「物性物理学」演習問題詳解

(平成 29 年 1 月 26 日更新)

問題 1-1. 面心立方格子の基本格子ベクトルを $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0), (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}), (0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ と定めることができる (a は立方体の 一辺)。単位胞を図示せよ。また逆格子ベクトルを求めよ。

答:

以下の図の実線の平行六面体が面心立方格子の単位胞、破線立方体が結晶構造の一例である。なお、矢印で 基本格子ベクトルを示してある。



図 1: 面心立方格子の単位胞

また一般に逆格子ベクトルは、 *i*, *j*, *k* の三次元上の基本格子ベクトル *a*_i, *a*_j, *a*_k, に対し

$$b_{i} = \frac{2\pi(a_{j} \times a_{k})}{a_{i} \cdot (a_{j} \times a_{k})}$$

$$b_{j} = \frac{2\pi(a_{k} \times a_{i})}{a_{j} \cdot (a_{k} \times a_{i})}$$

$$b_{k} = \frac{2\pi(a_{i} \times a_{j})}{a_{k} \cdot (a_{i} \times a_{j})}$$
(1-1-1)

となる。面心立方格子の基本格子ベクトルは

$$a_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right)$$

$$a_2 = \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right)$$

$$a_3 = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$$
(1-1-2)

であるから (1-1-2)を (1-1-1) に代入すると、それぞれの逆格子ベクトルは

$$b_{1} = \pi(\frac{2}{a}, \frac{2}{a}, -\frac{2}{a})$$

$$b_{2} = \pi(\frac{2}{a}, -\frac{2}{a}, \frac{2}{a})$$

$$b_{3} = \pi(-\frac{2}{a}, \frac{2}{a}, \frac{2}{a})$$
(1-1-3)

となる。

A4SB2002 Aoki Kosuke (st0105@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/10/30)



図 2: 体心立方格子の単位胞

問題 1-2. 体心立方格子の基本格子ベクトルを $\left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right), \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right), \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right),$ と定めることができる (a は 立方体の一辺)。単位胞を図示せよ。また逆格子ベクトルを求めよ。

答: 体心立方格子の単位胞は、以下の図2のような平行六面体になる。

逆格子ベクトルは、基本格子ベクトルを $\vec{a_i}, \vec{a_j}, \vec{a_k}$ とすると、(i,j,k)は入れ替え可能)

$$\vec{b_i} = \frac{2\pi \left(\vec{a_j} \times \vec{a_k}\right)}{\vec{a_i} \cdot \left(\vec{a_j} \times \vec{a_k}\right)} \tag{1-2-1}$$

と表される。

これに、

$$\vec{a_1} = \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \tag{1-2-2}$$

$$\vec{a_2} = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$$
 (1-2-3)

$$\vec{a_3} = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$$
 (1-2-4)

を代入して、以下の解を得る。

$$\vec{b_1} = \pi \left(0, \frac{2}{a}, \frac{2}{a} \right) \tag{1-2-5}$$

$$\vec{b_2} = \pi \left(\frac{2}{a}, \frac{2}{a}, 0\right) \tag{1-2-6}$$

$$\vec{b_3} = \pi \left(\frac{2}{a}, 0, \frac{2}{a}\right) \tag{1-2-7}$$

A4SB2003 阿部匠朗 (a.c.t-tegami@hotmail.co.jp) 作成 (06/10/27)

問題 1-3. 面心立方格子の逆格子が体心立方格子になっていることを示せ。

答:

面心立方格子の基本並進ベクトルは

$$\boldsymbol{a}_{1}^{\text{fc}} = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}}), \quad \boldsymbol{a}_{2}^{\text{fc}} = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}), \quad \boldsymbol{a}_{3}^{\text{fc}} = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{z}} + \hat{\boldsymbol{x}})$$
 (1-3-1)

体心立方格子の基本並進ベクトルは

$$\boldsymbol{a}_{1}^{\mathrm{bc}} = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}} - \hat{\boldsymbol{z}}), \quad \boldsymbol{a}_{2}^{\mathrm{bc}} = \frac{1}{2}(-\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}), \quad \boldsymbol{a}_{3}^{\mathrm{bc}} = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} - \hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}), \quad (1-3-2)$$

