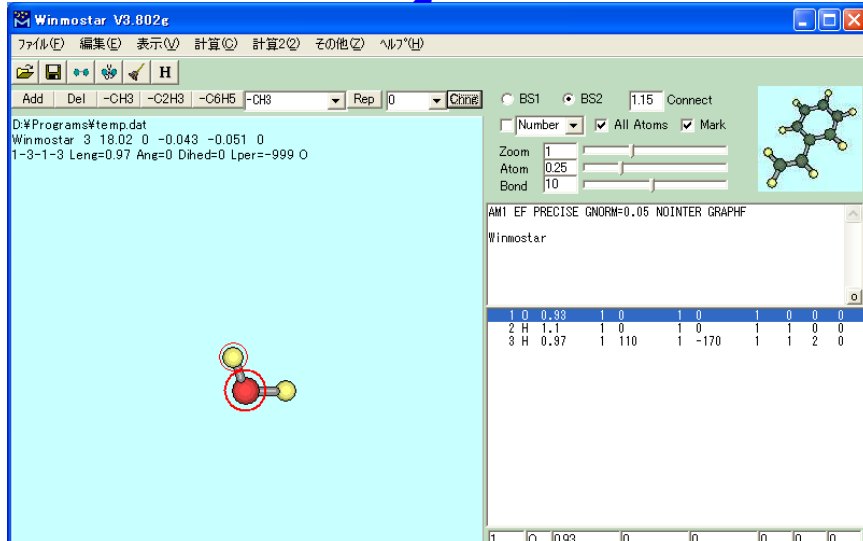
## 初期画面(CH分子)



## Hを-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基で置き換える



## CH分子のCをOに置き換え、 Hを1つ付加: H<sub>2</sub>O



# 計算条件設定画面

1. 半経験QM => MOPAC => キーワード設定メニュー

初期設定: AM1

少し修正: PM3、波動関数

MOPAC Setup dialog box showing initial settings. Hamiltonian is set to AM1, Method to EF. Charge, Mult., OPEN, MM, GNORM (0.05), and LARGE are also set. GRAPH is set to GRAPHF and EXTERNAL is empty. STEP and POINT are empty. STEP1 is set to 2 and POINT1 to 2. Checkboxes for AUX, BONDS, ENPART, ESP, EXCITED, GEO-OK, NOINTER, OLDFPC, POLAR, PRECISE, SYMMETRY, UHF, VECTORS, and XYZ are shown. Others is an empty text field. Buttons for Default Keywords, Load, Save, Reset, Set, and Cancel are present. Winmostar is at the bottom right.

MOPAC Setup dialog box showing modified settings. Hamiltonian is set to PM3, Method to EF. Charge, Mult., OPEN, MM, GNORM (0.05), and LARGE are also set. GRAPH is set to GRAPHF and EXTERNAL is empty. STEP and POINT are empty. STEP1 is set to 2 and POINT1 to 2. Checkboxes for AUX, BONDS, ENPART, ESP, EXCITED, GEO-OK, NOINTER, OLDFPC, POLAR, PRECISE, SYMMETRY, UHF, VECTORS, and XYZ are shown. Others is an empty text field. Buttons for Default Keywords, Load, Save, Reset, Set, and Cancel are present. Winmostar is at the bottom right.



# H<sub>2</sub>Oの計算結果

## 1. 半経験QM => MOPAC => MOP7W70実行メニュー

PM3 CALCULATION RESULTS

### 計算結果

Winmostar

### 計算条件のリポート

```
*****
* MOPAC: VERSION 6.03          CALC'D. 03-Dec-2
* VECTORS - FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED
* GEO-OK  - OVERRIDE INTERATOMIC DISTANCE CHECK
. GRAB  (GENERATE FILE FOR GRABING)
```

### 初期構造

PM3 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF VECTORS GEO-OK MMOK

Winmostar

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I
1	C			
2	H	1.10000 *		
3	H	1.09000 *	120.00000 *	

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	.0000	.0000	.0000
2	H	1.1000	.0000	.0000
3	H	-.5450	.9440	.0000

H: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).  
 C: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

RHF CALCULATION, NO. OF DOUBLY OCCUPIED LEVELS = 3  
 CYCLE: 1 TIME: .00 TIME LEFT: 3600.0 GRAD.: 25.757 HE  
 CYCLE: 2 TIME: .00 TIME LEFT: 3600.0 GRAD.: 22.150 HE

1行、1列 100% Windc

FINAL HEAT OF FORMATION = 113.22645 KCAL

TOTAL ENERGY = -144.39566 EV  
 ELECTRONIC ENERGY = -232.14897 EV  
 CORE-CORE REPULSION = 87.75331 EV  
 IONIZATION POTENTIAL = 9.25346  
 NO. OF FILLED LEVELS = 3  
 MOLECULAR WEIGHT = 14.027

全エネルギー

SCF CALCULATIONS = 10  
 COMPUTATION TIME = .000 SECONDS

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	H	1.09238 *					
3	H	1.09239 *	103.66232 *				

結合長 結合角

EIGENVECTORS

参考:  
 結合長 0.957 Å  
 結合角 104.5度

### エネルギー準位、波動関数の係数

ROOT NO.	1	2	3	4	5	6
	-25.48399	-13.63622	-9.25346	-.99959	3.82856	4.07579

S	C	1	.76933	.00000	.48631	.00000	-.41430	.00003
PX	C	1	.10603	-.52051	-.48323	.00000	-.37029	.58924
PY	C	1	.13489	.40914	-.61477	.00000	-.47117	-.46311
PZ	C	1	.00000	.00000	.00000	1.00000	.00000	.00000

S	H	2	.43515	-.52994	-.27573	.00000	.48435	-.46818
---	---	---	--------	---------	---------	--------	--------	---------

# 波動関数の描画

1. 半経験QM => MOPAC => 結果解析 => 分子軌道、電子密度(mgf)... メニュー
2. .mgfファイルを読み込む

The screenshot displays the MOPAC software interface. On the left, the 'Energy Level...' window shows the following data:

MO	Energy (a.u.)
6	0.1498
5	0.1407
4	-0.0367
3	-0.3401
2	-0.5011
1	-0.9365

The 'MOPAC MO Plot' window is open, showing the following settings:

- File(F): C:\winmos10\UserData\H2O.mgf
- Quantity: MO
- Selected MO: 3
- Parameters:
  - Draw Style: Mesh
  - Transparency: 0.4
  - Isosurface Value: 0.03
  - Points: 50
  - Scale: 1.5

At the bottom of the MOPAC window, a table shows the coordinates and weights for the selected MO:

MO	Atom	X	Y	Z	W1	W2	W3
3	H	1.092386	103.6623	0	1	2	0
		1	1	0			

On the right, the 'Winmostar Viewer V10.7.2 H2O.mgf MO #3 isoval=0.03' window displays a 3D visualization of the molecular orbital (MO #3) as a mesh surface. The visualization shows two lobes, one red and one blue, representing the positive and negative phases of the wavefunction, respectively.

# Roothaan-Hall方程式

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$
$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

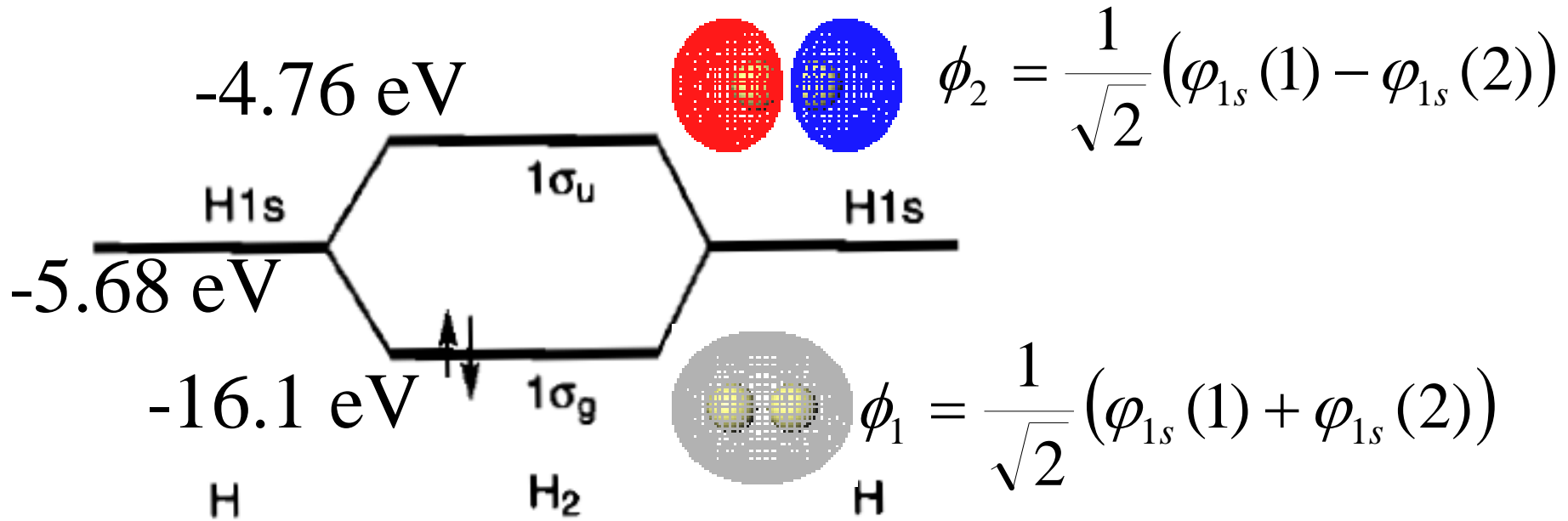
クーロン積分、共鳴積分 (Fock matrix)  $H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$

重なり積分 (transfer integral)  $S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$

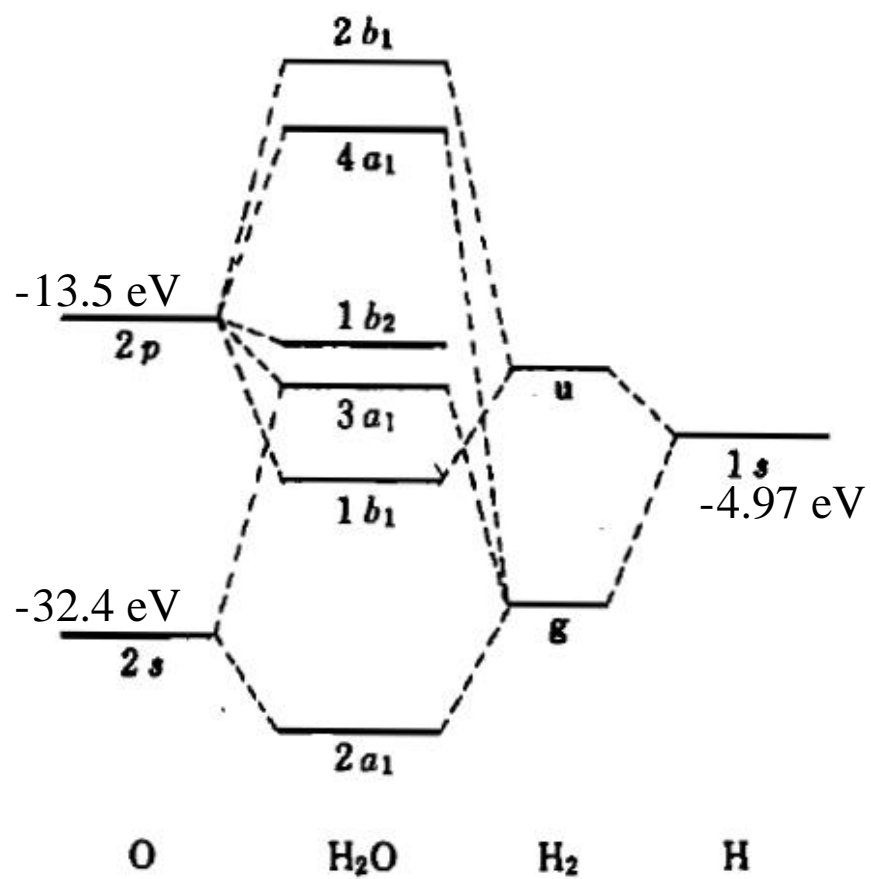
# 非経験法、経験的分子軌道法

- **経験法**: 物理モデルの根幹の部分に経験パラメータを使う  
古典的分子動力学法、格子力学法、モンテカルロ法
- **半経験法、経験的分子軌道法**: 理論は量子力学にのっとるが、  
Fock行列などの要素に経験パラメータを用いる  
MOPAC: MNDO, AM1, PM3法
- **非経験法、第一原理法**: 経験パラメータを使わない  
(*ab-initio, first-principles*)  
GAMMES、Gaussianなど

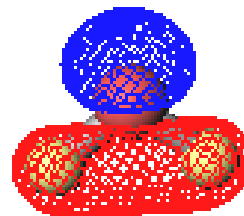
# H<sub>2</sub>



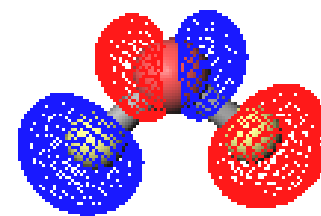
# H<sub>2</sub>O



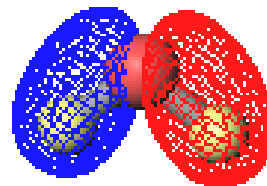
#3: 2A<sub>1</sub> -15.0 eV



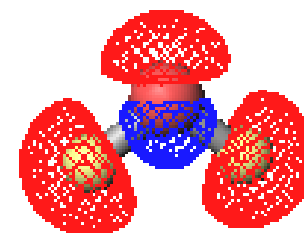
#6: 2B<sub>2</sub> 6.19 eV



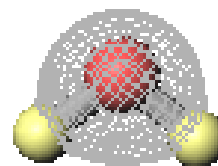
#2: 1B<sub>2</sub> -18.2 eV



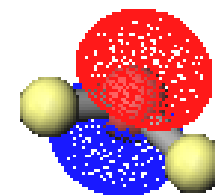
#5: 3A<sub>1</sub> 4.42 eV



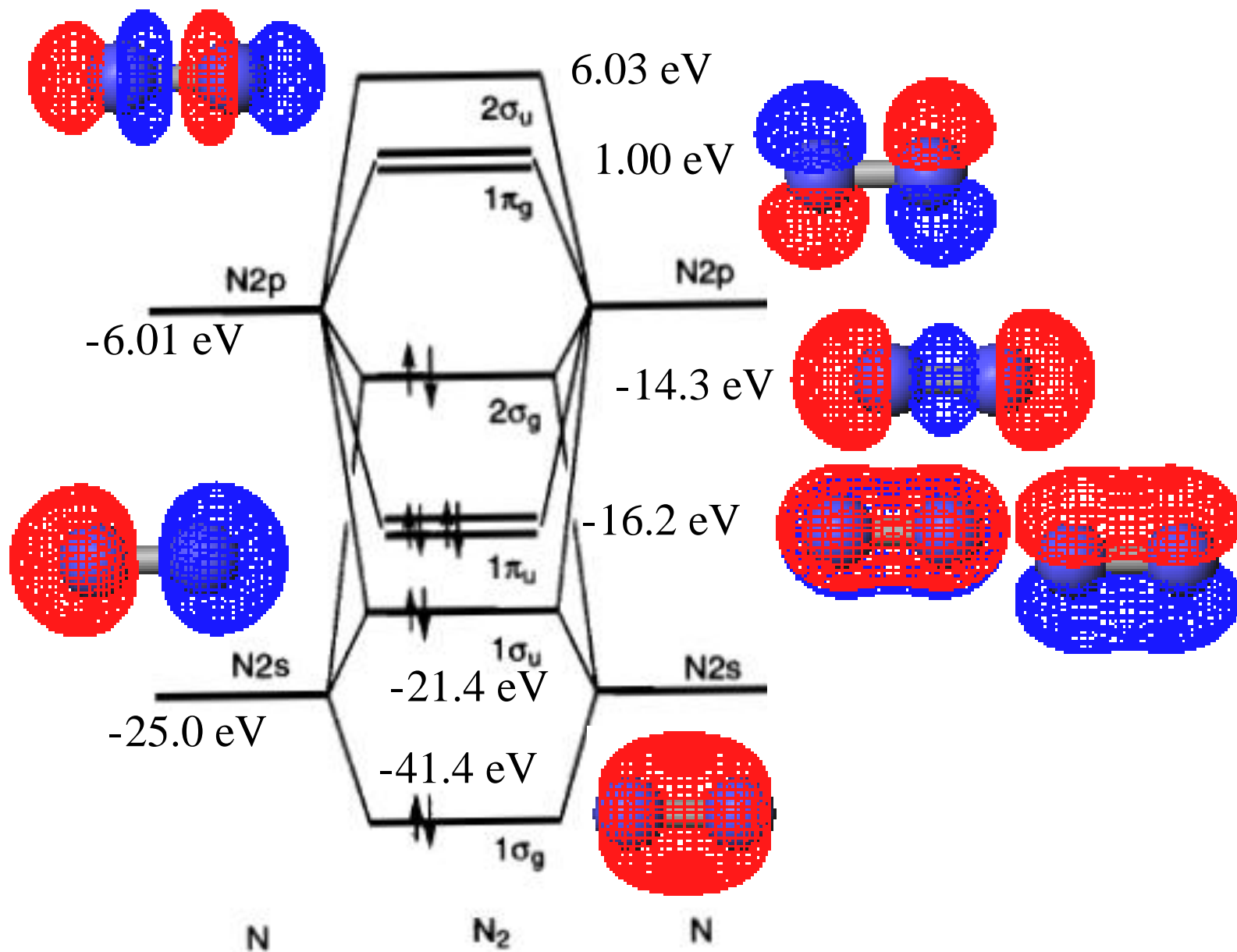
#1: 1A<sub>1</sub> -36.4 eV



#4: 1B<sub>1</sub> -12.5 eV

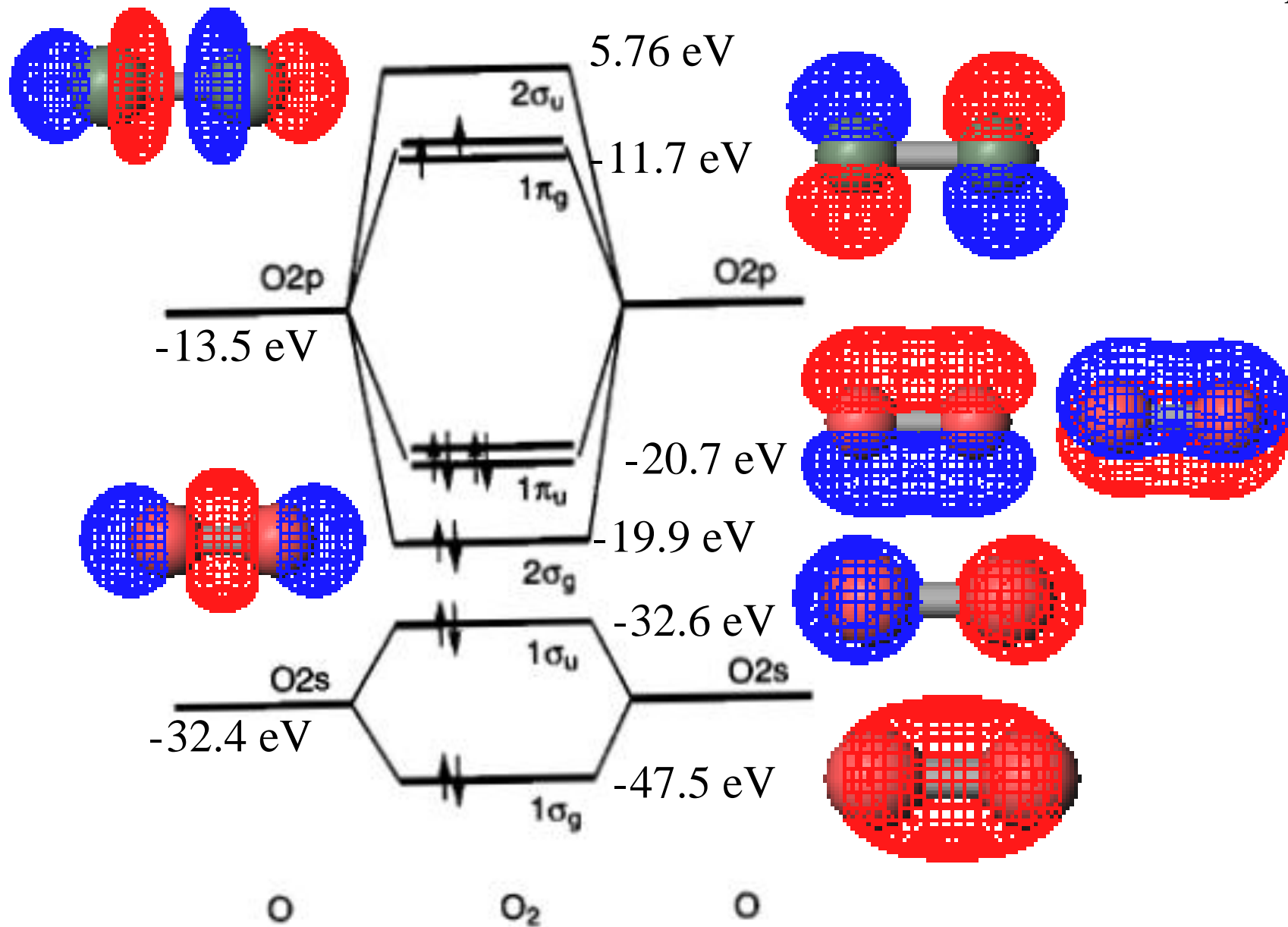


# N<sub>2</sub>



# O<sub>2</sub>

AM1, UHF, triplet

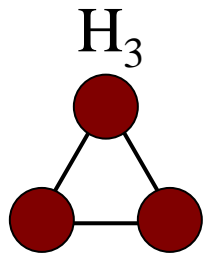




# 内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性  
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

# 環状水素分子H<sub>3</sub>



$$\phi(x) = \sum_j c_j \varphi_j$$

直線状

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

環状

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j) \quad x_j = ja$$

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

$$N = 3$$

$a$ : 原子間距離

$l$ : 0~2の整数

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

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

# 環状H<sub>3</sub>分子の解

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

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

$$x_j = ja$$

$$N = 3$$

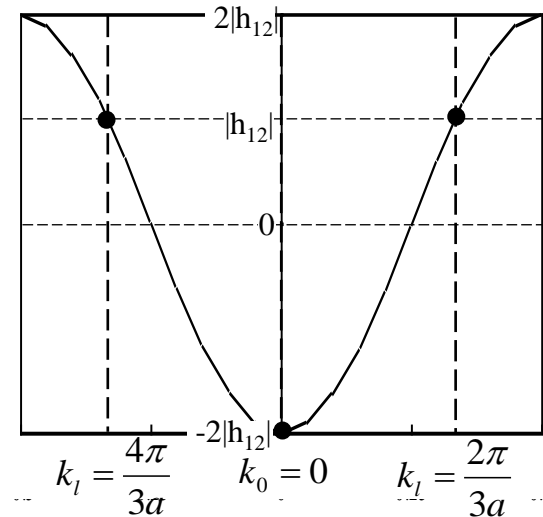
$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

