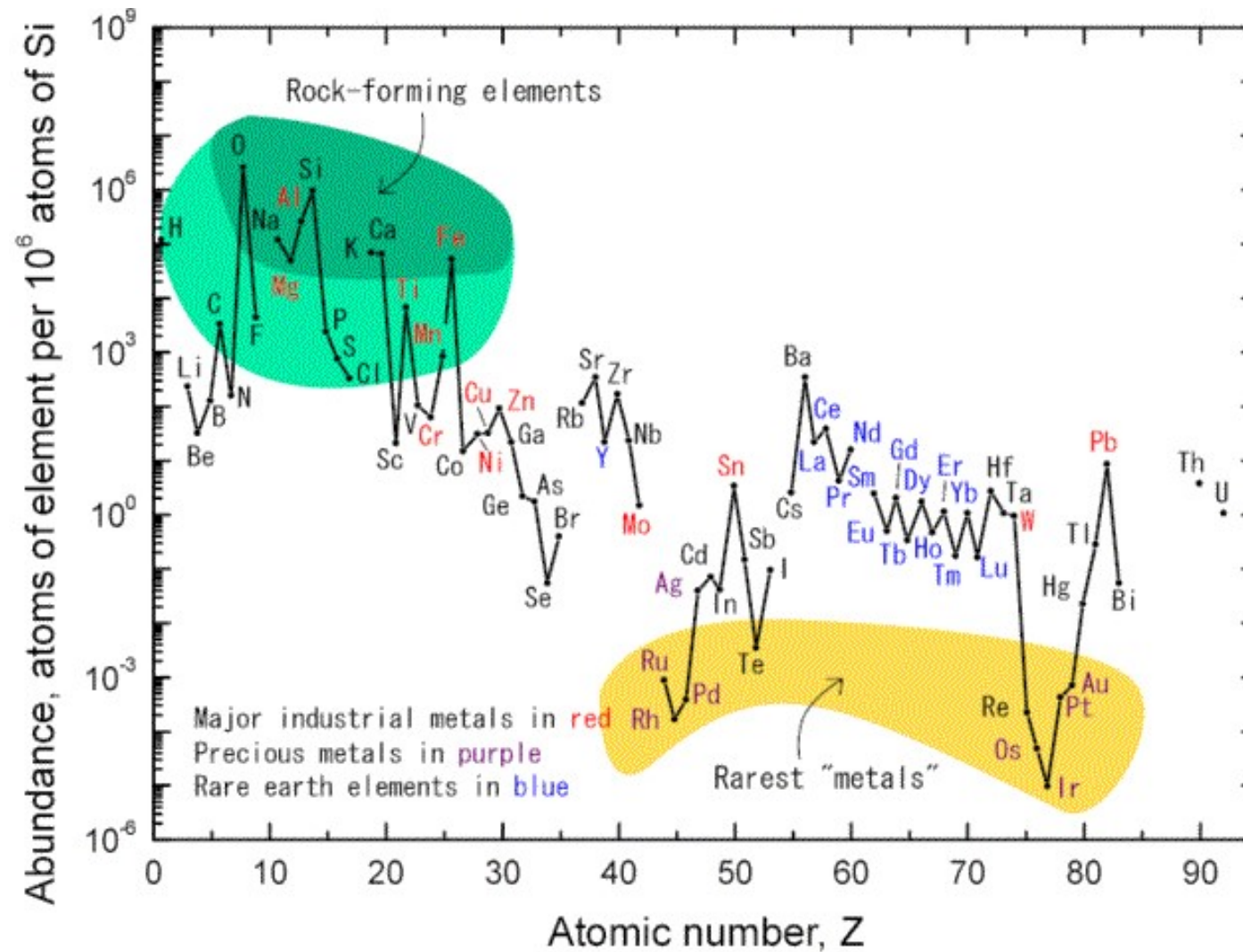


地表付近の元素構成比率



宇宙の 構成元素の量

1	Hydrogen	739,000
2	Helium	240,000
8	Oxygen	10,400
6	Carbon	4,600
10	Neon	1,340
26	Iron	1,090
7	Nitrogen	960
14	Silicon	650
12	Magnesium	580
16	Sulfur	440

(mass fraction)

Chemical elements

GROUP

1

IA

1

1.0079

H

HYDROGEN

2

6.941

Li

LITHIUM

3

9.0122

Be

BERYLLIUM

11

22.990

Na

SODIUM

12

24.305

Mg

MAGNESIUM

13

10.811

B

BORON

14

12.011

C

CARBON

15

14.007

N

NITROGEN

16

15.999

O

OXYGEN

17

18.998

F

FLUORINE

18

20.180

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

23

50.942

V

VANADIUM

24

51.996

Cr

CHROMIUM

25

54.938

Mn

MANGANESE

26

55.845

Fe

IRON

27

58.933

Co

COBALT

28

58.693

Ni

NICKEL

29

63.546

Cu

COPPER

30

65.39

Zn

ZINC

31

69.723

Ga

GALLIUM

32

72.64

Ge

GERMANIUM

33

74.922

As

ARSENIC

34

78.96

Se

SELENIUM

35

79.904

Br

BROMINE

36

83.80

Kr

KRYPTON

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

39

88.906

Y

YTTRIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

41

92.906

Nb

NIOBIUM

42

95.94

Mo

MOLYBDENUM

43

(98)

Tc

TECHNETIUM

44

101.07

Ru

RUTHENIUM

45

102.91

Rh

RHODIUM

46

106.42

Pd

PALLADIUM

47

107.87

Ag

SILVER

48

112.41

Cd

CADMIUM

49

114.82

In

INDIUM

50

118.71

Sn

TIN

51

121.76

Sb

ANTIMONY

52

127.60

Te

TELLURIUM

53

126.90

I

IODINE

54

131.29

Xe

XENON

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

57-71

La-Lu

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

81

204.38

Tl

THALLIUM

82

207.2

Pb

LEAD

83

208.98

Bi

BISMUTH

84

(209)

Po

POLONIUM

85

(210)

At

ASTATINE

86

(222)

Rn

RADON

87

(223)

Fr

FRANCIUM

88

(226)

Ra

RADIUM

89-103

Ac-Lr

Actinide

104

(261)

Rf

RUTHERFORDIUM

105

(262)

Db

DUBNIUM

106

(266)

Sg

SEABORGIUM

107

(264)

Bh

BOHRNIUM

108

(277)

Hs

HASSIUM

109

(268)

Mt

MEITNERIUM

110

(281)

Uun

UNUNNIUM

111

(272)

Uuu

UNUNUNIUM

112

(285)

Uub

UNUNBIUM

113

Nh

UNUNTRIUM

114

(289)

Uuq

UNUNQUADIUM

GROUP

13

IIIA

14

IVA

15

VA

16

VIA

17

VIIA

18

VIIIA

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

Metal

Semimetal

Nonmetal

1 Alkali metal

2 Alkaline earth metal

Transition metals

Lanthanide

Actinide

16 Chalcogens element

17 Halogens element

18 Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gas

Fe - solid

Ga - liquid

Tc - synthetic

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM

58 140.12 Ce CERIUM

59 140.91 Pr PRASEODYMIUM

60 144.24 Nd NEODYMIUM

61 (145) Pm PROMETHIUM

62 150.36 Sm SAMARIUM

63 151.96 Eu EUROPIUM

64 157.25 Gd GADOLINIUM

65 158.93 Tb TERBIUM

66 162.50 Dy DYSPROSIUM

67 164.93 Ho HOLMIUM

68 167.26 Er ERBIUM

69 168.93 Tm THULIUM

70 173.04 Yb YTTERBIUM

71 174.97 Lu LUTETIUM

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM

90 232.04 Th THORIUM

91 231.04 Pa PROTACTINIUM

92 238.03 U URANIUM

93 (237) Np NEPTUNIUM

94 (244) Pu PLUTONIUM

95 (243) Am AMERICIUM

96 (247) Cm CURIUM

97 (247) Bk BERKELIUM

98 (251) Cf CALIFORNIUM

99 (252) Es EINSTEINIUM

100 (257) Fm FERMIUM

101 (258) Md MENDELEVIUM

102 (259) No NOBELIUM

103 (262) Lr LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)

Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (adivar@netlinx.com)

http://www.ktf-split.hr/periodni/en/

Copyright © 1998-2003 EniG (eni@ktf-split.hr)



Body

H : 60%

O : 25.5%

C : 10.5%

N : 2.4%

P : 0.1%

S : 0.1%

(component ratio)

シュレディンガー方程式

波動関数 $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R(r)Y(\theta, \varphi)} \nabla^2 R(r)Y(\theta, \varphi) + V(r) = \lambda : \text{定数 (エネルギー)}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\frac{1}{R(r)} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{2m}{\hbar^2} V(r) = -\frac{2m}{\hbar^2} \lambda$$

変数分離

$$\frac{r^2}{R(r)} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (V(r) - \lambda) \right) R(r) = l(l+1) : \text{定数}$$

$$l(l+1) = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\theta, \varphi)$$

球面調和関数

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right\} Y(\theta, \varphi) = 0$$

$$Y(\theta, \varphi) = C_{lm} P_l^m(x) e^{im\varphi}$$

$$x = \cos \theta \quad dx = d(\cos \theta) = -\sin \theta d\theta = -\sqrt{1-x^2} d\theta$$

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^m(x)}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^m(x) = 0$$

$$P_l^m(x) = \frac{1}{(2l)!!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

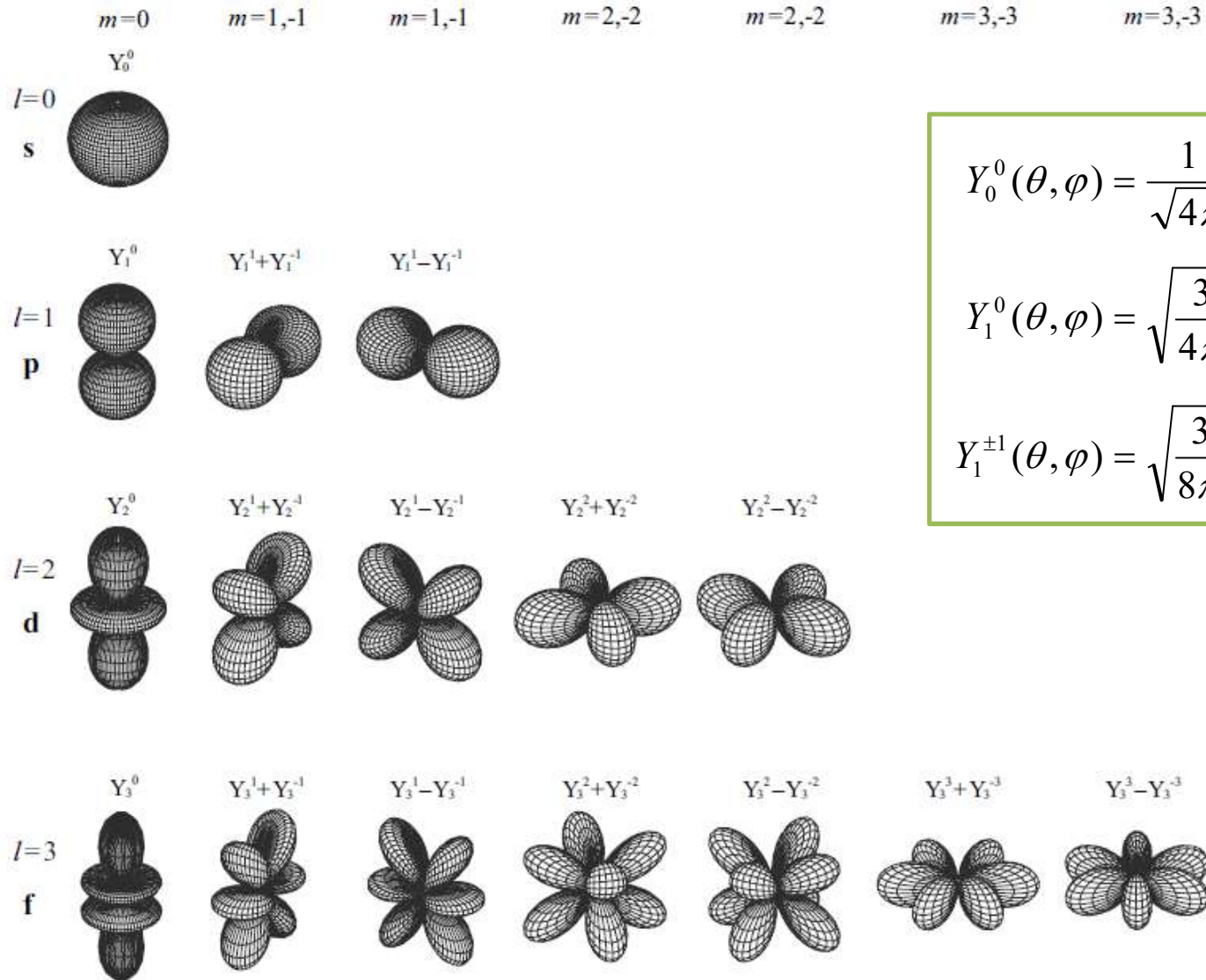
Legendre 陪多項式

$$P_0^0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) = x = \cos \theta$$

$$P_1^1(x) = \sqrt{1-x^2} = \sin \theta$$

球面調和関数の角度依存性

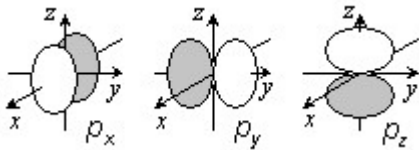
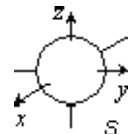
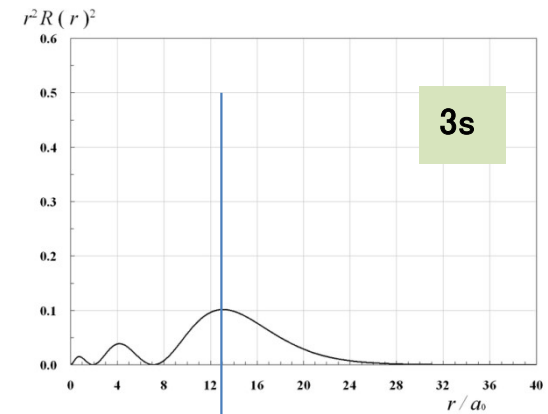
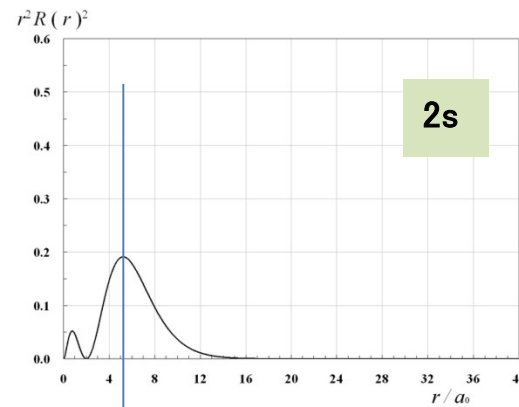
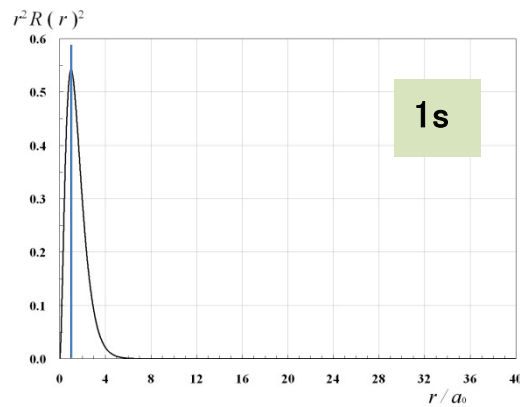


$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

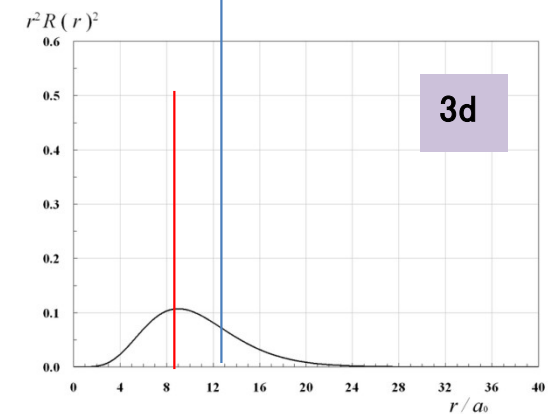
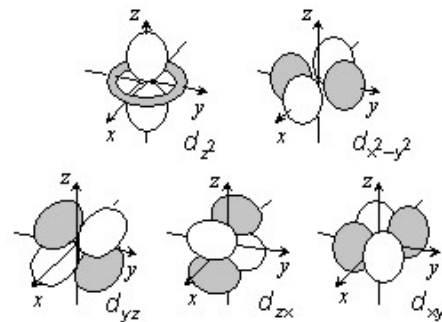
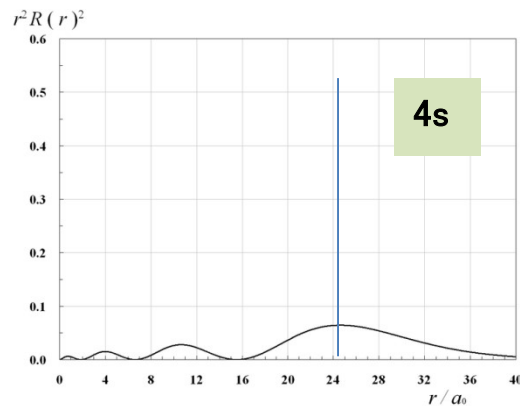
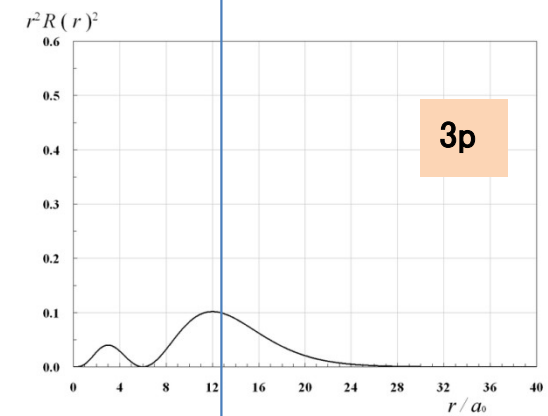
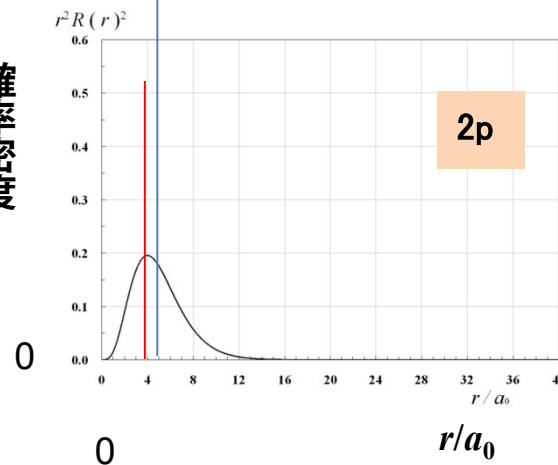
$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

各電子軌道の動径分布関数



確率密度



原子の凝集機構

化学結合の起源

元素の周期表

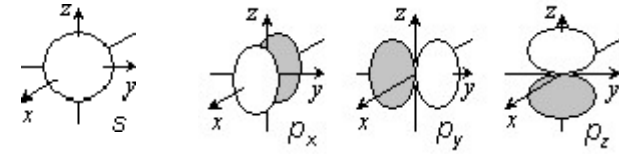
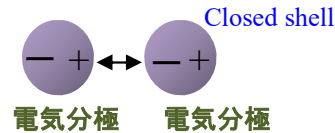
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37 Rb	38 Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55 Cs	56 Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
73 Fr	74 Ra	A															
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

閉殻 (18族)

希ガス He, Ne, etc.

