

# 第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

6.3 イオン結合

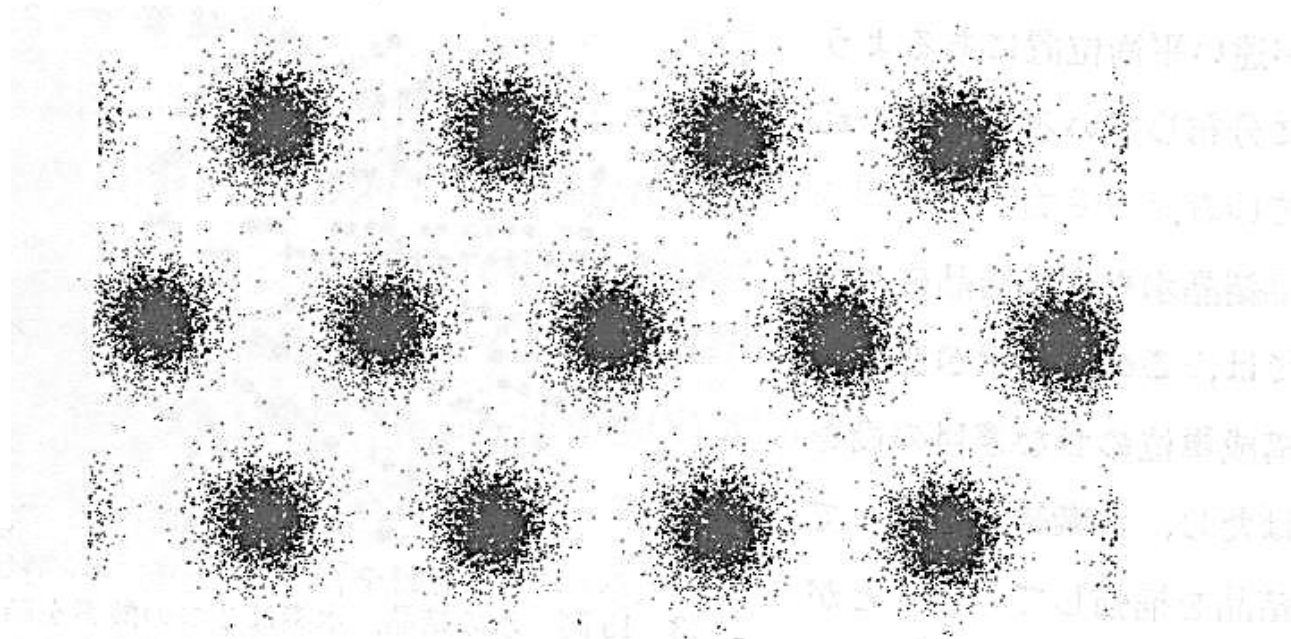
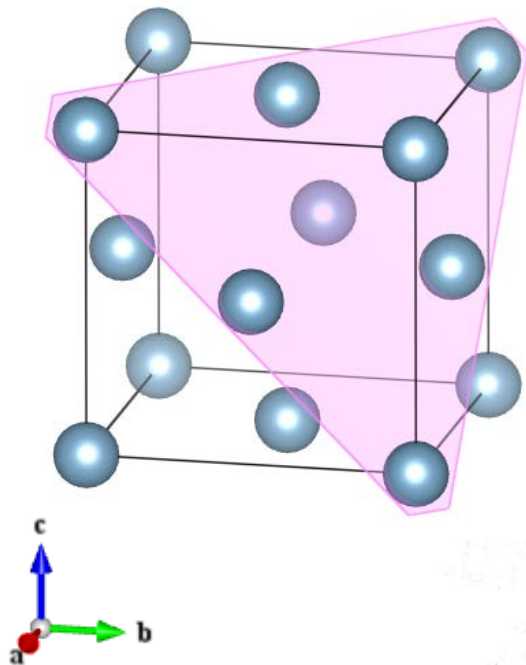
6.4 金属結合

6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

# ファン・デル・ワールス結合

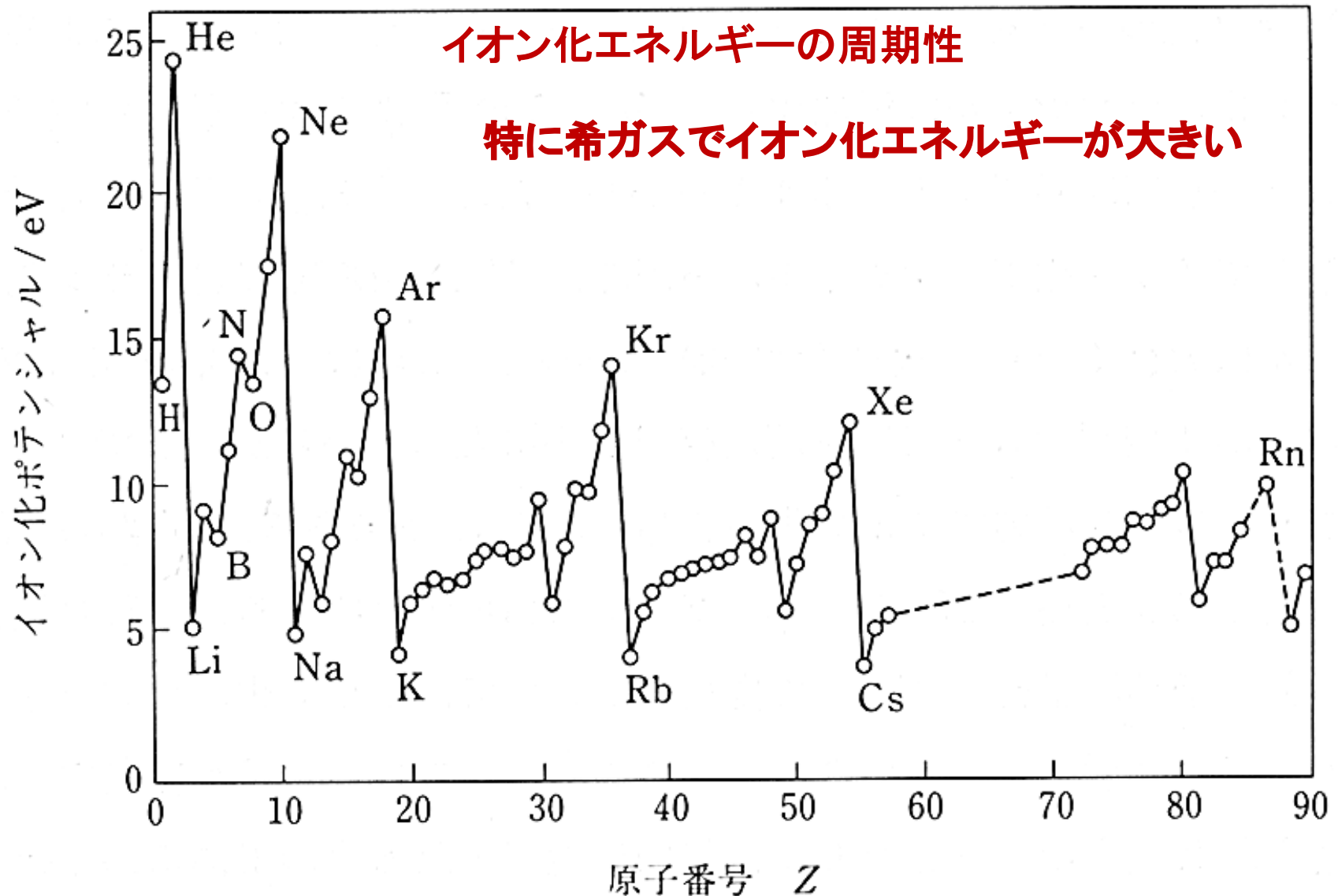
## Ne結晶 (111) 断面における電子密度分布



3-16 図 Ne 結晶 (fcc,  $a = 4.52 \text{ \AA}$ ) の (111) 断面における外殻電子  $(2s)^2(2p)^6$  の密度分布。動径分布極大位置  $0.354 \text{ \AA}$ , 原子間距離  $3.20 \text{ \AA}$  にとってある。