面心立方格子の逆格子ベクトルを計算する。

$$b_{1} = 2\pi \frac{a_{2} \times a_{3}}{a_{1} \cdot (a_{2} \times a_{3})}$$

$$= 2\pi \frac{\frac{1}{4}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})}{\frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \cdot \frac{1}{4}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})}$$

$$= 2\pi \frac{\frac{1}{4}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})}{\frac{1}{8} \cdot 2}$$

$$= 2\pi (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$= 2\pi a_{1}^{bc}$$
(1-3-3)

以下同様の計算をして

$$b_2 = 2\pi(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = 2\pi a_2^{\text{bc}}$$
 (1-3-4)

$$\boldsymbol{b}_3 = 2\pi (\hat{\boldsymbol{x}} - \hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}) = 2\pi \boldsymbol{a}_3^{\rm bc}$$
 (1-3-5)

問題 1-4. 体心立方格子の構造因子を計算し選択則を求めよ。ただし、単位胞を一辺 a の立方体とする。
 答: 通常の立方体の単位胞をとったときの体心立方格子では、単位胞の中に 2 つの原子があるので、その構造因子 S_G は、v₁, v₂, v₃ を整数として、

$$S_G(v_1v_2v_3) = \sum_{j=1}^2 f \exp\{-2\pi i(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j)\}$$
(1-4-1)

と与えられる。また、それら2つの原子の座標は、 $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ と $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ である. この x_i, y_i, z_i の値を式 (1-4-1)へ代入して、

$$S_G(v_1 v_2 v_3) = f[1 + \exp\{-\pi i(v_1 + v_2 + v_3)\}]$$
(1-4-2)

を得る。これを変形すると、

$$S_G(v_1v_2v_3) = f[1 + \cos\pi(v_1 + v_2 + v_3) + i\sin\pi(v_1 + v_2 + v_3)]$$
(1-4-3)

となる。ここで、第3項は、 π の整数倍なので0である。これより、構造因子 S_G は、引数 $(v_1 + v_2 + v_3)$ が 奇数の時0となり、偶数の時2f となることがわかる。このことをまとめると、選択則は以下のようになる。 $(v_1 + v_2 + v_3) = 2n - 1$ のとき、 $S_G = 0$

 $(v_1+v_2+v_3)=2n$ のとき、 $S_G=2f$

A4SB2128 本武陽一 (keaton2006@hotmail.co.jp) 作成 (06/10/31)

問題 1-5. ダイヤモンドは a = 3.56Å である。Cu K- α 線に対する X 線スペクトルで 2 θ の小さい順にミラー指数と 2 θ の値を 3 つ求めよ。

答:

図3のように k_{in} 方向から入射された X 線が k_{out} 方向に散乱される場合を考える。ただし、 $|k_{in}| = |k_{out}| = k$ である。この時、

$$\Delta k = 2k\sin\theta = G \cdot n \tag{1-5-1}$$



図 3: 結晶による X 線散乱

の関係が成り立つ(ただしn=1の場合のみ考える)。よって、

$$\sin \theta = \frac{G}{2k} \tag{1-5-2}$$

である。ここで、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$
 , $G = |\vec{G}| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}$ (1-5-3)

より、

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}\right)$$
(1-5-4)

である。また、ダイヤモンド構造であるからその選択則は、

(1)*l*,*m*,*n* が全て奇数 (2)*l*,*m*,*n* が全て偶数かつ和が4の倍数

であり、 2θ の値は $\sqrt{l^2+m^2+n^2}$ に拠るのでミラー指数は 2θ の小さい順に、

(1,1,1) , (2,2,0) , (3,1,1) ...