融点
Ne -249 °C
Ar -189 °C

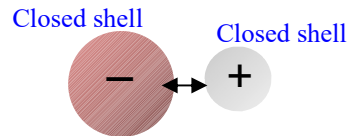
ファンデルワールス結合



ほぼ閉殻 (16, 17族)、(1, 2族)

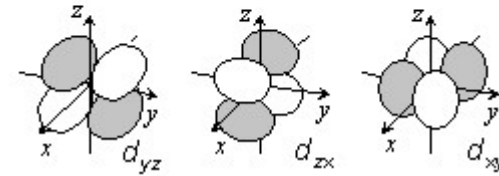
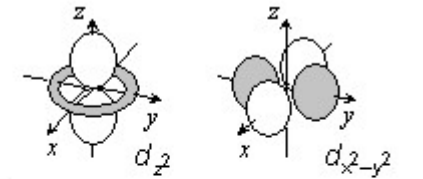
分極、イオン化が容易

イオン結合



絶縁体

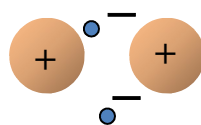
融点
NaCl 800 °C
CaCl₂ 772 °C



D軌道を部分占有 (遷移金属)

内殻電子による静電遮蔽

金属結合



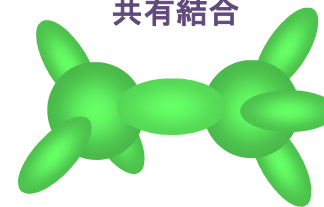
金属

融点
Zn 420 °C
Fe 1535 °C
Cu 1085 °C
Au 1064 °C
W 3387 °C

P軌道を部分占有 (14, 15, 16族)

共有結合

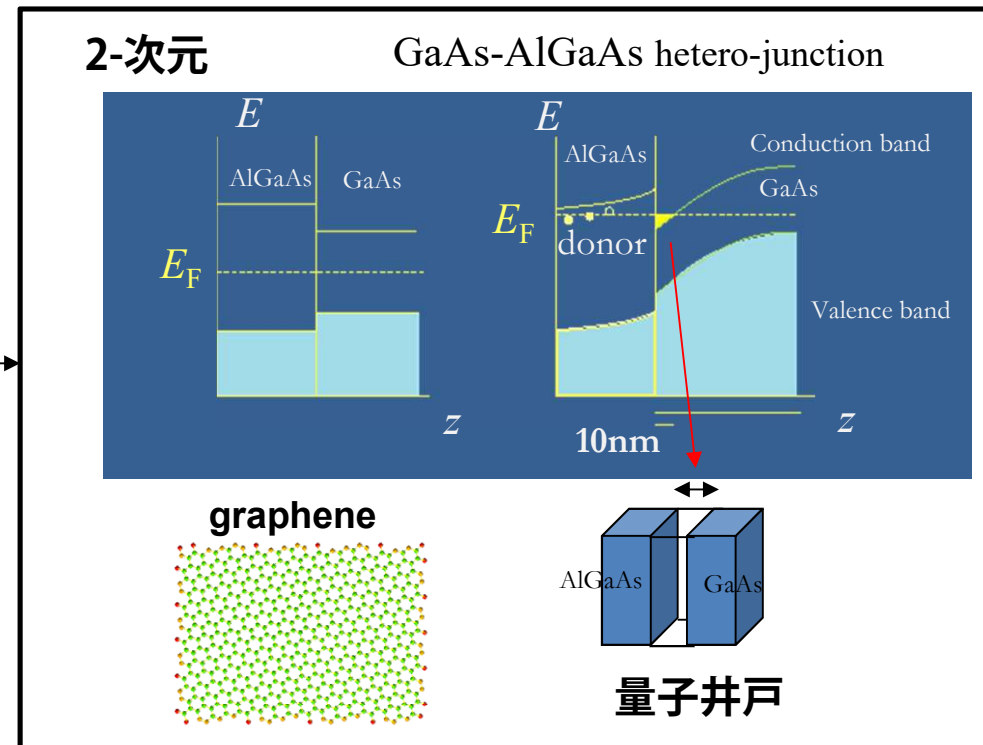
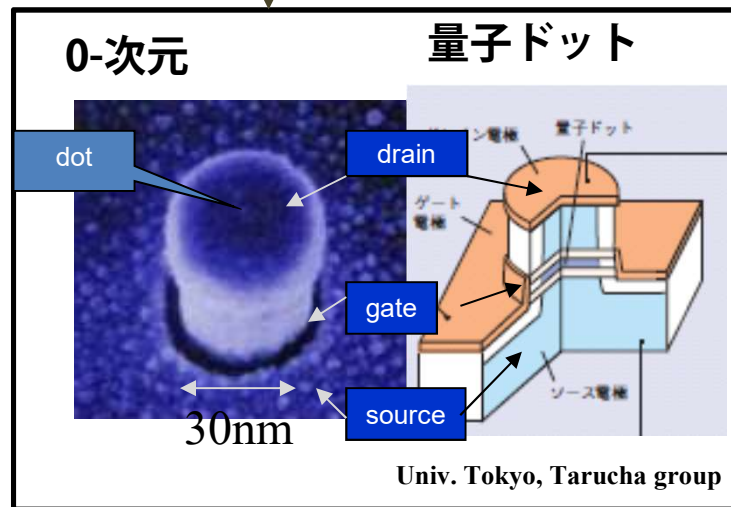
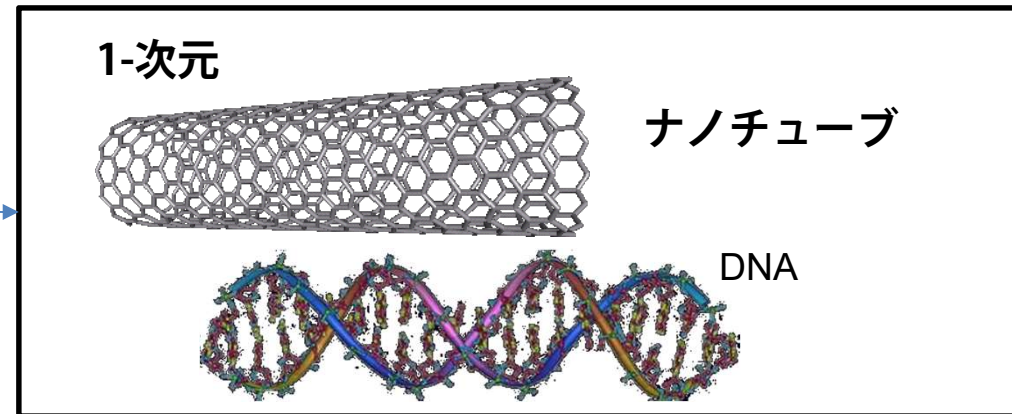
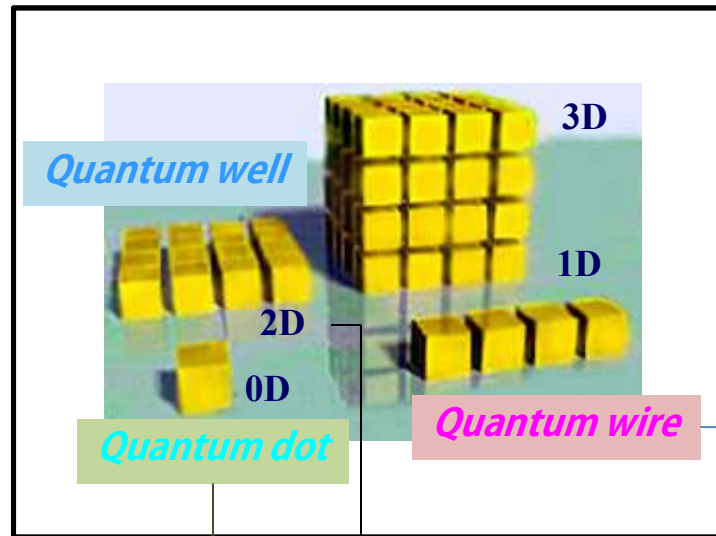
立体構造



融点
C >3500 °C
Si 1414 °C

電子は2つの原子の中間領域に局在 → 絶縁体

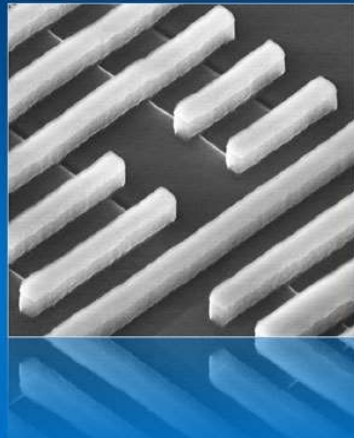
多様な凝集構造



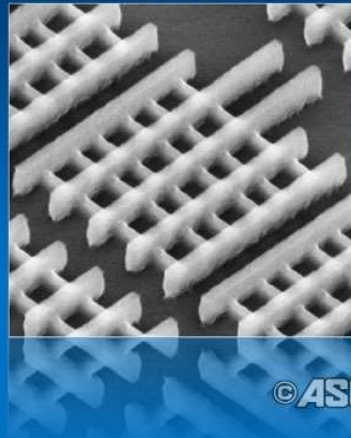
工業製品への応用

Intel 2012年の設備投資 約125億米ドル

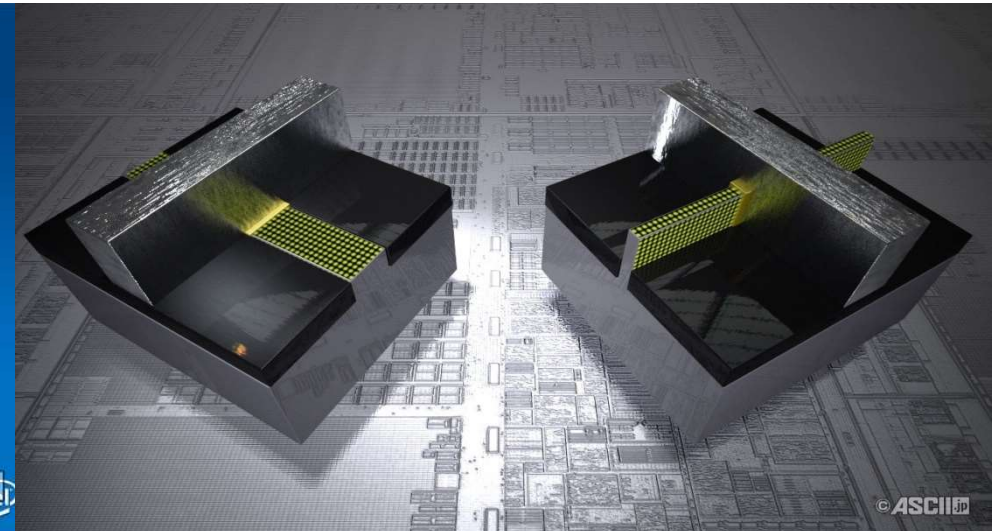
32 nm Planar Transistors



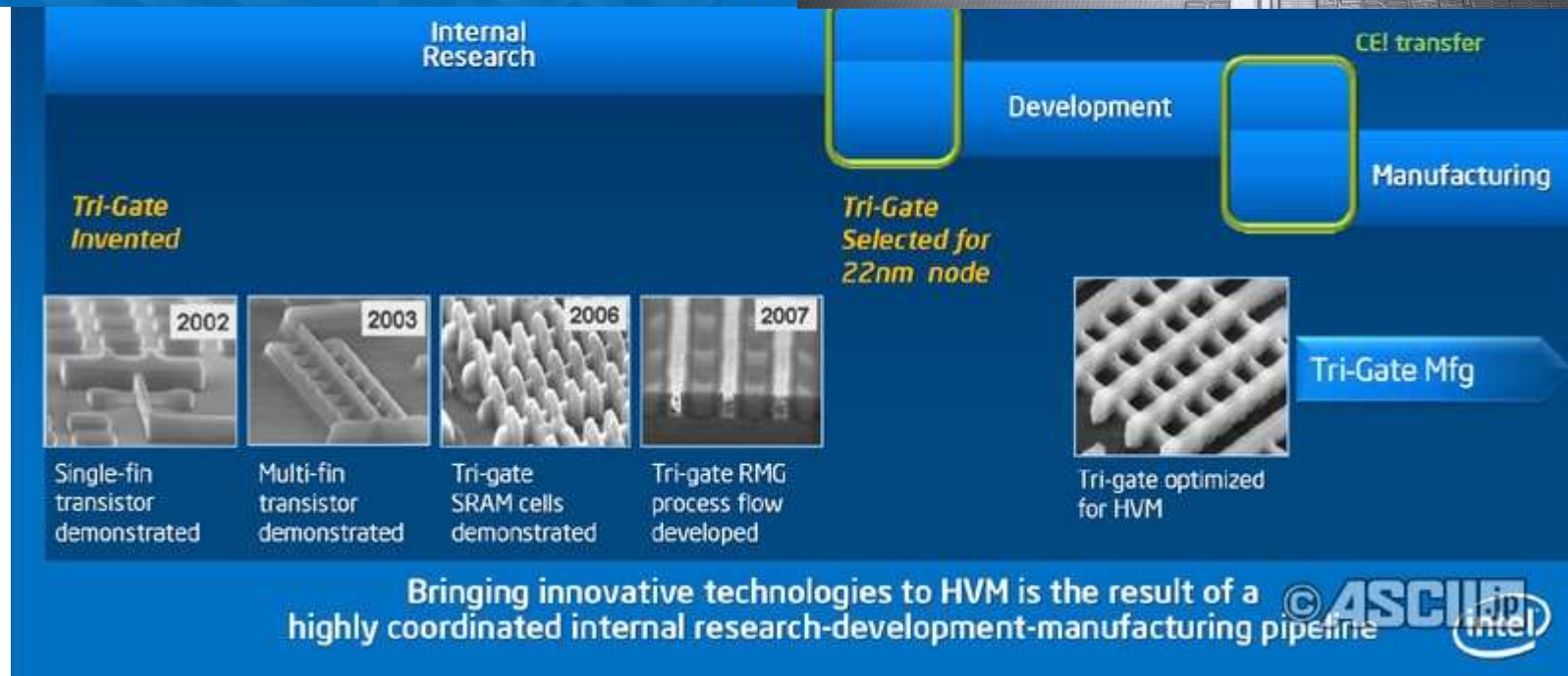
22 nm Tri-Gate Transistors



© ASCII intel



© ASCII intel



自由電子模型

相互作用を無視する金属の模型

アルカリ金属 (Li, Na, K)、 貴金属 (Cu, Ag, Au)

Na: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^1$

Cu: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^1$

s 電子1個が最外殻に存在

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

GROUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H	He																
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	

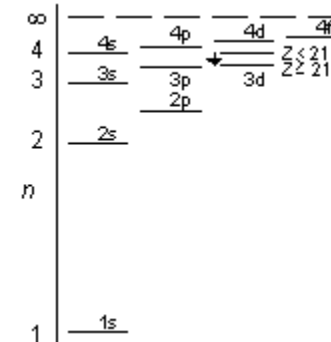
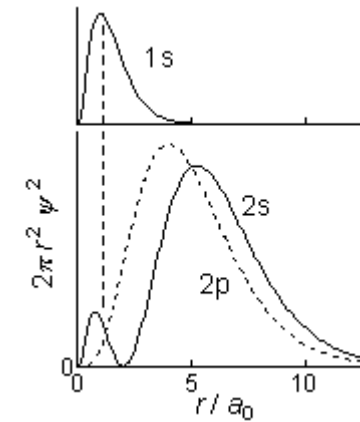
LANTHANIDE

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ACTINIDE

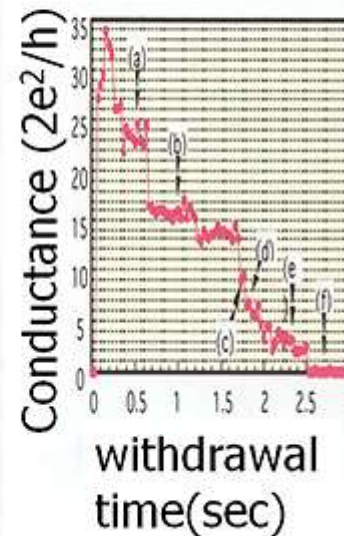
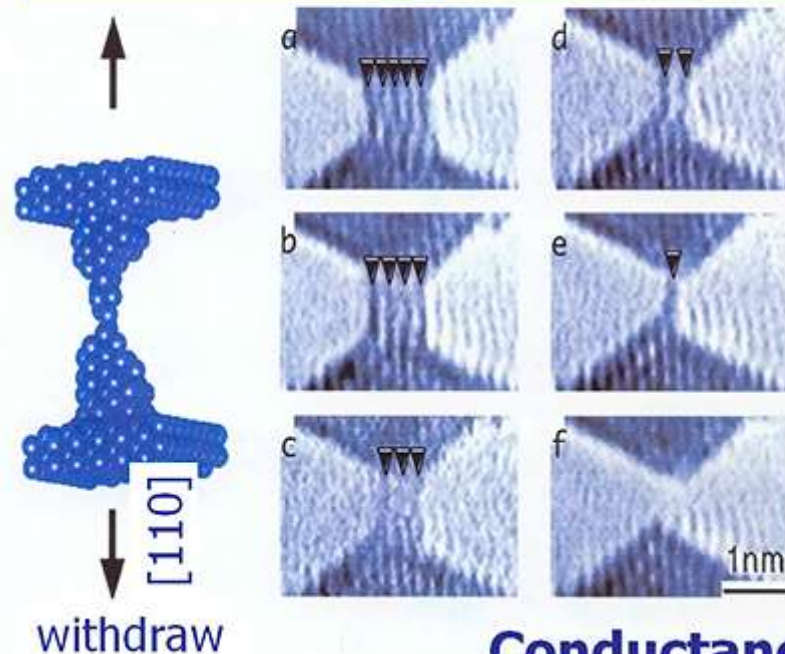
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Editor: Aditya Vardhan (adivar@netlinx.com)

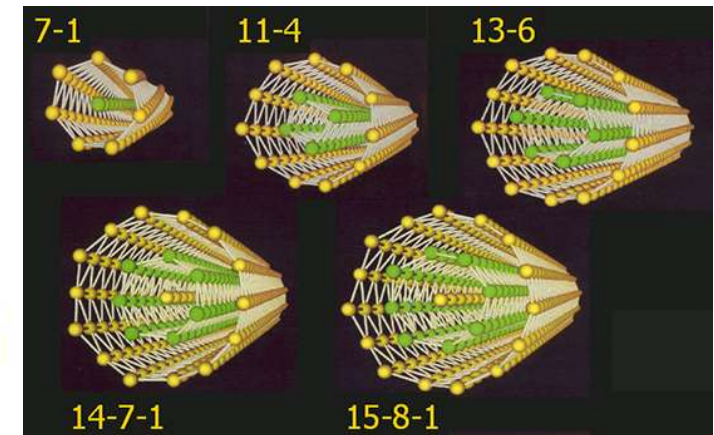


Auナノワイヤ

Simultaneous UHV-TEM&STM
on Gold [110] Nanowire



Conductance is quantized



Auナノワイヤの構造モデル

TEMとSTMの同時観察

東京工業大 高柳 研究室

自由電子とフェルミ面

Schrödinger equation

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad \text{運動エネルギーだけ} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\text{固有波動関数 } \Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{固有値 } \varepsilon = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$$

境界条件による量子化

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= \Psi(x+L, y, z) \\ &= \Psi(x, y+L, z) \\ &= \Psi(x, y, z+L) \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$$

$\varepsilon_0 = 0$	$(0,0,0)$	(n_x, n_y, n_z)
$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{2mL^2}$	$(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$	
$\varepsilon_2 = \frac{2h^2}{2mL^2}$	$(\pm 1, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, \pm 1), (0, \pm 1, \pm 1)$	
$\varepsilon_3 = \frac{3h^2}{2mL^2}$	$(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$	
$\varepsilon_4 = \frac{4h^2}{2mL^2}$	$(\pm 2, 0, 0), (0, \pm 2, 0), (0, 0, \pm 2)$	