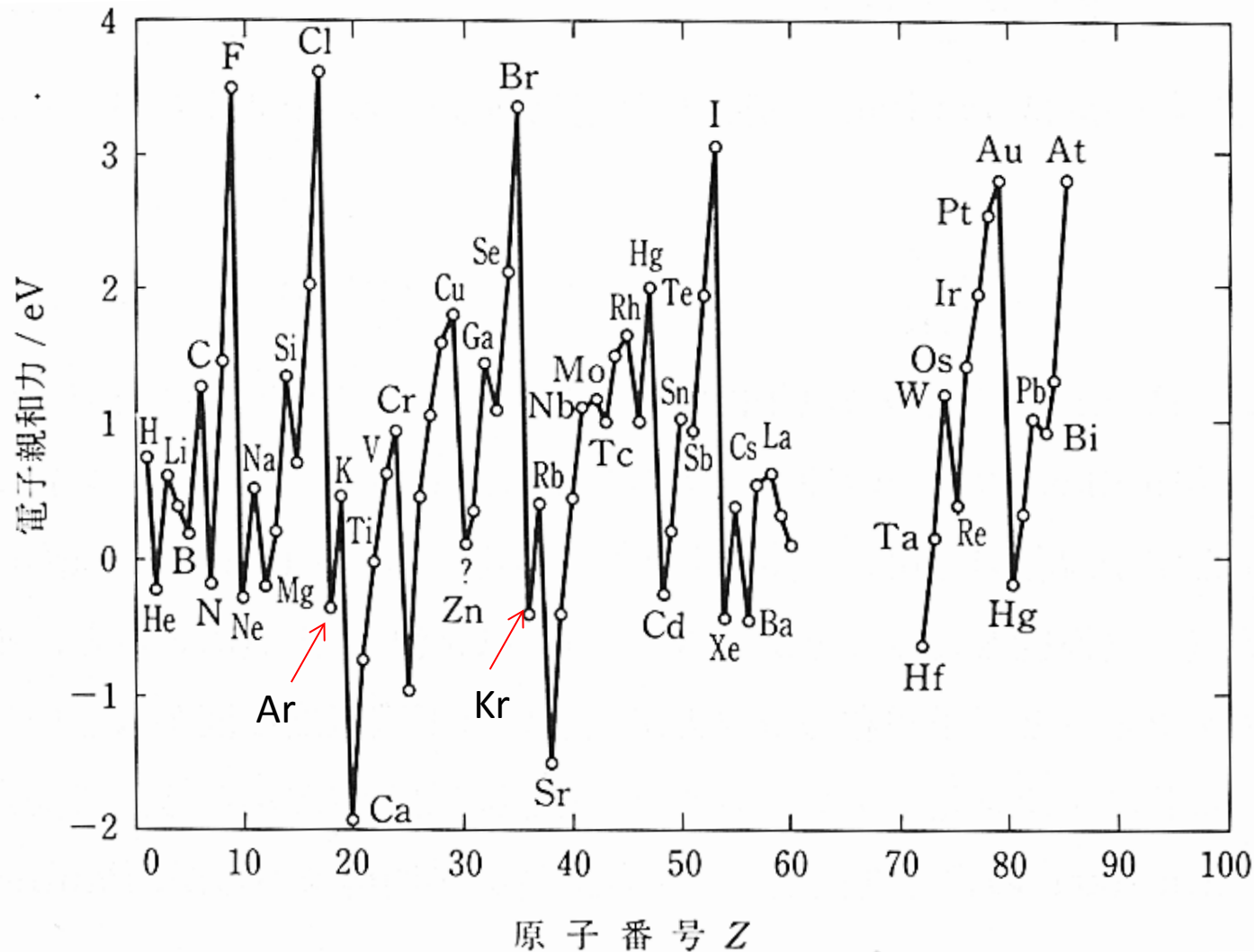
希ガス (Ne, Ar, Kr など) : 閉殻構造をもち、電子密度分布は球対称