$a$ : 原子間距離

$l$ : 0~2の整数

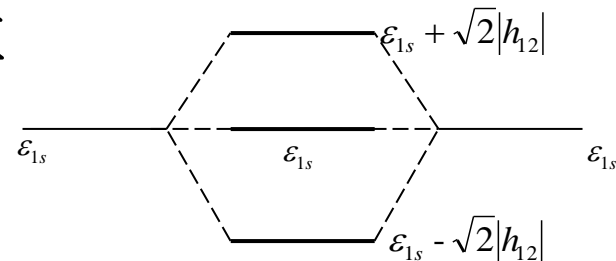
環状H<sub>3</sub>分子のエネルギー準位

$$\varepsilon_{1s} - 2|h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} + |h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$



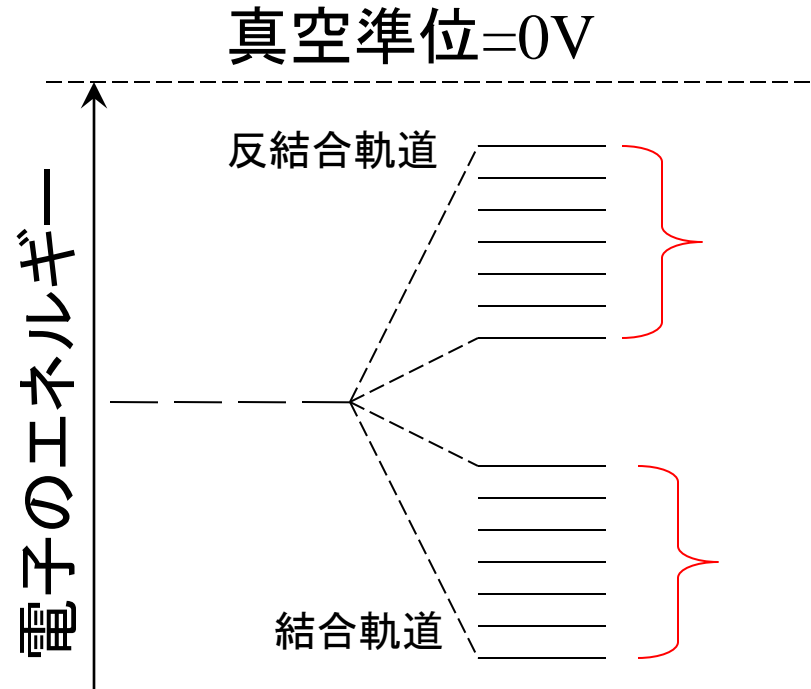
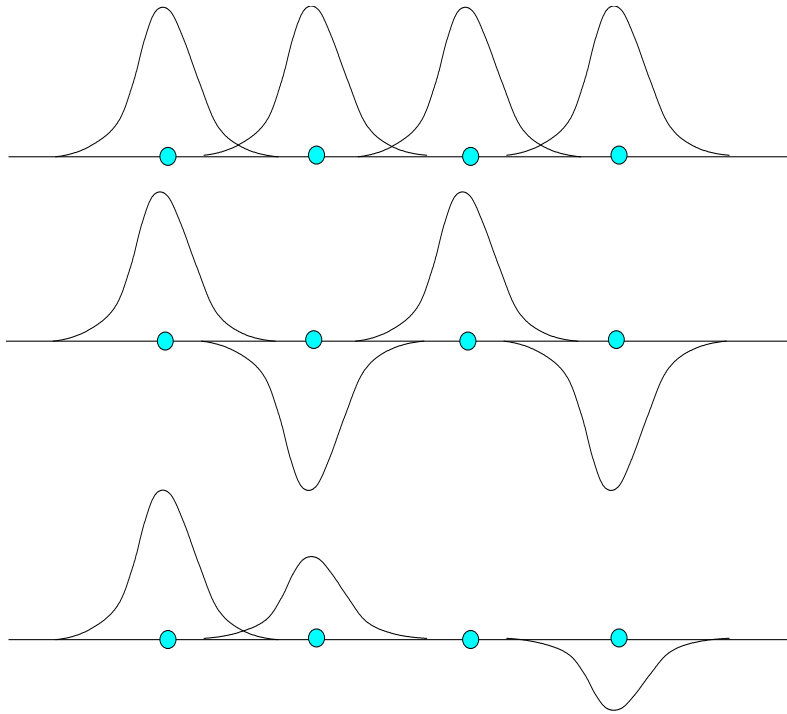
直線状H<sub>3</sub>分子のエネルギー準位

$$\varepsilon_{1s} - \sqrt{2}|h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} \quad \varepsilon_{1s} + \sqrt{2}|h_{12}|$$



# 水素原子がたくさんつながると...

$$\psi(k) = e^{ikx_A} \psi(A) + e^{ikx_B} \psi(B) + e^{ikx_C} \psi(C) + e^{ikx_D} \psi(D) + \dots$$



結晶(無限周期を持つ):  
エネルギーバンドを作る

# 1種類の波動関数が周期的に 並んでいる場合の解

環状 $\text{H}_3$ 分子の結果は、 $N$ 個の水素原子が環状に繋がっている $\text{H}_N$ 分子にそのまま拡張できる。

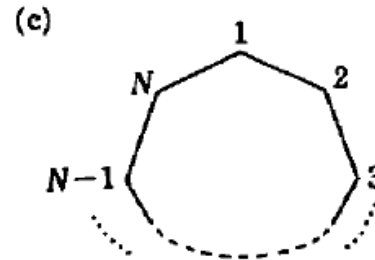
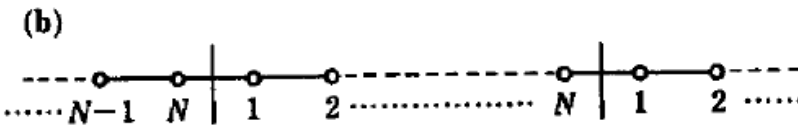
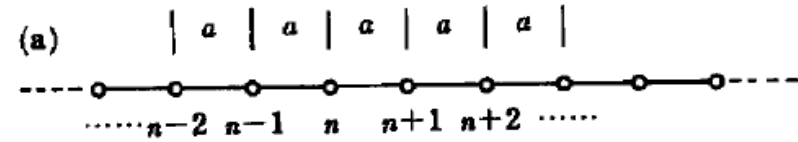
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

$$c_i^{(l)} = \exp(ik_l x_j) \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad x_j = ja \quad j, l: 0 \sim N-1 \text{の整数}$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j)$$

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

# 1種類の波動関数が周期的に並んでいる場合 ( $H_N$ 分子) の解

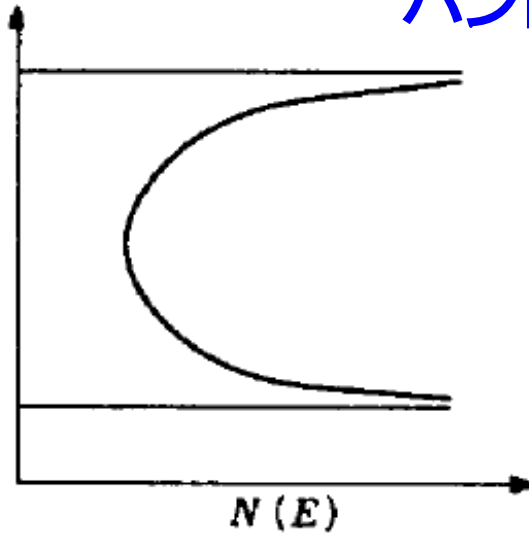
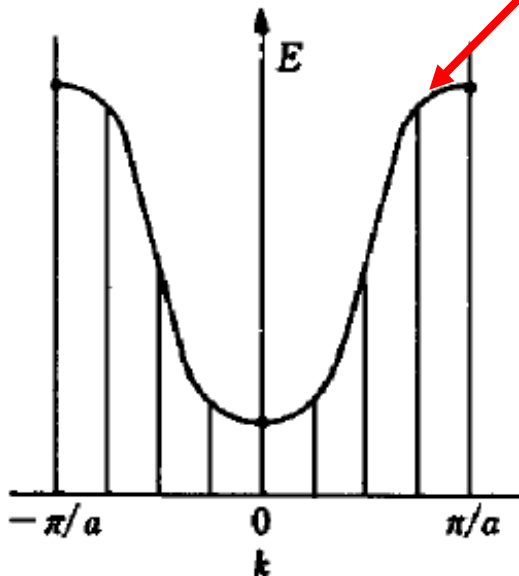


$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \dots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots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

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j) \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

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

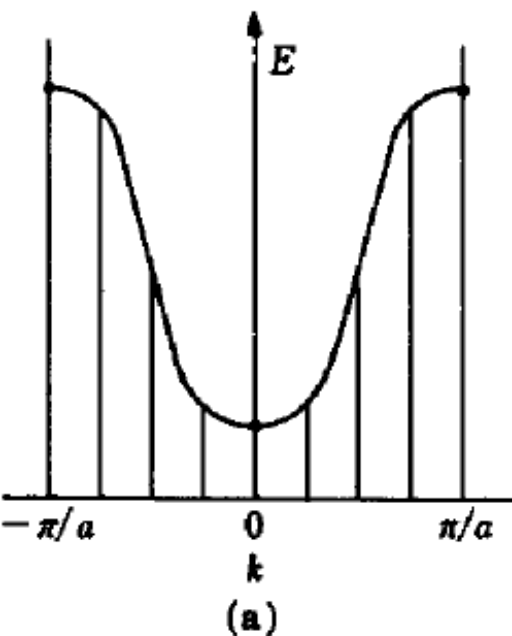
バンド幅  $4|h_{12}|$



# ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)の波動関数とバンド構造

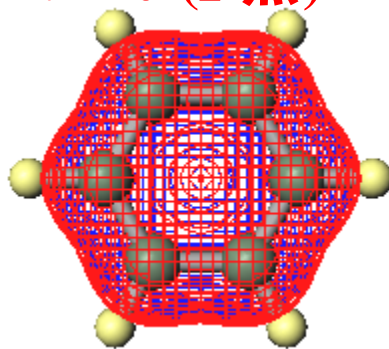
波動関数の位相 (ノード:ゼロ点が見れる周期) を見ると  
波のように見える

エネルギー準位を 波長  $\lambda$  あるいは 波数  $k = 1/\lambda$  の関数として  
捉え直すことができる  $E(k)$ : バンド構造

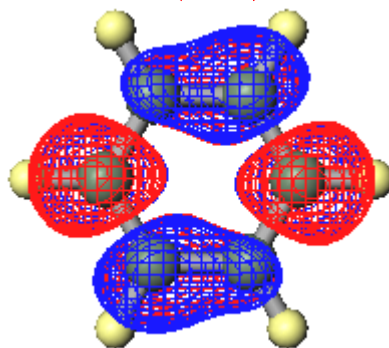


(b)

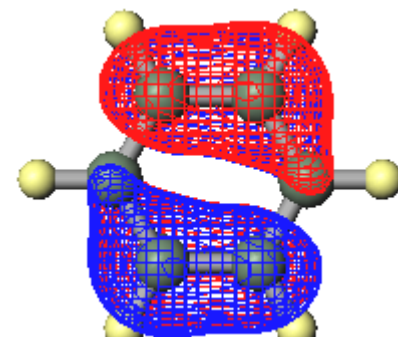
#11 A<sub>2u</sub> -13.381 eV  
 $k = 0$  ( $\Gamma$ 点)



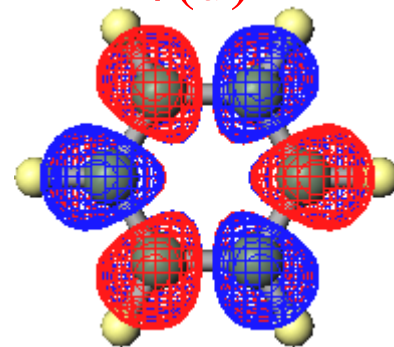
#16,17 E<sub>2u</sub> 0.555 eV  
 $k = 1/(2d)$



#14,15 E<sub>1g</sub> -9.653 eV  
 $k = 1/(3d)$



#18 B<sub>1g</sub> 2.978 eV  
 $k = 1/(d)$

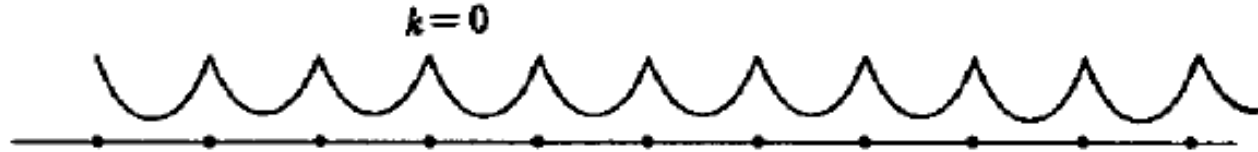


# 波数ベクトル $k_l$ と結晶軌道

$$\phi_{kl} = \sum_j \exp(ik_l x_j) \cdot u_j(x - x_j)$$

**Blochの定理**

$\Gamma$ 点 ( $k = 0$ ): 結合性

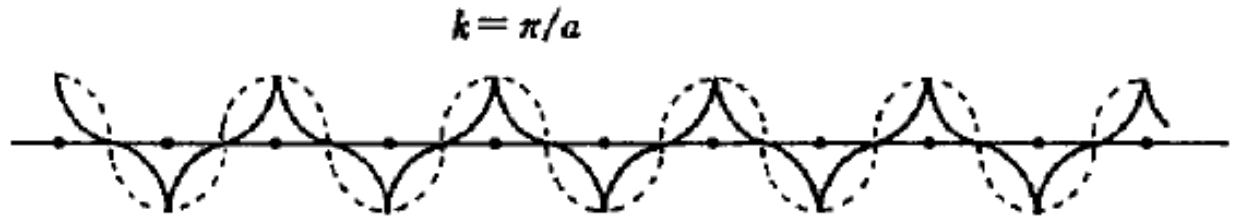


任意の  $k \neq 0$ :

$1/k$ に比例する数( $2\pi/ka$ )の  
単位格子を考慮している



BZ境界: 反結合性





# 原子を井戸型ポテンシャルに近似

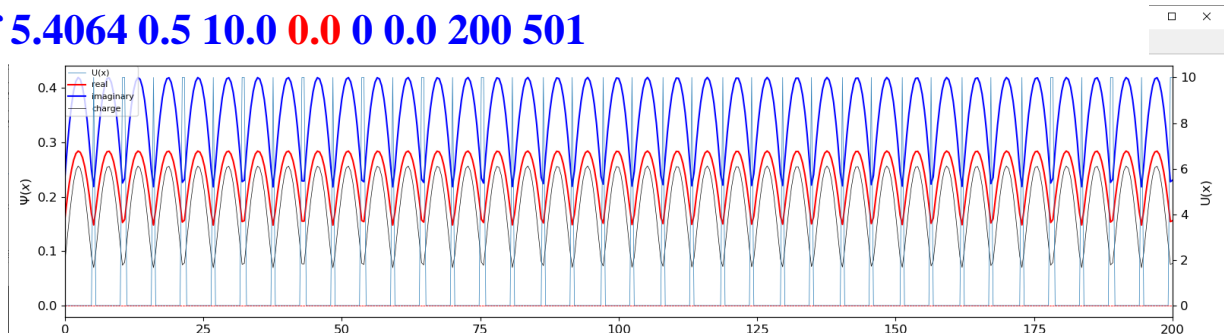
Kronig-Penneyモデル: 結晶波動関数の表示

python kronig\_penney.py wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw

python kronig\_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0 0.0 200 501

$k = 0.0$

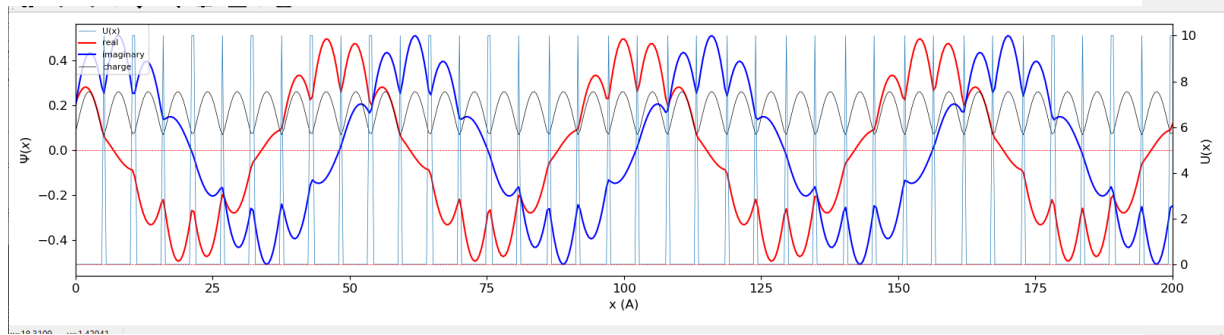
$\Gamma$ 点: 結合性



python kronig\_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.1 0 0.0 200 501

$k = 0.1$

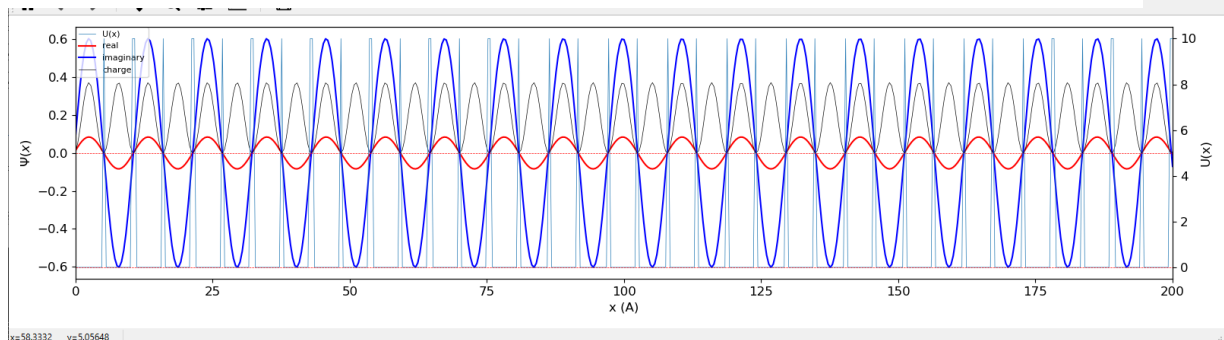
任意の  $k \neq 0$ :  
 $1/k$  個の  
単位格子の周期



python kronig\_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.5 0 0.0 200 501

$k = 0.5$

BZ境界: 反結合性



# プログラム: Kronig-Penneyモデル

<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/>

Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド計算

kronig\_penney.py

**Usage:** python kronig\_penney.py

**Usage1:** python kronig\_penney.py (graph a bwidth bpot k Emin Emax nE)

**Usage2:** python kronig\_penney.py (band a bwidth bpot nG kmin kmax nk)

**Usage3:** python kronig\_penney.py (wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw)

**実行例1:** python kronig\_penney.py graph 5.4064 0.5 10.0 0.0 0.0 9.5 51

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = 0.0$  についてのKronig-Penney方程式の残差  $\Delta$  を  $E = 0.0 \sim 9.5$  eV の範囲を51分割してプロット。 $\Delta = 0$  のEが固有エネルギー。

**実行例2:** python kronig\_penney.py band 5.4064 0.5 10.0 -0.5 0.5 21

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = [-0.5, 0.5]$  の範囲を21分割してバンド構造をプロット。

**実行例3:** python kronig\_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0 0.0 16.2192 101

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = 0.0$  における下から0番目の準位の波動関数をプロット。

波動関数は  $x = 0.0 \sim 16.2192$  Å を 101 分割してプロットする。

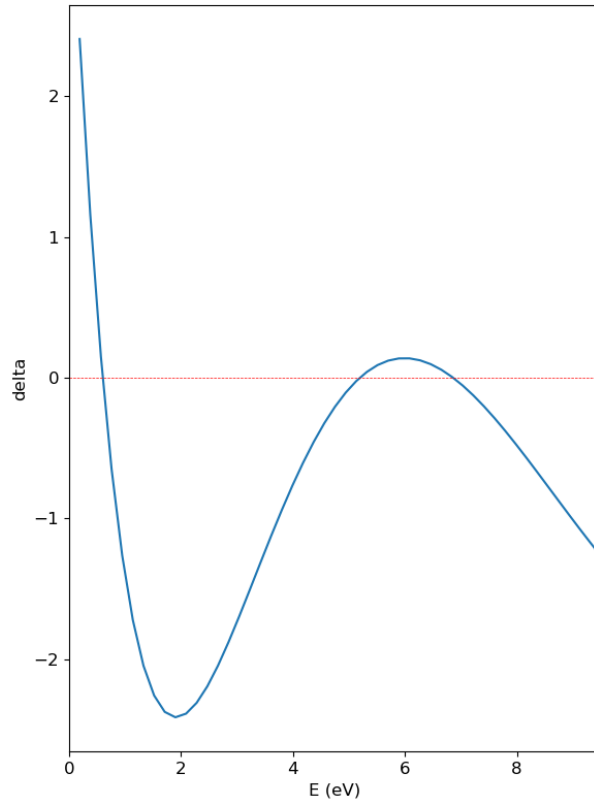
# プログラム: Kronig-Penneyモデル

Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$

障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$

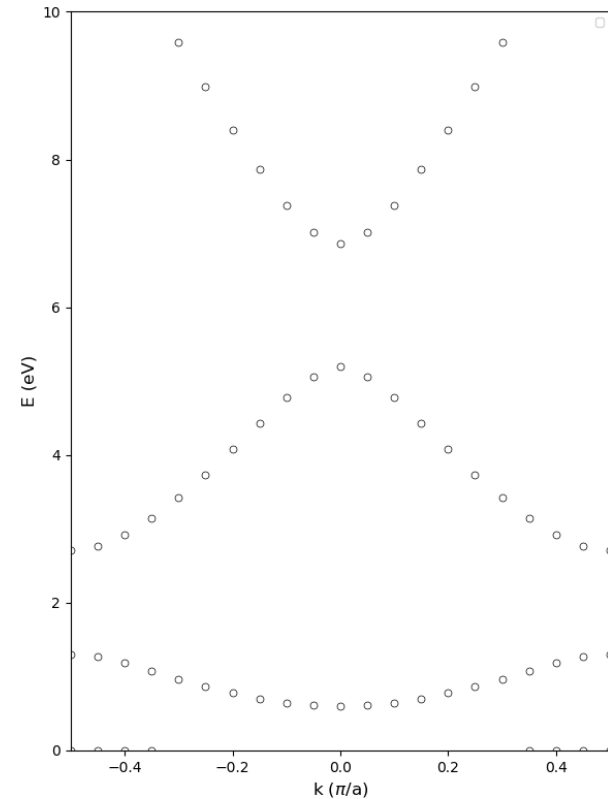
固有エネルギーの図解

python kronig\_penney.py



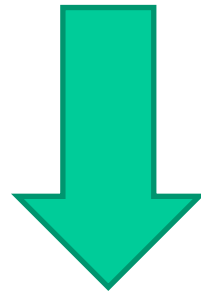
バンド構造

python kronig\_penney.py band



# 波数ベクトルとは...

Newton力学:  $E = \frac{m}{2} v^2 + V = \frac{P^2}{2m} + V$



$P \rightarrow \hbar k$

量子力学:  $E = \frac{\hbar^2}{2} k^2 + V$

バンド理論(Blochの定理)  $\phi_{kl} = \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