フェルミエネルギー

T=0 で電子が占有する最大のエネルギー準位

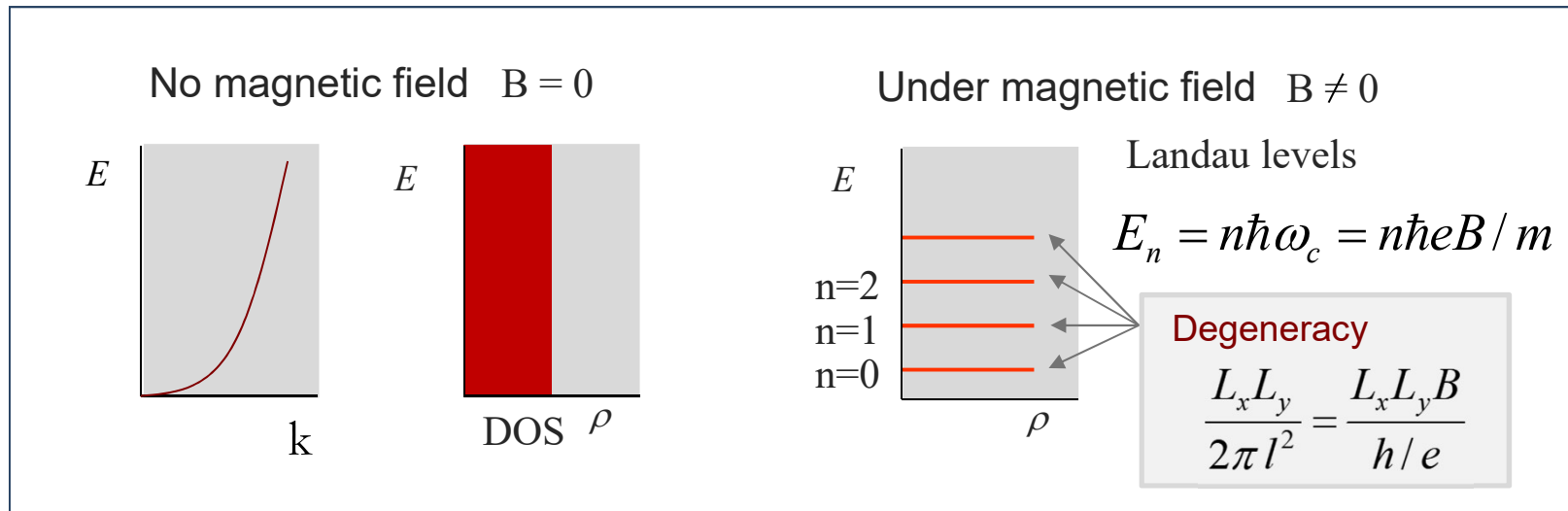
フェルミ面

T=0 で占有、非占有状態を分ける波数空間における境界面

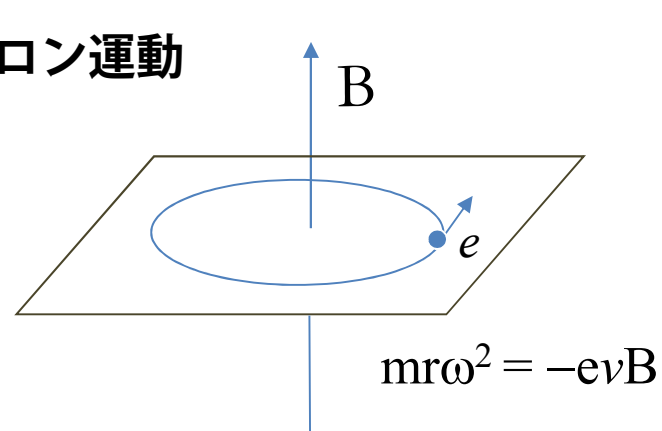
フェルミ面の内側の状態数は電子数に等しい

$$2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} = N$$

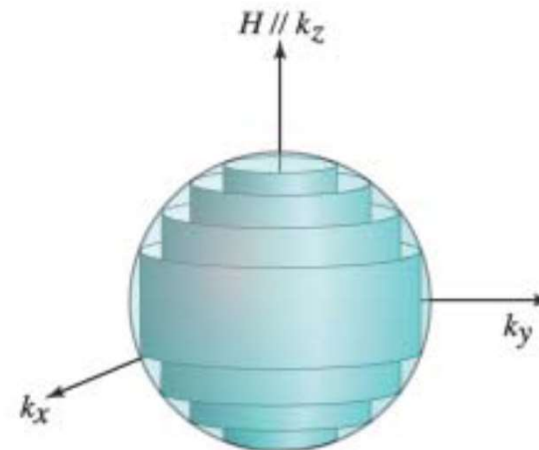
ランダウ準位



サイクロトロン運動



$\omega_c = eB/m$: サイクロトロン振動数

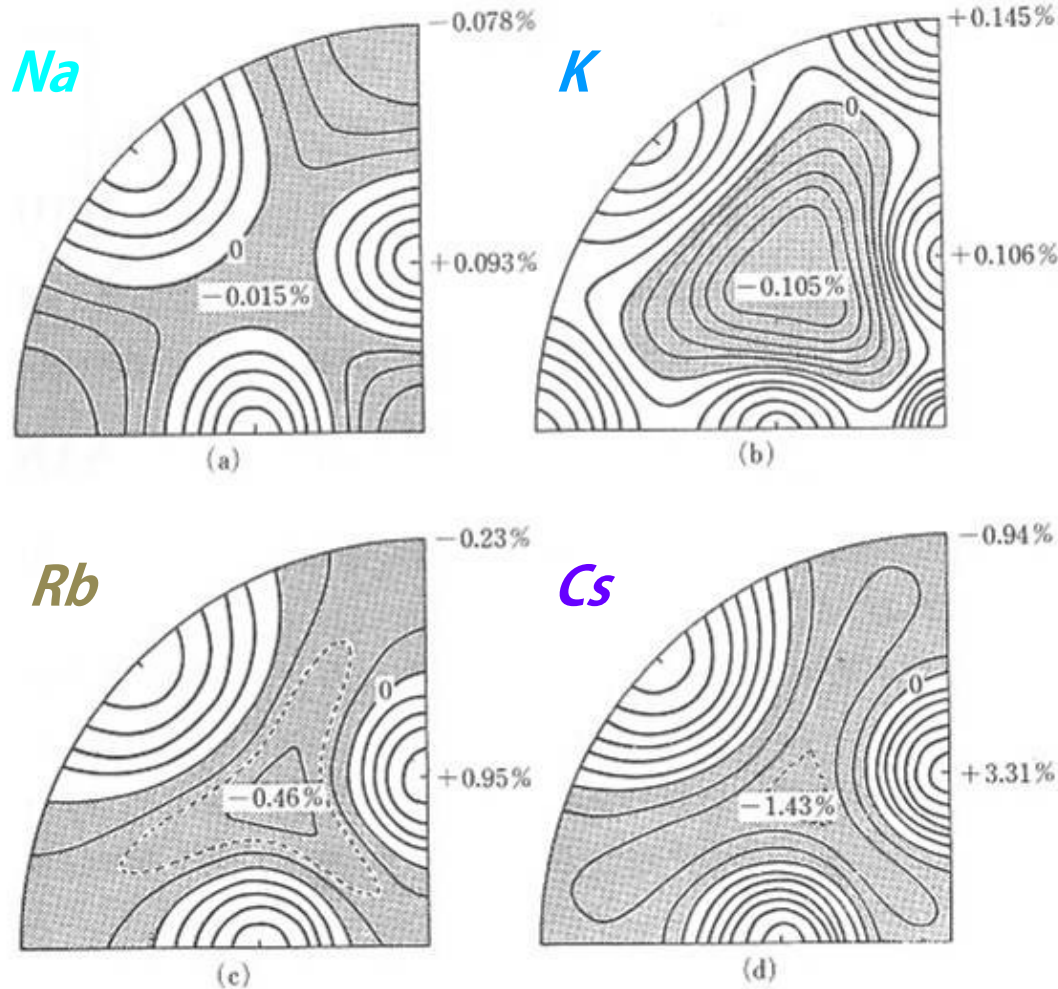


アルカリ金属のフェルミ面

フェルミ面は3%以内の精度で球形

6

1 相互作用のない電子系



ドハース・ファン
アルフェン (dHvA) 効果

磁化が磁場の増加
に対して振動

振動の周期はフェ
ルミ面の極値断面
積の逆数に比例

フェルミ面の形状
を観測できる

D. Shoenberg (1969)

金属の低温物性

内部エネルギー

$$U = 2L^3 \int d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon - \mu)$$

$$U = U(T=0, \mu = \varepsilon_F) + 2L^3 N(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \dots$$

比熱

$$\frac{C(T)}{L^3} = \frac{1}{L^3} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} N(\varepsilon_F) k_B^2 T \equiv \gamma T$$

フェルミ分布関数 $\beta = 1/k_B T$

$$f(\varepsilon - \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

$$N_e = 2L^3 \int d\varepsilon N(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu)$$

μ : 化学ポテンシャル

N_e : 電子数

磁化

$$M = -\mu_B L^3 \int d\varepsilon [N(\varepsilon - \mu_B H) - N(\varepsilon + \mu_B H)] f(\varepsilon - \mu)$$

$$= 2\mu_B^2 H L^3 \int d\varepsilon N(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f(\varepsilon - \mu)}{\partial \varepsilon} \right]$$

磁化率

$$\chi = M / H L^3 = 2\mu_B^2 N(\varepsilon_F)$$

δ -function at low T

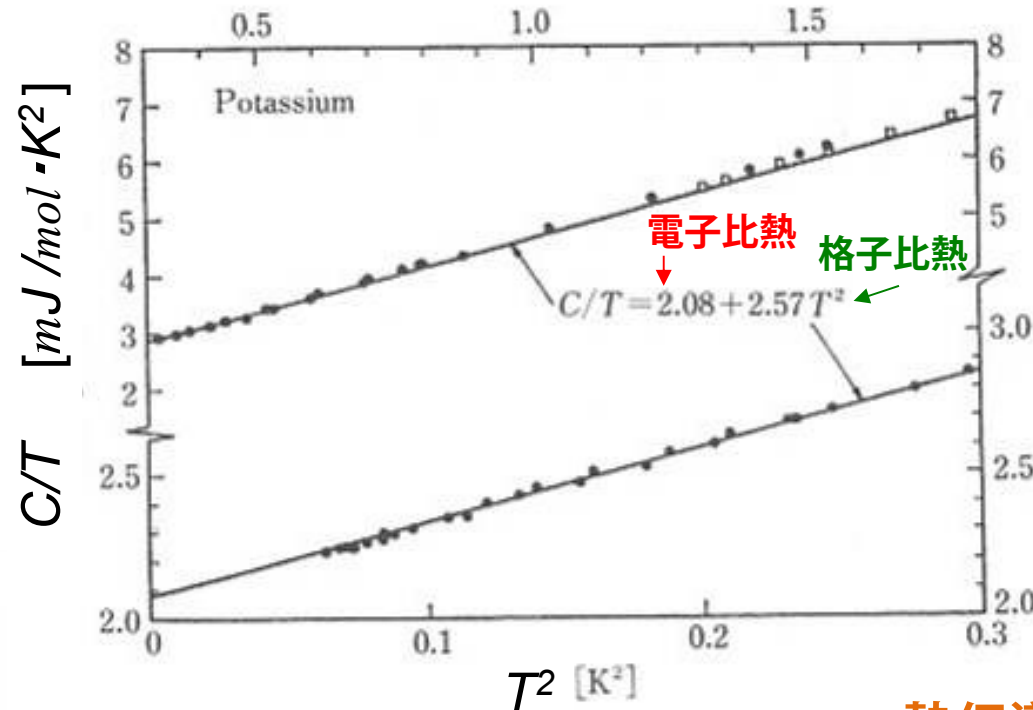
状態密度 at $T=0$

$$N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3 \varepsilon}}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (3\text{次元系})$$

金属の物性

金属カリウムの比熱

W.H.Lien / N.E.Phillips (1964)



電子比熱係数 γ

通常の金属: $\gamma \sim 1 \text{ mJ/mol K}^2$

重い電子系: $\gamma \sim 1000 \text{ mJ/mol K}^2$

電気抵抗

$10^{-8} \Omega \cdot m$ $0^\circ C$

Au	2.05
Ag	1.47
Cu	1.55
Fe	10 ~ 20
Ni	6.2
Pd	19.2

熱伝導率

$W \cdot m^{-1} K^{-1}$ $0^\circ C$

Au	319
Ag	428
Cu	403
Fe	33
Ni	94
Pd	36

熱伝導率

$W \cdot m^{-1} K^{-1}$ $0^\circ C$

SiO ₂	1.4
木材	0.15
ブロック	0.5

周期ポテンシャル

Schrödinger equation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r})$$

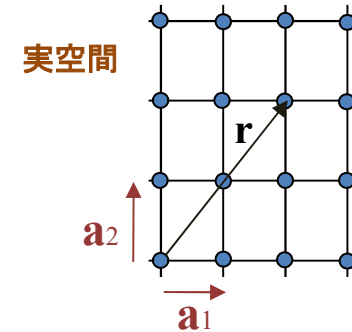
$V(\mathbf{r})$ のフーリエ変換

$$\begin{aligned} V_k &= \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{L^3} \int_{\text{unit cell}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \cdot \sum_{l_1, l_2, l_3} e^{-i\mathbf{k} \cdot (l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3)} \end{aligned}$$

周期ポテンシャル

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = V(\mathbf{r})$$

$\mathbf{a}_i$: 単位格子ベクトル



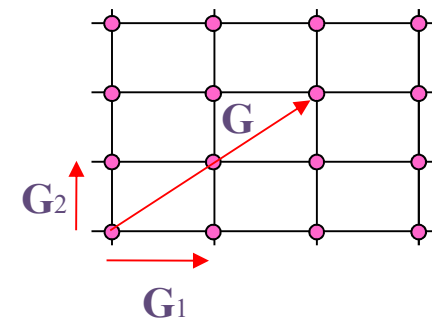
$$\sum_{l_1, l_2, l_3} e^{-i\mathbf{k} \cdot (l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3)} \neq 0 \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi n_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad n_i : \text{integer}$$

$$\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \mathbf{G}_i : \text{基本逆格子ベクトル}$$

$$\text{逆格子ベクトル} \quad \mathbf{G} = n_1 \mathbf{G}_1 + n_2 \mathbf{G}_2 + n_3 \mathbf{G}_3$$

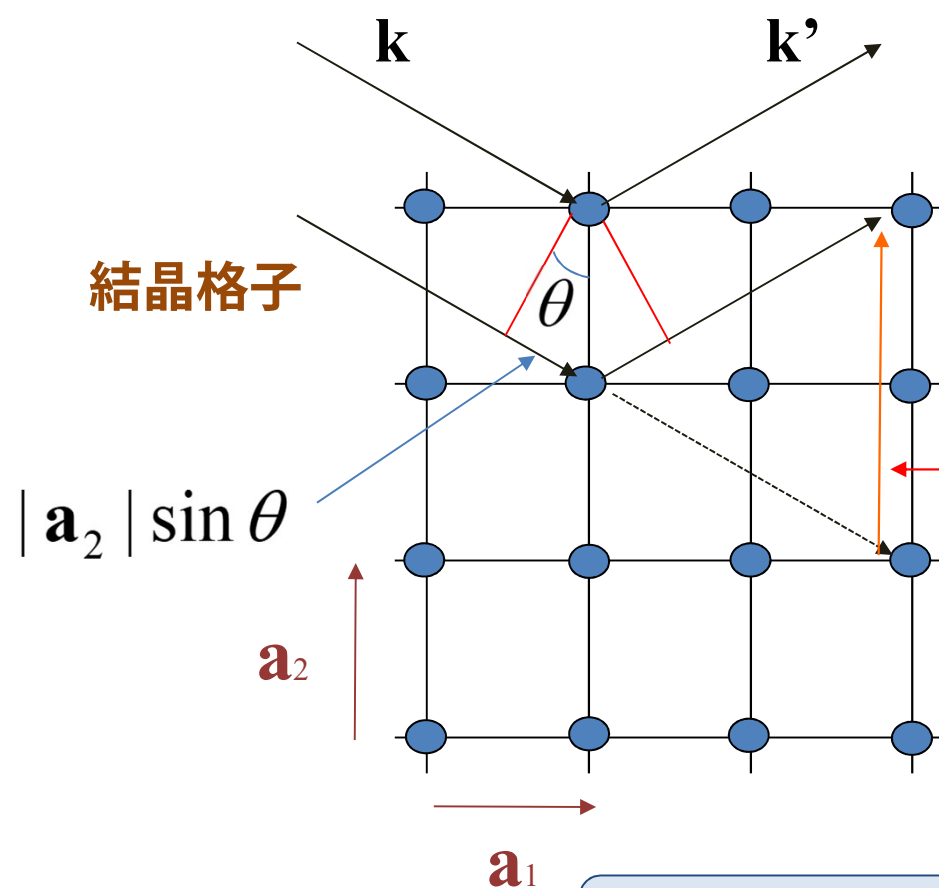
$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

逆格子空間



ブラッグ反射

ブラッグの反射条件



$$2 |\mathbf{a}_2| \sin \theta = n \lambda = n \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$$
$$\downarrow$$
$$2 |\mathbf{k}| \sin \theta = n \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_2|}$$

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2 |\mathbf{k}| \sin \theta$$
$$= n \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_2|}$$
$$= n |\mathbf{G}_2|$$

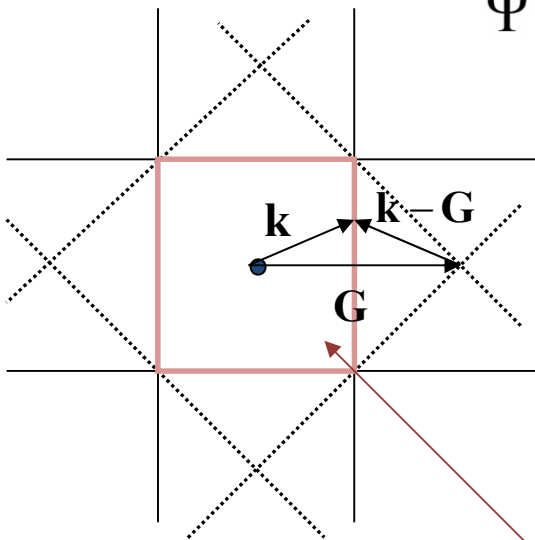
$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$$

ブリルアンゾーン

$$k^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2$$

周期境界条件

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}) \quad N_i : i \text{ 方向の単位格子の数}$$



$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1$$



$$N_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m_i$$



$$\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi$$

$$N_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{a}_i m_i$$



波数ベクトル $\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{G}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{G}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{G}_3$

ブリルアンゾーンの中の $\mathbf{k}$ 点の数 : $N_1 \times N_2 \times N_3$

$$-\frac{N_i}{2} < m_i \leq \frac{N_i}{2} \quad m_i : \text{integer}$$

周期ポテンシャル中の波動関数

Schrödinger equation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = E a_{\mathbf{k}} \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$$



$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = E a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}} \approx E a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad a_{\mathbf{k}} \approx 1, \quad a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \ll 1, \quad V_{\mathbf{G}} \ll 1$$

2次の微小量を無視

$$V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$

$$a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \approx \frac{V_{\mathbf{G}}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}} \quad E = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{V_{\mathbf{G}} V_{-\mathbf{G}}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{V_{\mathbf{G}} V_{-\mathbf{G}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}}$$

ブロッホ状態

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{R} + \mathbf{r})$$

$$\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

$V(\mathbf{r}) = 0$ における固有状態

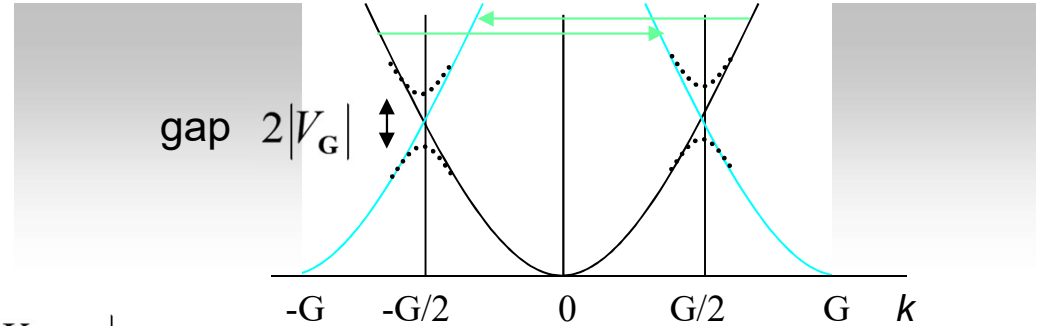
$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

バンドギャップの生成

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$$

$a_{\mathbf{k}}$ と $a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ だけが重要

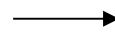
$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= E a_{\mathbf{k}} \\ \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}'} &= E a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} + V_{-\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} &= E a_{\mathbf{k}} \\ \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}} &= E a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\end{aligned} \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} - E & V_{-\mathbf{G}} \\ V_{\mathbf{G}} & \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}})^2 + V_{\mathbf{G}} V_{-\mathbf{G}}} \Rightarrow 2|V_{\mathbf{G}}| \text{ splitting}$$