# ファン・デル・ワールス結合



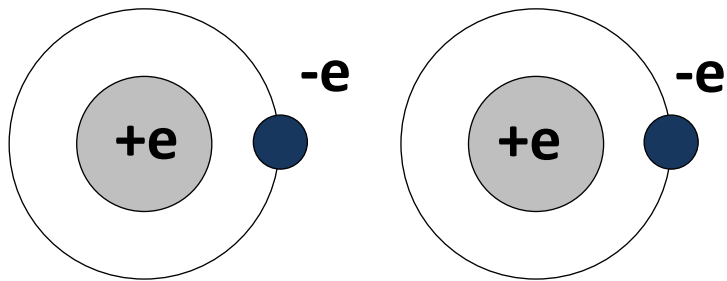
# ファン・デル・ワールス結合

## 電子親和力の周期性

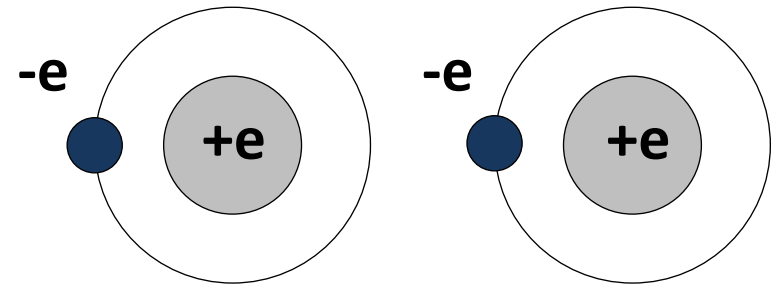


# ファン・デル・ワールス結合

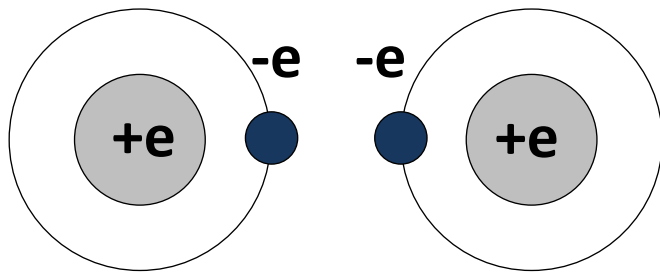
水素原子における、ある時々での電子位置



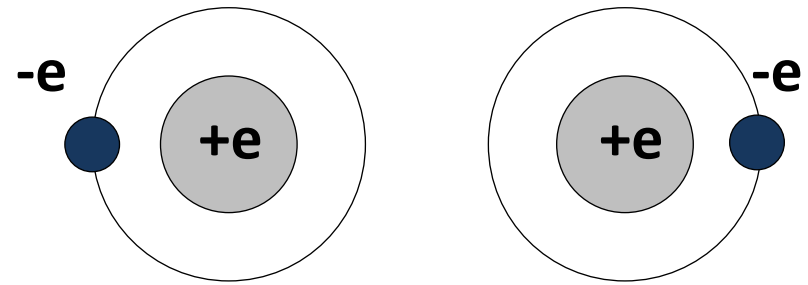
クーロンエネルギー: 負



クーロンエネルギー: 負



クーロンエネルギー: 正



クーロンエネルギー: 正

- 2つの原子が離れている: クーロンエネルギーの時間平均はゼロ
- 2つの原子が接近: 系のエネルギーを下げるよう、クーロンエネルギーが負の時間が相対的に増加

└─▶ 電子分布に偏りが発生し分極

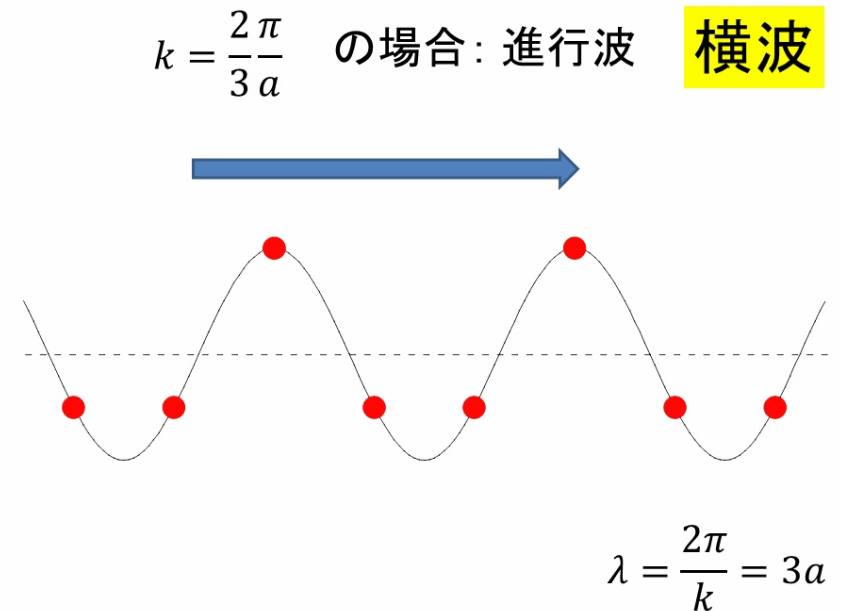
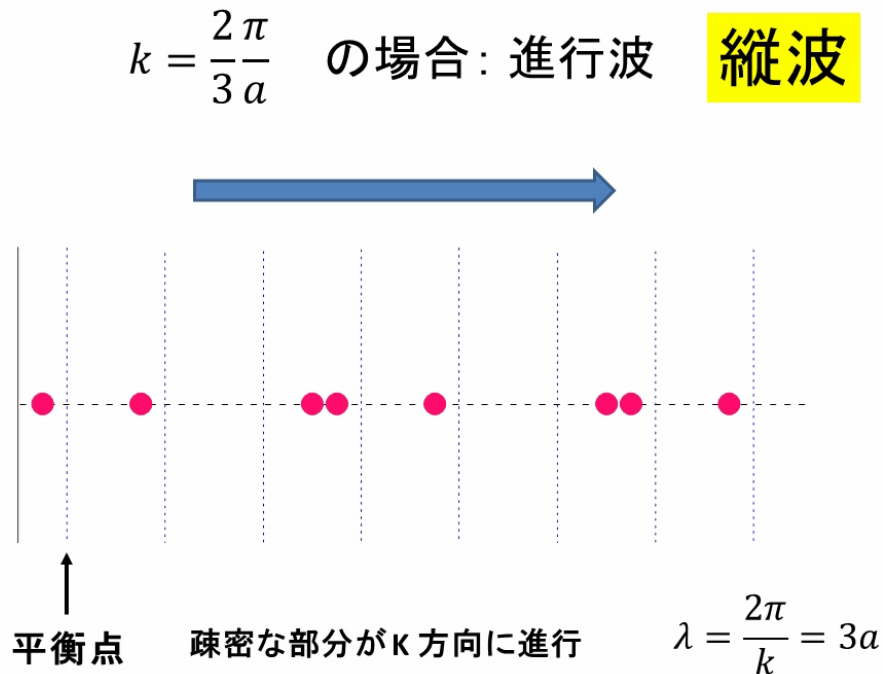
→ 誘起した双極子間の引力により結合  
(ファン・デル・ワールス力)

# 第7章 格子振動とフォノン

- 7.1 1種類の原子からなる1次元の格子振動
- 7.2 2種類の原子からなる1次元の格子振動
- 7.3 音響モード、光学モード
- 7.4 3次元の格子振動
- 7.5 フォノン: 格子振動の量子化

# 結晶中の原子の振動①

- ✓ 固体中の原子は平衡点の周りで振動（振動数 $\sim 10^{12}\text{Hz}$ ）
- ✓ 原子の振動は波となって結晶中を伝播 ➡ 熱伝導、熱膨張等と密接に関連

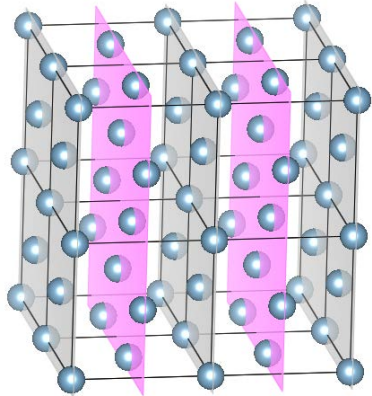


原子振動の波は、どのような波長とエネルギーをもっているのか？



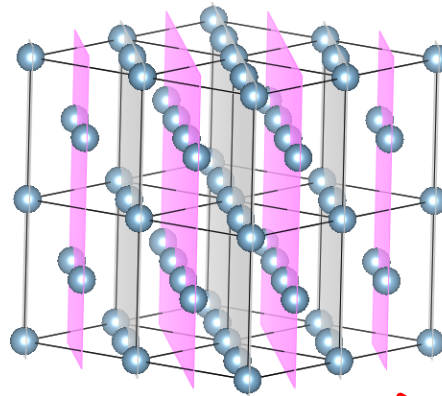
# 結晶中の原子の振動②

FCC



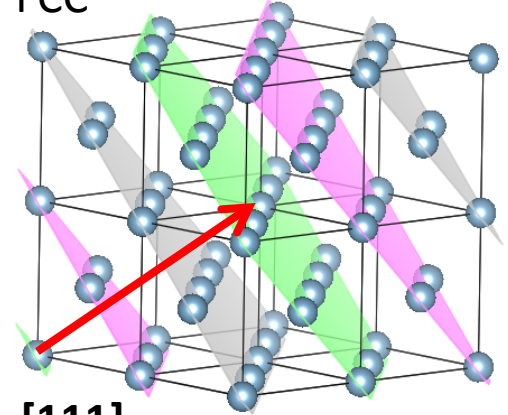
[100]

