Friedel モデル

Friedel モデルにおいて遷移金属の凝集エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{coh} = \underbrace{\sum_{n}^{occ.} \varepsilon_n^{(atom)}}_{原子} - \underbrace{\sum_{n}^{occ.} \varepsilon_n^{(solid)}}_{Solid} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで $\sum_{n}^{occ.}$ は占有状態の和を意味する。

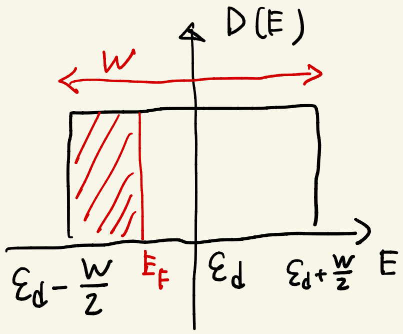
もし原子状態において n_d 個の電子が縮退した状態 ε_d にあるとすれば、次式でかける。

$$\sum_{n}^{occ.} \varepsilon_n^{(atom)} = \varepsilon_d n_d \quad \cdots\cdots (2)$$

固体においてバンドエネルギーは次式でかける。

$$\sum_{n}^{occ.} \varepsilon_n^{(solid)} = \int^{E_F} \underbrace{D(E)}_{状態密度} E \, dE \quad \cdots\cdots (3)$$

Friedel model では D(E) として矩形を仮定する。



d バンドに対して 10 電子/atom が占有する。ゆえに

$$D(E) = \frac{10}{W} \quad \cdots\cdots (4)$$

$$\varepsilon_d - \frac{W}{2} \leq E \leq \varepsilon_d + \frac{10}{2}$$

フェルミエネルギー E_F を求める。

$$n_d = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{10}{W} dE = \frac{10}{W}\left(E_F - \varepsilon_d + \frac{W}{2}\right) \quad \cdots\cdots (5)$$

(5) から

$$E_F - \varepsilon_d + \frac{W}{2} = \frac{W}{10} n_d \rightarrow E_F = \frac{n_d W}{10} + \varepsilon_d - \frac{W}{2} \quad \cdots\cdots (6)$$

次に $\sum_n^{occ.} \varepsilon_d^{(solid)}$ を計算する。

$$\sum_n^{occ.} \varepsilon_d^{(solid)} = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} D(E)\, E\, dE = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{10}{W} E\, dE$$

$$= \frac{10}{W}\left[\frac{1}{2}E^2\right]_{\varepsilon_d - \frac{10}{2}}^{E_F} = \frac{5}{W}\left(E_F^2 - (\overbrace{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{A\text{とおく}})^2\right) \quad \cdots\cdots (7)$$

(6) を (7) に代入して.

$$(7) = \frac{5}{W}\left[\left(A + \frac{n_d W}{10}\right)^2 - A^2\right] = \frac{5}{W}\left(A^2 + \frac{n_d W}{5} A + \frac{n_d^2 W^2}{100} - A^2\right)$$

$$= n_d A + \frac{n_d^2 W}{20} = n_d\left(\varepsilon_d - \frac{W}{2}\right) + \frac{n_d^2 W}{20} \quad \cdots\cdots (8)$$

(2) と (8) を用いて. E_{coh} は次式で与えられる。

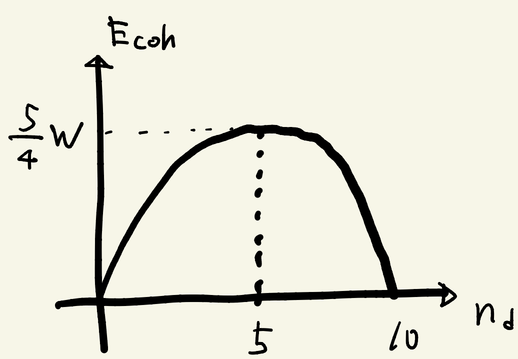
$$E_{coh} = \varepsilon_d n_d - n_d\left(\varepsilon_d - \frac{W}{2}\right) - \frac{n_d^2 W}{20} = n_d \frac{W}{2} - \frac{n_d^2}{20} W$$