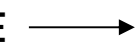
単位格子あたり偶数の電子



フェルミ準位以下のバンドを完全に占有



バンドギャップの存在



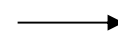
バンド絶縁体

Example : NaCl

Na: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^1$

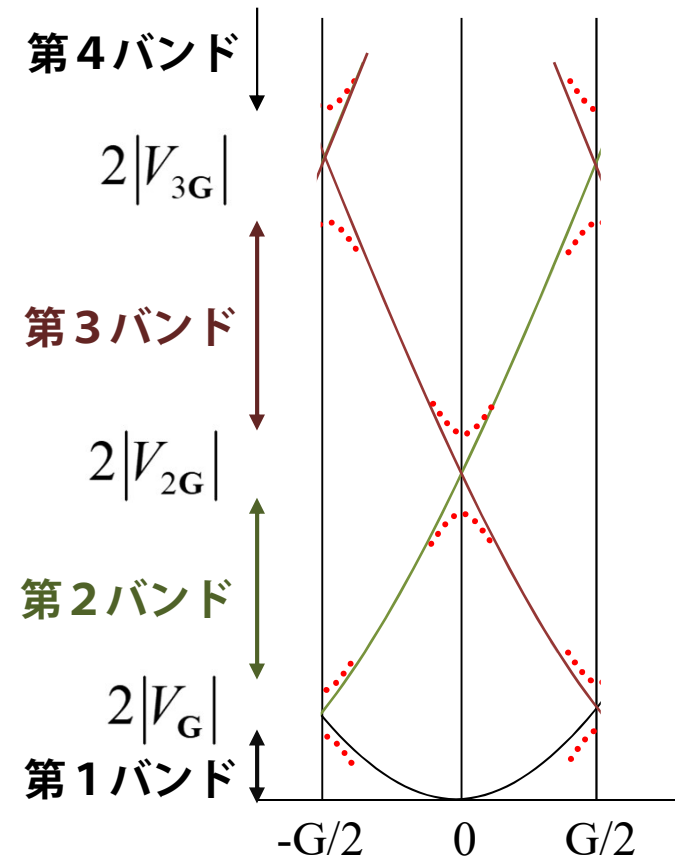
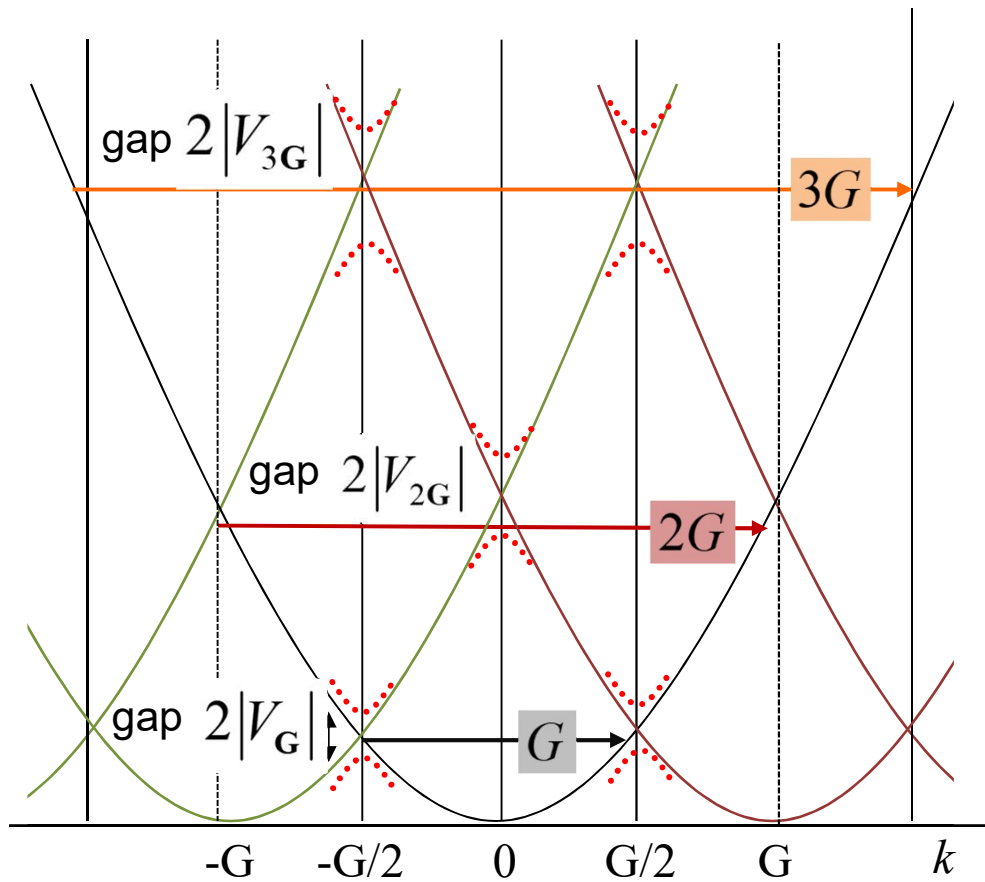
Cl: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^5$

電子数は偶数で14番目と15番目のバンド間にギャップが存在



NaCl は絶縁体

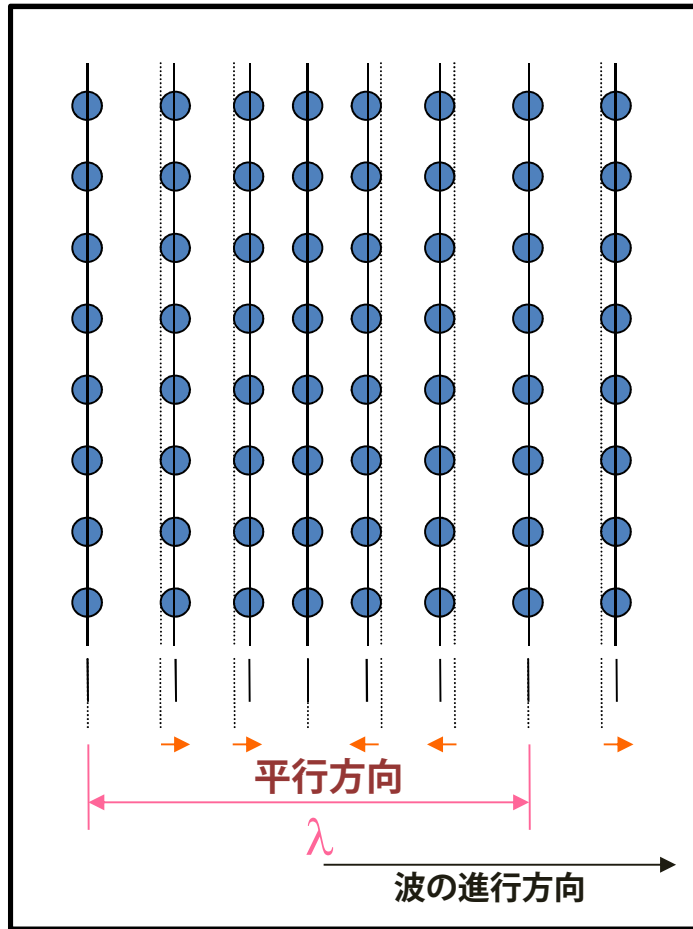
バンドギャップの生成



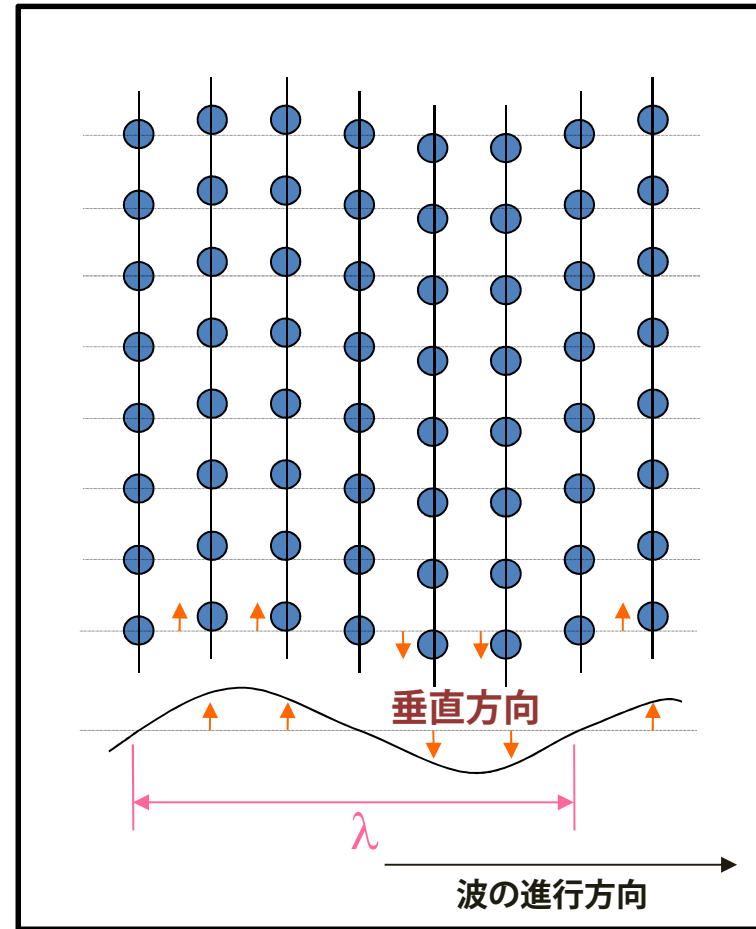
ブリルアンゾーンの中の k 点の数は
単位胞の数に等しい

格子振動

縦波



横波



n番目の原子面に働く力

$$F_n = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1})$$

u_n : n番目の原子面の平衡点からのずれ

運動方程式

$$M \frac{d^2}{dt^2} u_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

C
 $\downarrow$
 縦波 $C_{//}$ ヤング率
 横波 $C_{\perp}$ 剛性率

格子振動

K and $K+2\pi/a$ are equivalent

$$M \frac{d^2}{dt^2} u_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

$$-M\omega^2 u_n = 2C(\cos(Ka) - 1)u_n$$

$$u_n = u \exp(i\mathbf{K}na - i\omega t)$$

$$= u \exp(i\mathbf{K}na + i2\pi n - i\omega t)$$

$$= u \exp(i(\mathbf{K} + 2\pi/a)na - i\omega t)$$

$$-\omega^2 = \frac{2C}{M} (\cos(Ka) - 1)$$

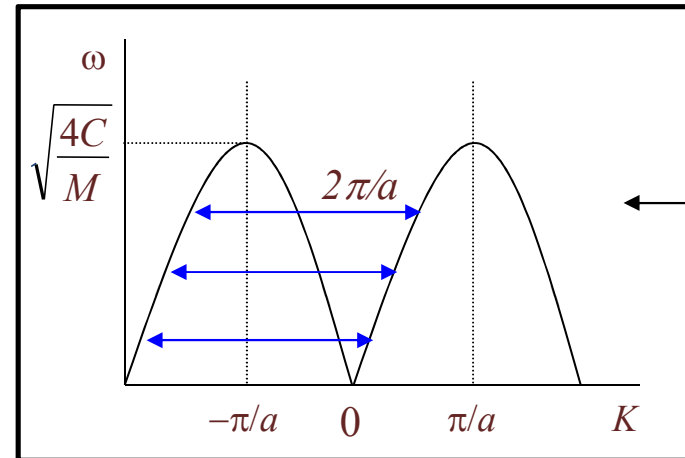
$$\cos x = \cos^2 \frac{x}{2} - \sin^2 \frac{x}{2} = 1 - 2\sin^2 \frac{x}{2}$$

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{2} Ka \right)$$

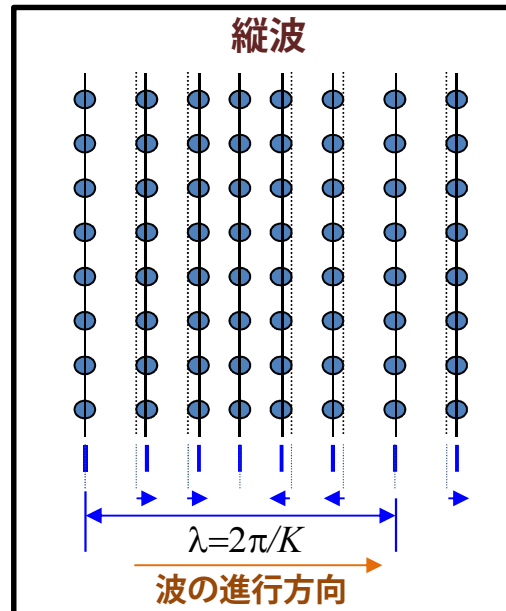
分散関係

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|$$

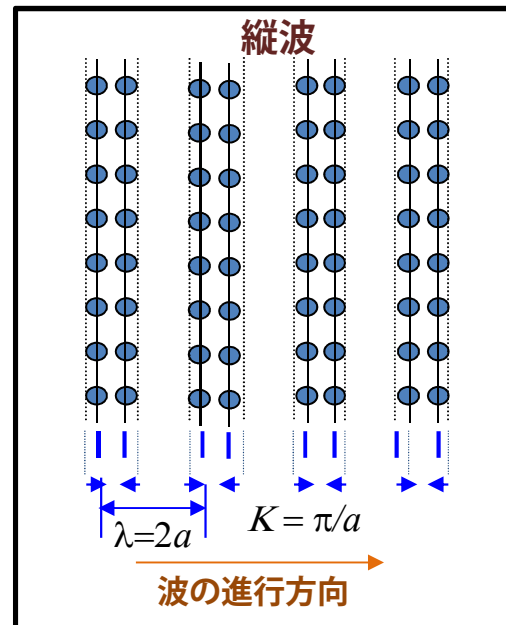
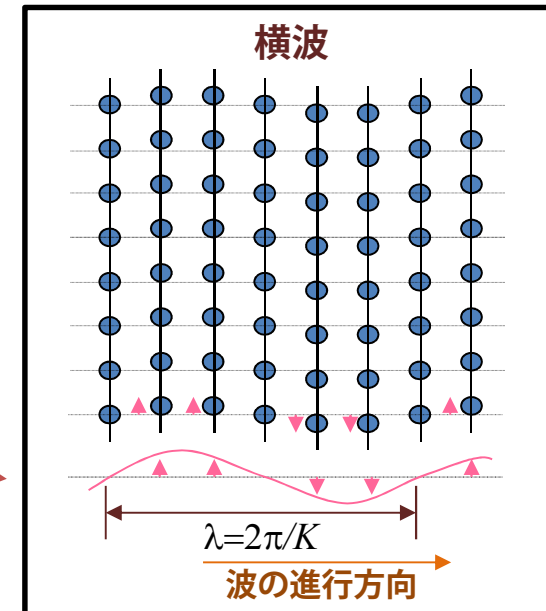
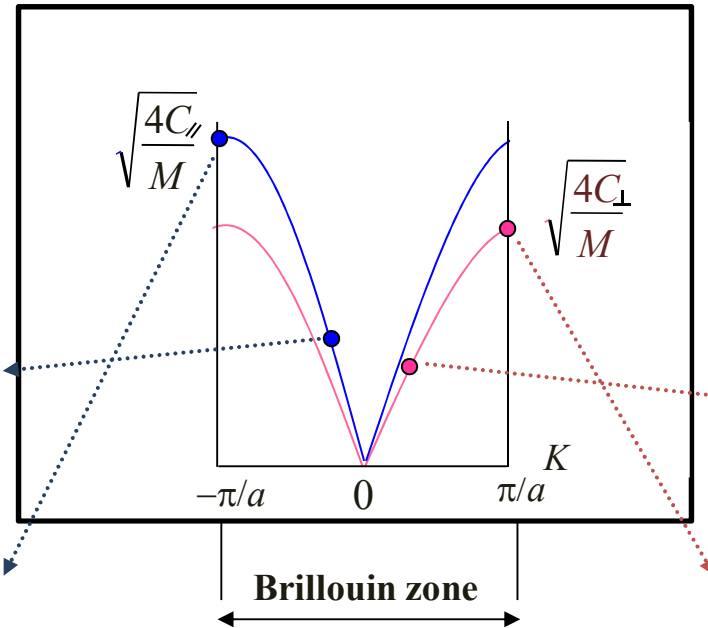
C
 $\downarrow$
 縦波 $C_{\parallel}$ ヤング率
 横波 $C_{\perp}$ 剛性率