FCC



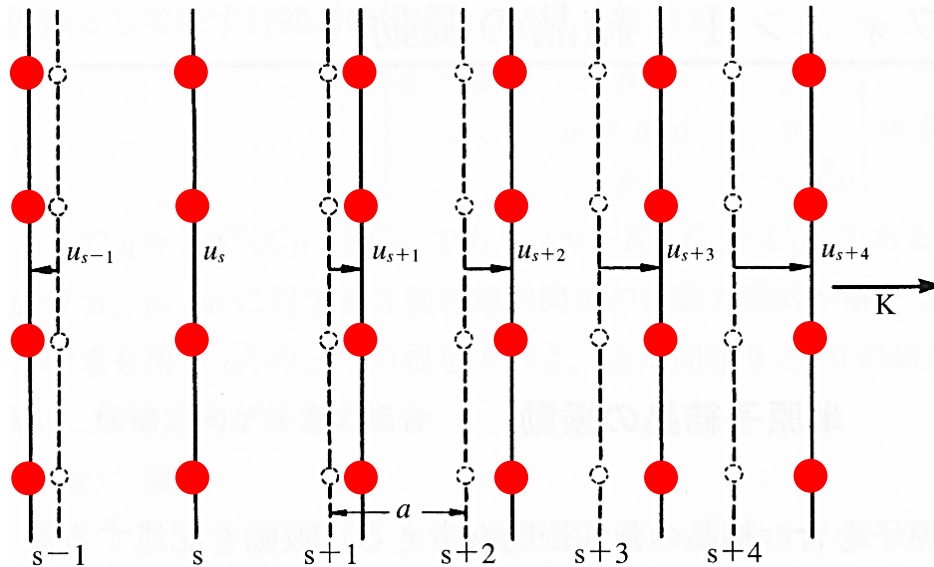
[110]

FCC

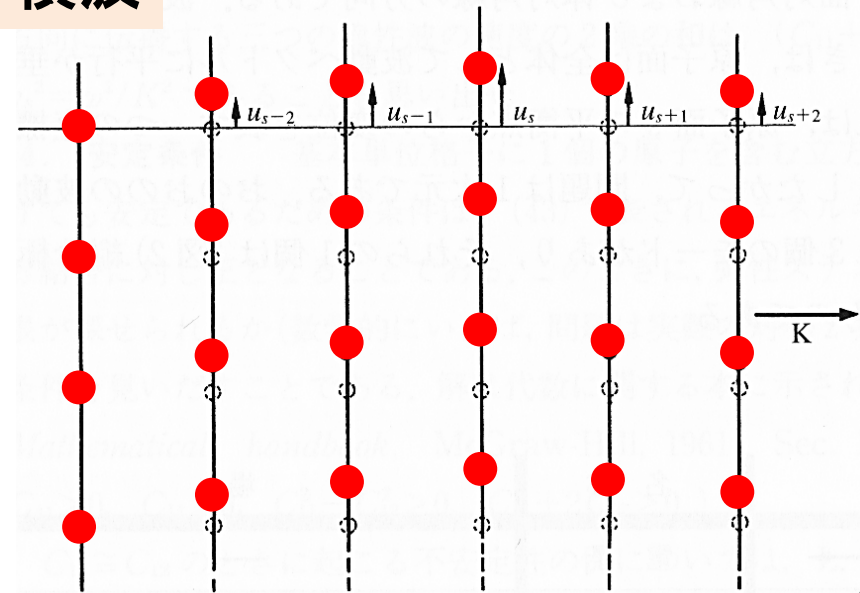


[111]