である。それぞれの場合に 2 θ の値を計算すると、a = 3.56Å、Cu K- α 線の波長 $\lambda = 1.54$ Å であるから、 (1,1,1) の時、

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{1.54}{2\times 3.56}\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}\right) = 44.00^{\circ}$$
(1-5-5)

(2,2,0)の時、

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{1.54}{2\times 3.56}\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}\right) = 75.43 \,^{\circ} \tag{1-5-6}$$

(3,1,1) の時、

$$2\theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{1.54}{2\times 3.56}\sqrt{3^2 + 1^2 + 1^2}\right) = 91.67^{\circ}$$
(1-5-7)

となる。まとめると、

$$(1,1,1)$$
の時、 $2\theta = 44.0^{\circ}$ $(2,2,0)$ の時、 $2\theta = 75.4^{\circ}$ $(3,1,1)$ の時、 $2\theta = 91.7^{\circ}$

である。

A4SB2101 藤井隆穂 (st6005@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/11/10)

問題 1-7 解答

問題 **1-6.** NaCl の結晶構造(塩化ナトリウム構造という)を調べ、構造因子を計算し選択則を求めよ。Na,Cl の 原子形状因子は *f*_{Na},*f*_{Cl} とせよ。

答: 塩化ナトリウムは、単純立方格子の各点に Na と Cl を交互に並べた構造である。単位格子は、a を格 子定数として Na,Cl を

$$\vec{r}_{\mathrm{Na},j} = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad (j = 1) \\ = \left(0, 0, \frac{a}{2}\right) \quad (j = 2) \\ = \left(0, \frac{a}{2}, 0\right) \quad (j = 3) \\ = \left(\frac{a}{2}, 0.0\right) \quad (j = 4) \\ \vec{r}_{\mathrm{Cl},j} = \left(0, 0, 0\right) \quad (j = 1) \\ = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right) \quad (j = 2) \\ = \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right) \quad (j = 3) \\ = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad (j = 4)$$

のように配置した面心立方格子である。この結晶の逆格子ベクトルは $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(\ell, m, n), (\ell, m, n \text{ L整数})$ で、 構造因子 S_G は、Na,Cl の原子形状因子を $f_{\text{Na}}, f_{\text{Cl}}$ として、

$$S_{G} = f_{\mathrm{Na}} \sum_{j=1}^{4} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\mathrm{Na},j}) + f_{\mathrm{Cl}} \sum_{j=1}^{4} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\mathrm{Cl},j})$$

$$= f_{\mathrm{Na}} \{ e^{i\pi(\ell+m+n)} + e^{i\pi\ell} + e^{i\pi m} + e^{i\pi n} \}$$

$$+ f_{\mathrm{Cl}} \{ 1 + e^{i\pi(\ell+m)} + e^{i\pi(m+n)} + e^{i\pi(n+\ell)} \}$$
(1-6-1)

と書ける。右辺一つ目の $\{\cdots\}$ を α , 二つ目の $\{\cdots\}$ を β とすると、

$$\begin{array}{rll} (\ell,m,n) &= (e,e,e) &: & \alpha = 4 & \beta = 4 \\ &= (e,e,o) &: & \alpha = 0 & \beta = 0 \\ &= (e,o,e) &: & \alpha = 0 & \beta = 0 \\ &= (e,o,e) &: & \alpha = 0 & \beta = 0 \\ &= (e,o,o) &: & \alpha = 0 & \beta = 0 \\ &= (o,e,o) &: & \alpha = 0 & \beta = 0 \\ &= (o,o,e) &: & \alpha = 0 & \beta = 0 \\ &= (o,o,o) &: & \alpha = -4 & \beta = 4 \end{array}$$

ここで e は偶数、o は奇数である。よって選択即は

$$S_{G} = \begin{cases} 4(f_{Cl} + f_{Na}) & (\ell, m, n \text{ が偶数のとき}) \\ 4(f_{Cl} - f_{Na}) & (\ell, m, n \text{ が奇数のとき}) \\ 0 & (それ以外) \end{cases}$$
(1-6-2)

で与えられる。

A8SB2079 土橋孝寛 (a8sb2079@yahoo.co.jp) 作成 (10/07/05)