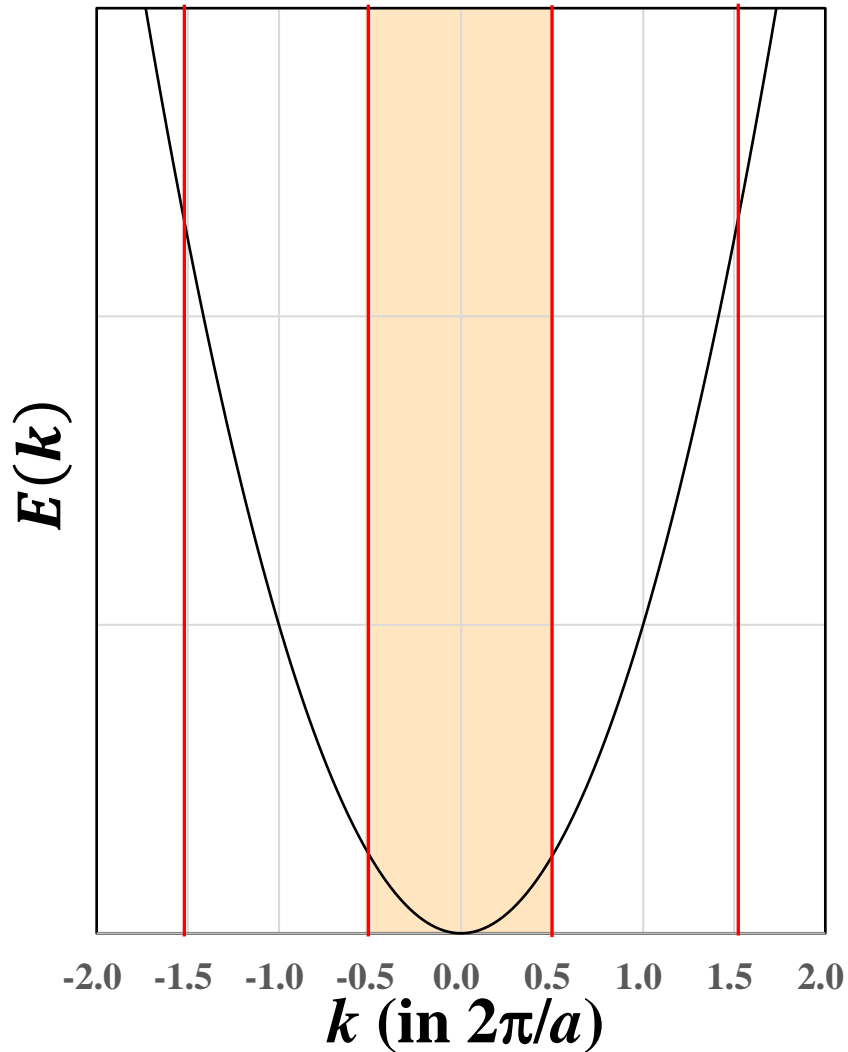
$k$ : Blochの波数ベクトル

$\hbar k$ : 結晶運動量

(回折があるため厳密には保存されない)

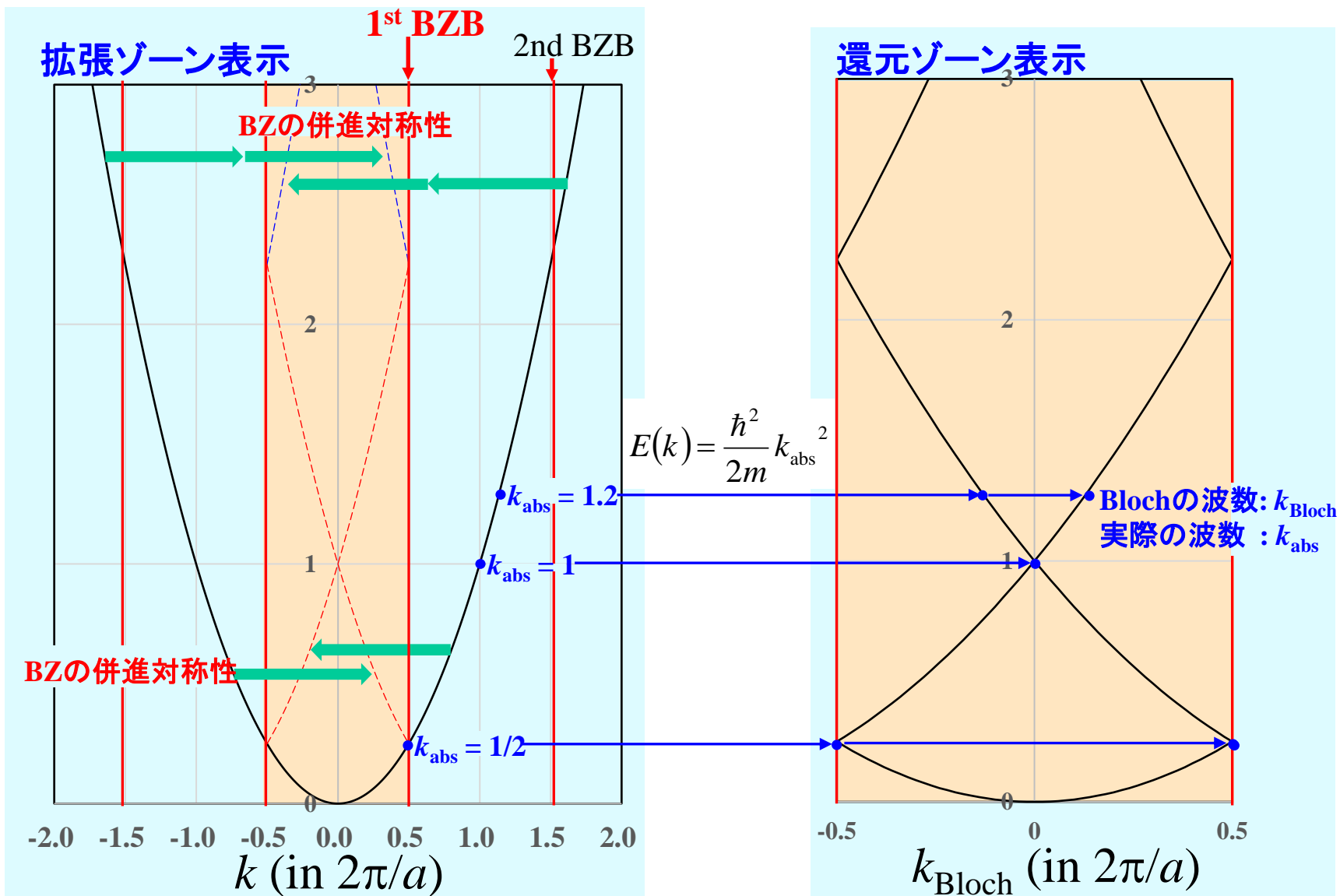
# 自由電子の $E(k)$

$$E(k) = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} \hbar^2 k^2$$



# 結晶の周期性によって $E(k)$ も周期的になる

$$\Psi_k(x) = C \exp[i(k + G_h)x] = C \exp[i(k + ha^*)x] \quad h = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$



# プログラム: 自由電子バンド

python free\_electron\_band.py

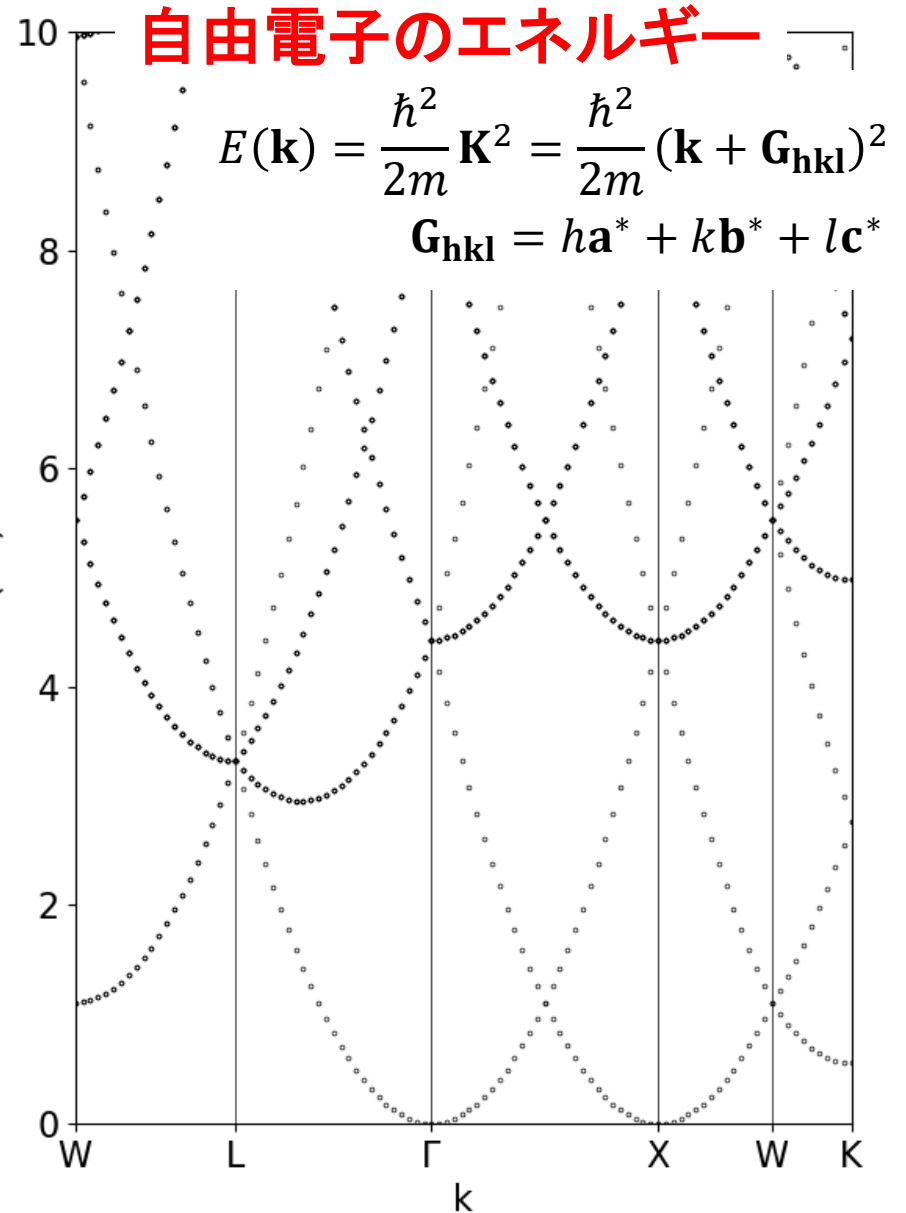
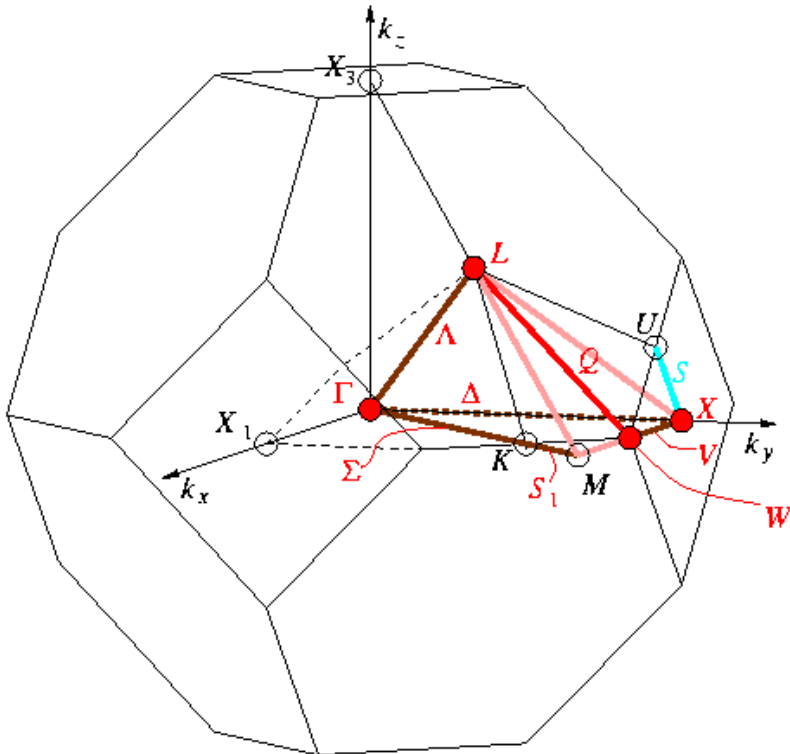
Si の Bravais格子のk点に対してプロット

$a = 5.4064 \text{ \AA}$      $m^* = 1.0m_e$

W: (1/2 0 1)    L: (1/2 1/2 1/2)

$\Gamma$ : (0 0 0)    X: (0 0 1)

W: (1/2 0 1)    K: (3/4 0 3/4)



# 対称性の高い逆格子点記号の調べ方 – Crystallographic database –

<http://www.cryst.ehu.es/cryst/>

**bilbao crystallographic server**

Contact us About us Publications How to cite the server

**Space-group symmetry**

- GENPOS Generators and General Positions of Space Groups
- WYCKPOS Wyckoff Positions of Space Groups
- HKLCOND Reflection conditions of Space Groups
- MAXSUB Maximal Subgroups of Space Groups
- SERIES Series of Maximal Isomorphic Subgroups of Space Groups
- WYCKSETS Equivalent Sets of Wyckoff Positions
- NORMALSER Normalizers of Space Groups
- KVEC The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups**
- SYMMETRY Geometric interpretation of matrix column representations of

Quick access to some tables

- Space Groups
- Plane Groups
- Layer Groups

News:

- New Article: *Acta Cryst.* 09/2019: Ga et al. "Automatic calculation of symmetry-actensors in m and non-mag materials: a tool of the Bilbao Crystallographic Server." *Acta Cryst.* (2019) **A75**, 447.
- New Article: *Nature* 03/ Veigriory et

**The k-vector types and Brillouin zones of the space groups**

Please, enter the sequential number of the space group as given in *International Tables for Crystallography*, Vol. A, or choose it:

Comparative listing of k-vector types  
Optimized listing of k-vector types using ITA description  
k-vector identification

The Brillouin-zone database offers k-vector tables and figures which form the background of a classification of the irreducible representations of all 230 space groups.

The space groups are specified by their sequential number as given in the *International Tables for Crystallography*, Vol. A. You can give this number, if you know it, or you can choose it from the table with the space group numbers and symbols if you click on *choose it*.

To get the k-vector types described in three different basis (primitive, conventional and ITA) click on the bottom *Comparative listing of k-vector types*.

To get the k-vector types using a minimal reciprocal wyckoff position click on the bottom *Optimized listing of k-vector types using ITA description*.

If you are using this program in the preparation of a paper, please cite it in the following form:

M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek

The k-vector types of space group  $Pm-3n$  (223)

(Table for arithmetic crystal class  $m-3 mP$ )

$Pm-3m-O_h^1$  (221) to  $Pn-3m-O_h^4$  (224)

Reciprocal-space group  $(Pm-3m)^*$ , No.221

**Brillouin zone**

k-vector description		ITA description			
Label	Coefficients	Wyckoff Position		Coordinates	
GM	0,0,0	1	a	m-3m	0,0,0
R	1/2,1/2,1/2	1	b	m-3m	1/2,1/2,1/2
M	1/2,1/2,0	3	c	4/mmm	1/2,1/2,0
X	0,1/2,0	3			
DT	0,u,0	6			
T	1/2,1/2,u	6			
LD	u,u,u	8			
Z	u,1/2,0	12			
SM	u,u,0	12			
S	u,1/2,u	12			
A	u,u,0	24			
B	u,1/2,v	24			
C	u,u,v[GMMR] ex	24			
J	u,u,v[GMMR] ex	24			

The k-vector types of space group  $Pm-3n$  (223)

**Brillouin zone**

(Diagram for arithmetic crystal class  $m-3 mP$ )

$Pm-3m-O_h^1$  (221) to  $Pn-3m-O_h^4$  (224)

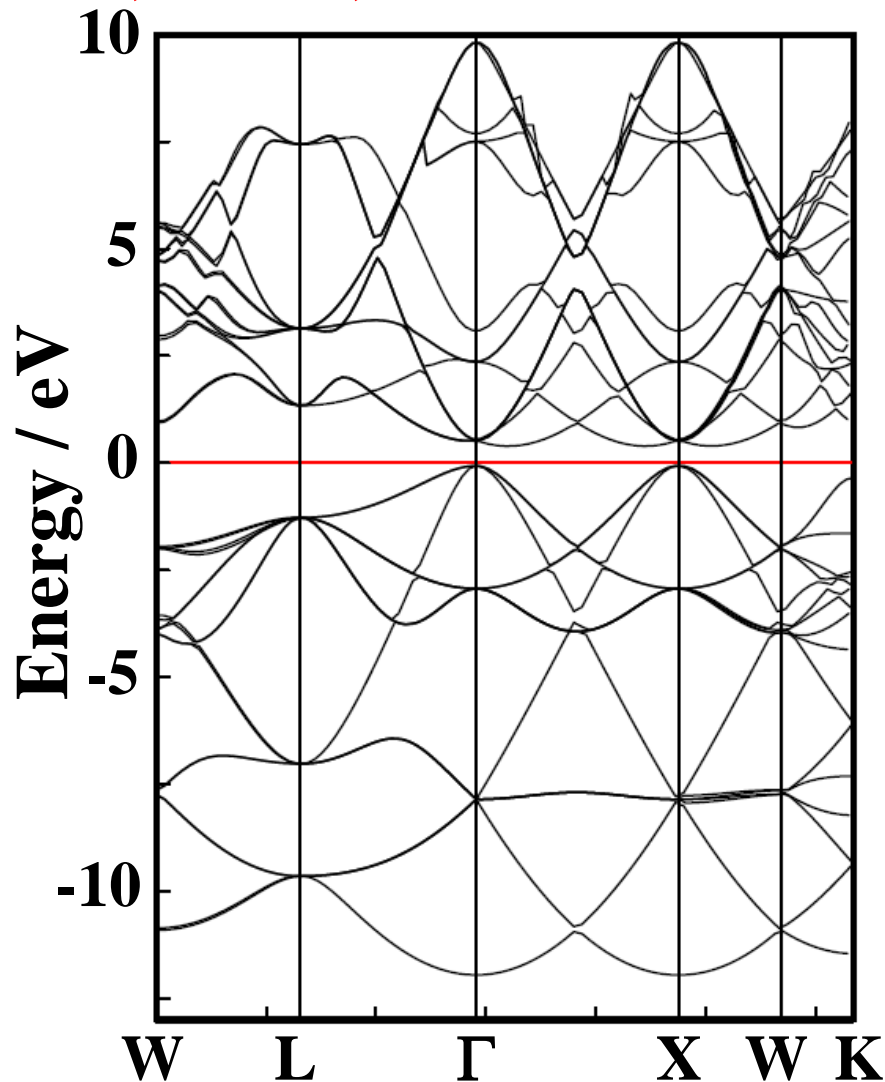
Reciprocal-space group  $(Pm-3m)^*$ , No.221

The table with the k vectors.