格子振動



$C_{//}$ Yang's modulus $C_{\perp}$ Rigidity modulus

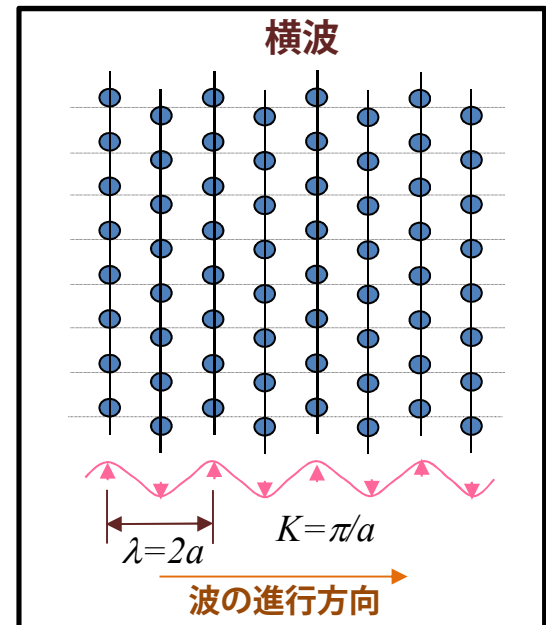


原子面の数: $N \rightarrow N$ 個の独立な K

$$-\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$

ゾーン境界 $K = \pi/a$

$$u_{n+1} = -u_n$$



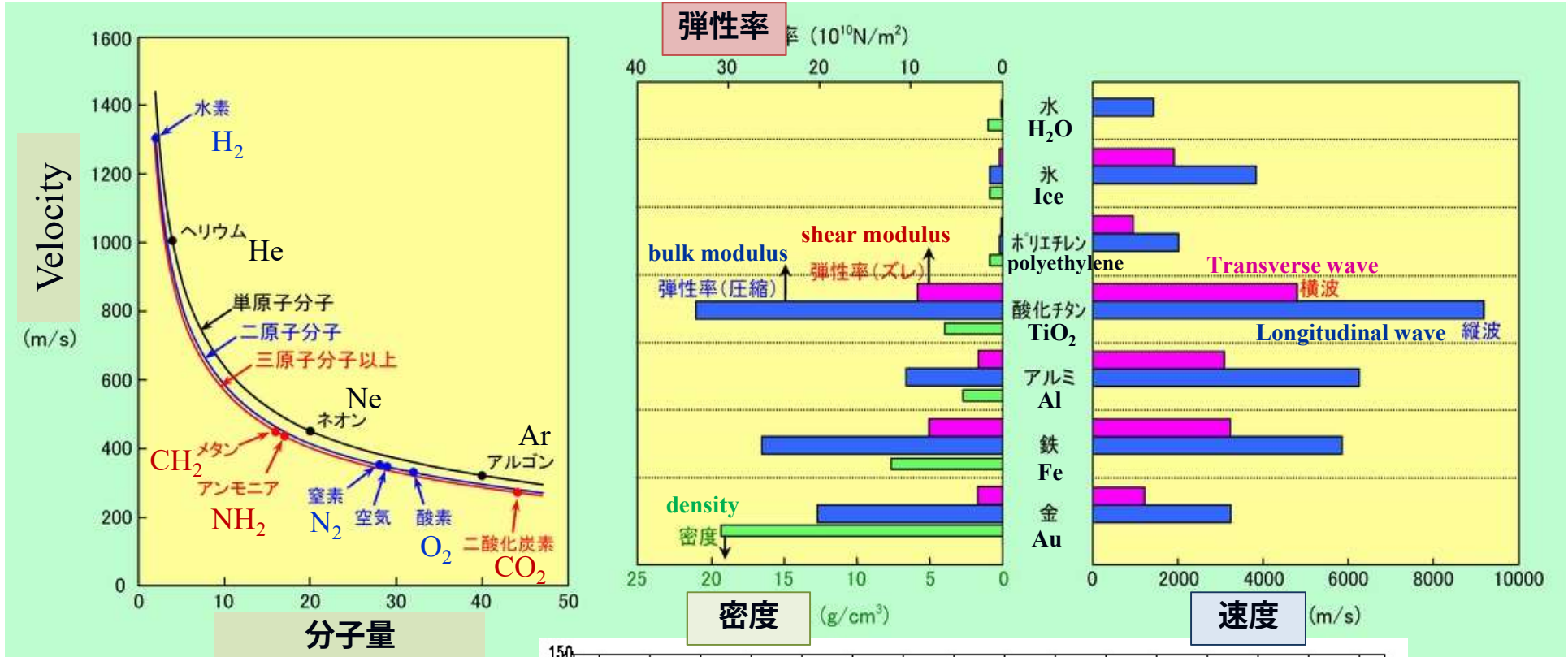
波の速度

分散関係

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|$$

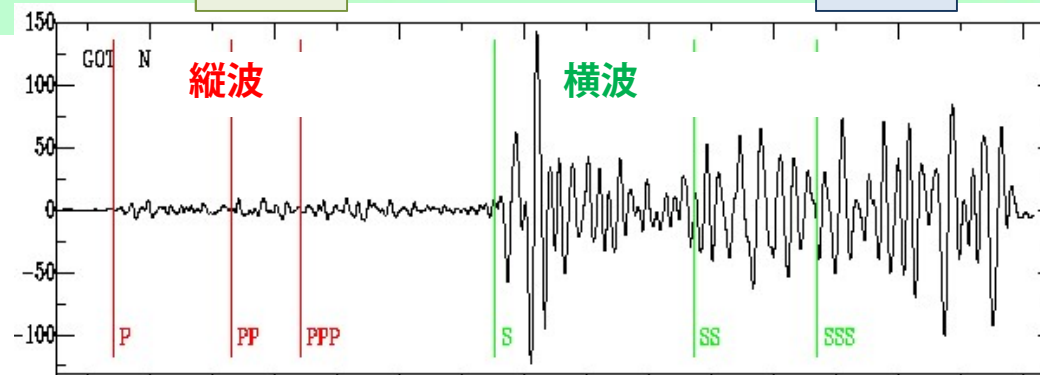
気体

液体、固体



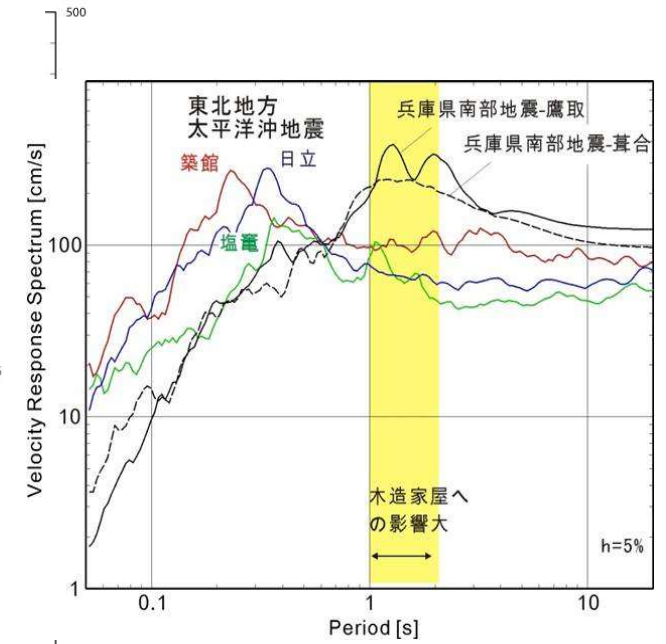
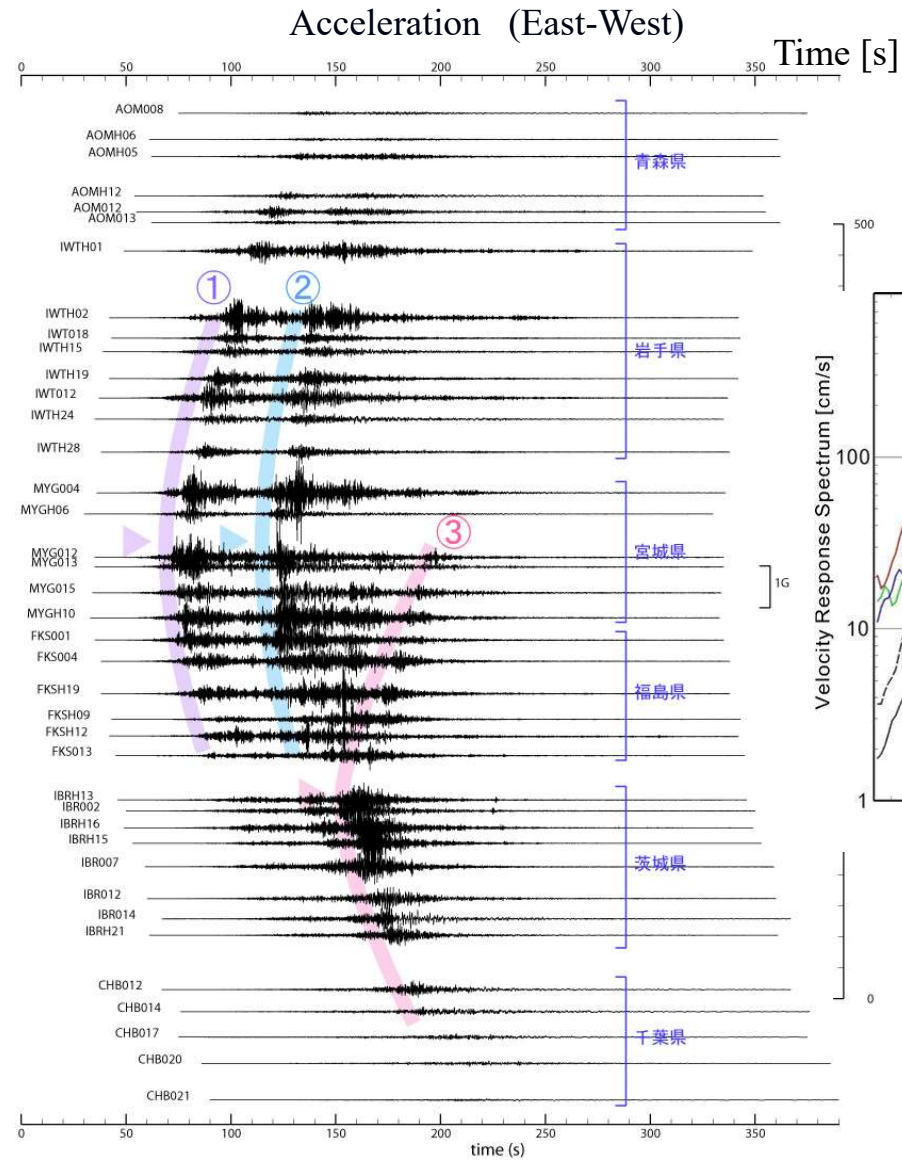
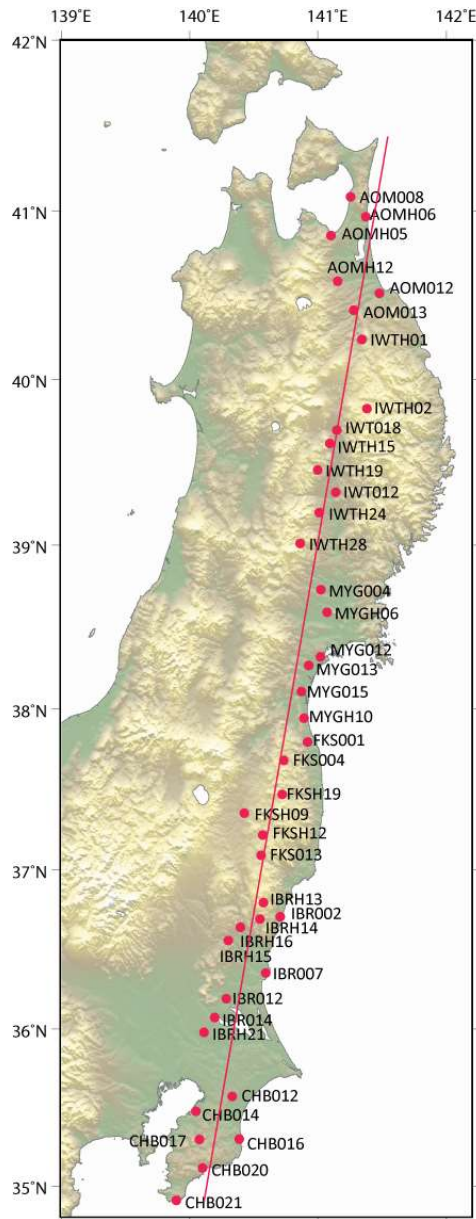
地震波

(1906) サンフランシスコ地震



地震波

2011.3.11



2原子結晶のフォノン

$$M_1 \frac{d^2}{dt^2} u_n = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n)$$

M_1 の原子面の変位

$$M_2 \frac{d^2}{dt^2} v_n = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n)$$

M_2 の原子面の変位

$$u_n = u \exp(iKna - i\omega t)$$

$$v_n = v \exp(iKna - i\omega t)$$

$$-M_1 \omega^2 u_n = -2C u_n + C(1 + \exp(-Ka)) v_n$$

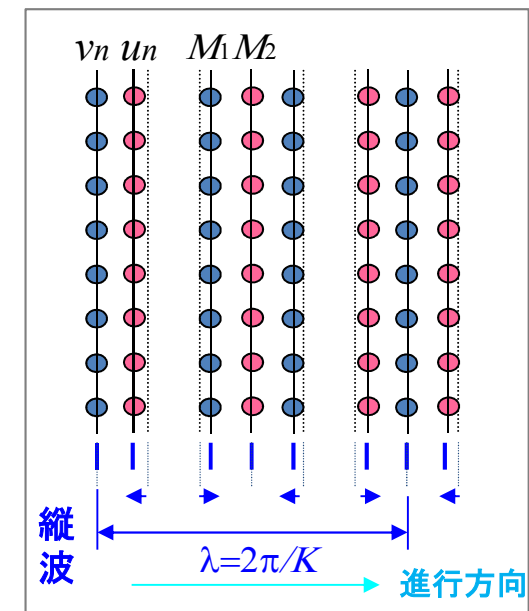
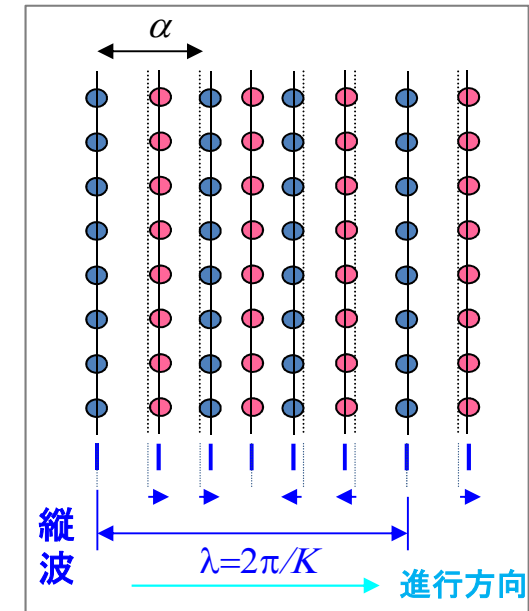
$$-M_2 \omega^2 v_n = C(\exp(Ka) + 1) u_n - 2C v_n$$

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + \exp(-Ka)) \\ -C(\exp(Ka) + 1) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos(Ka)) = 0$$

$$Ka \ll 1 \quad \begin{cases} \omega^2 \cong 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) & -\frac{M_1}{M_2} u - v = 0 \\ \omega^2 \cong \frac{1}{2} \frac{C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 & u - v = 0 \quad (K=0) \end{cases}$$

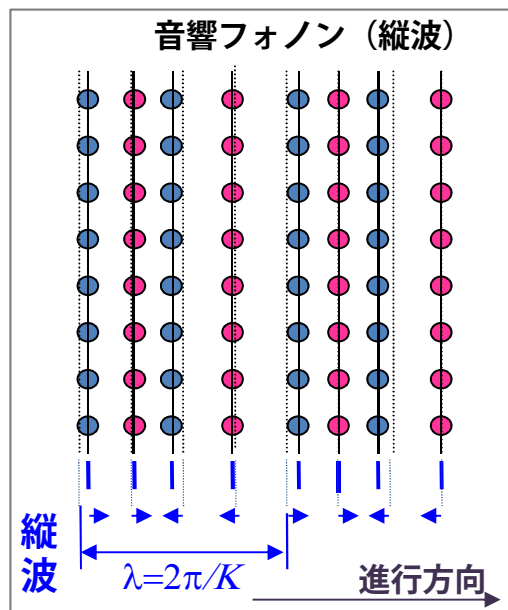
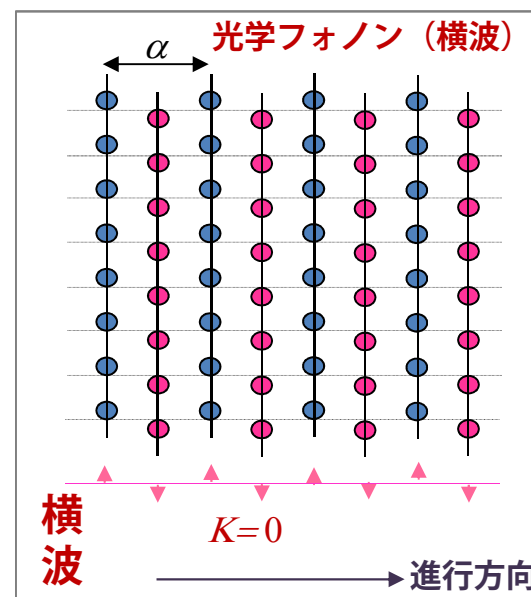
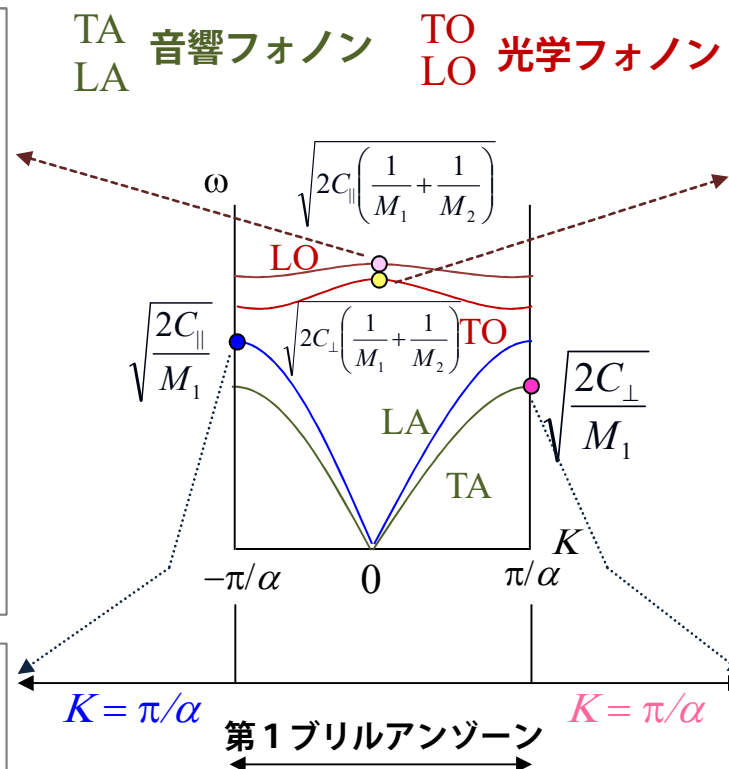
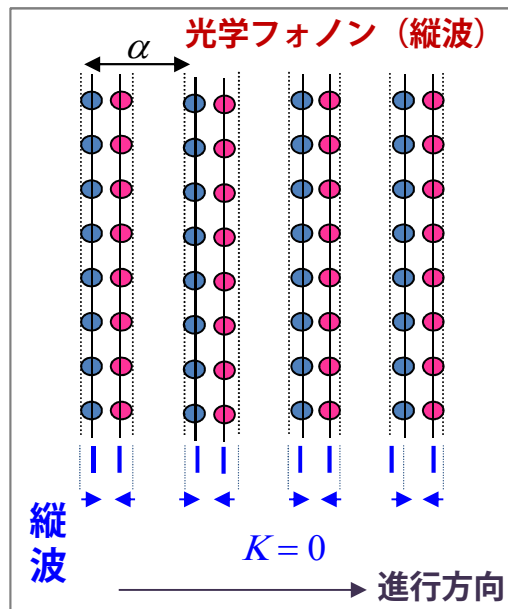
$$K = \pm \frac{\pi}{a} \quad \begin{cases} \omega^2 = \frac{2C}{M_1} \\ \omega^2 = \frac{2C}{M_2} \end{cases}$$



2原子結晶のフォノン

電磁波との共鳴は約波長 $30\mu\text{m}$ 、 10THz 付近
(同じ波数と振動数) (遠赤外)

イオン結晶の場合波数 K の光で励起



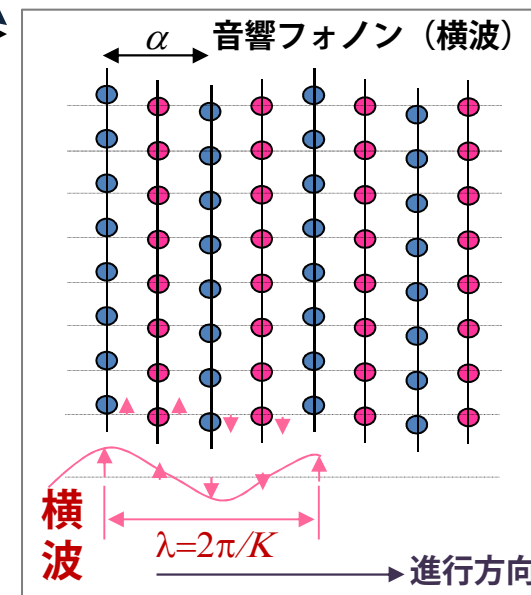
N 個の等価な原子面 $\rightarrow N$ 個の独立な K 点

$$-\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$

ゾーン境界 $K = \pi/a$

$$u_{n+1} = -u_n$$

$$v_{n+1} = -v_n$$



フォノン

基準座標 q_k への変換

$$[q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{k,k'}$$

$$q_k = N^{-1/2} \sum_n u_n \exp(-ikna) \quad u_n : n \text{ 番目の原子面の変位}$$

$$P_k = N^{-1/2} \sum_n p_n \exp(ikna) \quad p_n : n \text{ 番目の原子面の運動量}$$

$2M \times$ 運動エネルギー

$$\begin{aligned} \sum_n p_n^2 &= N^{-1} \sum_n \sum_k \sum_{k'} P_k P_{k'} \exp[-i(k+k')na] = \sum_k \sum_{k'} P_k P_{k'} \delta_{-k,k'} \\ &= \sum_k P_k P_{-k} \end{aligned}$$

$2/C \times$

ポテンシャルエネルギー

$$\begin{aligned} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 &= N^{-1} \sum_n \sum_k \sum_{k'} q_k q_{k'} \exp(ikna) [\exp(ika) - 1] \times \exp(ik'na) [\exp(ik'a) - 1] \\ &= \sum_k q_k q_{-k} 2(1 - \cos ka) \end{aligned}$$

調和振動子

独立な調和振動子の集合

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2M} P_k P_{-k} + \frac{1}{2} M \omega_k^2 q_k q_{-k} \right\}$$

$$\omega_k^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos ka)$$

$$i\hbar \dot{q}_k = [q_k, H] = i\hbar P_{-k} / M$$

$$i\hbar \ddot{q}_k = [\dot{q}_k, H] = M^{-1} [P_{-k}, H] = -i\hbar \omega_k^2 q_k$$

$$\ddot{q}_k + \omega_k^2 q_k = 0$$

調和振動子の運動方程式

$$H = \sum_k \hbar \omega_k \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right)$$

フォノンの生成演算子

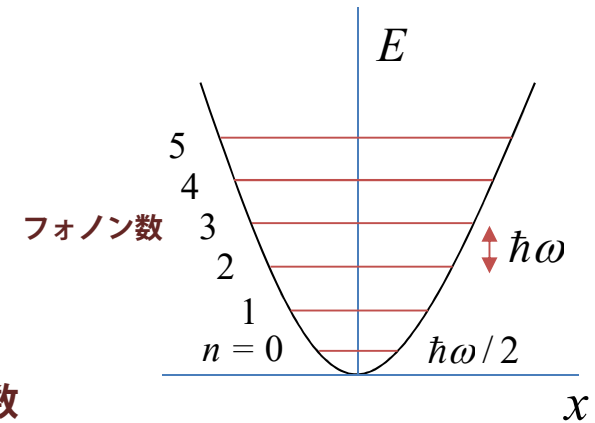
消滅演算子

格子比熱

格子振動のエネルギー

$$U = \sum_{\mathbf{K}} \sum_p U_{\mathbf{K},p} = \sum_{\mathbf{K}} \sum_p \langle n_{\mathbf{K},p} \rangle \hbar \omega_{\mathbf{K},p}$$

p : モードの種類 (縦波LA, 横波TA) $\langle n_{\mathbf{K},p} \rangle$: フォノンの数



$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{K},p} \rangle &= \frac{\sum_n n \exp(-n \hbar \omega_{\mathbf{K},p} / k_B T)}{\sum_{n'} \exp(-n' \hbar \omega_{\mathbf{K},p} / k_B T)} \\ &= \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{K},p} / k_B T) - 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_n \exp(-na) &= \sum_n x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\exp(-a)} \\ \sum_n n \exp(-na) &= \sum_n n x^n = x \frac{d}{dx} \sum_n x^n = x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} \\ &= \frac{\exp(-a)}{(1-\exp(-a))^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\mathbf{K}} \sum_p \frac{\hbar \omega_{\mathbf{K},p}}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{K},p} / k_B T) - 1} \\ &= \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \end{aligned}$$