縦波

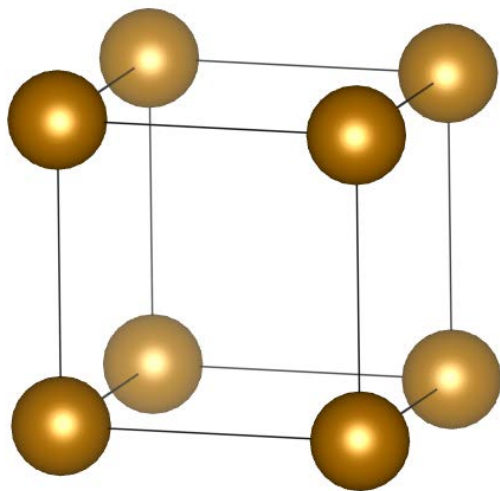


横波





# 調和近似



2つの原子間に働く力

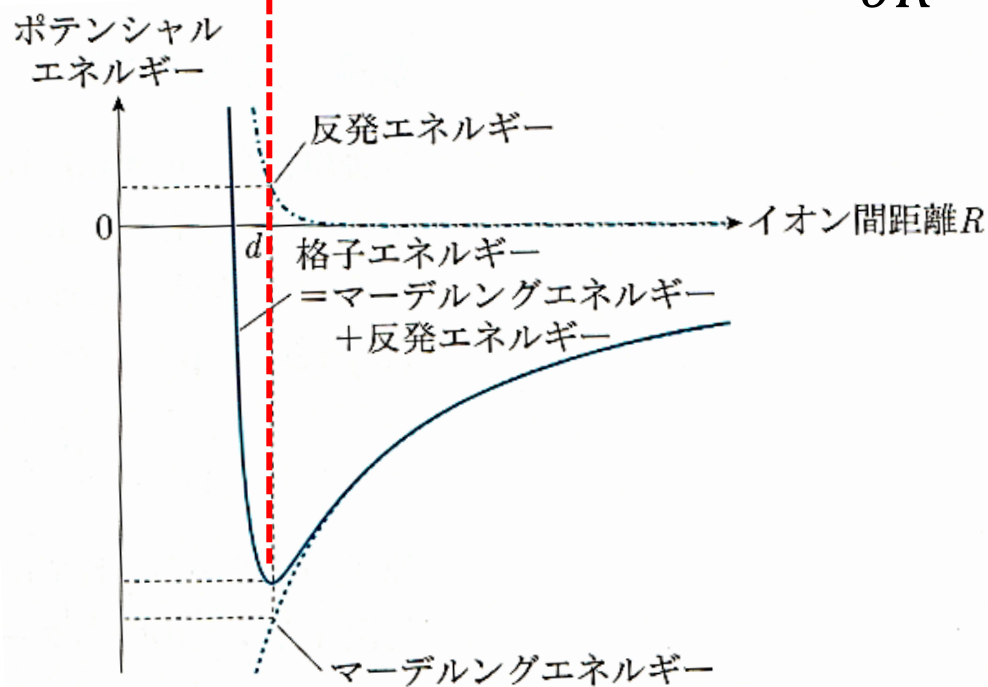
平衡位置からの変位の差に比例すると仮定



調和近似

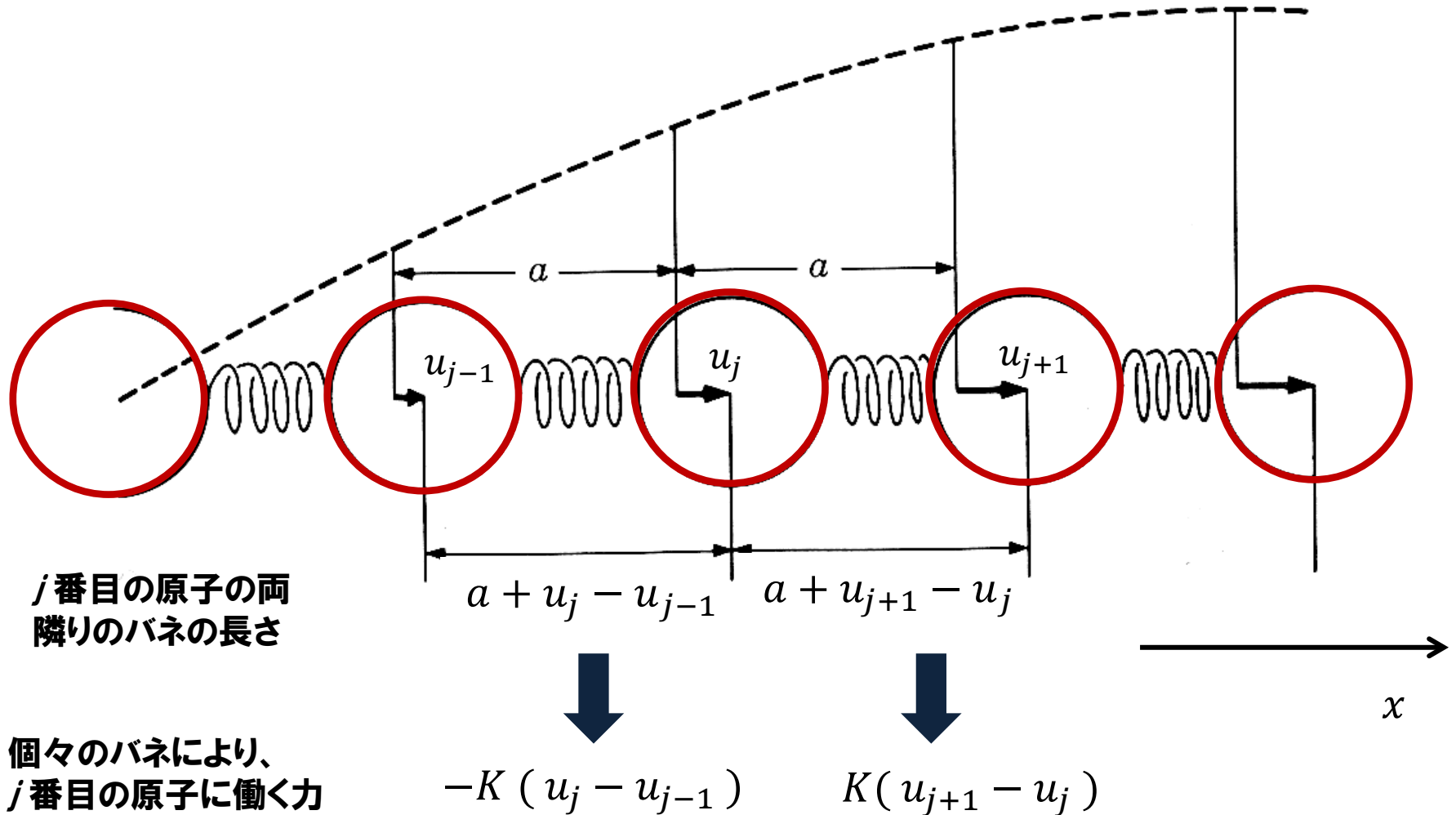
斥力      引力

$$F(R) = -\frac{\partial V(R)}{\partial R}$$



# 分散関係の導出①

自然長  $a$ 、バネ定数  $K$  のバネに、質量  $M$  の原子がつながれた1次元鎖



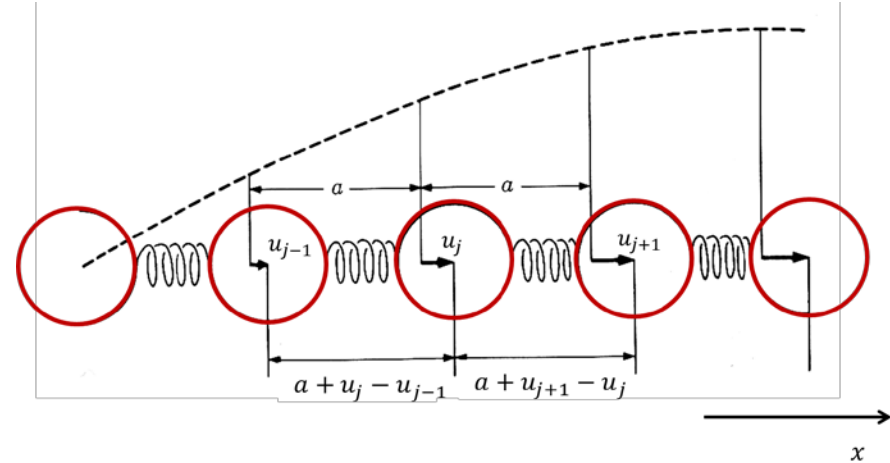
# 分散関係の導出②

## ● $j$ 番目の原子に働く力

$$F_j = K (u_{j+1} - u_j) - K (u_j - u_{j-1})$$

## ● $j$ 番目の原子の運動方程式

$$M \frac{d^2 u_j}{dt^2} = F_j = -K (2u_j - u_{j-1} - u_{j+1})$$



全ての変位が1つの角振動数  $\omega$ 、振幅  $A$  で振動する波を仮定

$$u_j = A e^{ijka} e^{-i\omega t} \quad \text{基準モード}$$



$u_j$  を運動方程式に代入

$$-M\omega^2 u_j = -K u_j (2 - e^{-ika} - e^{ika})$$

$$M\omega^2 = 2K (1 - \cos ka) = 4K \sin^2 \frac{ka}{2}$$

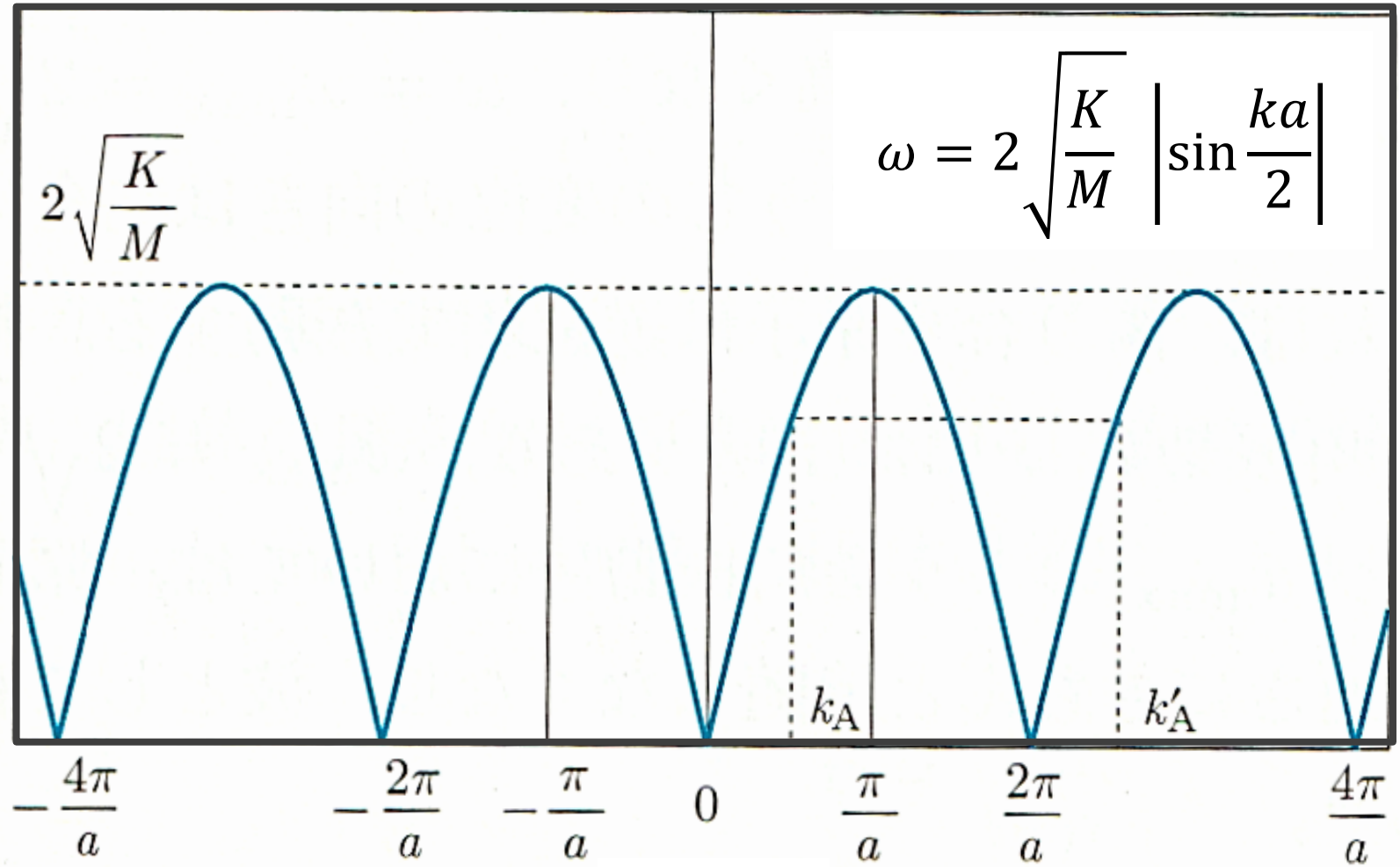
$$\omega = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