# (広がった)バンド構造は 自由電子として理解できる: Siの例

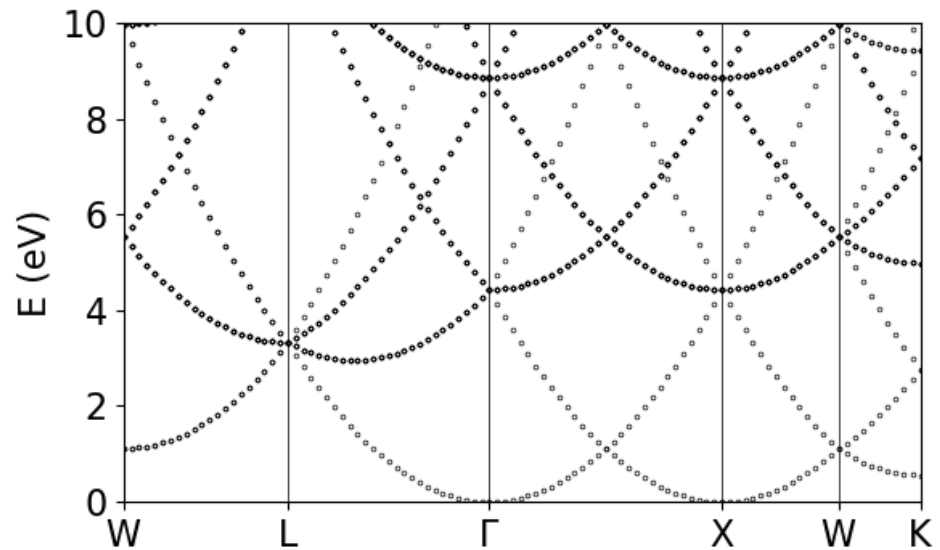
VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

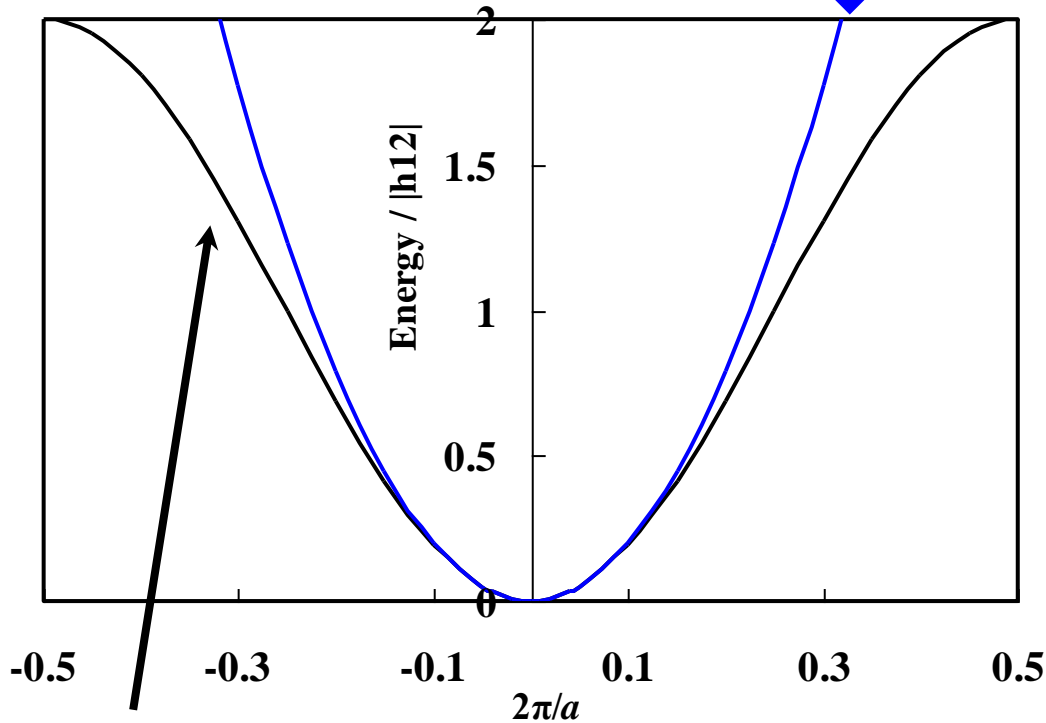
$$E_{free}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2$$

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



# 有効質量

自由電子  $E(k) = E_0 + \frac{|P|^2}{2m^*} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |k|^2$



$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

$h_{12} = \langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle$ :  
重なり積分

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

大きな混成 ( $|h_{12}|$ ) に  
より質量  $m^*$  は小さくなる

実際のバンド構造

Tight-binding 近似の場合

$$E(k) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| \cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2 k^2$$

# 有効質量

	Mobility [cm <sup>2</sup> /(V·s)]	Effective mass ( $m_e$ )	Band gap [eV]	Transition
C	$\mu_e = 2400$ $\mu_h = 2100$	$m_e=0.2$ $m_h=0.25$	5.47	Indirect
Si	$\mu_e = 1500$ $\mu_h = 500$	$m_{et}=0.98, m_{el}=0.19$ $m_{ht}=0.49, m_{hl}=0.16$	1.12	Indirect
Ge	$\mu_e = 3900$ $\mu_h = 1900$	$m_{et}=0.82, m_{el}=1.64$ $m_{ht}=0.28, m_{hl}=0.04$	0.66	Indirect
GaAs	$\mu_e = 8500$ $\mu_h = 400$	$m_e=0.067$ $m_h=0.082$	1.42	Direct
GaN	$\mu_e = 380$	$m_E=0.19$ $m_h=0.60$	3.36	Direct
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mu_e = 160$	Sn doped: 0.30~0.44	3.75	Indirect
SnO <sub>2</sub>	$\mu_e = 260$	$m_e=0.39$ $m_{e\perp c}=0.299, m_{e\parallel c}=0.234$	$E_{g\perp c}=3.57,$ $E_{g\parallel c}=3.93$	Direct, Forbidden
ZnO	$\mu_e = 180$ $\mu_{e\perp c} = 150$ $\mu_{e\parallel c} = 167$	$m_e=0.27$ $m_h=0.59$ Ga doped: 0.28~0.33	3.37	Direct
a-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mu_e = 36$		3.3	Direct, Forbidden
a-IGZO	$\mu_e = 10\sim 21$	$m_e=0.34(m=1)$	3.2 ~2.85	
a-ZnInO	$\mu_e = 30$			

# 内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性  
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

# 固体物理の問題

結晶中には原子・電子が詰まっている。

なぜ、電子が散乱されずに移動できるのか

回答：バンド理論（Blochの定理）

## アモルファス半導体研究の初期の疑問

### Blochの定理

・電子が散乱されずに移動できるのは、完全周期系に限られる

### 金属電子論

・バンドギャップはBZ端において進行波と反射波が定在波を作るために生じる

・なぜアモルファス物質でバンドギャップが生じるか？

・なぜアモルファス半導体で電子伝導が起こるか？

・アモルファス半導体では有効質量の概念はナンセンスか？

・高移動度のアモルファス半導体は存在するか？

# バンド理論の長所と短所

Blochの定理により固有値問題を単位格子内に限定

長所: 計算が簡単になる: 原子数  $\sim N_A \Rightarrow$  単位格子

短所: 完全周期性が必要

波数空間(バンド構造)で電子構造を表現

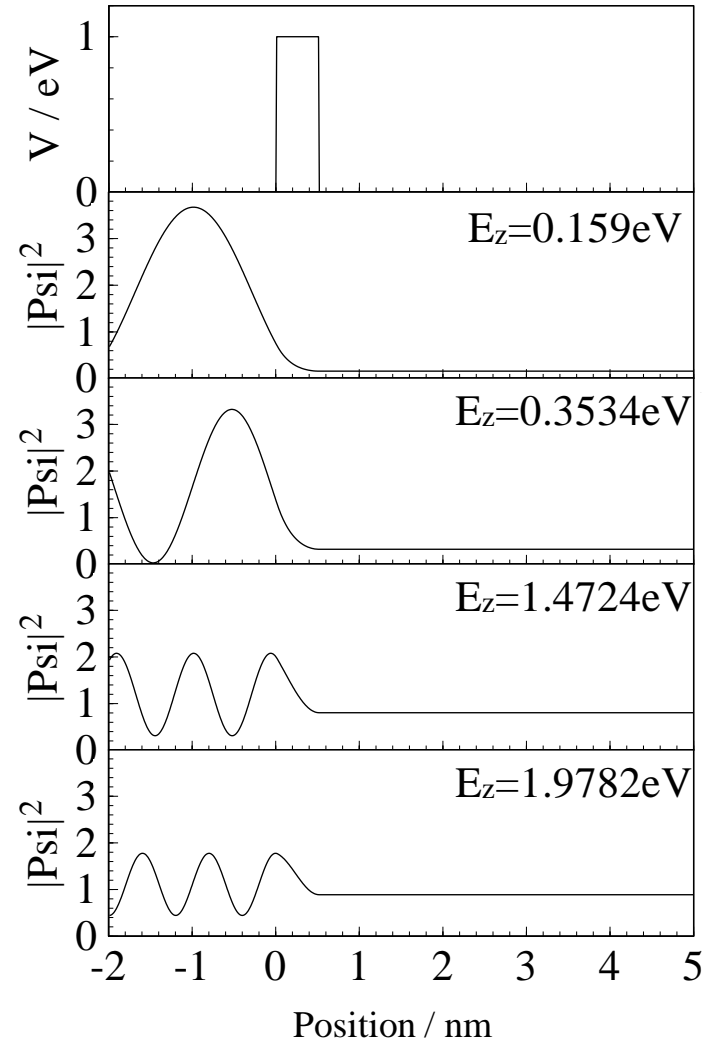
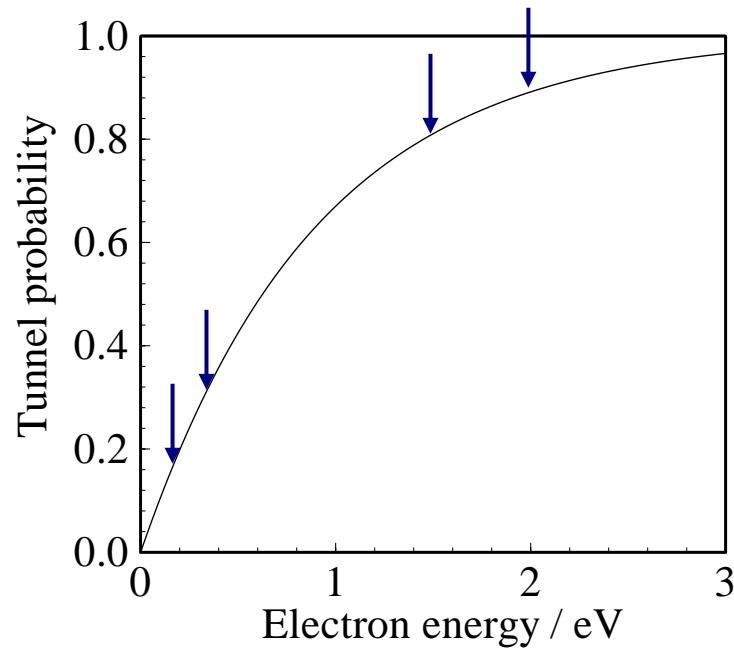
直観的に理解しにくい

電子が動いているイメージが作りにくい

減衰モードを表現できない

# 電子の透過と反射とバンド

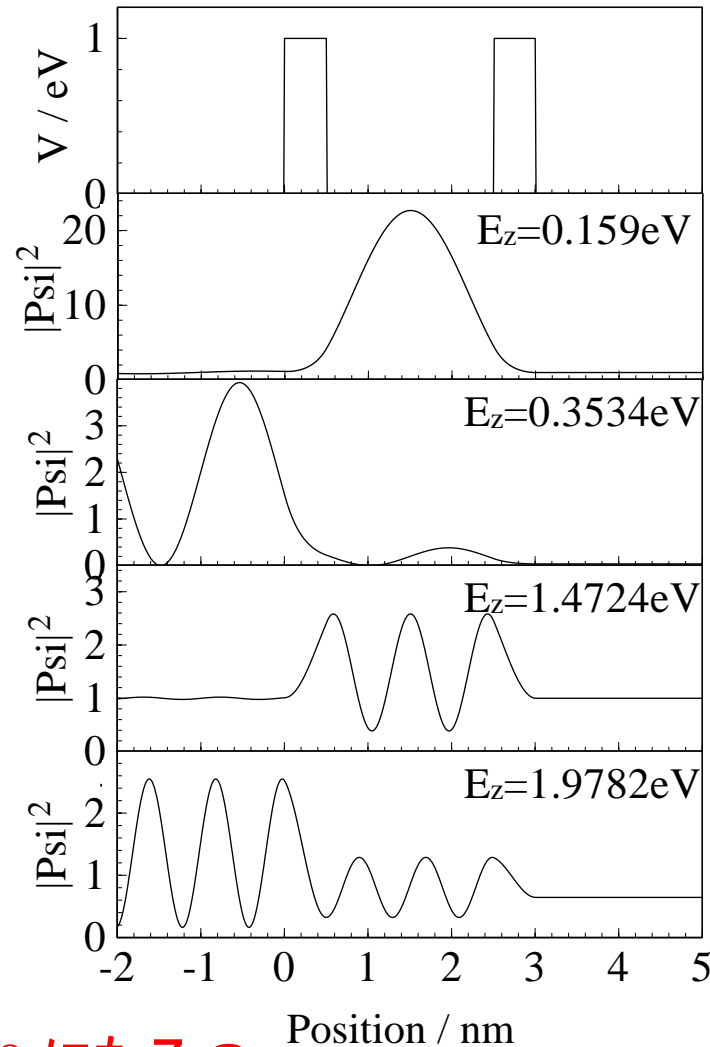
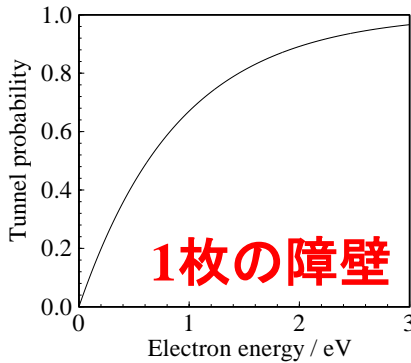
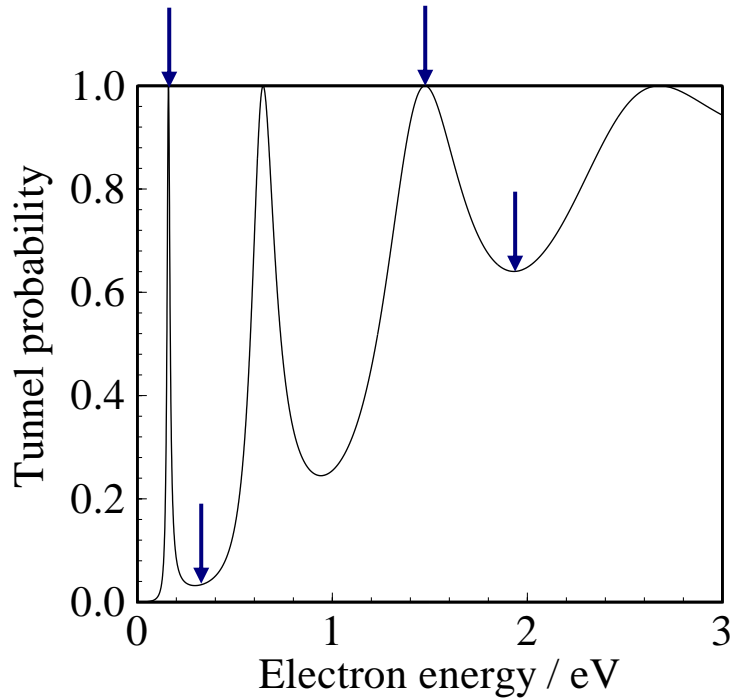
# 原子 (箱型ポテンシャル) 1個による散乱



原子 (障壁) による散乱で、透過率は必ず 1 より小さい  
=> 原子がたくさんあったら、透過率は 0 になる？



# 原子2個による散乱 (共鳴トンネル効果)

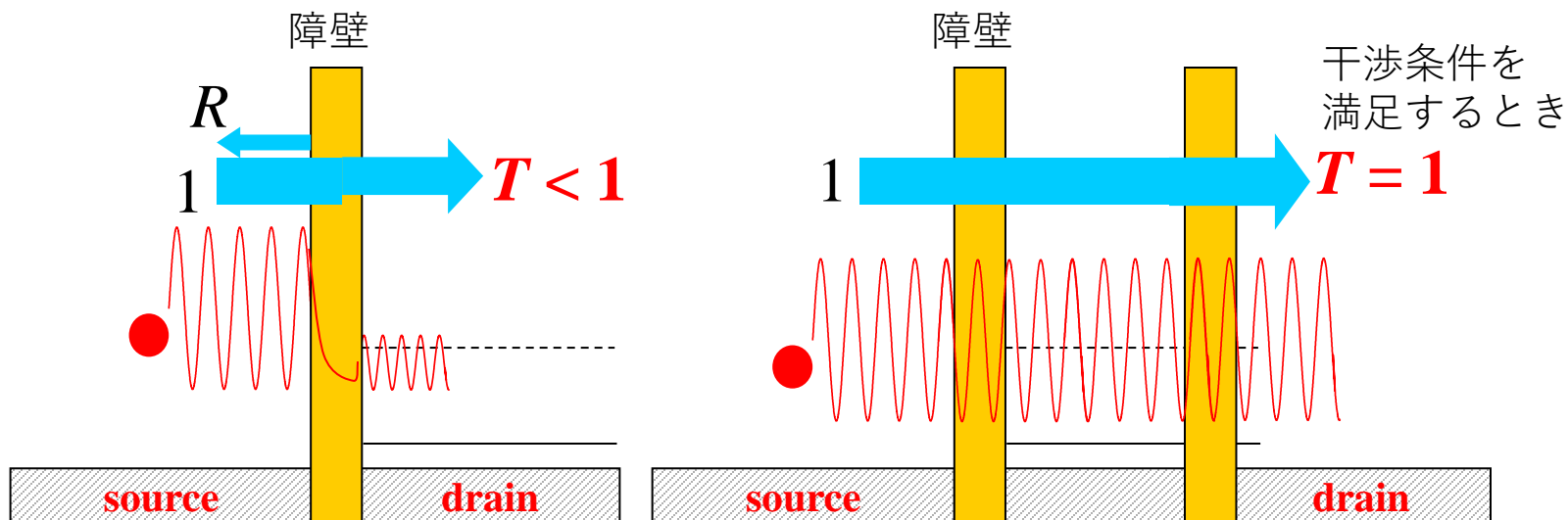


原子がたくさんあったら、透過率は 0 になる？

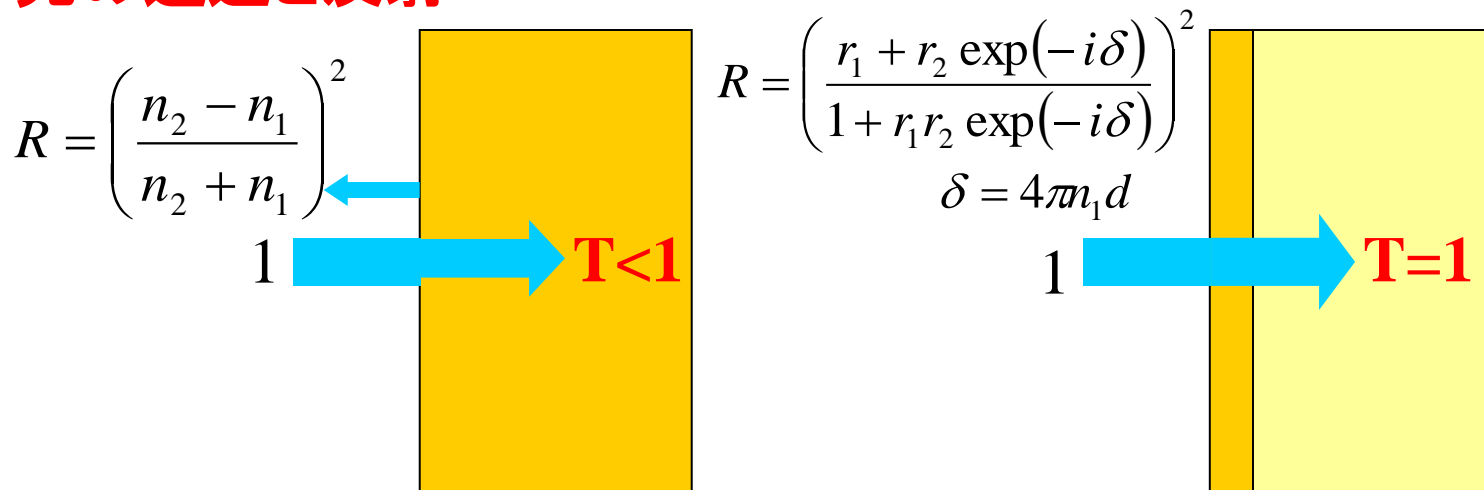
⇒ 原子 (障壁) が 2つ以上あれば、特定のエネルギーで 100% 透過する

# 電子と光の散乱

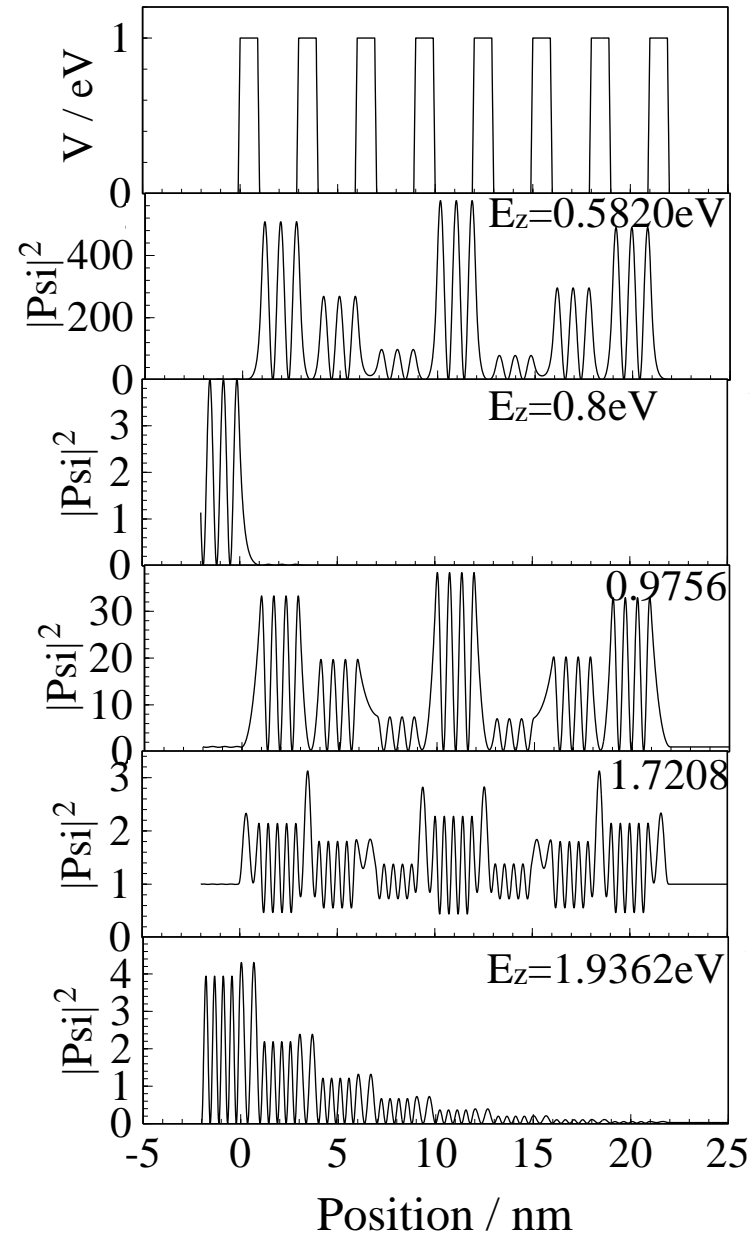
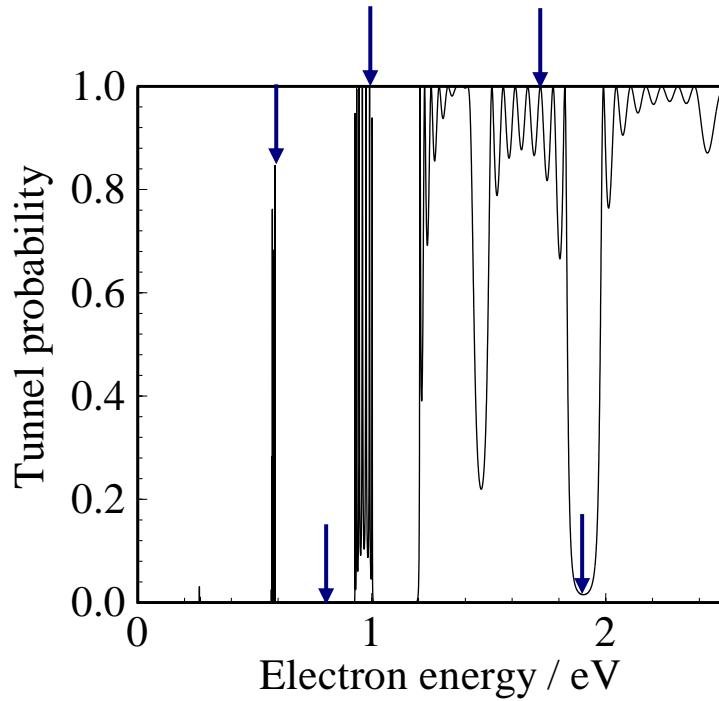
## 電子の透過と反射