$$\boxed{E_{coh} = \frac{W}{20} n_d (10 - n_d)} \quad \cdots\cdots (9)$$

(9) を plot すると

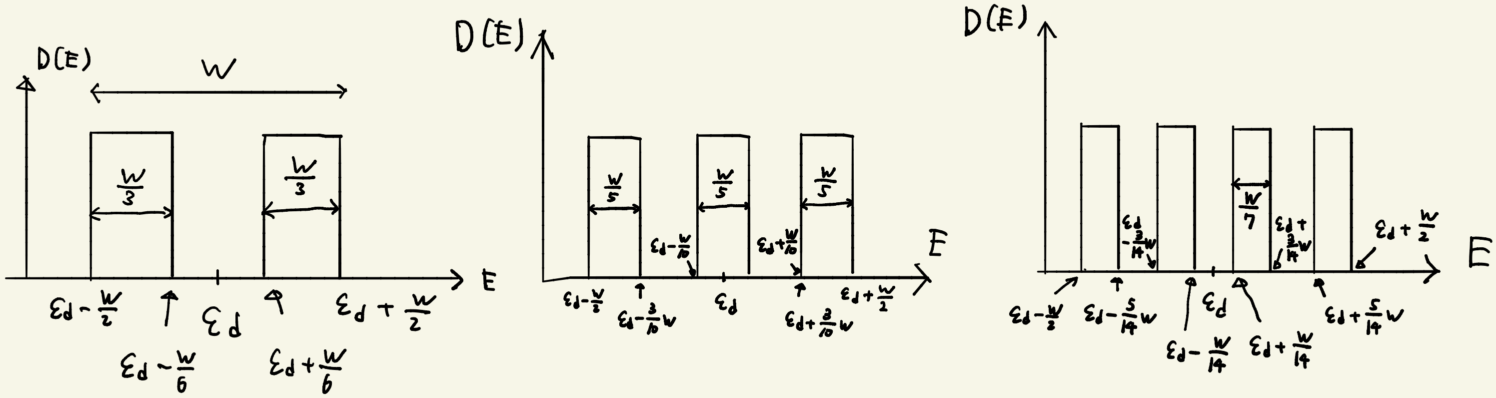
右図の様に

なる。



Extended Fridel model

BCC, HCP, FCCのDOSを次の形状で扱う。



計算はFridel modelと同様。

BCC

$WD \times \frac{2}{3} = 10$ より $\to$ $D = \frac{15}{W}$ $\cdots$ (1)

E_Fのn_d依存性を調べる。

$E_F \leq \varepsilon_d - \frac{W}{6}$の時

$$\int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{15}{W}\, dE = n_d \to \frac{15}{W}\left[E \right]_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} = n_d$$

$$\to \frac{15}{W}\left(E_F - \varepsilon_d + \frac{W}{2}\right) = n_d \to E_F = \frac{n_d W}{15} + \varepsilon_d - \frac{W}{2} \quad \cdots\cdots (2)$$

したがって

$$E_{BCC} = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{15}{W} \times E\, dE = \frac{15}{W}\left[\frac{1}{2}E^2\right]_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F}$$

(2)を代入

$$= \frac{15}{2W}\left(E_F^2 - \left(\varepsilon_d - \frac{W}{2}\right)^2\right)$$

$$= \frac{15}{2W}\left[\left(\varepsilon_d - \frac{W}{2} + \frac{n_d W}{15}\right)^2 - \left(\varepsilon_d - \frac{W}{2}\right)^2\right]$$

$$E_{Bcc} = n_d \varepsilon_d - \frac{W}{2} n_d + \frac{W}{30} n_d^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

$\varepsilon_d + \frac{W}{6} \leq E_F$ の時.

$$\int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{\varepsilon_d - \frac{W}{6}} D \, dE + \int_{\varepsilon_d + \frac{W}{6}}^{E_F} D \, dE = n_d$$

$$5 + \frac{15}{W} \left[E \right]_{\varepsilon_d + \frac{W}{6}}^{E_F} = n_d$$

$$\frac{15}{W} \left(E_F - \varepsilon_d - \frac{W}{6} \right) = n_d - 5$$

$$E_F = \varepsilon_d + \frac{W}{15} n_d - \frac{W}{6} \quad \cdots\cdots (4)$$

E_{Bcc} は次の様になる.

$$E_{Bcc} = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{\varepsilon_d - \frac{W}{6}} D E \, dE + \int_{\varepsilon_d + \frac{W}{6}}^{E_F} D E \, dE$$

$$= \overbrace{5 \varepsilon_d - \frac{5}{2} W + \frac{W}{30} \times 25}^{(3) \text{ に } n_d = 5 \text{ を代入}} + \frac{W}{15} \times \frac{1}{2} \left[E^2 \right]_{\varepsilon_d + \frac{W}{6}}^{E_F}$$

$$= \varepsilon_d n_d - \frac{5}{3} W - \frac{n_d}{6} W + \frac{W}{30} n_d^2 \quad \cdots\cdots (5)$$

HCP

$$W D \times \frac{3}{5} = 10 \longrightarrow D = \frac{50}{3W} \quad \cdots\cdots (6)$$

$\varepsilon_d - \frac{W}{2} \leq E_F \leq \varepsilon_d - \frac{3}{10} W$ の時

$$n_d = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{50}{3W} \, dE = \frac{50}{3W} \left(E_F - \varepsilon_d + \frac{W}{2} \right)$$

$$E_F = \varepsilon_d - \frac{W}{2} + \frac{3W}{50} n_d \quad \cdots\cdots (7)$$

E_{HCP} を計算

$$E_{HCP} = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{50}{3W} E \, dE$$