Lattice specific heat

$$C_{phonon} = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{(\hbar \omega / k_B T)^2 \exp(\hbar \omega / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1)^2}$$

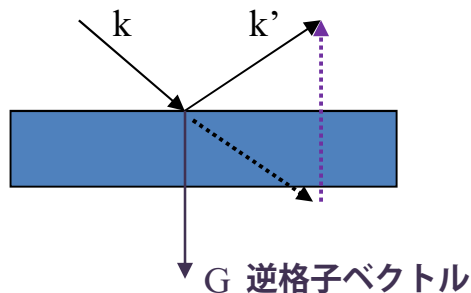
デバイ模型 $\omega = vK$ 音響フォノン

$$D(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad C_{phonon} \propto T^3$$

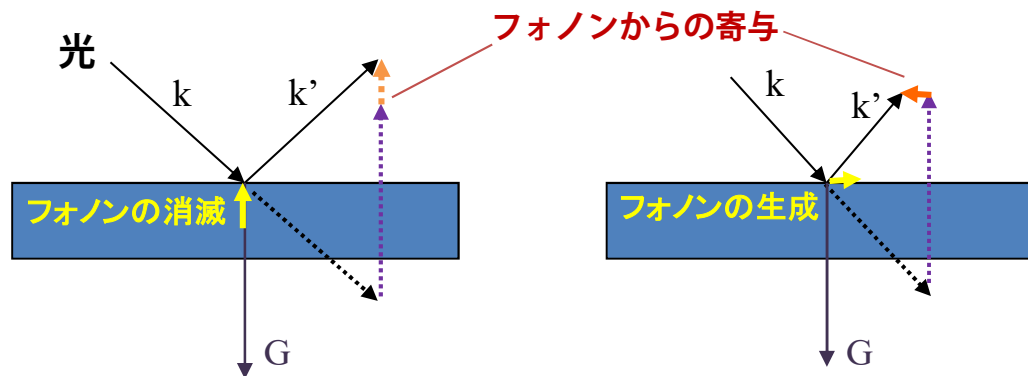
フォノンによる光の散乱

格子振動による光の散乱、吸収は結晶構造の特徴を反映する

格子振動がない場合の光の散乱

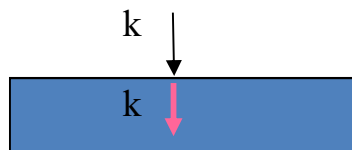


格子振動がある場合の光の散乱



格子振動による光の共鳴吸収

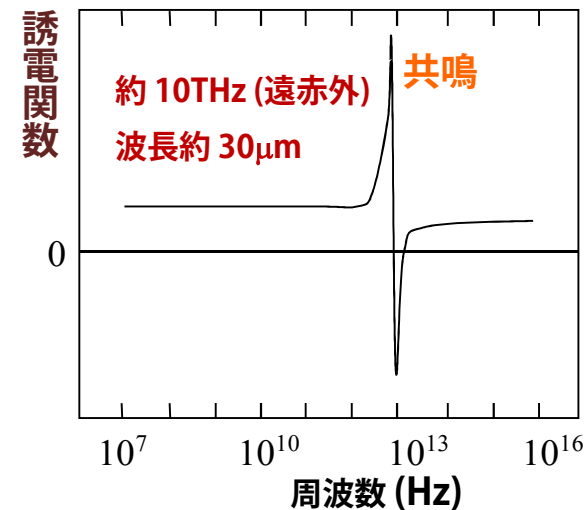
光とフォノンの波数とエネルギーが一致 (赤外領域)



フォトンから横光学(TO)フォノンに変化

共鳴により電磁波のエネルギーが
光学活性な格子振動に移り変わる。
(誘電率の発散) →

赤外吸収スペクトルで観測



ラマン散乱

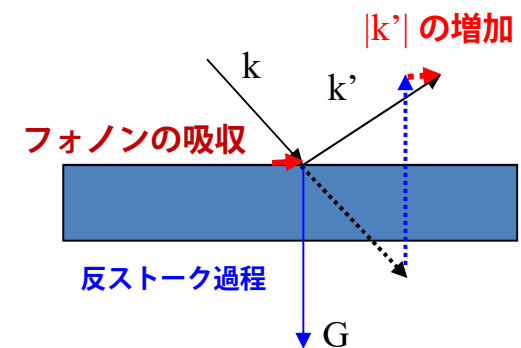
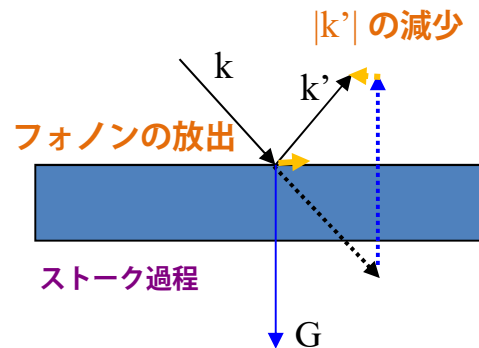
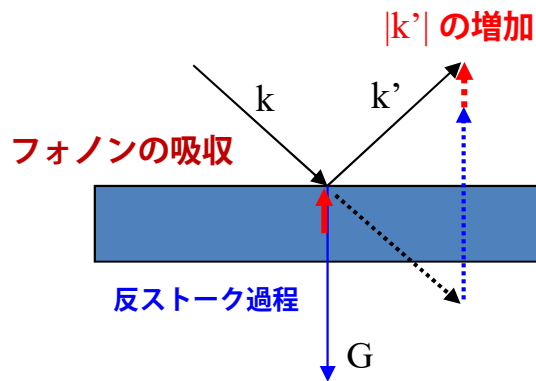
格子振動に伴う結晶内の分極率 α の変化によって、光の散乱が変化する

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \sum_l \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_l} \right) \Delta q_l$$

q_l : 基準座標

$$\text{分極 } P_i = \alpha_{ij} E_j = \alpha_{0ij} E_j + \sum_l \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_l} \right) \Delta q_l E_j$$

P の振動により電磁波が放射される

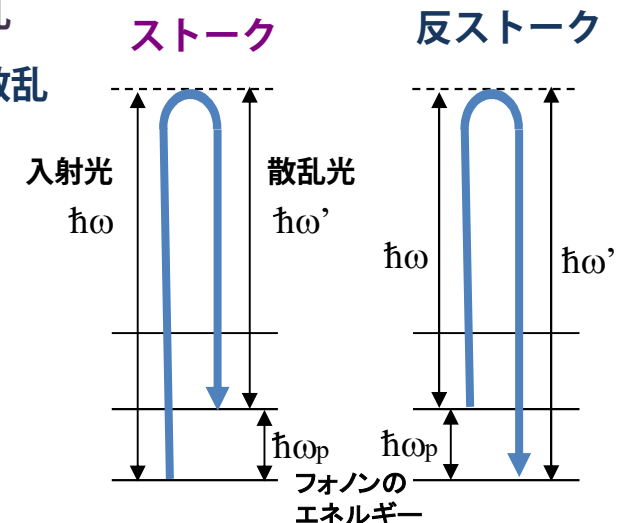
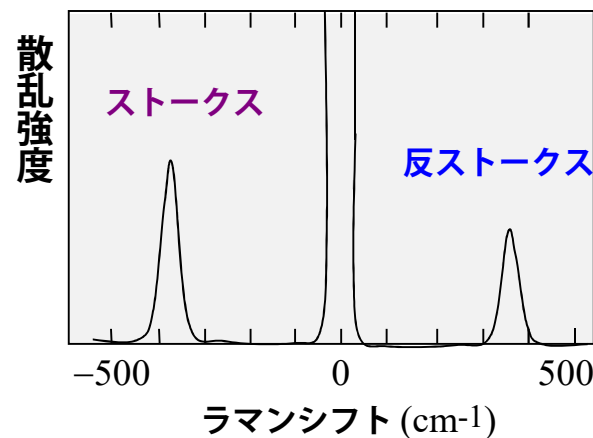


フォノンの放出によって散乱波の振動数が減少 ストークスラマン散乱

フォノンの吸収によって散乱波の振動数が増加 反ストークスラマン散乱

フォノンの振動数だけ
散乱波の振動数が変化

ラマンシフト



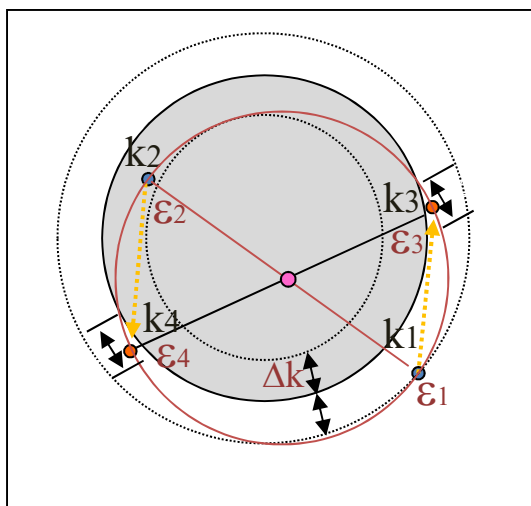
電子間相互作用

金属中の電子の平均距離 $2\text{\AA}$

室温での平均自由行程 は $10000\text{\AA}$, 1K で 10cm

クーロン相互作用が存在しているにもかかわらず自由電子のように振る舞うのはなぜか?

フェルミ球の外側の k_1 の電子がフェルミ球内の k_2 (energy ε_2) の電子に散乱される過程を考える



k_2 の電子がフェルミ球の内側の限られた範囲にないと散乱が生じない

エネルギーと運動量の保存則

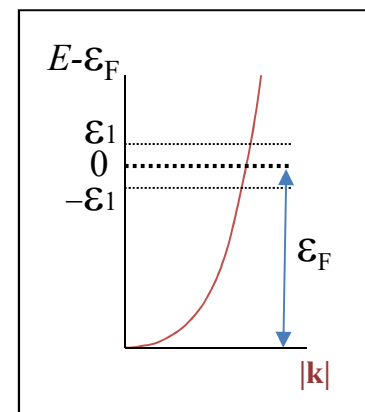
$$k_1 \rightarrow k_3$$

$$k_2 \rightarrow k_4$$

散乱前 散乱後

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4$$

$$k_1 + k_2 = k_3 + k_4$$



確率 ①

$$\sim \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F}$$

k_3 と k_4 の電子は同じ円周上にあり、ともにフェルミ球の外側でなければならない

円周上の Δk の限られた範囲しか許されない

確率 ②

$$\sim \frac{\Delta k}{k_F} \sim \frac{v_F \Delta k}{v_F k_F} \sim \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F}$$

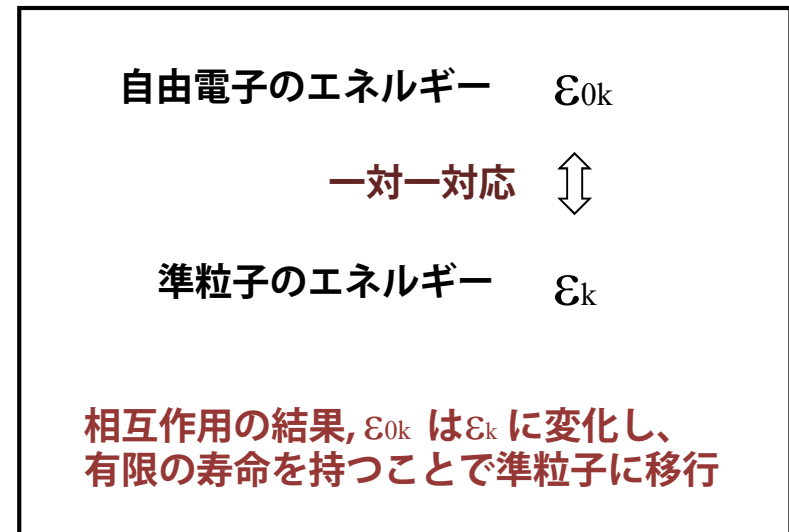
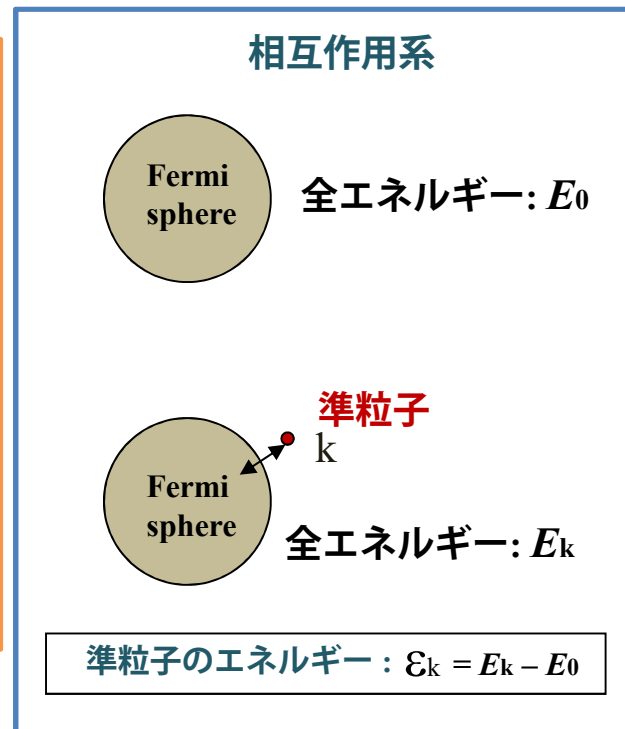
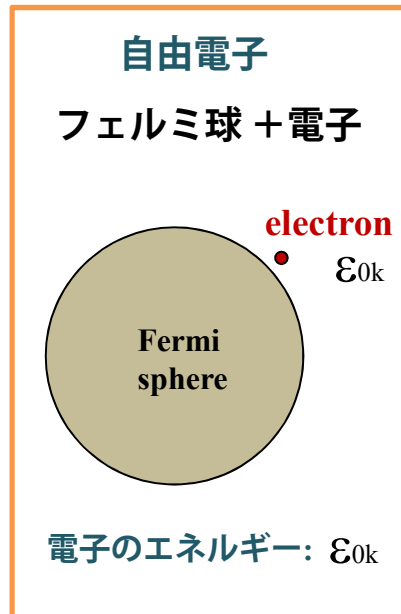
$$\text{散乱確率} = \text{確率 ①} \times \text{確率 ②} \approx \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F} \right)^2 \approx \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2$$

低温の極限で散乱が禁止される

フェルミ液体論

散乱確率 $\approx \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F}\right)^2 \approx \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 \Rightarrow$ 十分低温で散乱確率が抑制される

フェルミ球 + 電子の状態は初期状態を長時間維持する
長い寿命：準粒子



フェルミ液体論

フェルミ球外に存在する電子の数：準粒子の数 $\sum_{k\sigma} n_{\sigma}(k) = N$

スピン σ の電子の分布関数

$$n_{\sigma}(k)$$

全エネルギー $E = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{\sigma}(k)$

(準粒子間の相互作用は無視)

$$f(\varepsilon - \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} = n_{\sigma}(k)$$

ε_{0k} を ε_k に替える

準粒子状態密度によって定まる熱力学量

エネルギー

$$U = 2L^3 \int d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon - \mu)$$

比熱

$$\frac{1}{L^3} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} N(\varepsilon_F) k_B^2 T \equiv \frac{m^* k_F}{2\pi^2 \hbar} k_B^2 T$$

k_F 付近の準粒子のエネルギー

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k_F} + \left. \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \right|_{k_F} (|k| - k_F) + \dots$$

有効質量 m^* の定義

$$\frac{\hbar k_F}{m^*} = \left. \frac{\partial \varepsilon_k}{\hbar \partial k} \right|_{k_F} = v_F$$

準粒子状態密度

$$N(\varepsilon_F) = \frac{4\pi k_F^2}{(2\pi)^3} \left(\left. \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \right|_{k_F} \right)^{-1} = \frac{m^* k_F}{2\pi^2 \hbar}$$

バンド理論の破綻

単位胞あたり奇数の電子 → バンドの部分的占有
→ バンド理論の帰結から絶縁体には決してならない

遷移金属酸化物 (絶縁体)

MnO, FeO, CoO, Mn₃O₄, Fe₂O₃, NiO, CuO

O : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

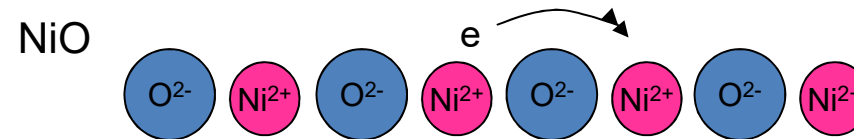
Co : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^7 (4s)^2$

Mn : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^5 (4s)^2$

MnO, CoO : 単位胞あたり奇数の電子数

→ 絶縁体を説明できない

モット絶縁体



$$E_{\text{gap}} = U - w$$

w : 原子間遷移によるエネルギーの低下 $\sim 2zt$
 z : 最隣接原子数
 U : Ni 原子内の電子間斥力のエネルギー

十分大きい U のとき絶縁体になる *Mott (1949)*

電子間相互作用による金属絶縁体転移 $\longrightarrow$ **モット転移**

遷移金属

O: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

Mn: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^5 (4s)^2$

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

GROUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1.0079 HYDROGEN	He 4.0026 HELIUM																
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BERYLLIUM																
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNESIUM																
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.867 TITANIUM	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROMIUM	Mn 54.938 MANGANESE	Fe 55.845 IRON	Co 58.933 COBALT	Ni 58.693 NICKEL	Cu 63.546 COPPER	Zn 65.39 ZINC	Ga 69.723 GALLIUM	Ge 72.64 GERMANIUM	As 74.922 ARSENIC	Se 78.96 SELENIUM	Br 79.904 BROMINE	Kr 83.80 KRYPTON
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTTORIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.94 MOLYBDENUM	Tc (98) TECHNETIUM	Ru 101.07 RUTHENIUM	Rh 102.91 RHODIUM	Pd 106.42 PALLADIUM	Ag 107.87 SILVER	Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 TIN	Sb 121.76 ANTIMONY	Te 127.60 TELLURIUM	I 126.90 IODINE	Xe 131.29 XENON
6	Cs 132.91 CAESIUM	Ba 137.33 BARIUM	La-Lu 57-71 Lanthanide	Hf 178.49 HAFNIUM	Ta 180.95 TANTALUM	W 183.84 TUNGSTEN	Re 186.21 RHENIUM	Os 190.23 OSMIUM	Ir 192.22 IRIDIUM	Pt 195.08 PLATINUM	Au 196.97 GOLD	Hg 200.59 MERCURY	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 LEAD	Bi 208.98 BISMUTH	Po (209) POLONIUM	At (210) ASTATINE	Rn (222) RADON
7	Fr (223) FRANCIUM	Ra (226) RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinide	Rf (261) RUTHERFORDIUM	Db (262) DUBNIUM	Sg (266) SEABORGIUM	Bh (264) BOHRNIUM	Hs (277) HASSIUM	Mt (277) MEITNERIUM	Uun (281) UNUNUNIUM	Uuu (272) UNUNVIUM	Uub (285) UNUNBIUM	Uuq (289) UNUNQUADIUM					

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

Legend:

- Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Transition metals
- Lanthanide
- Actinide
- Chalcogens element
- Halogens element
- Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gas
Fe - solid
Ga - liquid
Ts - synthetic

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
------------------------------	---------------------------	---------------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

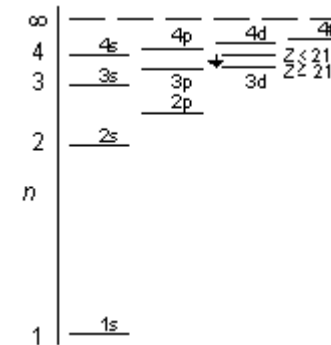
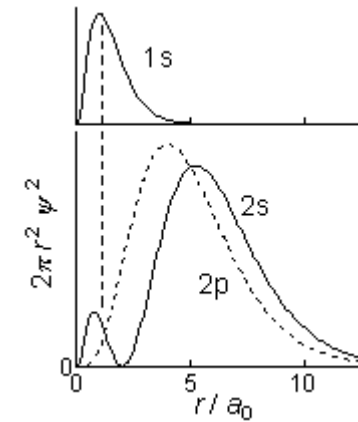
ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
----------------------------	----------------------------	---------------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	----------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