## 光の透過と反射

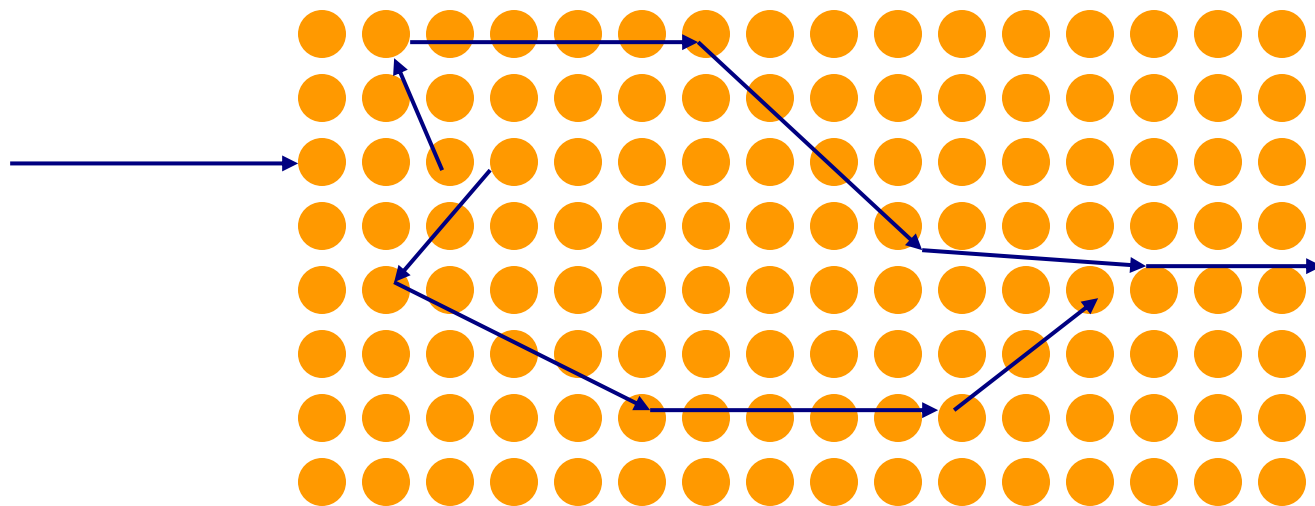


# 多重量子井戸 (MQW) の透過: バンド



# 結晶における電子の透過

- 電子が結晶を透過できる ( $T = 1$ ) のは、  
三次元に配列した原子からの散乱波が干渉する結果
- バンド構造は、透過できる状態のみを表示
- 任意の運動エネルギーにおいて状態は存在する  
ただし、そのほとんどは減衰(散乱)を伴う
- 結晶中の有効質量は、一般に真空中の質量より小さい  
=> 波動関数の干渉



# Fe/MgO/Fe TMR素子のスピン依存透過率

W.H. Butler, X.-G. Zhang and T.C. Schulthess, Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches

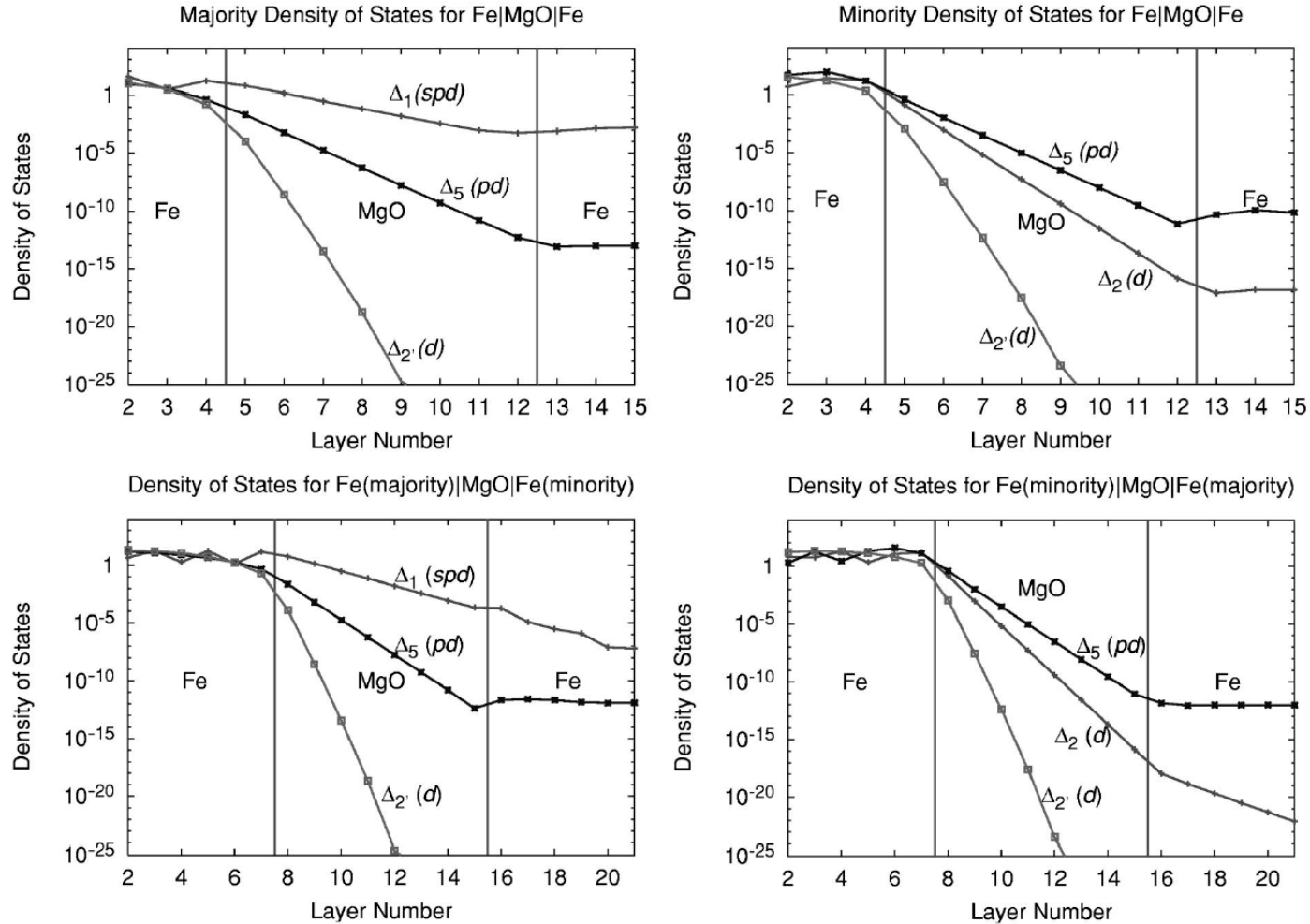


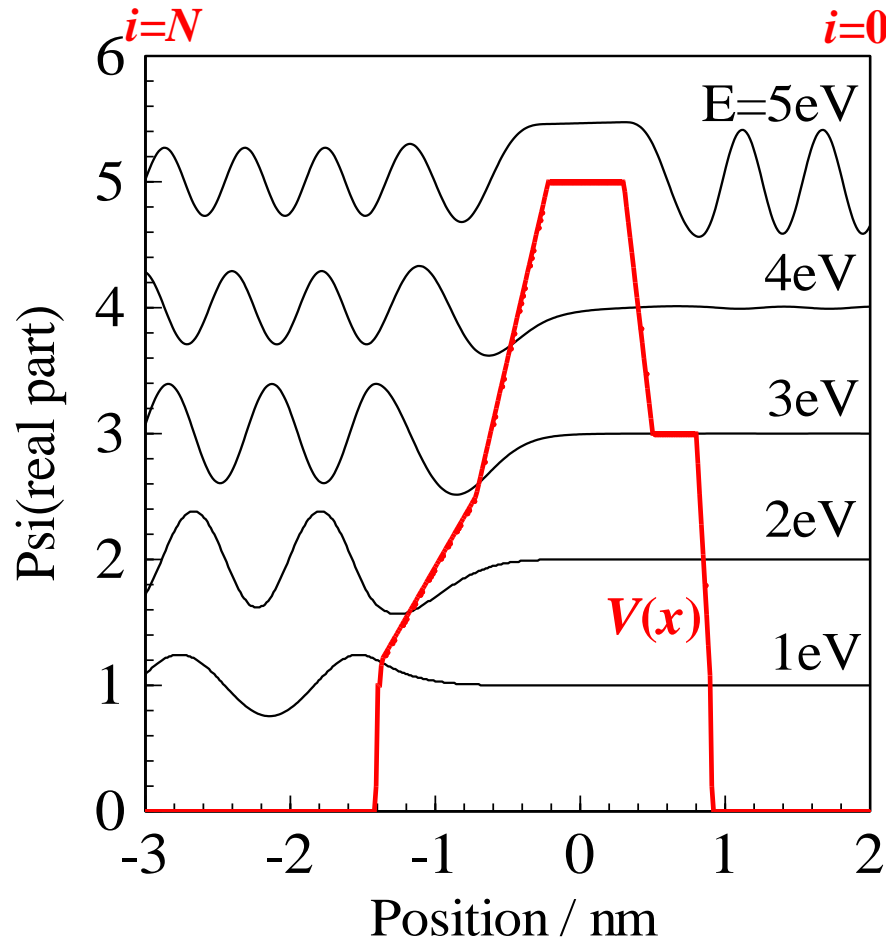
FIG. 7. Tunneling DOS for  $k_{\parallel}=0$  for Fe(100)|8MgO|Fe(100). The four panels show the tunneling DOS for majority (upper left) minority (upper right), and antiparallel alignment of the moments in the two electrodes (lower panels). Additional Fe layers are included in the lower panels to show the TDOS variation in the Fe. Each TDOS curve is labeled by the symmetry of the incident Bloch state in the left Fe electrode.

# 平面波近似: 転送行列法

H. Mizuta, T. Tanoue, "The Physics and Applications of Resonant Tunnelling Diodes," Cambridge Univ Press (1995)

Y. Ando and A. Itoh, J. Appl. Phys. 61 (1987) 1497

$$\Psi_i(x) = A_i \exp(ik_i x) + B_i \exp(-ik_i x) \quad k_i = \sqrt{\frac{2m_i}{\hbar^2} (E - V_i)}$$



## 境界条件

$$\Psi_i(x_{i+1}) = \Psi_{i+1}(x_{i+1})$$

$$m_i^{-1} \Psi'_i(x_{i+1}) = m_{i+1}^{-1} \Psi'_{i+1}(x_{i+1})$$

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_i P_i & \alpha^-_i / Q_i \\ \alpha^-_i Q_i & \alpha^+_i / P_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$\alpha^\pm_i = \frac{1}{2} [1 \pm (m_{i+1} / m_i) (k_i / k_{i+1})]$$

$$P_i = \exp[i(k_i - k_{i+1})x_{i+1}]$$

$$Q_i = \exp[i(k_i + k_{i+1})x_{i+1}]$$

# 平面波近似: 転送行列法

H. Mizuta, T. Tanoue, "The Physics and Applications of Resonant Tunnelling Diodes," Cambridge Univ Press (1995)

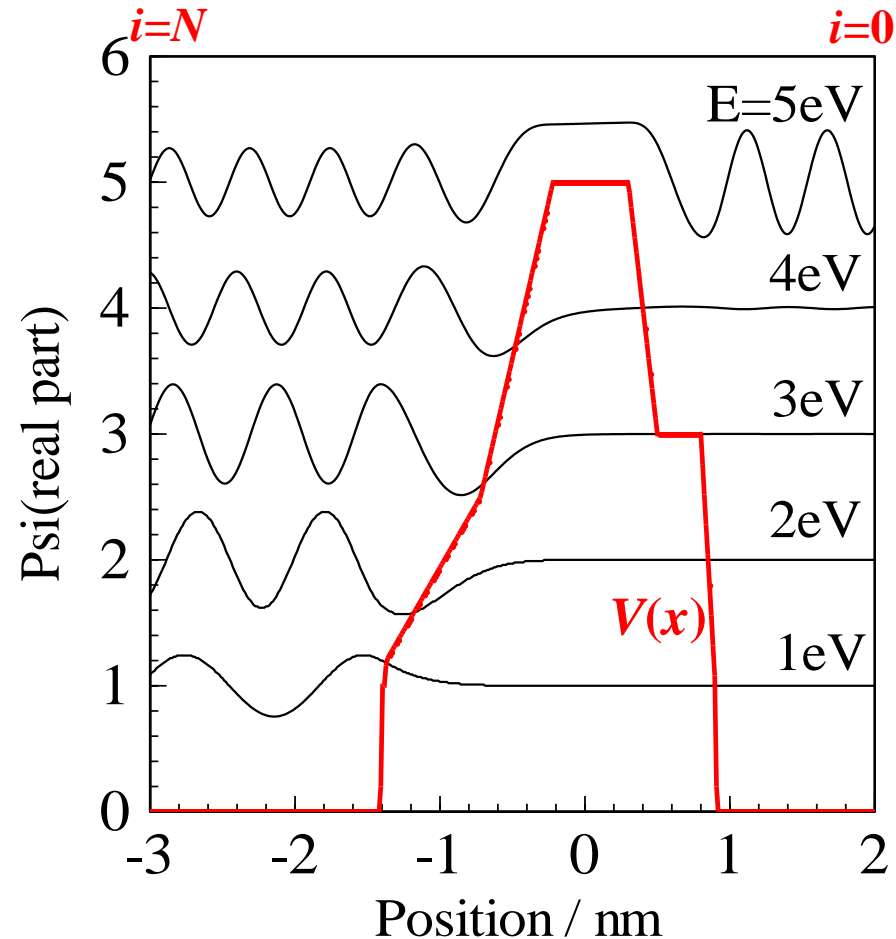
$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_{N-1} P_{N-1} & \alpha^-_{N-1} / Q_{N-1} \\ \alpha^-_{N-1} Q_{N-1} & \alpha^+_{N-1} / P_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} T_{N-2} \begin{pmatrix} A_{N-2} \\ B_{N-2} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

$$T = T_{N-1} T_{N-2} \cdots T_0$$

境界条件例:

放出側 ( $i = 0$ ) では  
進行波のみが残る

$$A_0 = 1, B_0 = 0$$



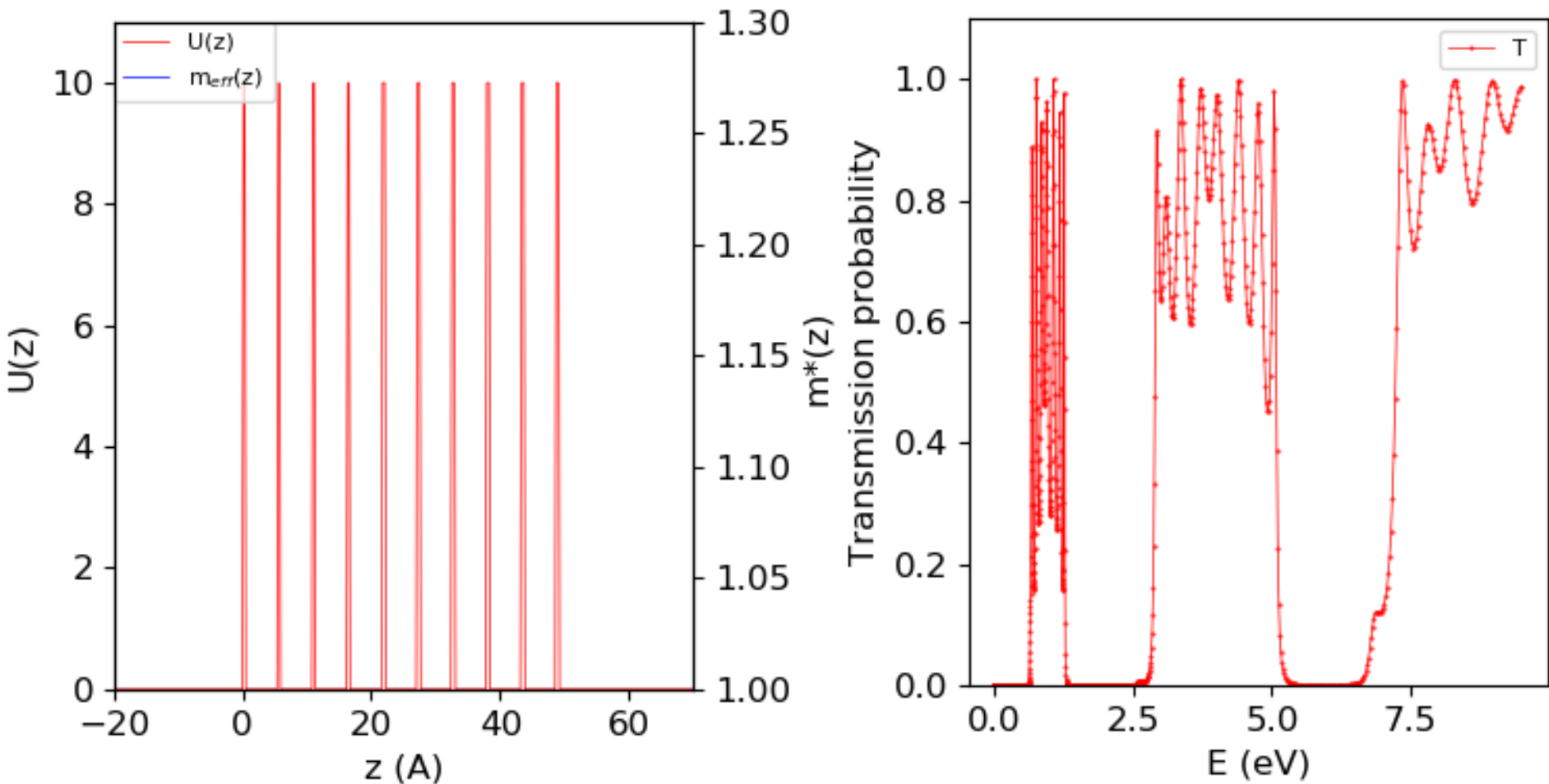
# プログラム: 転送行列法

Transfer\_matrix.py

Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$

障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$  10周期

`python transfer_matrix.py tr 501 0.1 0.01 9.5 2001`





# プログラム: 転送行列法

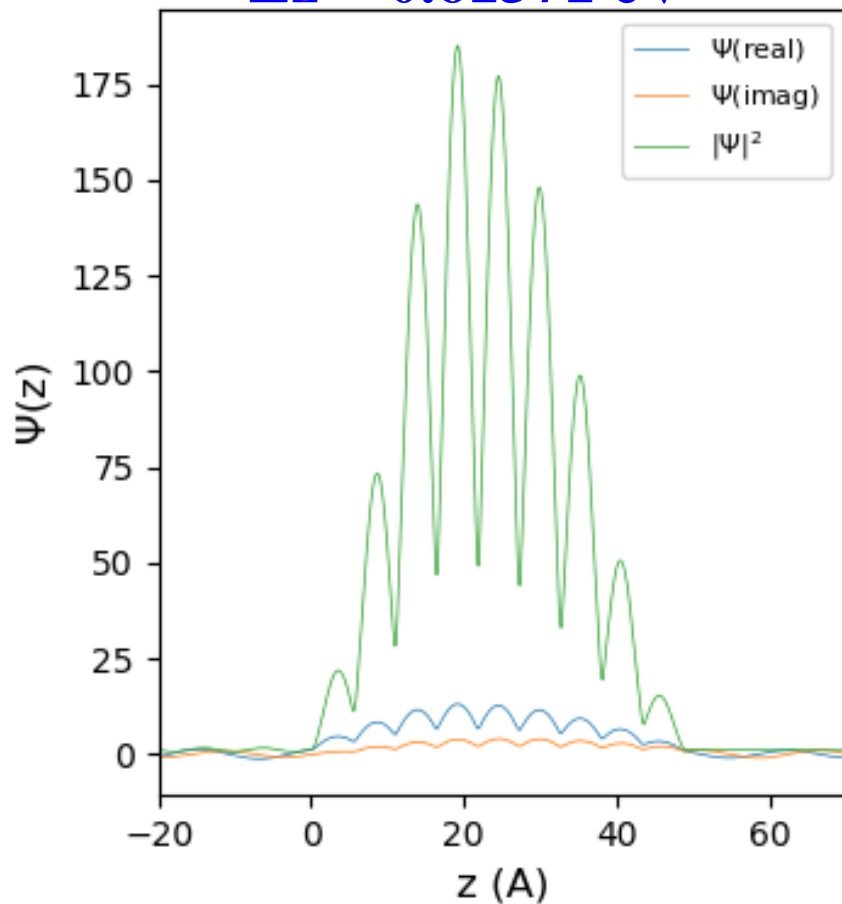
Transfer\_matrix.py

Si の格子定数  $a = 5.4064 \text{ \AA}$   $m^* = 1.0m_e$

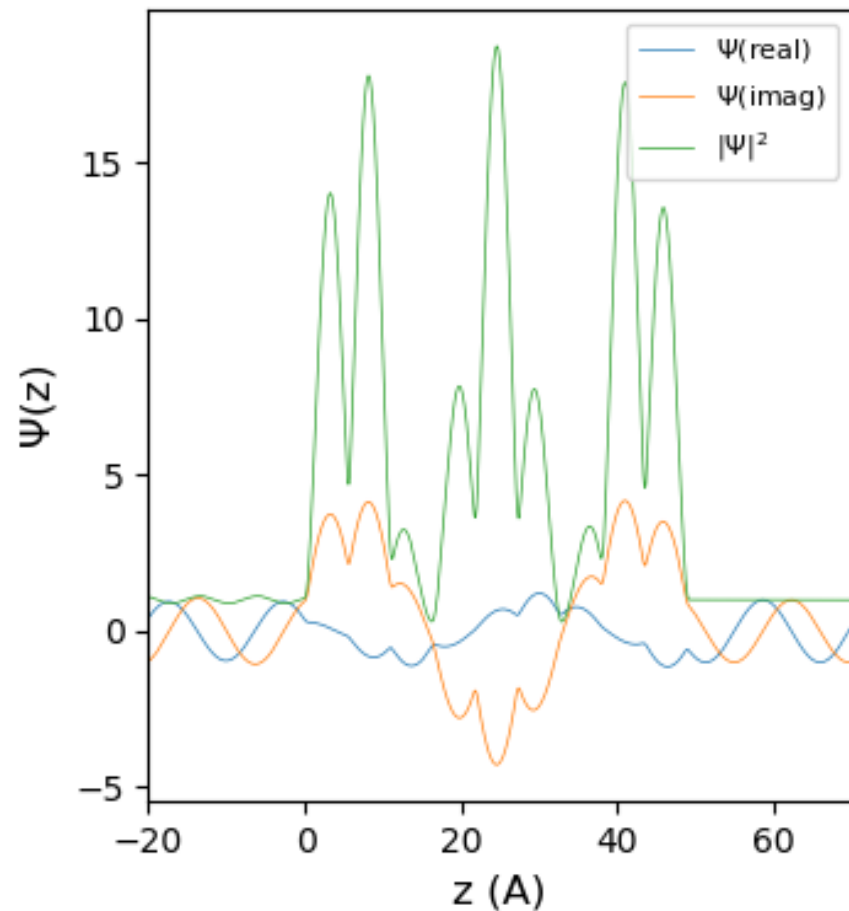
障壁幅  $0.5 \text{ \AA}$  障壁高さ  $10.0 \text{ eV}$  10周期