角振動数  $\omega$  と波数  $k$  の関係

分散関係

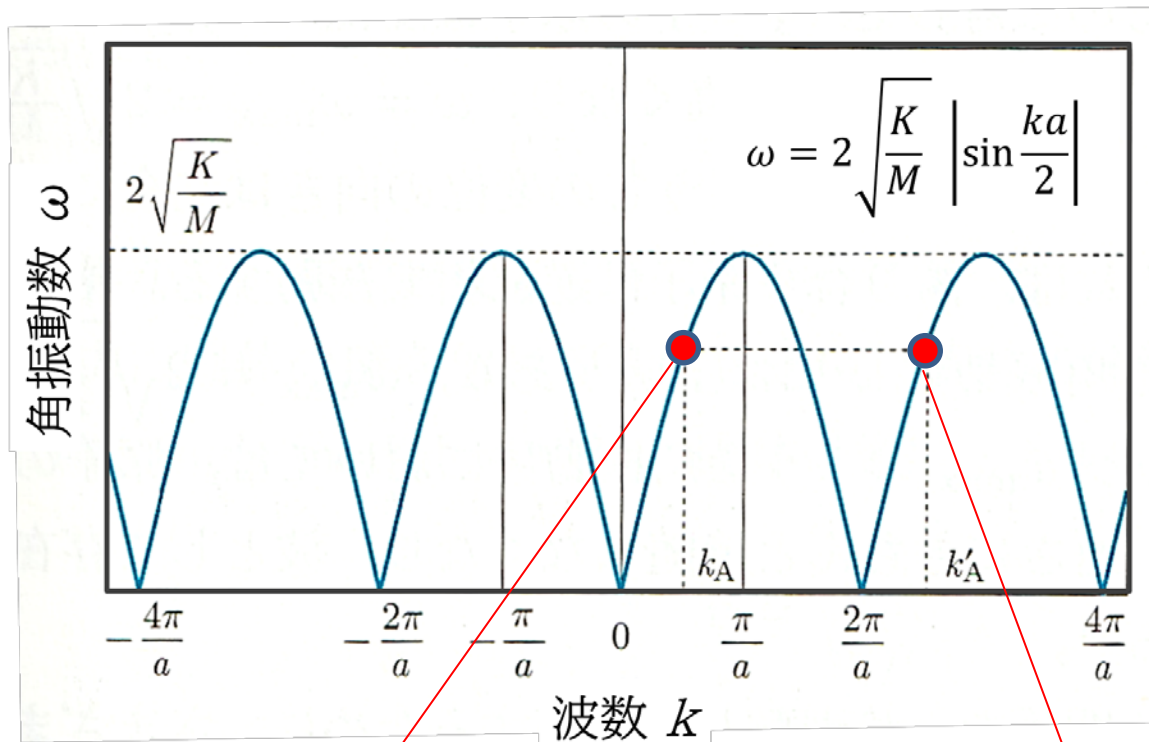
# 分散関係の導出③

角振動数  $\omega$



波数  $k$

# 第1ブリュアン・ゾーン①

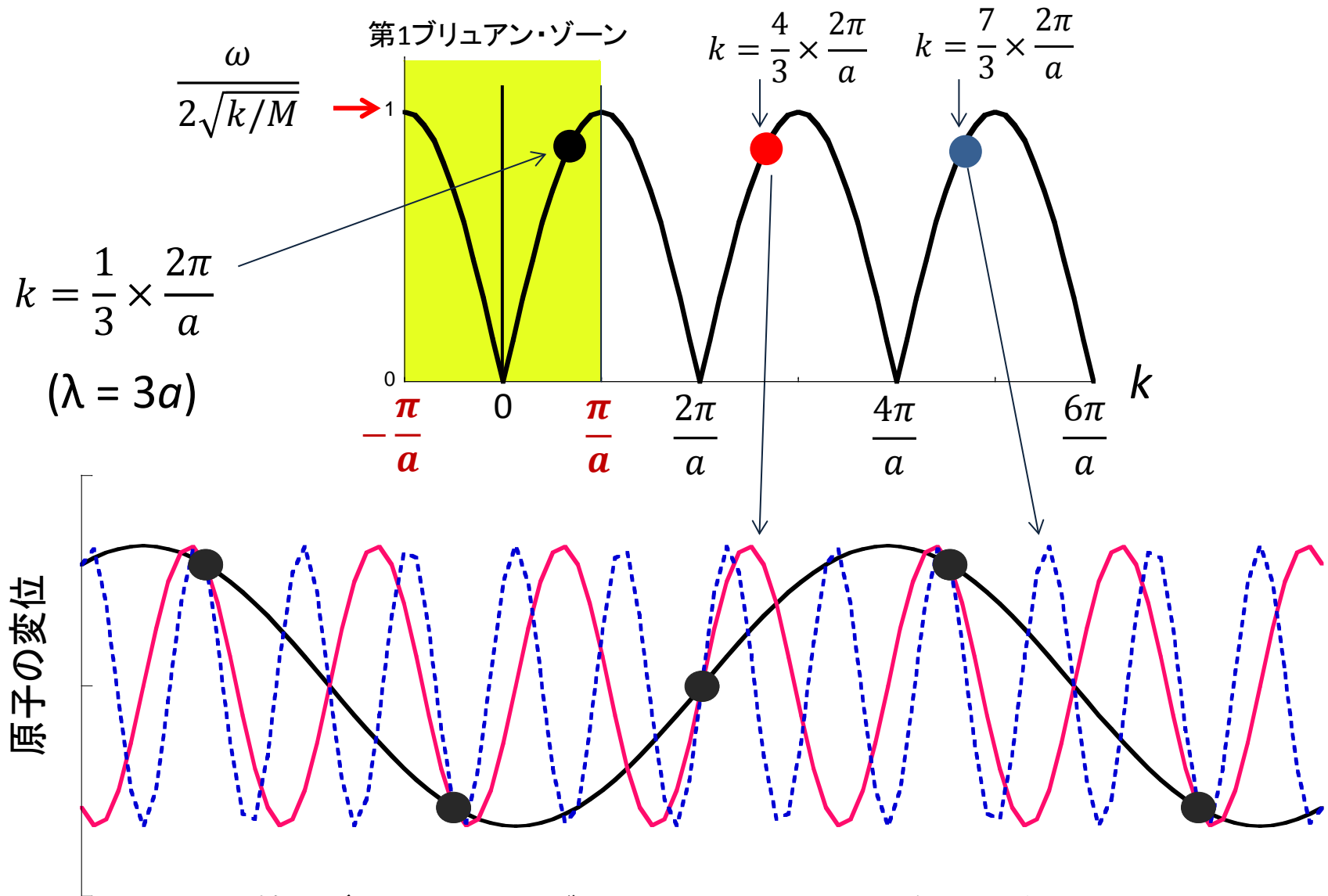


$k + \frac{2\pi}{a}$  の波数に変位

$$u_j = Ae^{ijka} e^{-i\omega t}$$

$$\begin{aligned} Ae^{ij(k+\frac{2\pi}{a})a} e^{-i\omega t} &= Ae^{2\pi ij} e^{ijka} e^{-i\omega t} \\ &= Ae^{ijka} e^{-i\omega t} = u_j \end{aligned}$$