問題 1-7. 面心立方格子は立方晶系にはあるが、正方晶系にはない。その理由について図を用いて説明せよ

答: 図 4(a) の正方晶系における面心格子を考える。図 4(b) のように面心格子の単位胞を 2 つ並べると中 に、より小さい単位胞を考えることができる。これが規則的にならんでいる。これは正方晶系における体心 格子であるから面心立方格子ではない。

A1SB2021 岡本拓郎 (apuapugogo2000@yahoo.co.jp) 作成 (06/10/31)



図 4: (a) 仮想的に考えた正方晶系における面心格子, (b) (a) を並べると、体心格子が小さい結晶の単位である。



図 5: 菱面体晶系グラファイト。左図では単位胞が赤と灰色の線で示されている。右図は層状構造を上から見たときの図。

問題 1-8. グラファイトの結晶構造を調べ、構造因子を計算し、選択則を求めよ。

答:

グラファイトの結晶構造には六方晶系と菱面体晶系がある。菱面体晶系グラファイトはすりつぶしたり、磨 いたりした場合に生じる。したがって、そうした処理を加えなければ全体に占める菱面体晶系の割合は十分 小さい。まず菱面体晶系について述べる。菱面体晶系グラファイトは*ABC*層状構造をもつ。また単位胞あ たり2個の炭素原子を含む(図 5)。

次に六方晶系について述べる。六方晶系グラファイトは *AB* 層状構造をもつ。また単位胞あたり4個の炭素 原子を含む(図 5)。

次に、六方晶系グラファイトの構造因子を計算し、選択側を求めた。グラファイトの平面構造内の正六角形の一辺の長さを $a/\sqrt{3}$, グラファイトの層間距離を c/2 とする。図 6 の左図のように座標を定めると、基本 並進ベクトル $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ は

$$\vec{t}_1 = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0), \quad \vec{t}_2 = a(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0), \quad \vec{t}_3 = c(0, 0, 1)$$
 (1-8-1)

となるので、逆格子ベクトル \vec{G} は

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3) = \frac{2\pi}{a} (1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$$
(1-8-2)



図 6: 六方晶系グラファイト。左図では単位胞が灰色の線で示されている。右図は層状構造を上から見たときの図。

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot (\vec{t}_3 \times \vec{t}_1) = \frac{2\pi}{a} (-1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$$
(1-8-3)

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot (\vec{t}_1 \times \vec{t}_2) = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1) \tag{1-8-4}$$

を用いて ℓ, m, n を整数として

$$\vec{G} = \ell \vec{g}_1 + m \vec{g}_2 + n \vec{g}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}(\ell - m), -\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\ell + m), \frac{2\pi}{c}n\right)$$
(1-8-5)

とあらわされる。ただし、Ωは単位胞の体積で

$$\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c \tag{1-8-6}$$

また、単位構造ベクトル $ec{d_1}, ec{d_2}, ec{d_3}, ec{d_4}$ は

$$\vec{d_1} = (0,0,0), \quad \vec{d_2} = (0,\frac{a}{\sqrt{3}},0), \quad \vec{d_3} = (0,0,\frac{c}{2}), \quad \vec{d_4} = (0,\frac{2a}{\sqrt{3}},\frac{c}{2})$$
 (1-8-7)

であるから、構造因子 S_G はグラファイトの原子構造因子を $f_{
m gra}$ として

$$S_{G} = f_{\text{gra}} \sum_{j=1}^{4} e^{iG \cdot \vec{d}_{j}}$$

$$= f_{\text{gra}} (1 + e^{(2\pi/3)i \cdot (\ell+m)} + e^{n\pi i} + e^{n\pi i} \cdot e^{(4\pi/3)i \cdot (\ell+m)})$$

$$= f_{\text{gra}} (1 + e^{(2\pi/3)i \cdot (\ell+m)} + (-1)^{n} + (-1)^{n} \cdot e^{(4\pi/3)i \cdot (\ell+m)})$$
(1-8-8)