`python transfer_matrix.py wf 5001 Ez`

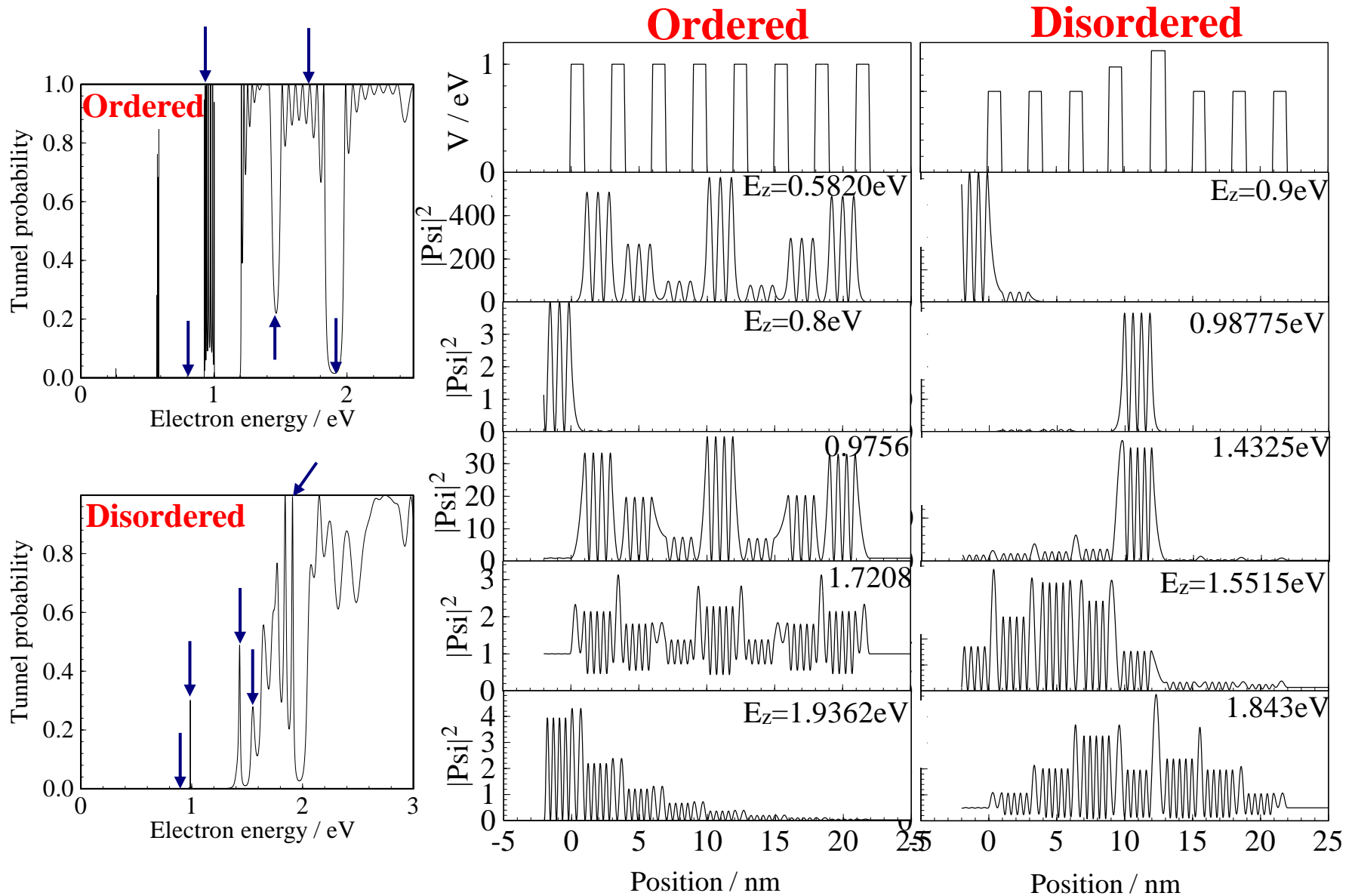
**$E_z = 0.61371 \text{ eV}$**



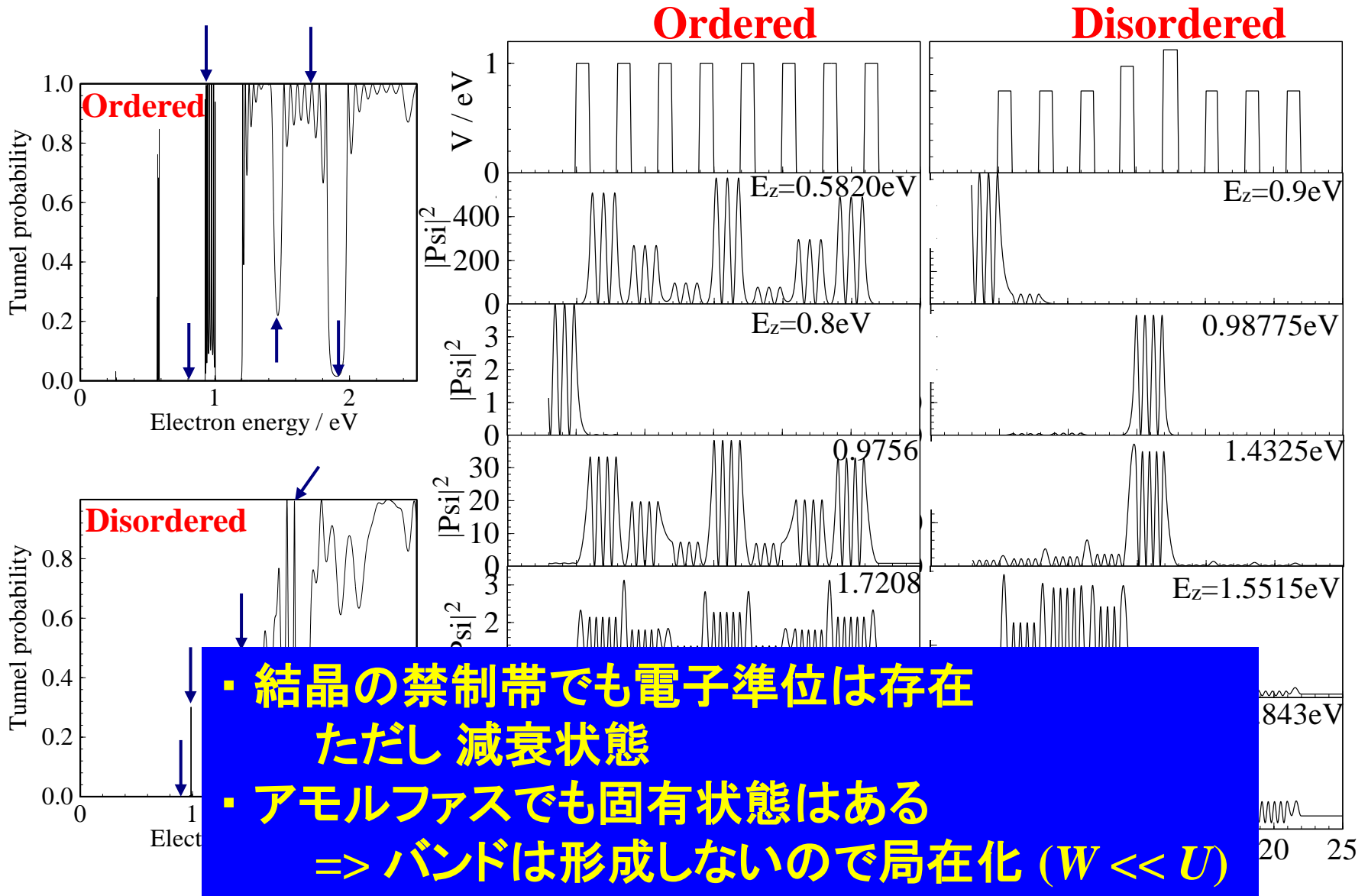
**$E_z = 0.701645 \text{ eV}$**



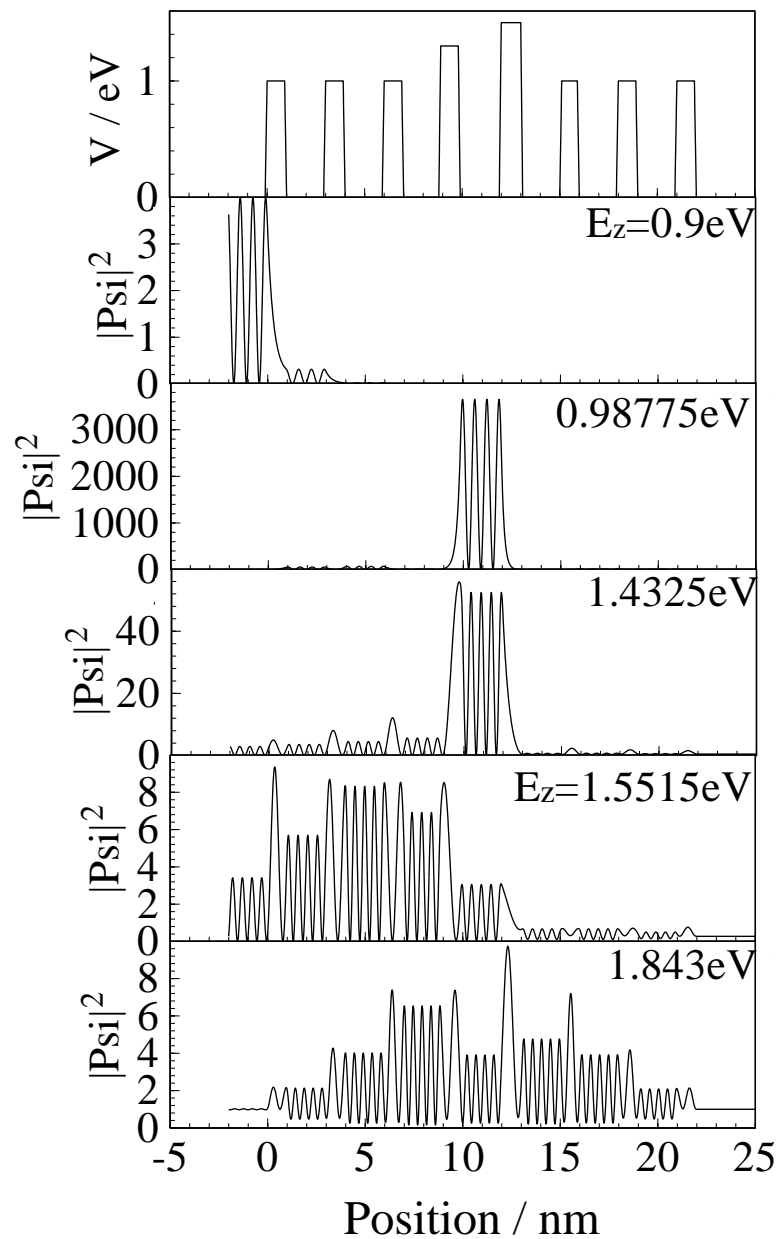
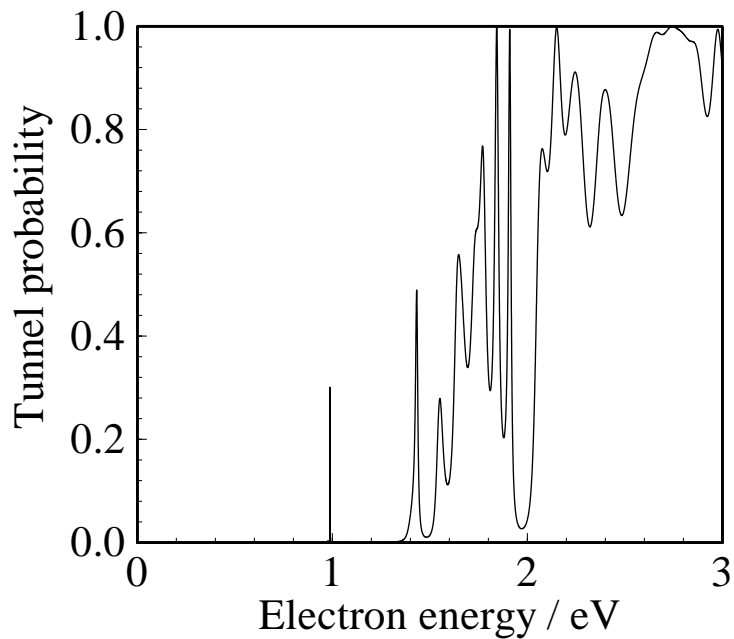
# 乱れのあるMQWの透過



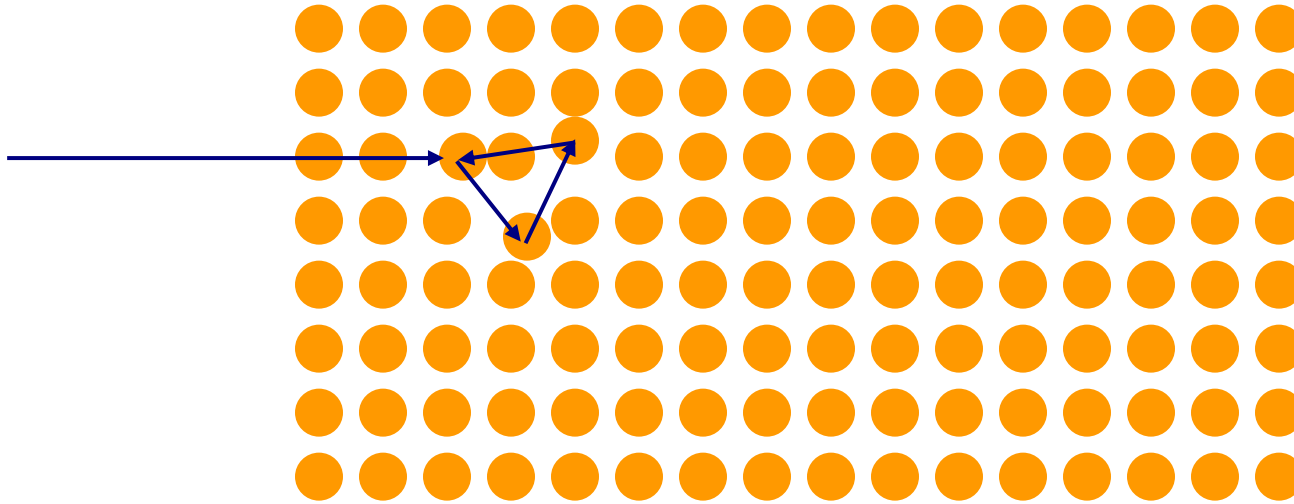
# 乱れのあるMQWの透過



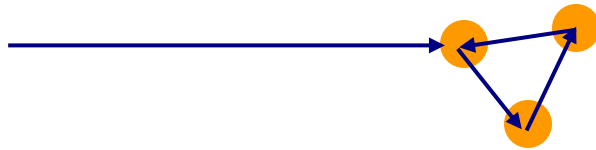
# Disordered MQWの透過



# 乱れのある結晶における電子の透過



- ・背景の結晶部分は電子の透過だけに寄与するので差分だけ考える

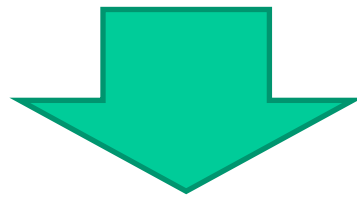


- ・乱れた構造による散乱と干渉の結果、定在波をつくる  
**アンダーソン局在**

# 有効質量近似・有効媒質近似

結晶は原子がとびとびに並んでいるが……

- ・ 電子は有効質量  $m_e^*$  と電荷  $-|e|$  を持つ粒子と近似できる
- ・ 正孔は有効質量  $m_h^*$  と電荷  $+|e|$  を持つ粒子と近似できる
- ・ 電子、正孔は「誘電率 $\epsilon$ の真空(均質媒質)中」を運動していると近似できる



基本的に、Newton力学とMaxwell方程式の問題として解ける:

半導体シミュレータ、デバイスシミュレータ

# 結晶化学

# 機能材料研究の考え方：一例

## 1. どんな機能がほしいか

例：電気が良く流れる材料

⇒ 電気伝導度 $\sigma$ が高い

## 2. $\sigma$ はどのように決まっているか

$\sigma = en\mu$ ： 移動度 $\mu$ かキャリア濃度 $n$ が大きい

## 3. 移動度 $\mu$ はどのように決まっているか

$\mu = e\tau/m^*$ ： 有効質量 $m^*$ が小さいか  
散乱時間 $\tau$ が長い

## 4. 有効質量 $m^*$ はどのように決まっているか

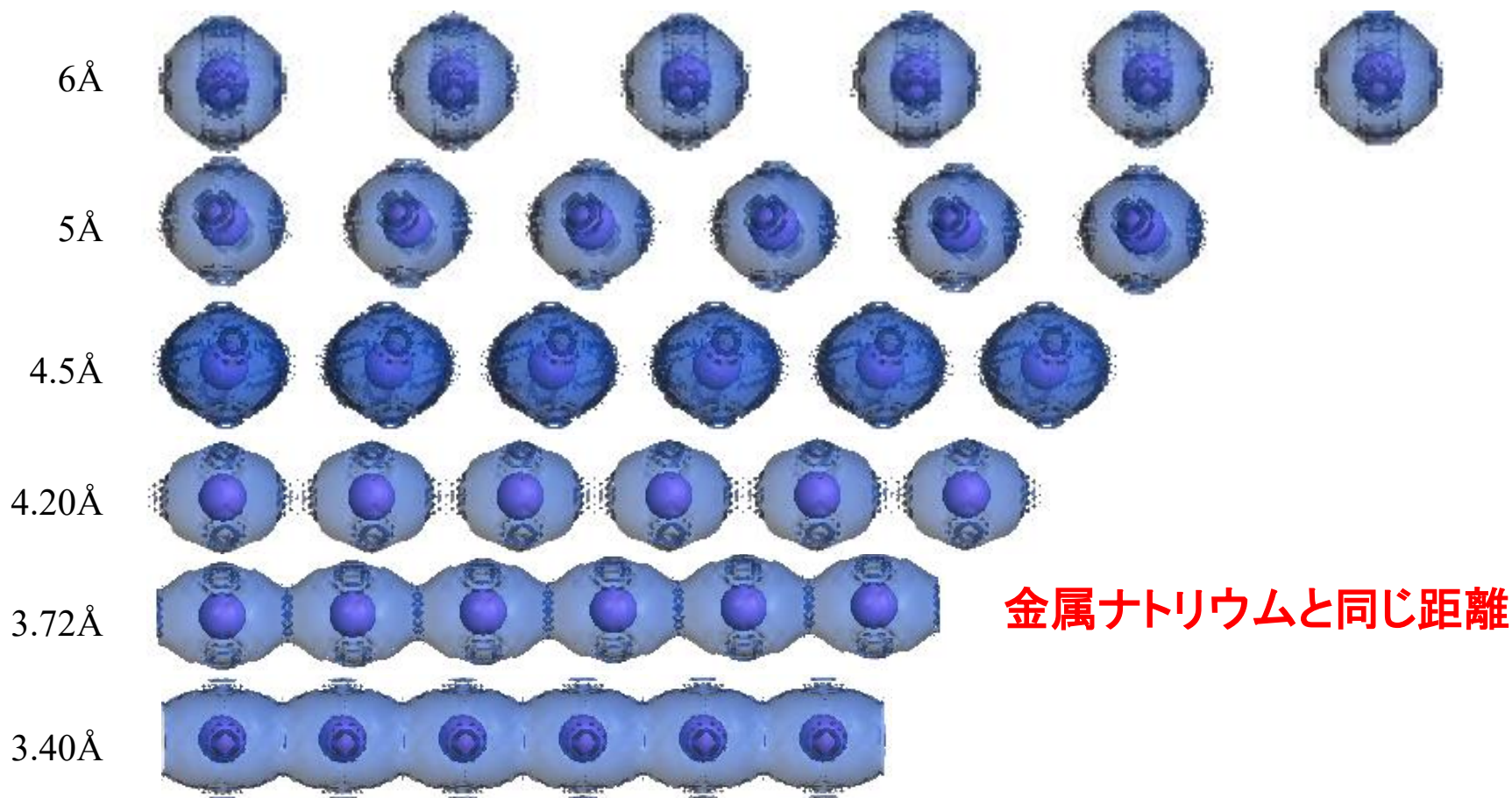
隣の原子(イオン)との波動関数の重なりが  
大きいほど小さい

⇒ 金属イオン間の距離が近い



# 原子間距離と波動関数

— どれだけ原子(Na)が近づいたら電子が流れられるか —



# どうしたらイオン間距離を小さくできるか

イオンの位置、イオン間距離は結晶構造で決まっている

- 結晶構造は化学組成だけでは決まらない  
化学組成が同じでも結晶構造が違うものがある  
多形(polymorph)、多型(polytype)
- 少し化学組成をずらすと、結晶構造を変えられることがある

---

※ いいかげんな結晶構造は作れない

=> でたらめに化学組成を変えても時間の無駄

- 化学組成と結晶構造はどのような関係があるか？
- どのような結晶構造ならイオン間距離が小さくなるか？

# イオン性結晶の構造の理解の仕方

原子、イオンは互いに接触して  
安定な構造を作る

酸化物: 陽イオンと陰イオンから構成

イオン半径(陽イオン)  $\ll$  イオン半径(陰イオン)

1. 陰イオンが接して安定な構造を考える
2. 陽イオンが陰イオンに接して安定な構造を考える
3. 静電エネルギー的に安定な構造を考える

# ポーリング則: イオンの安定配列を決める

- 陽イオンの最近接には必ず陰イオンが配位している。
- 陽イオンの配位数は陽イオンと陰イオンの半径比  $R_A/R_X$  によって決まる (**半径比則**)
- 配位多面体の陰イオンとそのまわりのすべての陽イオンをつなぐ結合の強度の和が、陰イオンの電荷の総計に等しい。