# 第1ブリュアン・ゾーン②



第1ブリュアン・ゾーン内の  $k$  のみで格子振動を記述できる

# 長波長極限における原子の振動

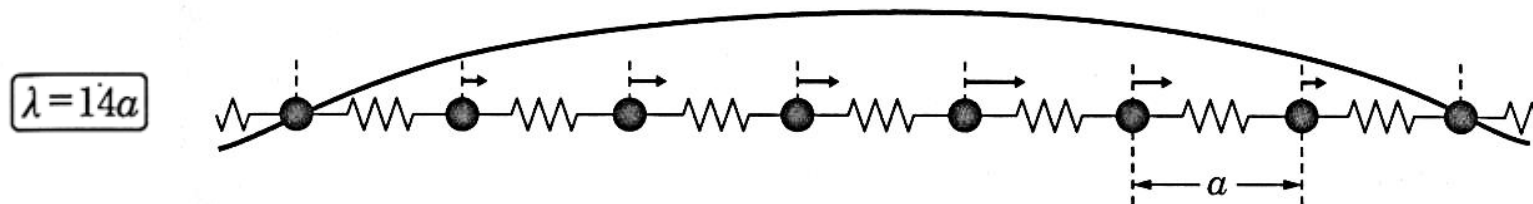
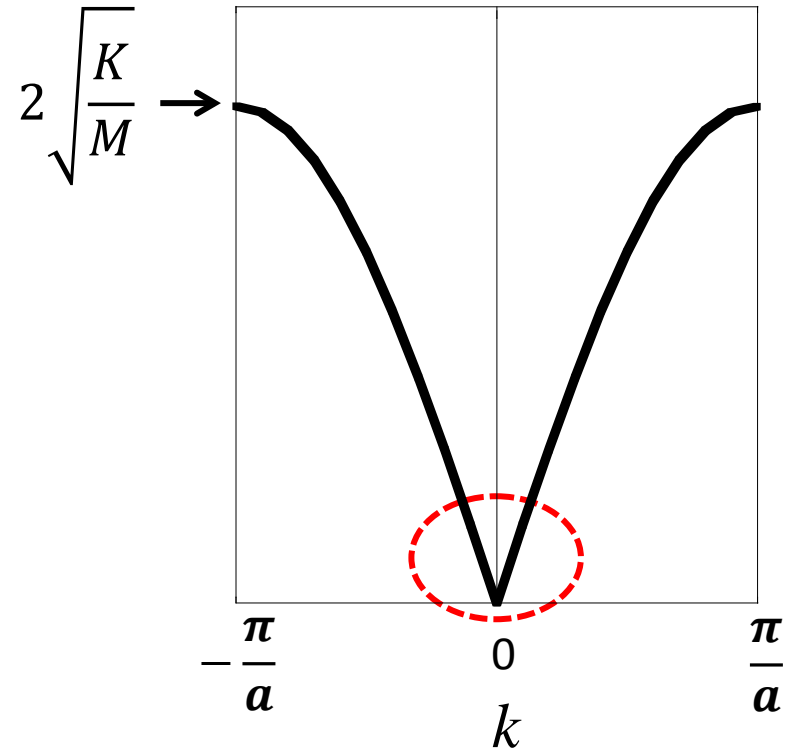
波長が原子間距離に比べて十分長い

$$ka \ll 1 \quad (\lambda \gg a)$$

$$\sin \frac{ka}{2} \cong \frac{ka}{2} \quad \text{と近似できるので}$$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \cong ka \sqrt{\frac{K}{M}} \propto k$$

長波長極限では、連続媒質中の波  
(音波など) の結果  $\omega = vk$  と一致



原子間の変位差が小さく、復元力が小さい → 振動数が小さい (長周期振動)