したがって k を整数として

$$S_{G} = f_{\text{gra}} \cdot \begin{pmatrix} 0 & (n : \text{odd}, \ell + m = 3k) \\ +\sqrt{3}i & (n : \text{odd}, \ell + m = 3k + 1) \\ -\sqrt{3}i & (n : \text{odd}, \ell + m = 3k + 2) \\ 4 & (n : \text{even}, \ell + m = 3k) \\ 1 & (n : \text{even}, \ell + m = 3k + 1) \\ 1 & (n : \text{even}, \ell + m = 3k + 2) \end{pmatrix}$$
(1-8-9)

となる。

A8SB2036 後藤 和紀 (a8sb2036@s.tohoku.ac.jp) 作成 (11/08/19 修正)

問題 1-9. 球を隙間無く詰めて出来る構造として、六方最密構造がある。 この構造を調べ単位胞中の体積の何%球の体積が占めているか計算せよ 面心立方格子が同密度になる事を示せ。六方最密構造と面心立方格子の構造の違いを図示して説明せよ。 答:



図 7: 六方最密構造

図より六方最密構造の単位胞内には上下両面の六角形の角の原子が1/6、面の中心の原子が1/2だけ入っており、また中央に3個の原子が入っている。ゆえに六方最密構造の六角柱中の原子数をN_hとすると

$$N_h = \frac{1}{2} \times 2 + \frac{1}{6} \times 12 + 3 = 6 \tag{1-9-1}$$

また、原子の半径をrとすると六角柱の底面積は一辺が2rの正三角形6枚分となるので、その面積をSとすると

$$S = 6 \cdot \frac{1}{2} (2r \cdot \sqrt{3}r) = 6\sqrt{3}r^2 \tag{1-9-2}$$



図 8: 六方最密構造

図は図の六方最密構造から上下両面の中心の原子と中央の3個の原子を抜き出した物である。即ち、六角柱 の高さは一辺2rの正四面体二個分の高さという事が解る。 図9より、一辺2rの正四面体の高さをxとすると

はタより、 近27の正四面体の向さそなと9ると

$$\frac{1}{2} \cdot 2r \cdot \sqrt{2}r = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3}r \cdot x \qquad x = \frac{4}{\sqrt{6}}r$$
(1-9-3)

この正四面体二個分の高さが六角柱の高さであるから

求める高さ =
$$\frac{8}{\sqrt{6}}r$$
 (1-9-4)

ゆえに求める充填率を Q とすると

$$Q = \frac{6 \cdot 4\pi r^3 / 3}{6\sqrt{3}r^2 \cdot 8r / \sqrt{6}} \times 100 = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \times 100 \qquad 74(\%)$$
(1-9-5)



図 9: 正四面体の断面



図 10: 面心立方構造

同様に、図より面心立方構造の単位胞内には立方体の角の原子が1/8、面の中心の原子が1/2だけ入っている。ゆえに面心立方構造の立方体の原子数を N_c とすると

$$N_c = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \tag{1-9-6}$$



図 11: 面心立方構造の側面

また、図より面心立方格子は一つの面の対角線の長さが 4r である為その一辺の長さは $4r \times \frac{1}{\sqrt{2}}$ となるので、その体積を v とすると

$$v = \left(4r \times \frac{1}{\sqrt{2}}\right)^3 = 16\sqrt{2}r^3$$
 (1-9-7)

よって、求める充填率を*q*とすると

$$q = \frac{4 \cdot 4\pi r^3 / 3}{16\sqrt{2}r^3} \times 100 = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \times 100 \qquad 74\%$$
(1-9-8)

ゆえに、両構造は同密度である。



図 12: 面心立方構造 (左) と六方最密構造 (右)

図より両構造の差は、ある層と一つ挟んだ次層における原子の並び方の違いである。

A4SB2126 大鳥博之 (aurora_execution@mail.goo.ne.jp) 作成 (06/10/31)