(**静電原子価則: 局所的な電荷中性条件**)

$$m = \sum_i n_i / N_{X_i}$$

- 稜共有構造は不安定で、面共有構造は極めて不安定である。

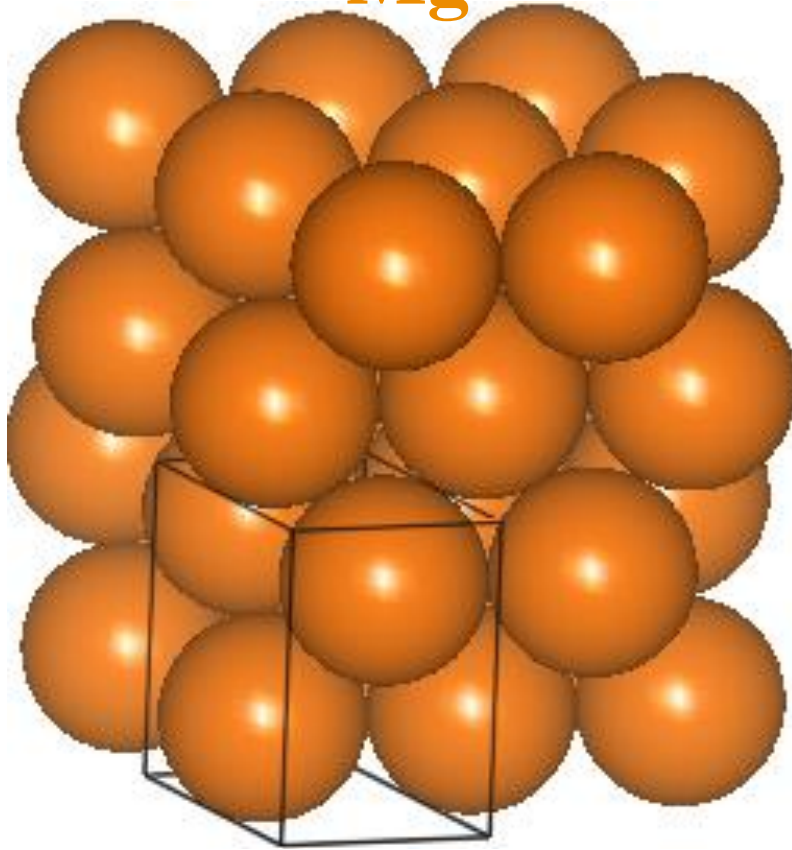
(陽イオン同士の距離が近くなり、**静電ポテンシャル的に不安定**になる)

# 金属と酸化物の結晶構造

**Mg**

六方最密充填構造

**Mg**

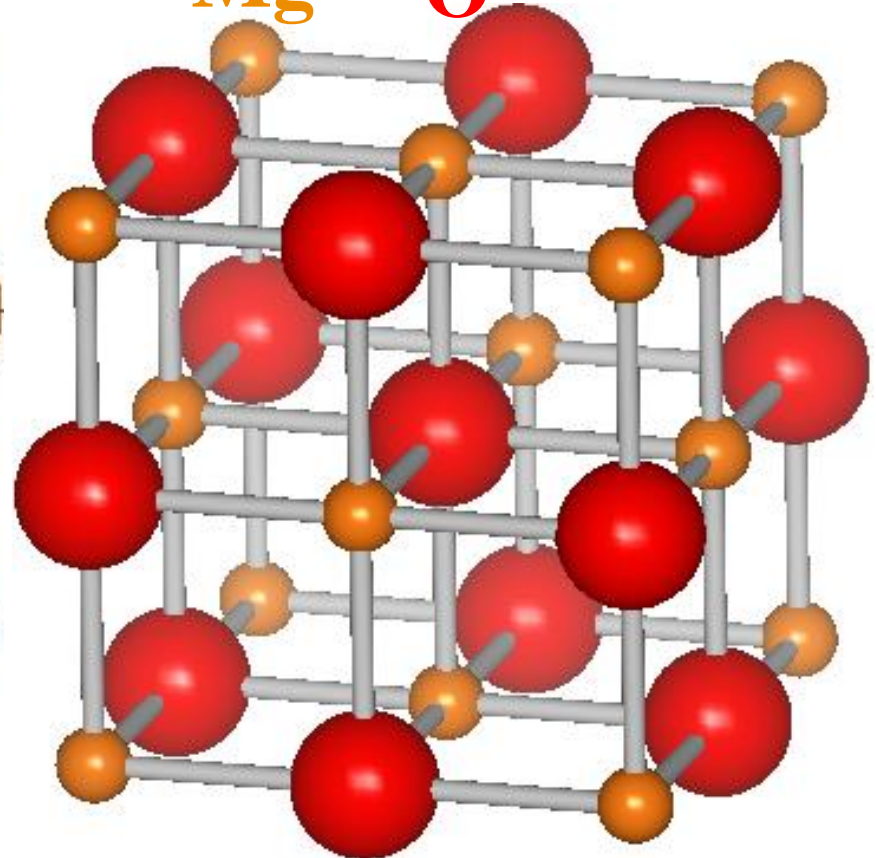


**MgO**

NaCl型構造

(岩塩型構造)

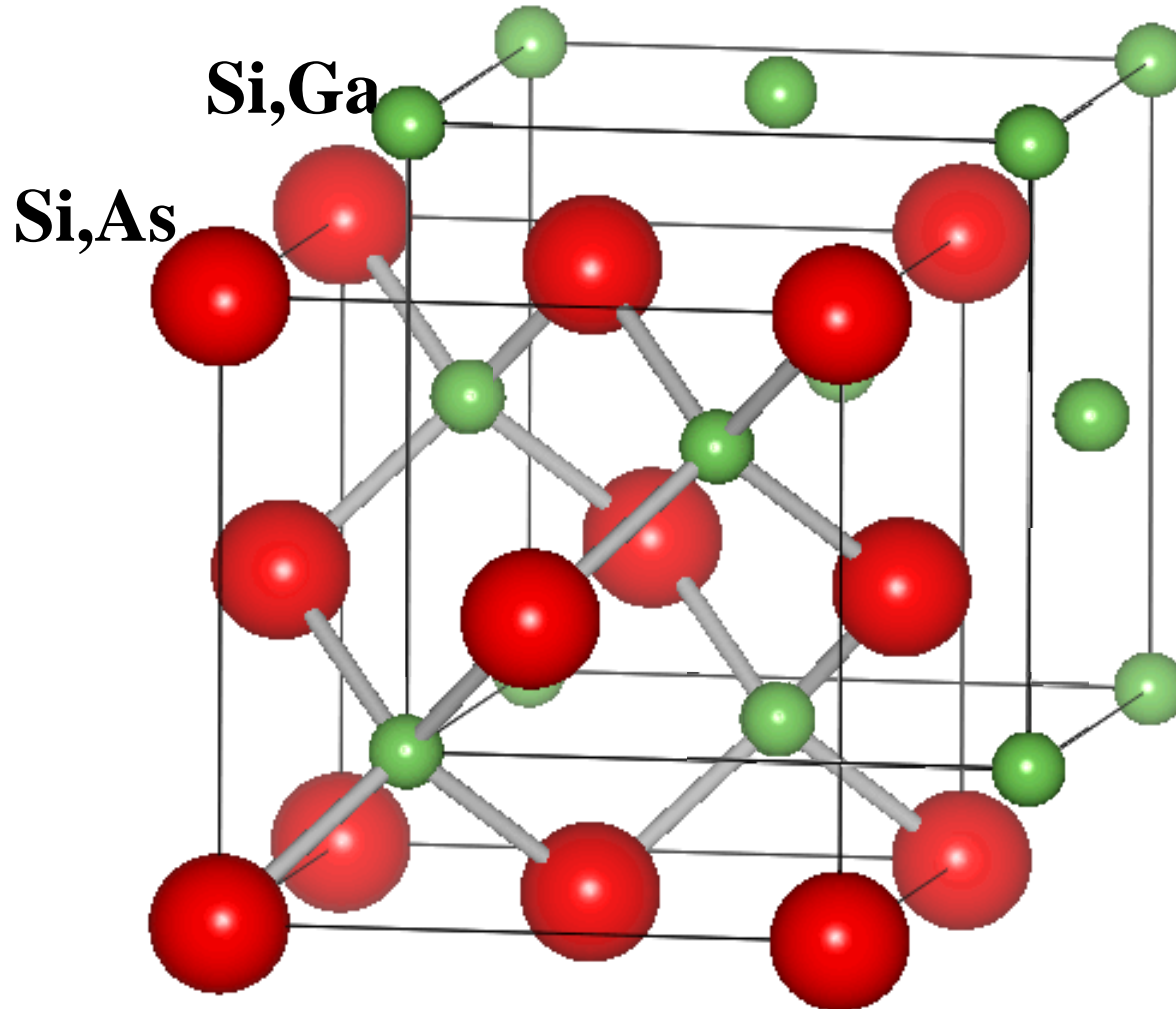
**Mg<sup>2+</sup> O<sup>2-</sup>**



# ダイヤモンド構造・閃亜鉛鋳型構造

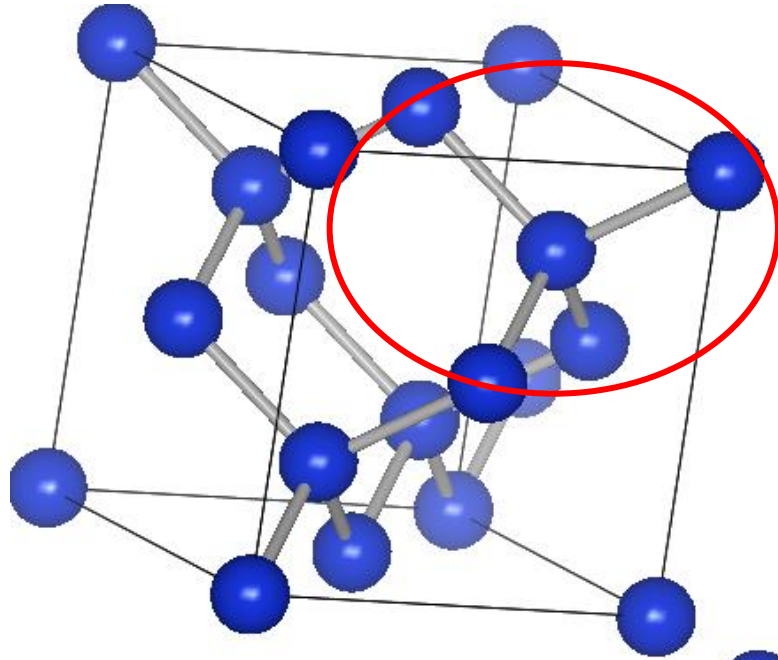
ダイヤモンド構造: C, Si, Ge

閃亜鉛構造 : GaAs, GaP

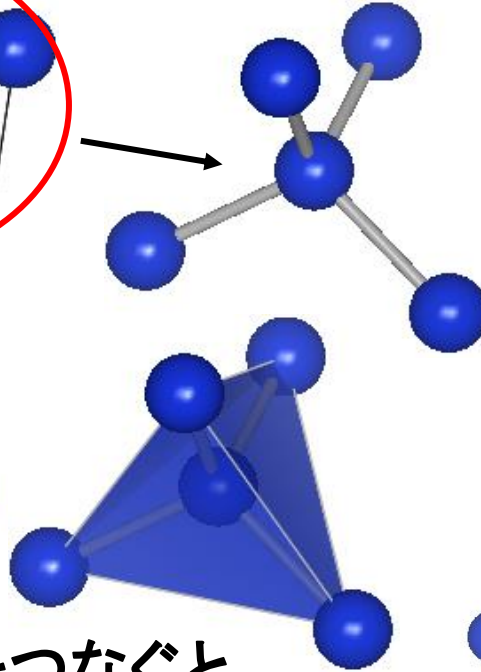


# もう一度ダイヤモンド構造: C, Si, Ge

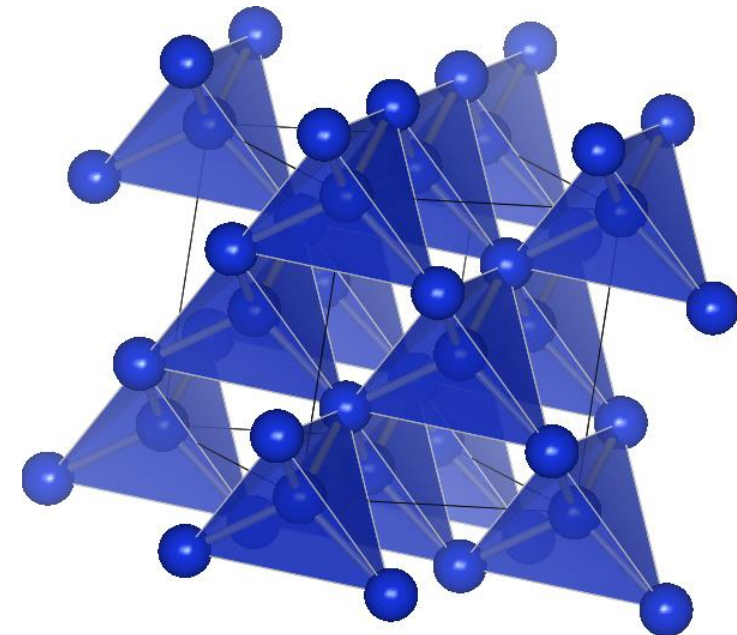
Si



1つのSi原子の周りには  
4つのSi原子が結合している



結合しているSi原子をつなぐと  
四面体になる



結晶は多面体が**頂点共有**で  
つながってできている

# 半径比則: 陽イオンの配位数を決める

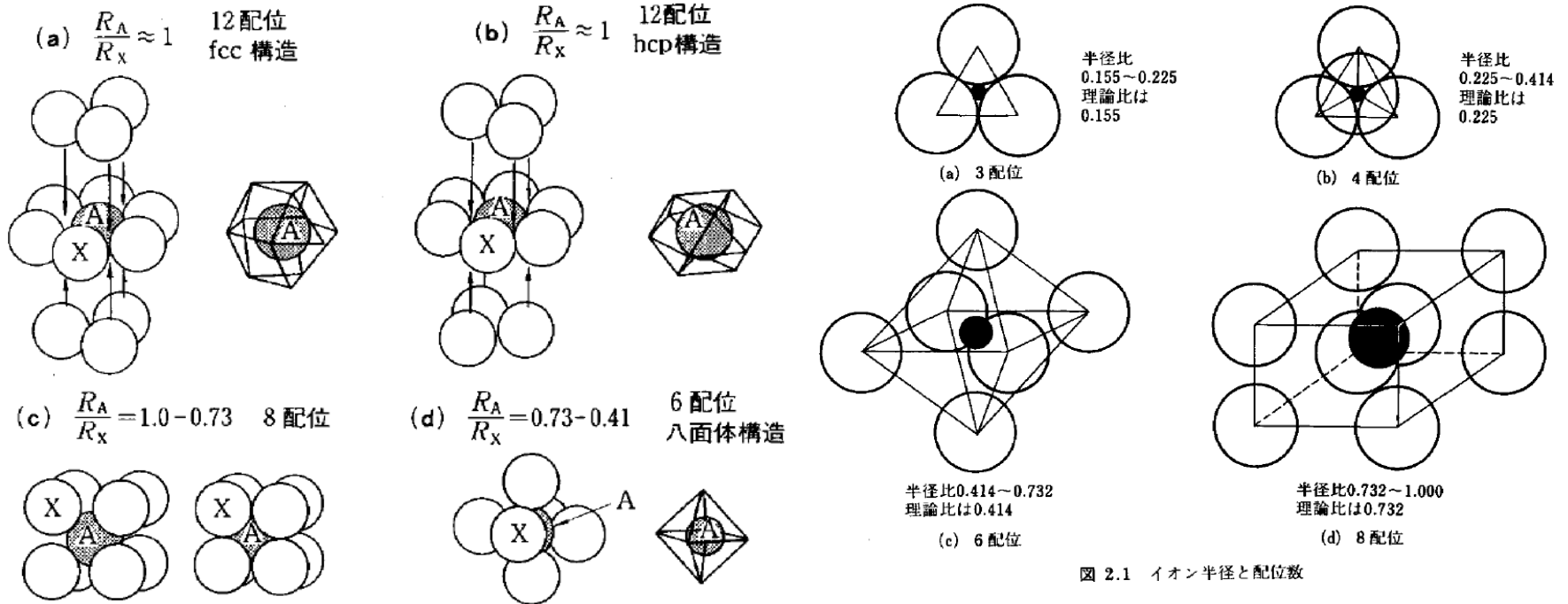


図 2.1 イオン半径と配位数

陽イオンの配位数は、陰イオンに接触するように決まる

- ・ 陰イオンの配位数が大きくなるほど陽イオンは大きくなれる
- ・ 配位数が3, 4, 6, 8, 12と増えるに従い、陽イオン／陰イオン半径比は0.155, 0.255, 0.414, 0.732と大きくなる。
- ・ 中間のイオン半径比の場合は、陰イオン同士の距離を広げても陽イオンと陰イオンが接触するように配位数が決まる



# イオン半径の標準

イオン半径は**既知の結晶構造から決定**

- ・ **経験パラメータ**： いろいろな値が提案されている
- ・ **Shannonの有効イオン半径が最も広く使われている**

(Shannon, Prewitt(1969,70)

R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32, 751 (1976))

族	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0		
1	H 1+I-38 II-18															He		
2	Li 1+IV59 VI74	Be 2+IV27 VI35											B 3+III2 IV12	C 4+III-8	N 3-IV146 5+III-12	O 2- III136 VI140 VIII142	F 1- III130 VI133	Ne
3	Na 1+VI102 VIII116	Mg 2+VI72.0											Al 3+IV39 VI53.0	Si 4+IV26 VI40.0	P 5+IV17	S 2- VI184 6+IV12	Cl 1- VI181 7+IV8	Ar
4	K 1+VI138 VIII151 XII160	Ca 2+VI100 VIII112	Sc 3+VI74.5 VIII87	Ti 3+VI67 4+VI60.5	V 2+VI79 3+VI64.0	Cr 2+VI82 3+VI61.5 6+IV30	Mn 2+VI83.0 VIII93 3+VI64.5 4+VI54.0	Fe 2+VI78.0 3+VI49 VI64.5	Co 2+VI74.5 3+VI61	Ni 2+VI69.0	Cu 2+IVSQ62 VI73	Zn 2+IV60 VI75.0	Ga 3+IV47 VI62.0	Ge 4+IV40 VI54.0	As 3+V58 5+IV33.5 VI50	Se 2- VI198 6+IV29	Br 1- VI196 7+IV26	Kr
5	Rb 1+VI152 XII172	Sr 2+VI113 VIII125	Y 3+VI90.0 VIII101.5	Zr 4+VI72 VIII84	Nb 5+VI64	Mo 6+VI60	Tc 4+VI64	Ru 3+VI68 4+VI62.0	Rh 3+VI66.5 4+VI61.5	Pd 2+VI86 4+VI62	Ag 1+VI115 VIII130	Cd 2+IV80 VI95	In 3+VI80.0	Sn 4+VI69.0	Sb 5+VI61	Te 4+VI97 6+VI56	I 1- VI220 7+VI53	Xe 8+IV40 VI48
														Ph				

[http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/Min\\_G2.html](http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/Min_G2.html)

[イオン半径¥IonRadius2.html](#)

# イオン半径に見られる一般的な法則

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*Ln	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Xe 86
7	Fr 87	Ra 88	**Ac	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117	Uuo 118

*Lanthanide	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
**Actinide	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

急激に小

典型非金属元素

典型金属元素

遷移金属元素

小

小

大

大

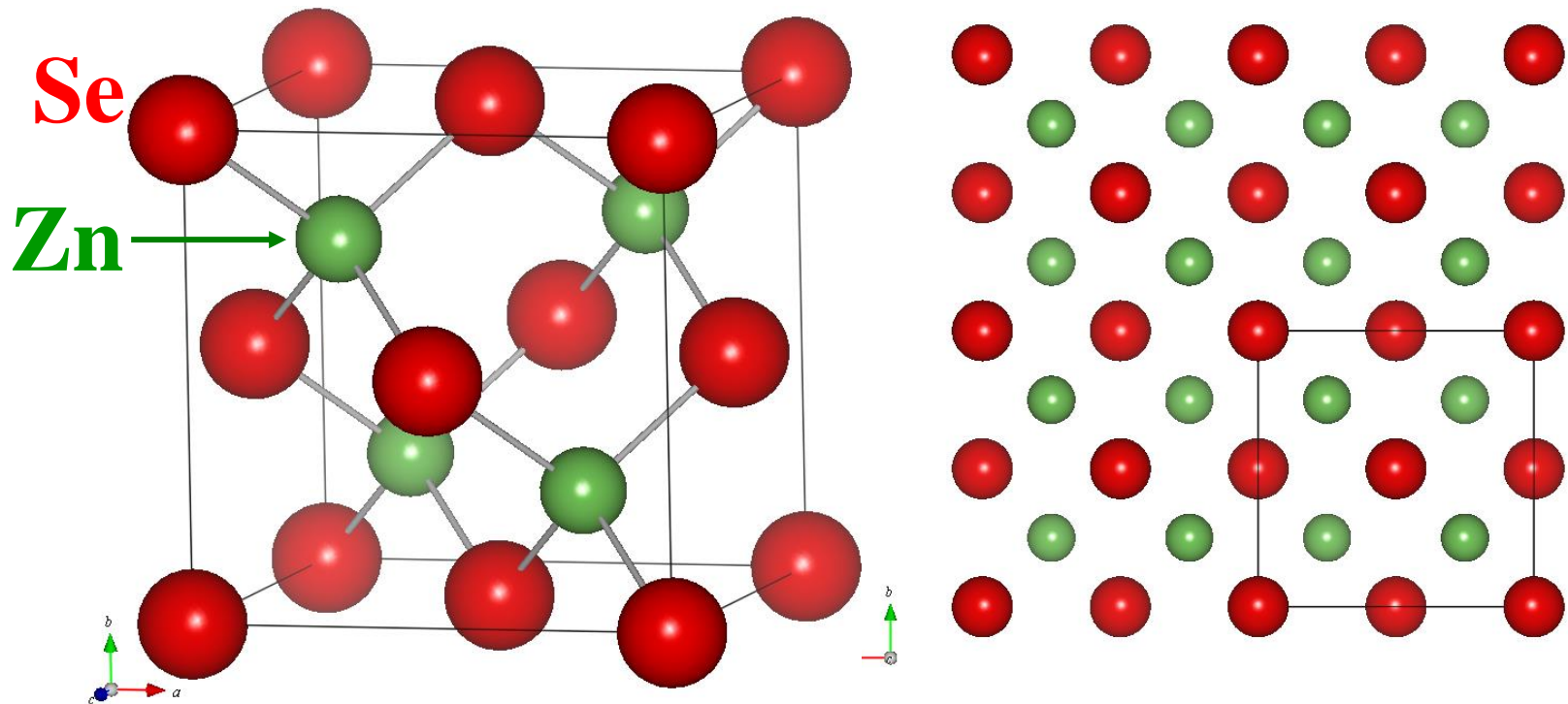
陽イオン価数 大: イオン半径 小 (電子数小)