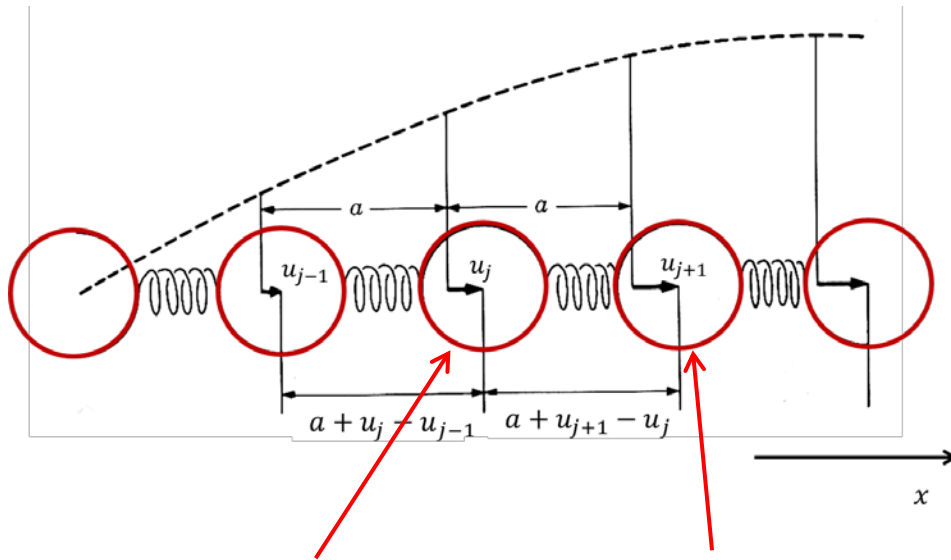


# ゾーン境界における原子の振動①

ゾーン境界:  $k = \pm \pi/a$

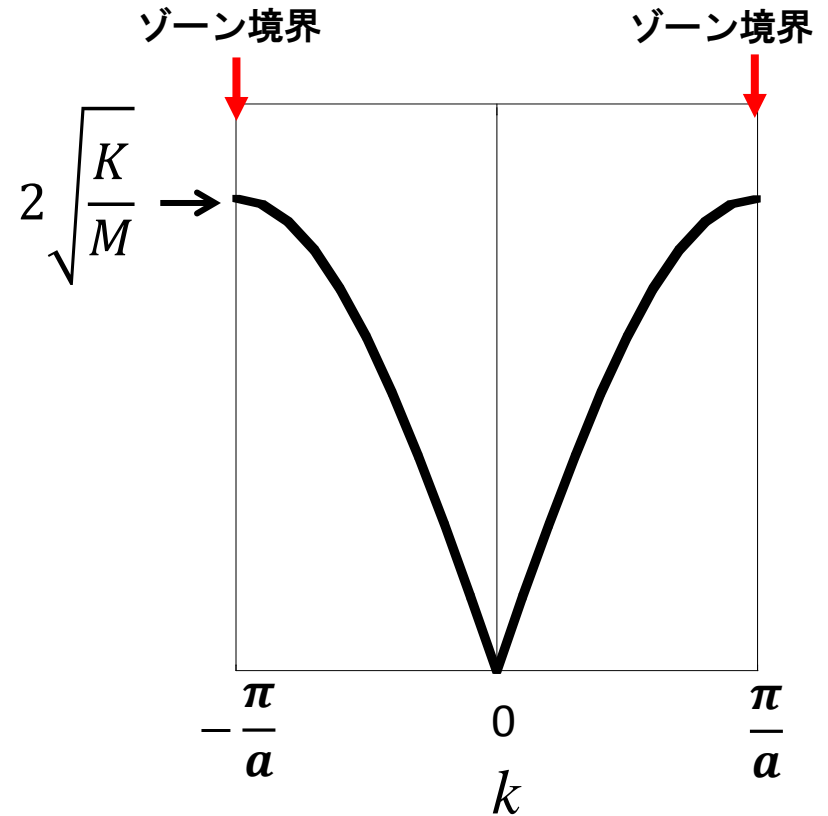
$$\omega = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| = 2 \sqrt{\frac{K}{M}}$$

●この時、どのような原子の振動？



$$u_j = A e^{ijka} e^{-i\omega t}$$

$$u_{j+1} = A e^{ik(j+1)a} e^{-i\omega t}$$

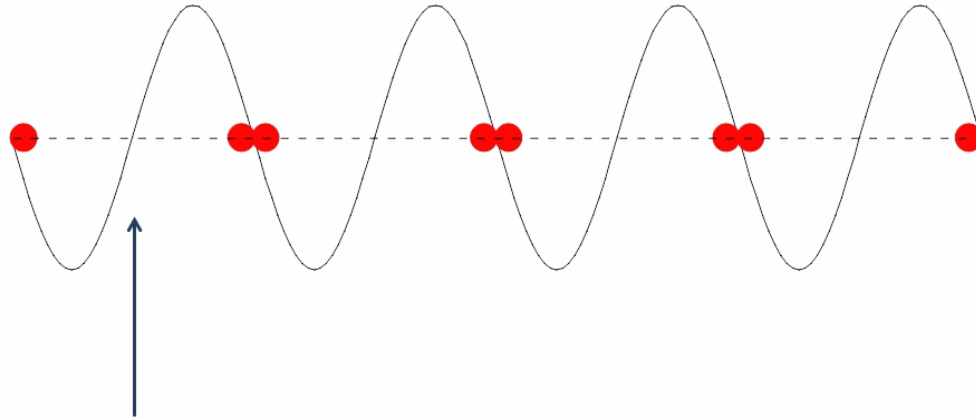


隣合う原子の変位の比：

$$\frac{u_{j+1}}{u_j} = e^{ika} = e^{i\pi} = -1$$

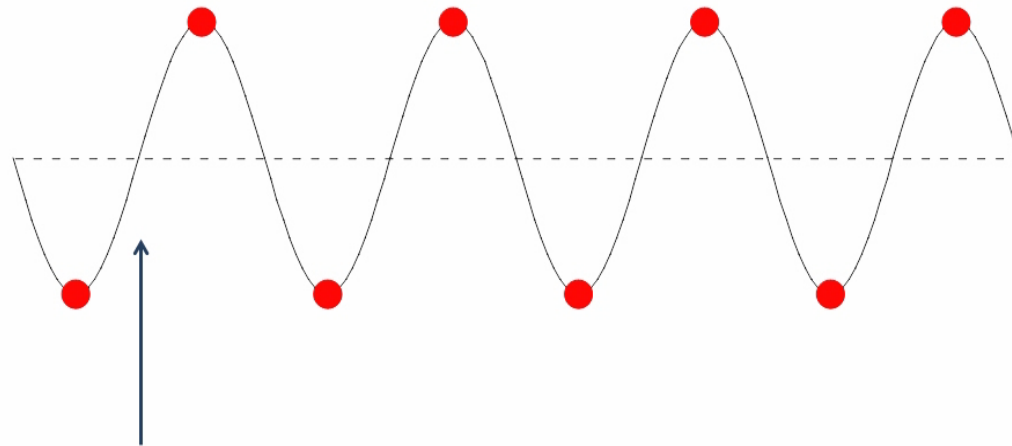
# ゾーン境界における原子の振動②

## 縦波



節の位置は変化しない

## 横波



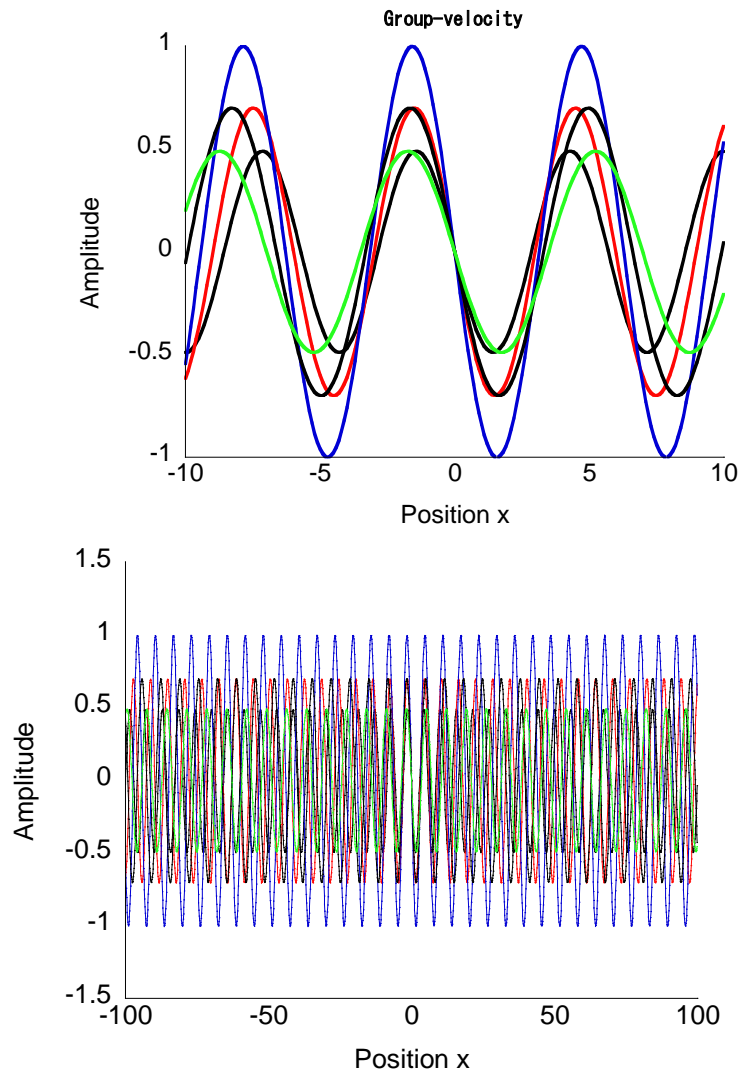
節の位置は変化しない

✓ 隣合う原子は互いに逆向きの変位を持ち $e^{-i\omega t}$  で振動

✓ 定在波となる(節の位置は不変)

# 波束

波束： 様々な波数  $k$  の波の重ね合わせ。空間的に局在



$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (\text{包絡線 の 速度})$$