(7) を代入

$$= \frac{50}{3W} \times \frac{1}{2} \left(E_F^2 - \left(\varepsilon_d - \frac{W}{2} \right)^2 \right)$$

$$= \frac{25}{3W} \left(\left(\varepsilon_d - \frac{W}{2} + \frac{3W}{50} n_d \right)^2 - \left(\varepsilon_d - \frac{W}{2} \right)^2 \right)$$

$$= n_d \varepsilon_d - \frac{W}{2} n_d + \frac{3W}{100} n_d^2 \quad \cdots\cdots (8)$$

$\varepsilon_d - \frac{W}{10} \leq E_F \leq \varepsilon_d + \frac{W}{10}$ の時、

$$n_d = \frac{10}{3} + \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{10}}^{E_F} \frac{50}{3W} dE$$

$$= \frac{10}{3} + \frac{50}{3W} \left(E_F - \varepsilon_d + \frac{W}{10} \right)$$

$$E_F = \varepsilon_d - \frac{3}{10} W + \frac{3W}{50} n_d \quad \cdots\cdots (9)$$

E_{HCP} を計算

(8) に $n_d = \frac{10}{3}$ を代入

$$E_{HCP} = \overbrace{\frac{10}{3} \varepsilon_d - \frac{5W}{3} + \frac{3W}{100} \times \frac{100}{9}}$$

$$+ \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{10}}^{E_F} \frac{50}{3W} E \, dE$$

(9) を代入

$$= \frac{10}{3} \varepsilon_d - \frac{4}{3} W + \frac{50}{3W} \times \frac{1}{2} \left(E_F^2 - \left(\varepsilon_d - \frac{W}{10} \right)^2 \right)$$

$$E_{HCP} = \varepsilon_d n_d - \frac{2}{3}W - \frac{3}{10} n_d W + \frac{3}{100} n_d^2 W \quad \cdots\cdots (10)$$

$\varepsilon_d + \frac{W}{10} \leq E_F \leq \varepsilon_d + \frac{W}{2}$ の時.

$$n_d = \frac{20}{3} + \int_{\varepsilon_d + \frac{3}{10}W}^{E_F} \frac{50}{3W}\, dE$$

$$= \frac{20}{3} + \frac{50}{3W}\left(E_F - \varepsilon_d - \frac{3}{10}W\right)$$

$$E_F = \varepsilon_d + \frac{3}{10}W + \frac{3}{50}W\left(n_d - \frac{20}{3}\right) \quad \cdots\cdots (11)$$

E_{HCP} を計算

$n_d = \frac{10}{3}$ を (10) に代入

$$E_{HCP} = \varepsilon_d \times \frac{20}{3} - \frac{2}{3}W - \frac{3}{10} \times \frac{20}{3} W + \frac{3}{100} W \times \frac{400}{9}$$

$$= \frac{20}{3}\varepsilon_d - \frac{2}{3}W - 2W + \frac{4}{3}W$$

$$= \frac{20}{3}\varepsilon_d - \frac{4}{3}W$$

なので

$$E_{HCP} = \frac{20}{3}\varepsilon_d - \frac{4}{3}W + \int_{\varepsilon_d + \frac{3}{10}W}^{E_F} \frac{50}{3W} E\, dE$$

(11) を代入

$$= \frac{20}{3}\varepsilon_d - \frac{4}{3}W + \frac{50}{3W} \times \frac{1}{2}\left(E_F^2 - \left(\varepsilon_d + \frac{3}{10}W\right)^2\right)$$

$$= \varepsilon_d n_d - 2W - \frac{W}{10} n_d + \frac{3W}{100} n_d^2 \quad \cdots\cdots (12)$$

FCC

$$WD \times \frac{4}{7} = 10 \rightarrow D = \frac{35}{2W} \quad \cdots (13)$$

$\varepsilon_d - \frac{W}{2} \leq E_F \leq \varepsilon_d - \frac{5}{14}W$ の時.

$$n_d = \int_{\varepsilon_d - \frac{W}{2}}^{E_F} \frac{35}{2W} dE = \frac{35}{2W}\left(E_F - \varepsilon_d + \frac{W}{2}\right)$$

$$E_F = \frac{2W}{35} n_d + \varepsilon_d - \frac{W}{2} \quad \cdots\cdots (14)$$