陰イオン価数 大: イオン半径 大 (電子数大)

配位数 大 : イオン半径 大 (陰イオン同士の反発)

圧力 大 : 相対的に陰イオン半径 小 (陰イオンは大きくて柔らかい)

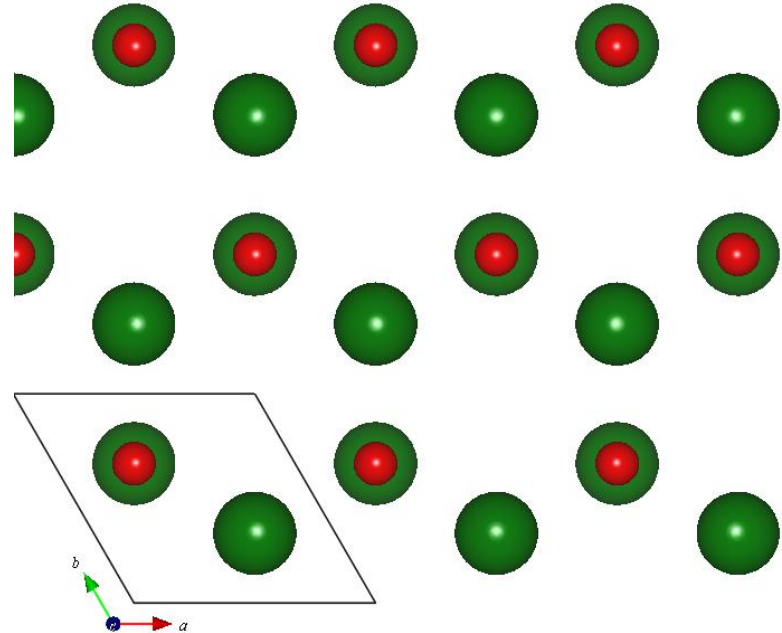
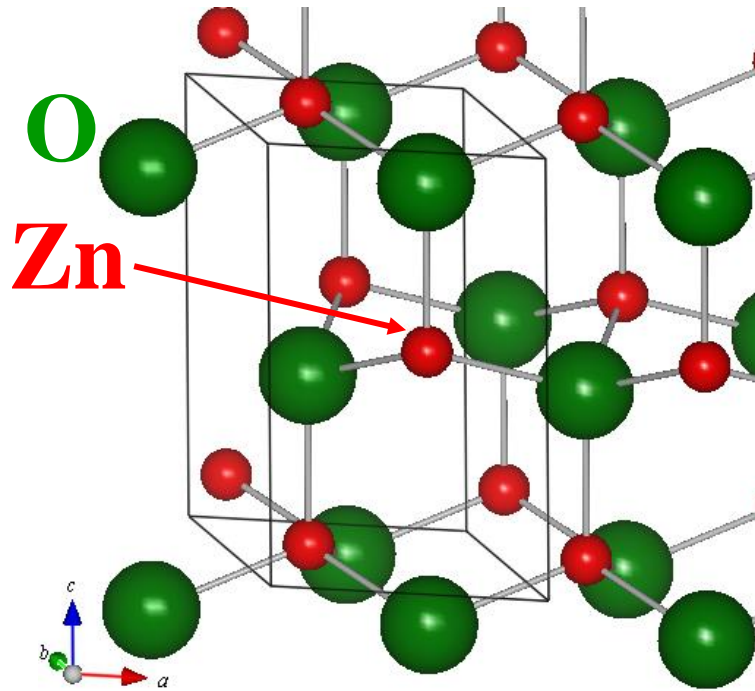
# 閃亜鉛鉱型(Zinc blend)構造: ZnSe, BN, GaAs



蛍石型構造に似ているが、  
第二の原子はテトラポッド型配置

- ・ 陰イオンは立方最密充填
- ・ 陽イオンはFCCの4配位位置を占める

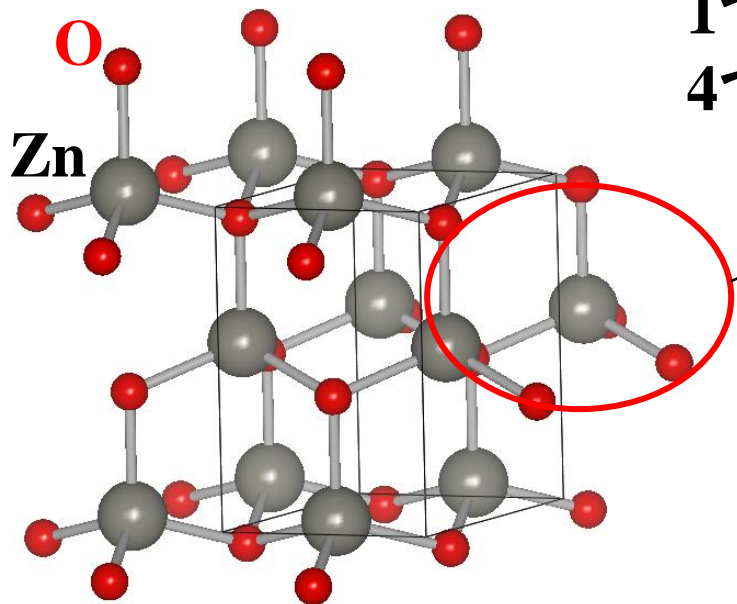
# ウルツ鉱型構造: ZnO, AlN, GaN, BeO



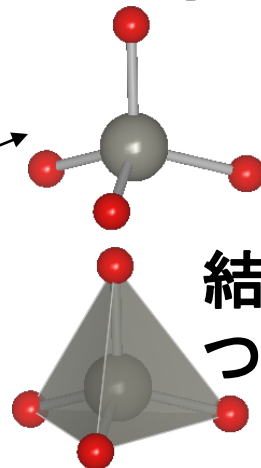
閃亜鉛鉱型構造に似ているが、  
陰イオンの積層構造が異なる

- ・ 陰イオンは**六方**最密充填
- ・ 陽イオンはHCPの**4配位位置**を占める

# もう一度ウルツ鉱型構造: ZnO, AlN, GaN, BeO

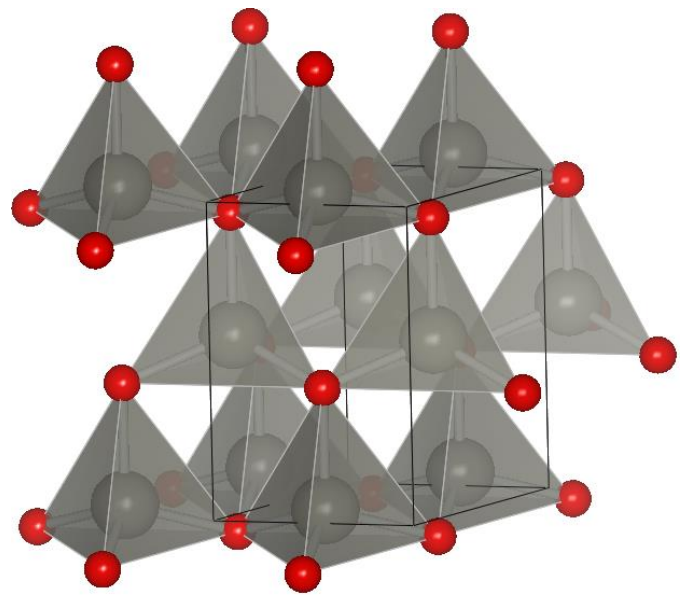


1つのZnイオンのまわりには  
4つのOイオンが結合している

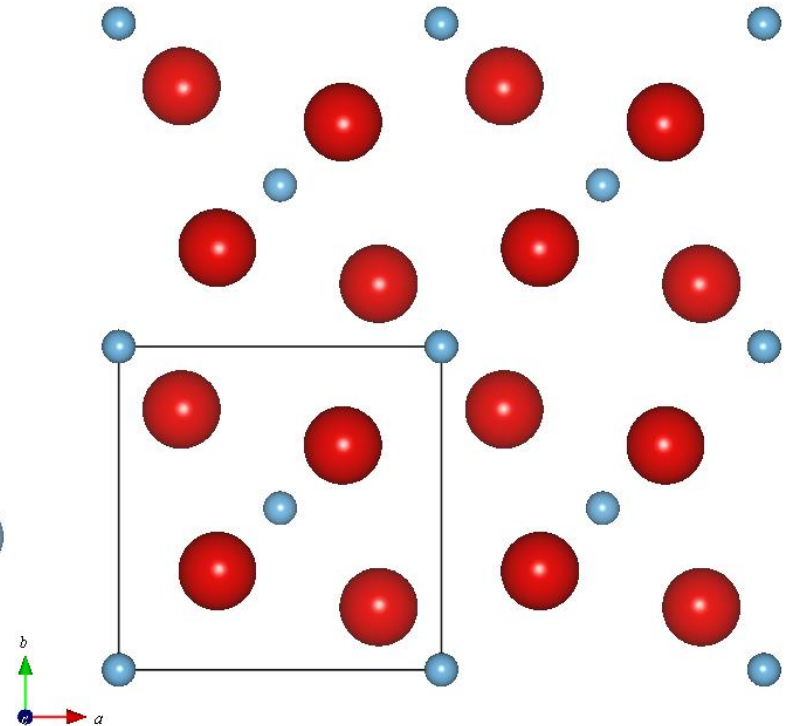
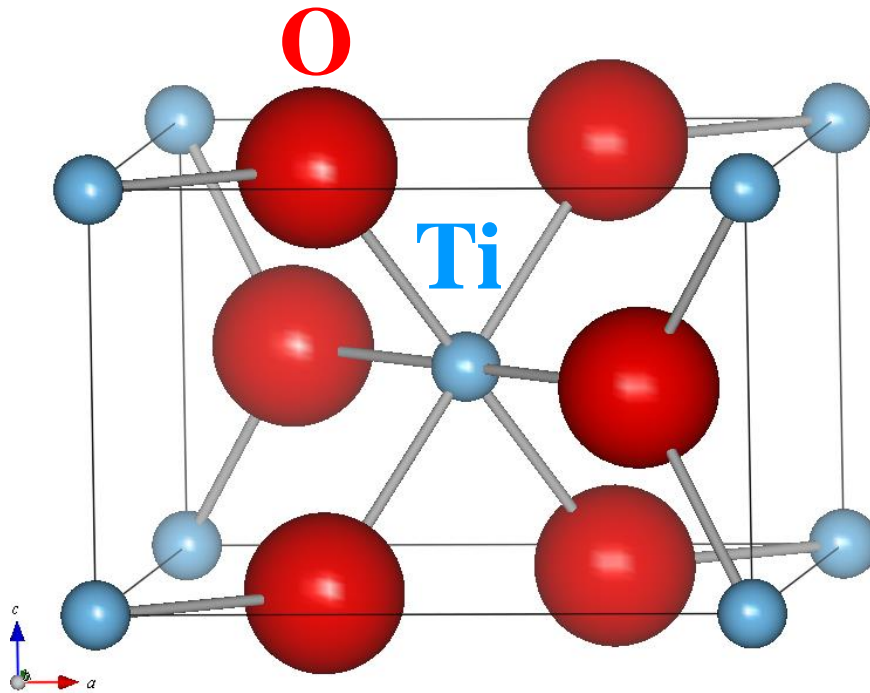


結合しているOイオンを  
つなぐと四面体になる

ZnO結晶は $\text{ZnO}_4$ 四面体が  
頂点でつながってできている  
(**頂点共有構造**)

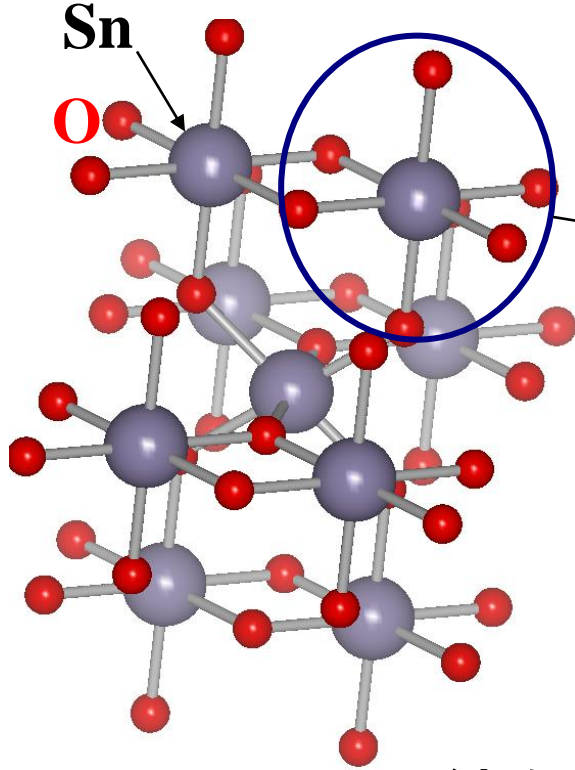


# ルチル型構造: $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{CrO}_2$ , $\text{IrO}_2$

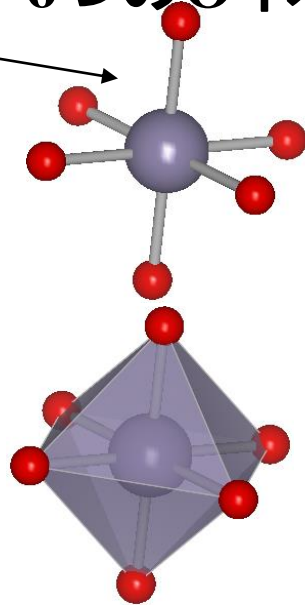


- ・ 陽イオンは 6配位位置 を占める
- ・ 陰イオンは 3配位

# もう一度ルチル型構造: $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{IrO}_2$ , $\text{CrO}_2$

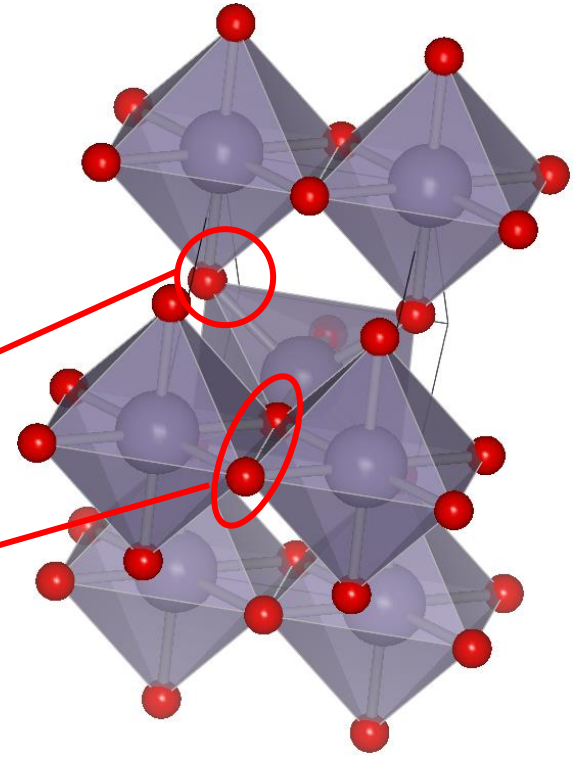


1つのSnイオンのまわりには  
6つのOイオンが結合している



結合しているOイオンを  
つなぐと八面体になる

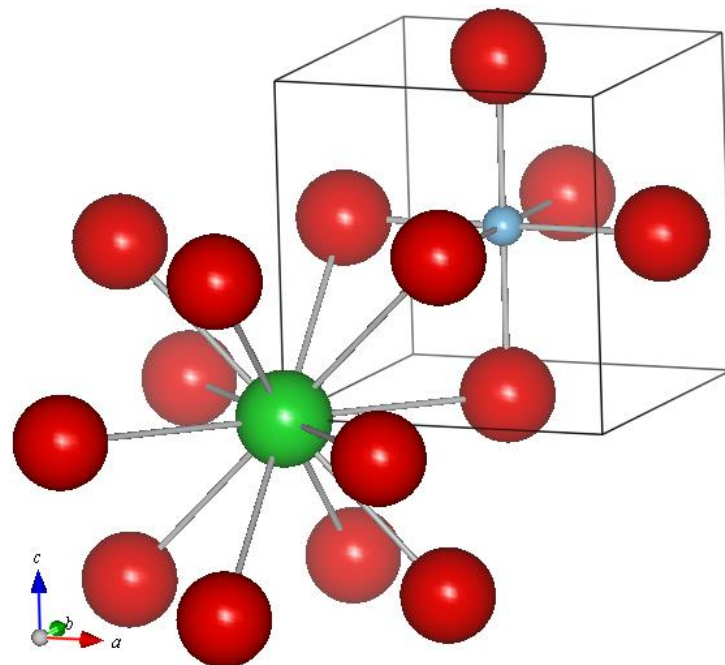
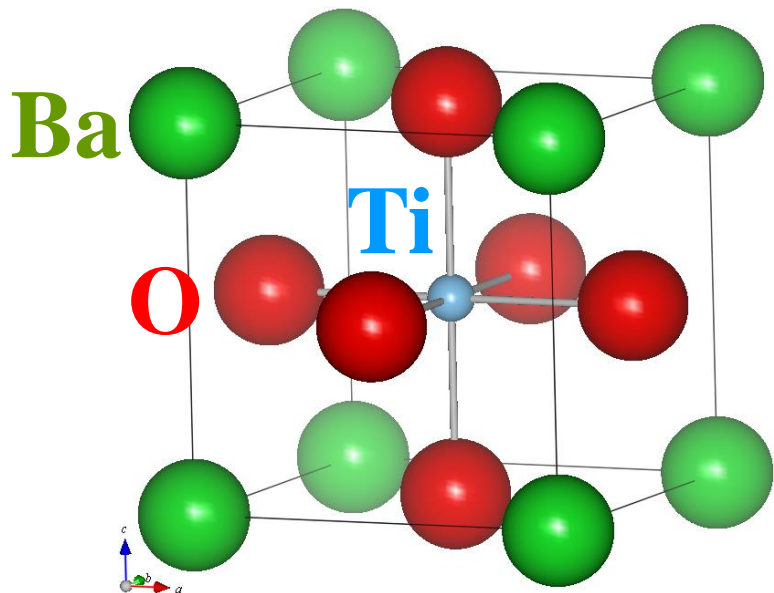
$\text{SnO}_2$ 結晶は $\text{SnO}_6$ 八面体が  
頂点でつながった部分(頂点共有構造)と  
辺でつながった部分(稜共有構造)  
でできている



# ペロブスカイト型構造: $\text{BaTiO}_3$ , $\text{CaTiO}_3$ , $\text{KNbO}_3$



Ba: イオン半径大、Aサイトイオン  
Ti: イオン半径小、Bサイトイオン



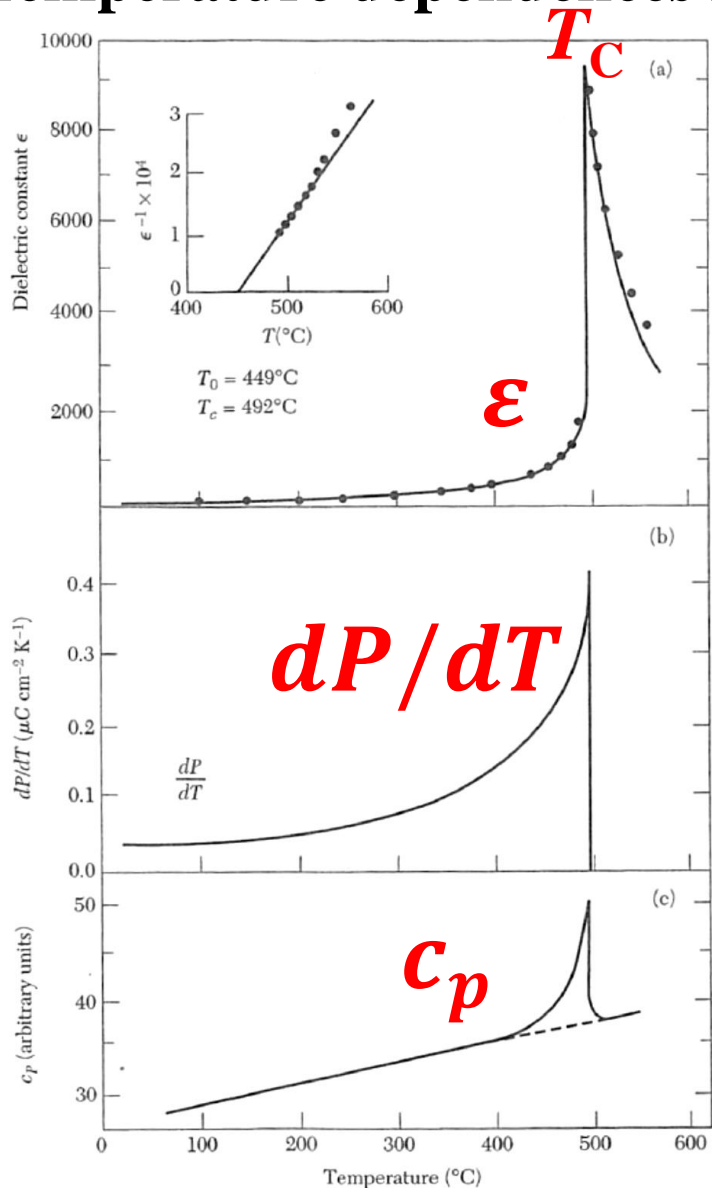
- ・ 大きさが異なる 2種類の陽イオン
  - ・ 大きい陽イオン (Aサイトイオン) は 12配位
  - ・ 小さい陽イオン (Bサイトイオン) は 6配位
  - ・ 酸素イオンは 2配位
- ⇒ Aサイトイオンと酸素イオンがFCC構造



# 歪が創る機能: 強誘電性

Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8<sup>th</sup> ed (2005) p. 467

## Temperature dependences for PbTiO<sub>3</sub>



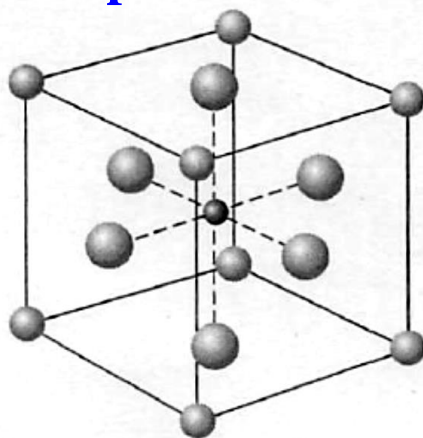
$\epsilon$  diverges and discontinuously changes at the transition temperature (Curie temperature)  $T_C$ , like  $\lambda$ :

**$\lambda$  transition**

**Feature of first order phase transition**

$T > T_C$

Cubic structure  
No spontaneous polarization



$T < T_C$  stabilizes

ions displaced and lattice distorted

=> Spontaneous polarization