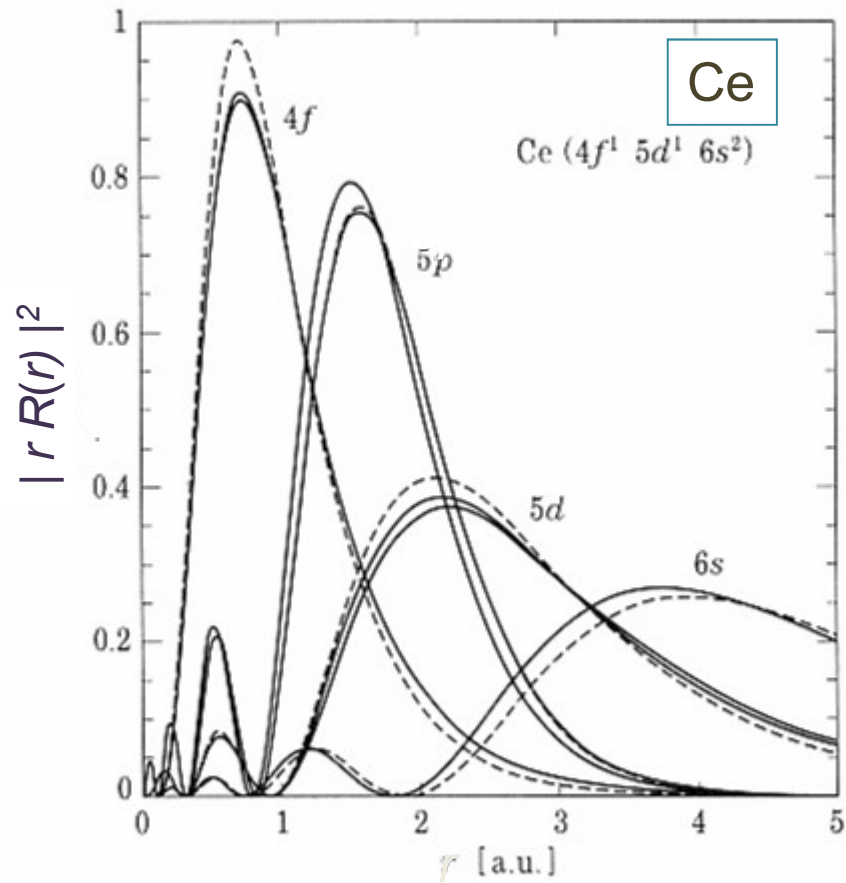
Copyright © 1998-2003 EniG. (eni@ktf-split.hr)

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.
However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (adivar@netlinx.com)



電子密度分布



Ce 4f-電子

4f - 局在性が強い
cf. *5d, 6s*

4f-電子間のクーロン斥力が重要

Fe 3d-電子

3d - 局在性が強い
cf. *4s*

3d-電子間のクーロン斥力が重要

第二量子化の概念

フェルミ粒子の生成消滅演算子 c^*, c

真空状態 $|0\rangle$ にスピン σ の電子を座標 R_i に生成 $\rightarrow c_{i\sigma}^* |0\rangle : \Psi(\mathbf{r}_1) = \varphi(\mathbf{r}_1 - R_i)$

真空状態 $|0\rangle$ にスピン σ の電子を R_i と R_j に生成

$$\rightarrow c_{j\sigma}^* c_{i\sigma}^* |0\rangle : \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\mathbf{r}_1 - R_i) \varphi(\mathbf{r}_2 - R_j) - \varphi(\mathbf{r}_2 - R_i) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_j)]$$

$\downarrow i$ と j を交換

$\downarrow i$ と j を交換

$$c_{i\sigma}^* c_{j\sigma}^* |0\rangle : \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\mathbf{r}_1 - R_j) \varphi(\mathbf{r}_2 - R_i) - \varphi(\mathbf{r}_2 - R_j) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_i)]$$

$$\Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow c_{i\sigma}^* c_{j\sigma}^* |0\rangle = -c_{j\sigma}^* c_{i\sigma}^* |0\rangle \rightarrow c_{i\sigma}^* c_{j\sigma}^* = -c_{j\sigma}^* c_{i\sigma}^*$$

$$c_{j\sigma}^* c_{i\sigma} c_{i\sigma}^* |0\rangle = c_{j\sigma}^* (1 - n_{i\sigma}) |0\rangle = (1 - n_{i\sigma}) c_{j\sigma}^* |0\rangle = c_{i\sigma} c_{i\sigma}^* c_{j\sigma}^* |0\rangle = -c_{i\sigma} c_{j\sigma}^* c_{i\sigma}^* |0\rangle$$

$i \neq j$

$$c_{i\sigma} c_{j\sigma}^* = -c_{j\sigma}^* c_{i\sigma} \quad i \neq j$$

数演算子

$$c_{i\sigma}^* c_{i\sigma} = n_{i\sigma}$$

$$c_{i\sigma} c_{i\sigma}^* = 1 - n_{i\sigma}$$

生成消滅演算子の反交換関係

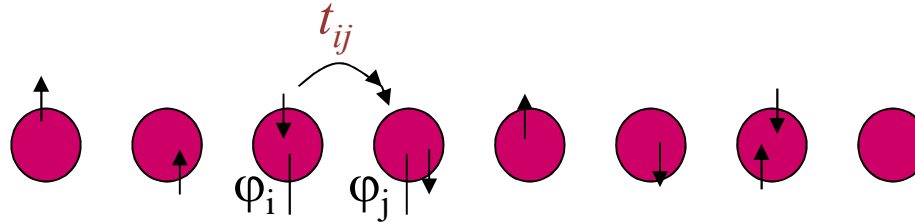
$$\{c_{j\sigma}^*, c_{i\sigma'}\} = c_{j\sigma}^* c_{i\sigma'} + c_{i\sigma'} c_{j\sigma}^* = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$$

$$\{c_{j\sigma}^*, c_{i\sigma'}^*\} = c_{j\sigma}^* c_{i\sigma'}^* + c_{i\sigma'}^* c_{j\sigma}^* = 0$$

$$\{c_{j\sigma}, c_{i\sigma'}\} = c_{j\sigma} c_{i\sigma'} + c_{i\sigma'} c_{j\sigma} = 0$$

ハバード模型

直交基底関数 φ



$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ji} c_{j\sigma}^* c_{i\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

i, j : サイト座標

σ : スピン状態 ($\uparrow$ or $\downarrow$)

遷移積分

$$t_{ji} = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} + \mathbf{d}_{ji}) H \varphi(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{d}_{ji} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$$

c^*, c : 電子の生成消滅演算子

$$\{c_{i\sigma}^*, c_{j\sigma'}\} = c_{i\sigma}^* c_{j\sigma'} + c_{j\sigma'} c_{i\sigma}^* = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$$

$$\{c_{i\sigma}^*, c_{j\sigma'}^*\} = 0$$

$$\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\} = 0$$

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^* c_{i\sigma} : \text{数演算子}$$

H : 1体のハミルトニアン

(運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー)

クーロンエネルギー

$$U = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*(\mathbf{r}_1) \varphi^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi(\mathbf{r}_2) \varphi(\mathbf{r}_1)$$

フニエ関数

周期ポテンシャル中の固有関数

ブロッホ関数 $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$

$$= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$
$$= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r})$$

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{R} + \mathbf{r})$$

$$\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

$V(\mathbf{r}) = 0$ のときの解

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

ブロッホ関数の逆フーリエ変換



フニエ関数

$$\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

$$= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \Phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} \Phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \delta_{\mathbf{R}_n \mathbf{R}_m}$$

ハバード模型

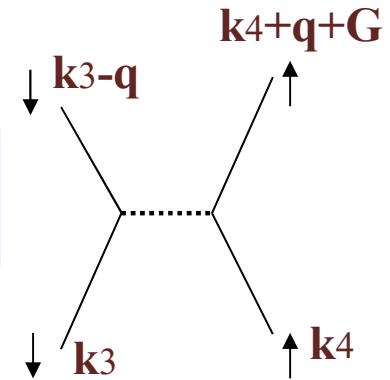
$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{j\sigma}^* c_{i\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

並進対称性

(t_{ij} は相対距離だけに依存 $|i-j|$)

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}1, \mathbf{k}2, \mathbf{k}3, \mathbf{k}4} c_{\mathbf{k}1\uparrow}^* c_{\mathbf{k}2\downarrow}^* c_{\mathbf{k}3\downarrow} c_{\mathbf{k}4\uparrow} \delta_{\mathbf{k}1+\mathbf{k}2, \mathbf{k}3+\mathbf{k}4+\mathbf{G}}$$



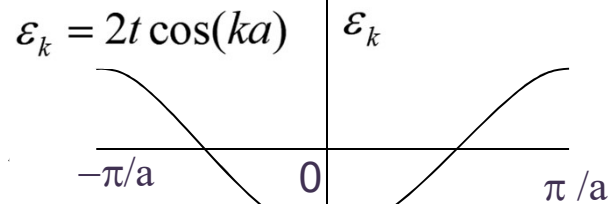
$$\frac{1}{N} \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} t_{ij} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_i} = \sum_{(j-i)\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} t_{ij} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \frac{1}{N} \sum_i e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{R}_i} = \sum_{(j-i)\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} t_{ij} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\langle ij \rangle} (t_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} + c.c.)$$

1D 最近接遷移だけを考慮

$$\varepsilon_k = 2t \cos(ka) \quad G = \frac{2\pi}{a} n$$

1D 最近接遷移模型のバンド分散



U/t クーロン相互作用

N_e/N 電子密度

N_e : 電子数

ハーフフィリングにおける有効模型

$N_e/N=1$ (1サイトあたり1電子)

t についての2次の摂動計算

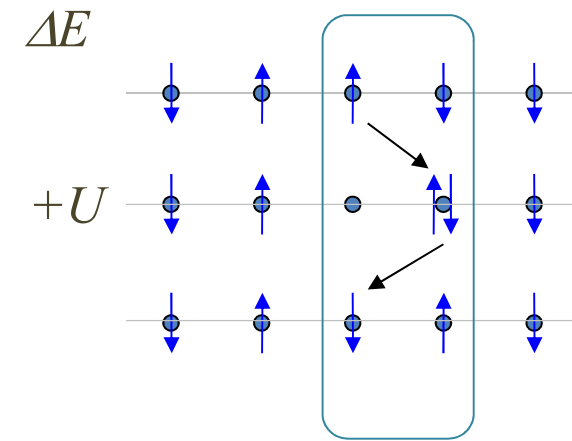
$$H = H_0 + H' \quad \text{- two-electron problem -}$$

$$= t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^* c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^* c_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow})$$

$$\begin{aligned} & H_0 \frac{1}{E_0 - H'} H_0 c_{1\uparrow}^* c_{2\downarrow}^* |0\rangle \\ &= -\frac{t^2}{U} (\sum_{\sigma} c_{1\sigma}^* c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^* c_{1\sigma}) (c_{2\uparrow}^* c_{2\downarrow}^* + c_{1\uparrow}^* c_{1\downarrow}^*) |0\rangle \\ &= -\frac{t^2}{U} (c_{1\uparrow}^* c_{2\downarrow}^* - c_{1\downarrow}^* c_{2\uparrow}^* + c_{2\uparrow}^* c_{1\downarrow}^* - c_{2\downarrow}^* c_{1\uparrow}^*) |0\rangle \\ &= \frac{2t^2}{U} (2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{2}) c_{1\uparrow}^* c_{2\downarrow}^* |0\rangle \end{aligned}$$

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S_1^z S_2^z + \frac{1}{2} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$$

スピン交換の過程



$t=0$ 各サイトに電子1つずつ

2^N - スピン縮退

$$S_i^z = \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^* c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^* c_{i\downarrow})$$

$$S_i^+ = c_{i\uparrow}^* c_{i\downarrow}$$

$$S_i^- = c_{i\downarrow}^* c_{i\uparrow}$$

反強磁性ハイゼンベルグ模型

$N_e/N=1$ ハバード模型

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{j\sigma}^* c_{i\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

$U/t \gg 1$; t についての2次摂動



反強磁性ハイゼンベルグ模型

$$H_{eff} = 2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad J = \frac{2t^2}{U} > 0$$

J : 超交換相互作用

$U = 0$ 電子系 (金属)
 $U \gg t$ 反強磁性スピン系 (絶縁体)

金属絶縁体転移の存在

ハバード模型の基底状態

1D system 厳密解あり

$$N_e/N \asymp 1$$

TL 液体 (常磁性金属)

$$\langle n_i \cdot n_j \rangle = \frac{K_\rho}{\pi^2 (i-j)^2} + \frac{A_1}{|i-j|^{(K_\rho+1)}} \cos[2k_F(i-j)] + \frac{A_2}{|i-j|^{4K_\rho}} \cos[4k_F(i-j)]$$

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \frac{1}{\pi^2 (i-j)^2} + \frac{B_1}{|i-j|^{(K_\rho+1)}} \cos[2k_F(i-j)]$$

$$K_\rho = 1 \text{ for } U = 0$$

$$K_\rho = 1/2 \text{ for } U = \infty$$

電荷励起ギャップなし $\Delta_c = 0$

スピン励起ギャップなし $\Delta_s = 0$

$$N_e/N = 1$$

任意の U で絶縁体 (Mott 絶縁体)

$$\text{電荷励起ギャップあり} \quad \Delta_c = \begin{cases} \sqrt{Ut} \exp(-1/\rho U) & \text{for } U \ll t \\ U - 4t & \text{for } U \gg t \end{cases}$$

スピン励起ギャップなし $\Delta_s = 0$

2D, 3D systems 厳密解なし

$$N_e/N = 1$$

反強磁性秩序

$$N_e/N \asymp 1$$

強磁性, 超伝導?

強磁性交換相互作用

電子間クーロン相互作用のエネルギー

$$K = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*(\mathbf{r}_1 - R_m) \varphi^*(\mathbf{r}_2 - R_n) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi(\mathbf{r}_2 - R_n) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_m)$$

J_d : 直接交換積分

$$J_d = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*(\mathbf{r}_1 - R_m) \varphi^*(\mathbf{r}_2 - R_n) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi(\mathbf{r}_2 - R_m) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_n)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\mathbf{r}_1 - R_m) \varphi(\mathbf{r}_2 - R_n) + \varphi(\mathbf{r}_2 - R_m) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_n)] & \text{Spin singlet} & \quad \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4} \\ \Psi^{(-)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\mathbf{r}_1 - R_m) \varphi(\mathbf{r}_2 - R_n) - \varphi(\mathbf{r}_2 - R_m) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_n)] & \text{Spin triplet} & \quad \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = +\frac{1}{4} \end{aligned}$$

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi^{*(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = K + J_d$$

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi^{*(-)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi^{(-)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = K - J_d$$

$$H_{Coulomb} = K - 2J_d (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{4})$$

$J_d > 0$ 強磁性交換相互作用

強磁性交換相互作用

J_d : 直接交換積分

$$J_d = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*(\mathbf{r}_1 - R_m) \varphi^*(\mathbf{r}_2 - R_n) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi(\mathbf{r}_2 - R_m) \varphi(\mathbf{r}_1 - R_n)$$

$$\varphi^*(\mathbf{r} - R_m) \varphi(\mathbf{r} - R_n) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S_1^z S_2^z + \frac{1}{2} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$$

	$\uparrow\uparrow$		$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$
$\uparrow\uparrow$	$1/4$	$\uparrow\downarrow$	$-1/4$	$1/2$
$\downarrow\uparrow$		$\downarrow\uparrow$	$1/2$	$-1/4$

$$\begin{aligned} J_d &= \frac{1}{L^3} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \sum_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}'}^* e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \frac{1}{L^3} \iint d\Delta\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 + \Delta\mathbf{r})} \sum_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}'}^* e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2} \frac{e^2}{|\Delta\mathbf{r}|} \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}'}^* \iint d\Delta\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}} \frac{e^2}{|\Delta\mathbf{r}|} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^* \int d\Delta\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}} \frac{e^2}{|\Delta\mathbf{r}|} = \sum_{\mathbf{q}} |a_{\mathbf{q}}|^2 \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2} > 0 \end{aligned}$$

$\frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2}$ J_d : 常に正

$\begin{vmatrix} -1/4 - E & 1/2 \\ 1/2 & -1/4 - E \end{vmatrix} = 0$	$(1/4 + E)^2 - 1/4 = 0 \rightarrow E = -3/4, +1/4$	シングレット	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	シングレット
		トリプレット	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	トリプレット

遷移金属のフント則

3d 遷移金属

イオン	配位	基底状態	$p(\text{計算}) = g[J(J+1)]^{1/2}$		$p(\text{計算}) = 2[S(S+1)]^{1/2}$	$p(\text{実験})^a$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	<i>S=1/2</i>	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	<i>S=1</i>	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	<i>S=3/2</i>	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	<i>S=2</i>	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	<i>S=5/2</i>	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	<i>S=2</i>	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	<i>S=3/2</i>	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	<i>S=1</i>	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	<i>S=1/2</i>	1.73	1.9

a 代表的な値.

$2[S(S+1)]^{1/2}$

実験値

よい一致

3d電子間の強磁性交換相互作用の存在

超伝導

基本性質

電気抵抗の消失, 永久電流の存在

$T=T_c$ における電気抵抗の消失

T_c における比熱の異常

秩序相への二次相転移

マイスナー効果

完全反磁性

臨界磁場

強磁場で超伝導の消失

同位体効果

T_c に原子核の質量依存性

$$T_c \propto M^{-\beta}$$

格子振動との関連

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|$$

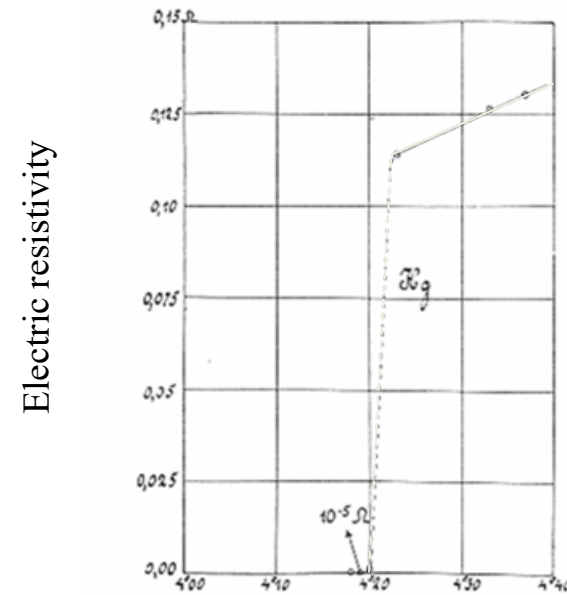
1911 H.Kamerlingh-Onnes Hg $T_c=4.2\text{K}$ discovery of SC

1957 J.Bardeen, L.Cooper, J.R.Schrieffer BCS theory

1986 discovery of high T_c superconductor

抵抗の消失

Hg $T_c=4.2\text{K}$

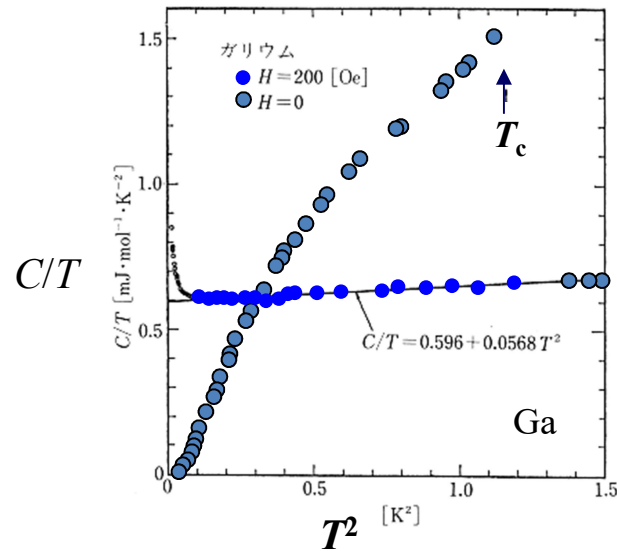


temperature

1911 H.Kamerlingh-Onnes

超伝導

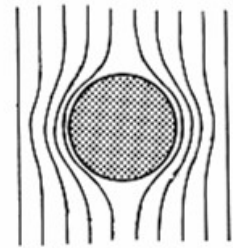
比熱の異常



↓
秩序相への二次相転移

マイスナー効果

完全反磁性



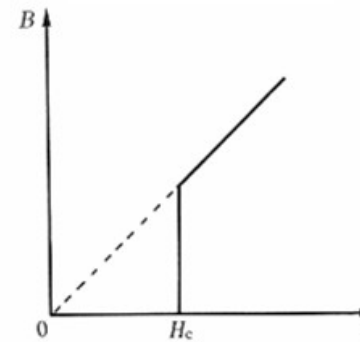
Magnetic fluxes

(a)