E_{fcc} を計算

$$E_{fcc} = \int_{\varepsilon_d - \frac{10}{2}}^{E_F} \frac{35}{2W} E \, dE$$

$$= \varepsilon_d n_d - \frac{W}{2} n_d + \frac{W}{35} n_d^2 \quad \cdots (15)$$

$\varepsilon_d - \frac{5}{14}W < E_F \leq \varepsilon_d - \frac{W}{14}$ の時

$$n_d = \frac{5}{2} + \int_{\varepsilon_d - \frac{3}{14}W}^{E_F} \frac{35}{2W} dE$$

$$= \frac{5}{2} + \frac{35}{2W}\left(E_F - \varepsilon_d + \frac{3}{14}W\right)$$

$$E_F = \frac{2W}{35}\left(n_d - \frac{5}{2}\right) + \varepsilon_d - \frac{3}{14}W \quad \cdots\cdots (16)$$

E_{fcc} の計算 (15) に $n_d = \frac{5}{2}$ を代入

$$E_{fcc} = \varepsilon_d \times \frac{5}{2} - \frac{W}{2} \times \frac{5}{2} + \frac{W}{35} \times \frac{25}{4} + \int_{\varepsilon_d - \frac{3}{14}W}^{E_F} \frac{35}{2W} E \, dE$$

$$= \varepsilon_d n_d - \frac{5}{14}W - \frac{5W}{14} n_d + \frac{W}{35} n_d^2 \quad \cdots\cdots (17)$$

$\varepsilon_d - \frac{W}{14} < E_F \leq \varepsilon_d + \frac{3}{14}W$ の時.

$$n_d = 5 + \int_{\varepsilon_d + \frac{W}{14}}^{E_F} \frac{35}{2W} dE$$

$$= 5 + \frac{35}{2W}\left(E_F - \varepsilon_d - \frac{W}{14}\right)$$

$$E_F = \frac{2W}{35}(n_d - 5) + \varepsilon_d + \frac{W}{14} \quad \cdots\cdots (18)$$

E_{FCC} を計算

(17) に $n_d = 5$ を代入

$$E_{FCC} = 5\varepsilon_d - \frac{10}{7}W + \int_{\varepsilon_d + \frac{W}{14}}^{E_F} \frac{35}{2W} E \, dE$$

$$= \varepsilon_d n_d - \frac{15}{14}W - \frac{3}{14}W n_d + \frac{W}{35} n_d^2 \quad \cdots (19)$$

$\varepsilon_d + \frac{3}{14}W < E_F \leq \varepsilon_d + \frac{W}{2}$ の時.

$$n_d = \frac{15}{2} + \int_{\varepsilon_d + \frac{5}{14}W}^{E_F} \frac{35}{2W} dE$$

$$= \frac{15}{2} + \frac{35}{2W}\left(E_F - \varepsilon_d - \frac{5}{14}W\right)$$

$$E_F = \frac{2W}{35}\left(n_d - \frac{15}{2}\right) + \varepsilon_d + \frac{5}{14}W \quad \cdots\cdots (20)$$

E_{FCC} の計算

(19) に $n_d = \frac{15}{2}$ を代入

$$E_{FCC} = \frac{15}{2}\varepsilon_d - \frac{15}{14}W + \int_{\varepsilon_d + \frac{5}{14}W}^{E_F} \frac{35}{2W} E \, dE$$

$$E_{FCC} = \varepsilon_d n_d - \frac{15}{7}W - \frac{W}{14}n_d + \frac{W}{35}n_d^2 \quad \cdots\cdots (21)$$

まとめると.

BCC

	E
$0 \leq n_d \leq 5$	$n_d \varepsilon_d - \frac{W}{2}n_d + \frac{W}{30}n_d^2$
$5 < n_d \leq 10$	$n_d \varepsilon_d - \frac{5}{3}W - \frac{W}{6}n_d + \frac{W}{30}n_d^2$

HCP

$0 \leq n_d \leq \frac{10}{3}$	$n_d \varepsilon_d - \frac{W}{2}n_d + \frac{3W}{100}n_d^2$
$\frac{10}{3} < n_d \leq \frac{20}{3}$	$n_d \varepsilon_d - \frac{2}{3}W - \frac{3W}{10}n_d + \frac{3W}{100}n_d^2$
$\frac{20}{3} < n_d \leq 10$	$n_d \varepsilon_d - 2W - \frac{W}{10}n_d + \frac{3W}{100}n_d^2$

FCC

$0 \leq n_d \leq \frac{5}{2}$	$n_d \varepsilon_d - \frac{W}{2}n_d + \frac{W}{35}n_d^2$
$\frac{5}{2} < n_d \leq 5$	$n_d \varepsilon_d - \frac{5}{14}W - \frac{5W}{14}n_d + \frac{W}{35}n_d^2$
$5 < n_d \leq \frac{15}{2}$	$n_d \varepsilon_d - \frac{15}{14}W - \frac{3W}{14}n_d + \frac{W}{35}n_d^2$
$\frac{15}{2} < n_d \leq 10$	$n_d \varepsilon_d - \frac{15}{7}W - \frac{W}{14}n_d + \frac{W}{35}n_d^2$