磁場は超伝導体の表面に
僅かに侵入する

λ : 磁場侵入長
 $\lambda = 100 \sim 1000 \text{ \AA}$

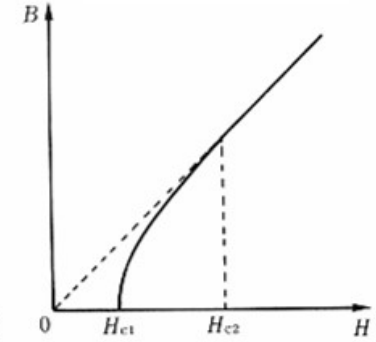
第1種超伝導体



(b)

臨界磁場
正常相へ転移

第2種超伝導体



(c)

上部臨界磁場
正常相へ転移
下部臨界磁場
磁場が内部に侵入

同位体効果

転移温度の原子核質量依存性



格子振動が超伝導に関与している

$$T_c \propto M^{-\beta} \quad (\beta \sim 0.5)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|$$

超伝導体

高圧で超伝導

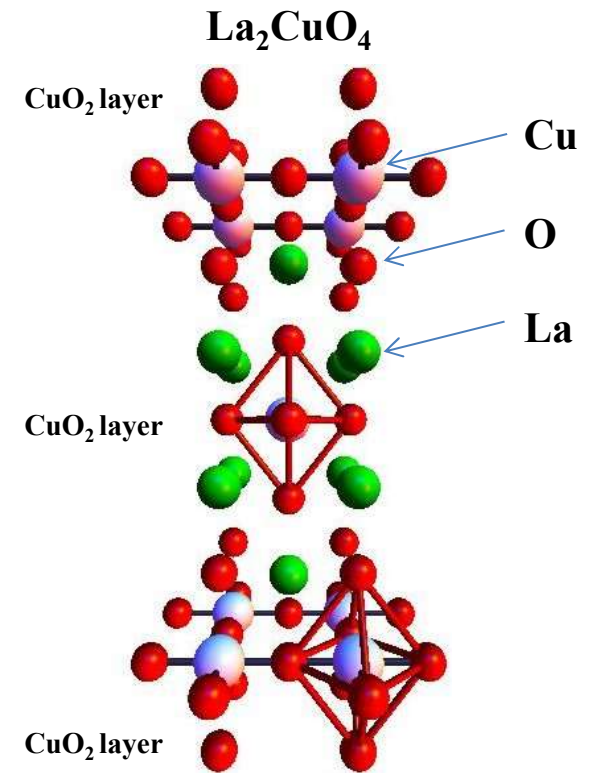
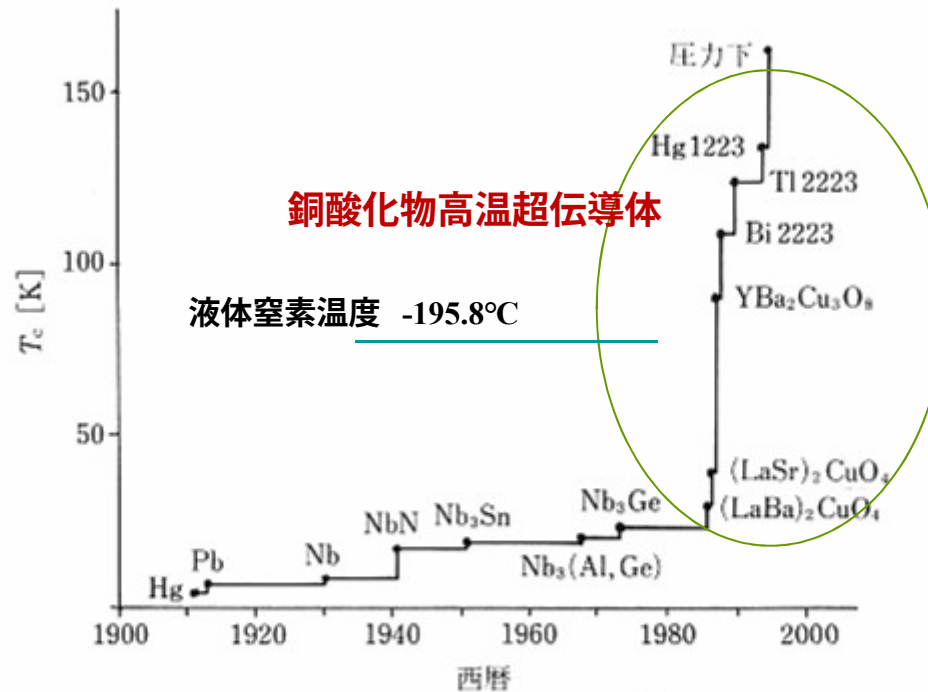
Li	Be 0.026											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1.2	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0.39	V 5.3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.9	Ga 1.1	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr 0.52	Nb 9.2	Mo 0.92	Tc	Ru 8.8	Rh 0.49	Pd	Ag	Cd 0.56	In 3.41	Sn 3.75	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La 6.0	Hf 0.09	Ta 4.48	W 0.01	Re 1.70	Os 0.66	Ir 0.11	Pt	Au	Hg 4.16	Tl 2.4	Pb 7.2	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 0.1	
			Th 1.37	Pa 1.4	U 1.8	Np	Pu	Am 0.79	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

超伝導

磁性元素

大抵の単体の金属や半導体は低温1～9Kで超伝導状態に転移する

高温超伝導体



銅酸化物高温超伝導体

Discovered by Karl Müller and Johannes Bednorz in 1986

超伝導の現象論的理解

磁場中のハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2m} (p - eA)^2$$

($e < 0$: electron)

速度 $v = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{1}{m} (p - eA)$

電流密度 $j = env = \frac{en}{m} (p - eA)$

$$\langle j \rangle = \frac{en}{m} (\langle p \rangle - eA) = -\frac{e^2 n}{m} A \quad \text{London equation}$$

現象論的仮定 $\langle p \rangle = 0$

$$\nabla \times B = \mu_0 j$$

$$\nabla \times B = -\frac{\mu_0 e^2 n}{m} A$$

$$\nabla \times (\nabla \times B) = \nabla(\nabla \cdot B) - \nabla^2 B = -\frac{\mu_0 e^2 n}{m} \nabla \times A = -\frac{\mu_0 e^2 n}{m} B$$

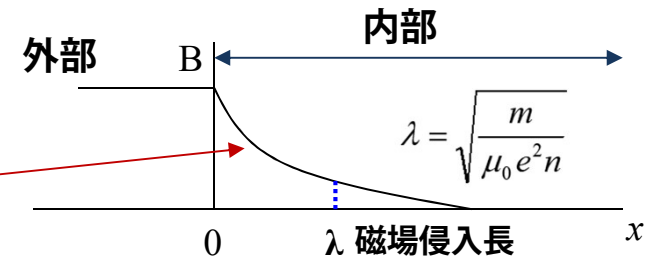
$$\nabla^2 B = \frac{\mu_0 e^2 n}{m} B$$

$$\nabla \cdot B = 0$$

$$\nabla \times A = B$$

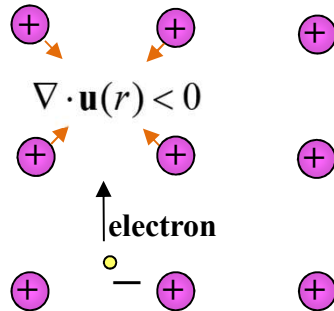
マイスナー効果

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$



電子-格子相互作用

格子点の変位ベクトル $u(r)$



電子格子相互作用

$$H_{e-p} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} C [\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})$$

C : 結合定数

電子密度 $n(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

変位ベクトル $u(r) \rightarrow$ 局所密度 $\nabla \cdot u(r)$

$\nabla \cdot u(r) < 0$ 引力

$\nabla \cdot u(r) > 0$ 斥力

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

電子-格子相互作用

$$H_{e-p} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\sigma} iC \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\sigma} i\alpha_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$\alpha_{\mathbf{q}} = C |\mathbf{q}| \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}}}$$

量子化された格子振動

$$H_{\text{phonon}} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\underset{\uparrow}{b_{\mathbf{k}}^{\dagger}} \underset{\uparrow}{b_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{2} \right)$$

フォノンの生成消滅演算子

$$b_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{M\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} u_{\mathbf{k}} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_{\mathbf{k}}}} p_{-\mathbf{k}}$$

$$u_{\mathbf{k}} = u_{-\mathbf{k}}^{\dagger}$$

量子化された変位ベクトル

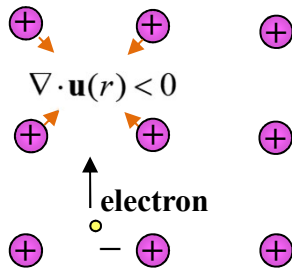
$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

縦波

$$\mathbf{e}_{\mathbf{q}} = \mathbf{q} / |\mathbf{q}|$$

電子-格子相互作用の効果

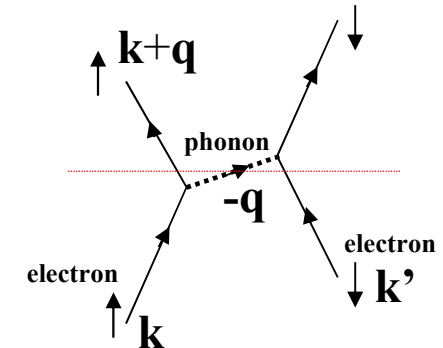
格子の変形 $u(r)$



電子格子相互作用

$$H_{e-p} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q} \mathbf{k} \sigma} i \alpha_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}$$

2次の散乱過程



電子格子相互作用の効果

1. 散乱

フォノン吸収

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}$$

フォノン放出

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}$$

2. 有効質量の増大

$$m \longrightarrow m^*$$

3. 格子振動の振動数の変化

$$\omega \longrightarrow \omega'$$

4. 電子間有効相互作用

Second order process

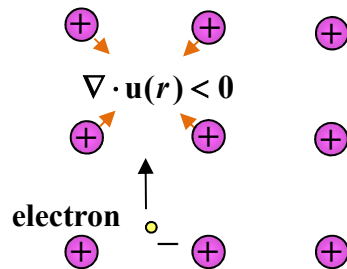
$$\sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}' \mathbf{q} \sigma \sigma'} \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$+ \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}' \mathbf{q} \sigma \sigma'} \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'}$$

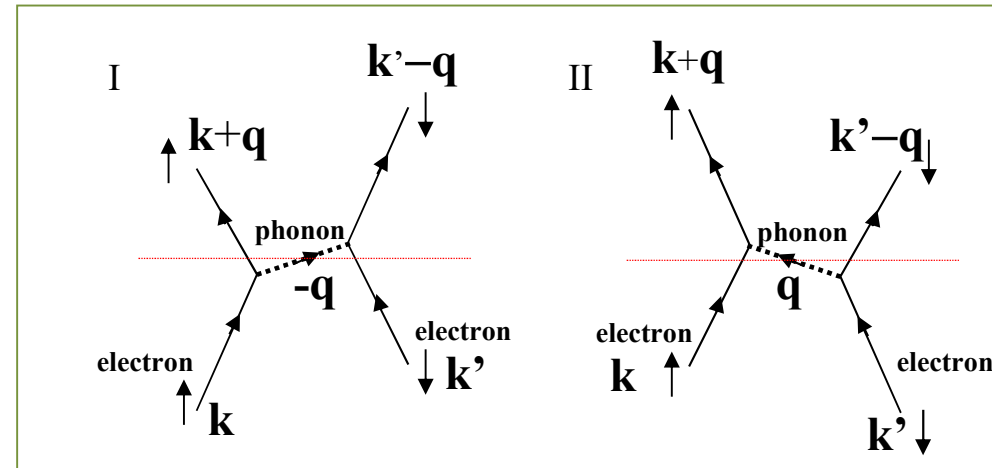
$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}' \mathbf{q} \sigma \sigma'} \left(\frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

電子-格子相互作用

格子の変位ベクトル $u(r)$



2次の散乱過程



フォノンが媒介する電子間相互作用

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \left(\frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$



$$H_{eff} = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

フェルミ面付近の散乱

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \approx 0$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \approx 0$$

$$\omega_{\mathbf{q}} \sim \text{Debye frequency}$$

電気双極子 (polaron) やスピン (magnon) の揺らぎを媒介にした引力機構も存在する

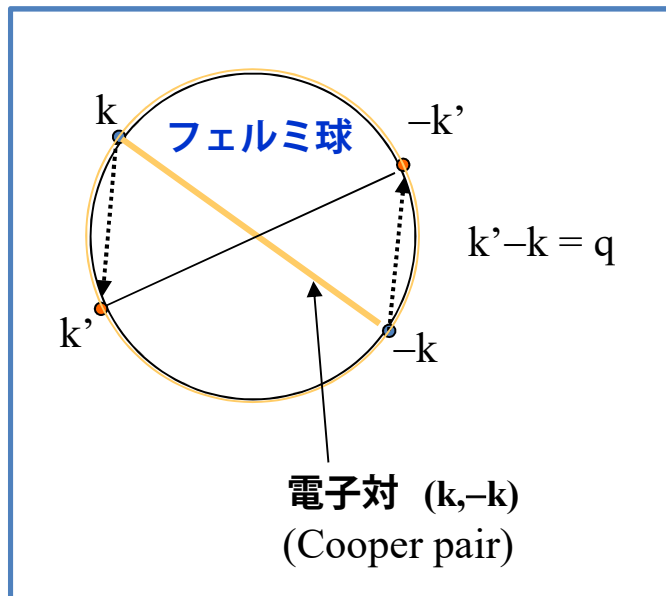
(^3He 、heavy fermion、high Tc)

BCS 理論

1957 J.Bardeen, L.Cooper, J.R.Schrieffer

BCS 理論の基本概念

1. 電子対の形成によって引力エネルギーを効率的に確保
2. 電子対の重心をフェルミ球の中心に合わせることで散乱確率を最大化



有効相互作用

$$H_{eff} = - \sum_{kk'q\sigma\sigma'} \frac{\alpha_q^2}{\hbar\omega_q} c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma}$$



$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} V(k', k) c_{k'\sigma}^+ c_{-k'\sigma'}^+ c_{-k\sigma} c_{k\sigma}$$

電子対のスピン状態

Singlet pair singlet superconductor

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{kk'} V(k', k) (c_{k'\downarrow}^+ c_{-k'\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} c_{k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow})$$

Triplet pair triplet superconductor

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{kk'} V(k', k) (c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} c_{k\uparrow} + c_{k'\downarrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\downarrow})$$

BCS 理論

シングレット超伝導体

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) (c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{-\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\downarrow} + c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow})$$

等方的一重項対を仮定

$$V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = V(-\mathbf{k}', \mathbf{k}) = V(\mathbf{k}', -\mathbf{k}) = V(-\mathbf{k}', -\mathbf{k}) = V^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$$

対状態の擬スピン表示

$$\begin{aligned} |0\rangle &\rightarrow |+_k\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} && \text{対なし} \\ &\uparrow \text{擬スピン状態} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |0\rangle &= s_k^- |+_k\rangle \rightarrow |-_k\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} && \text{対あり} \\ &\downarrow \text{擬スピン演算子} \\ s_k^+ |-_k\rangle &\rightarrow |+_k\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} &= s_k^+ = \frac{1}{2} (\sigma_k^x + i\sigma_k^y) \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ &= s_k^- = \frac{1}{2} (\sigma_k^x - i\sigma_k^y) \end{aligned}$$

$$(-c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ c_{-\mathbf{k}\downarrow} + 1) = \sigma_k^z$$

対あり:-1, 対なし:1

$$s^x = \frac{1}{2} \sigma^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad s^y = \frac{1}{2} \sigma^y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad s^z = \frac{1}{2} \sigma^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$s^+ = s^x + is^y \quad s^- = s^x - is^y$$

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}$$

$$H = -\sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \sigma_k^z + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{1}{4} (\sigma_k^x \sigma_{\mathbf{k}'}^x + \sigma_k^y \sigma_{\mathbf{k}'}^y)$$

$$s_k^+ s_{\mathbf{k}'}^- = \frac{1}{2} (s_k^+ s_{\mathbf{k}'}^- + s_{\mathbf{k}'}^- s_k^+) = \frac{1}{2} (s_k^+ s_{\mathbf{k}'}^- + s_{\mathbf{k}'}^- s_k^+) = s_k^x s_{\mathbf{k}'}^x + s_k^y s_{\mathbf{k}'}^y$$

$\mathbf{k}' \rightleftharpoons \mathbf{k}$

BCS 理論

$$H = -\sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \sigma_{\mathbf{k}}^z + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{1}{4} (\sigma_{\mathbf{k}'}^x \sigma_{\mathbf{k}}^x + \sigma_{\mathbf{k}'}^y \sigma_{\mathbf{k}}^y)$$

Zeeman 項 XY 相互作用
z-方向 xy-面内

磁場中 XY 模型

平均場近似

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{k}'}^x \sigma_{\mathbf{k}}^x &= \left\{ \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle + (\sigma_{\mathbf{k}'}^x - \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle) \right\} \left\{ \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle + (\sigma_{\mathbf{k}}^x - \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle) \right\} && \text{2 次の揺らぎを無視} \\ &= \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle + \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle (\sigma_{\mathbf{k}}^x - \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle) + (\sigma_{\mathbf{k}'}^x - \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle) \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle + (\sigma_{\mathbf{k}'}^x - \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle) (\sigma_{\mathbf{k}}^x - \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle) \\ &\approx \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle \sigma_{\mathbf{k}}^x + \sigma_{\mathbf{k}'}^x \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle - \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle \end{aligned}$$

$$H = -\sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \sigma_{\mathbf{k}}^z + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{1}{4} \left[2 \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle \sigma_{\mathbf{k}}^x + 2 \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^y \rangle \sigma_{\mathbf{k}}^y - \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^x \rangle \langle \sigma_{\mathbf{k}}^x \rangle - \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^y \rangle \langle \sigma_{\mathbf{k}}^y \rangle \right]$$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \quad \xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F$$

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} + \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle$$

BCS 理論

$$\begin{aligned} \text{基底状態 } |G\rangle &= \prod_k \alpha_{-k\downarrow} \alpha_{k\uparrow} |0\rangle \\ &= \prod_k (u_k c_{-k\downarrow} + v_k c_{k\uparrow}^\dagger) (u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle \\ &= \prod_k -v_k (u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle \end{aligned}$$

$$H = \sum_{k\sigma} \xi_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_k (\Delta_k c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger + \Delta_k^* c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow}) + \sum_k \Delta_k \langle c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger \rangle$$

Bogoliubov 変換

$$\begin{aligned} \alpha_{k\uparrow} &= u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^\dagger \\ \alpha_{-k\downarrow}^\dagger &= u_k c_{-k\downarrow}^\dagger + v_k^* c_{k\uparrow} \end{aligned} \quad u_k : \text{実数}$$

$$[\alpha_{k\uparrow}, \alpha_{k\uparrow}^\dagger]_+ = \alpha_{k\uparrow} \alpha_{k\uparrow}^\dagger + \alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} = 1$$

Bogoliubov 粒子 α_k はフェルミオンとして振る舞う

$$u_k^2 + |v_k|^2 = 1$$

逆変換

$$\begin{aligned} c_{k\uparrow} &= u_k \alpha_{k\uparrow} + v_k \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \\ c_{-k\downarrow}^\dagger &= u_k \alpha_{-k\downarrow}^\dagger - v_k^* \alpha_{k\uparrow} \end{aligned}$$

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k} \right), \quad |v_k|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right), \quad E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2}, \quad \Delta_k = |\Delta_k| e^{i\phi_k}$$

$\alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow}^\dagger, \alpha_{-k\downarrow} \alpha_{k\uparrow}$ を消す条件

$$\longrightarrow 2\xi_k u_k v_k^* - \Delta_k v_k^{*2} + \Delta_k^* u_k^2 = 0$$

$$\begin{aligned} H &= E_g + \sum_k E_k (\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} + \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow}) \\ E_g &= \sum_k (2\xi_k |v_k|^2 + 2\Delta_k u_k v_k^* + \Delta_k \langle c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger \rangle) \end{aligned}$$