- 問題 1-10. 問題 [1-1] の単位胞と逆格子ベクトルを用いて、構造因子を計算し選択則を求めよ。立方体を単位胞 として求めた結果と比べ、等価であることを示せ。ここでミラー指数は逆格子ベクトルの取り方に依存する ことに注意せよ。
 - 答: まず立方体を単位胞とした場合を考える。この時、基本格子ベクトルと逆格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_{1} = a(1,0,0) , \quad \mathbf{b}_{1} = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)
\mathbf{a}_{2} = a(0,1,0) , \quad \mathbf{b}_{2} = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)
\mathbf{a}_{3} = a(0,0,1) , \quad \mathbf{b}_{3} = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$
(1-10-1)

と定める事が出来る。ただし、aは立方体を単位胞とした時の一辺の長さ。この時、単位胞中の原子の位置 \mathbf{r}_j とミラー指数 G はそれぞれ、

$$\mathbf{r}_{j} = a(0,0,0) \quad , \quad a(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \quad , \\ a(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \quad , \quad a(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \quad (1-10-2)$$

$$\mathbf{G} = \ell \mathbf{b}_1 + m \mathbf{b}_2 + n \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\ell, m, n)$$
(1-10-3)

であるから、構造因子 S_G は、

$$S_{G} = \sum_{j=1}^{4} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{j}]f_{j}$$

= $f_{a}[e^{i0} + e^{i\pi(\ell+m)} + e^{i\pi(m+n)} + e^{i\pi(n+\ell)}]$
= $f_{a}[1 + e^{i\pi(\ell+m)} + e^{i\pi(m+n)} + e^{i\pi(n+\ell)}]$ (1-10-4)

である。ただし、f_aは原子形状因子で結晶を構成する原子固有のものである。ここで一般に、

$$e^{i\pi k} = \begin{cases} -1 & (k: \mathbf{5}\mathbf{b}) \\ 1 & (k: \mathbf{6}\mathbf{b}) \end{cases}$$
(1-10-5)

である。 ℓ,m,n の奇数の数に対して、 $\ell+m,m+n,n+\ell$ の値、 $f_e=e^{i\pi(\ell+m)}+e^{i\pi(m+n)}+e^{i\pi(n+\ell)}$ の値は、

$$\ell, m, n$$
 の奇数の数 $\ell + m, m + n, n + \ell$ f_e
0 全て偶数 3
1 奇数が 2,偶数が 1 -1
2 奇数が 2,偶数が 1 -1
3 全て偶数 3

となるから、

$$S_G = \begin{cases} 4f_a & \ell, m, n \text{ index} f \leq 0 \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} \\ 0 & \mathcal{E} + \mathcal{E} +$$

と求められる。従って立方体を単位胞とした時の選択則は、「ℓ, m, n が全て奇数又は偶数」である。 次に、問題 [1-1] の単位胞を用いて計算する。基本格子ベクトルと逆格子ベクトルは、(1-1-2)、(1-1-3) で 与えられており、

$$\mathbf{a}_{1}' = a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) , \quad \mathbf{b}_{1}' = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)
\mathbf{a}_{2}' = a\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) , \quad \mathbf{b}_{2}' = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)
\mathbf{a}_{3}' = a\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) , \quad \mathbf{b}_{3}' = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1)$$
(1-10-7)

である。以下、全ての値に対して「'」付きのものは問題 [1-1] の単位胞の場合、無印のものは立方体を単位 胞とした場合を表すことにする。この時、単位胞中の原子の位置 \mathbf{r}'_i とミラー指数 \mathbf{G}' はそれぞれ、

$$\mathbf{r}'_{i} = a(0,0,0) \tag{1-10-8}$$

$$\mathbf{G}' = \ell' \mathbf{b}'_1 + m' \mathbf{b}'_2 + n' \mathbf{b}'_3$$

= $\ell' \frac{2\pi}{a} (1, 1, -1) + m' \frac{2\pi}{a} (1, -1, 1) + n' \frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1)$
= $\frac{2\pi}{a} (\ell' + m' - n', \ell' - m' + n', -\ell' + m' + n')$ (1-10-9)

であるから、構造因子 S'_G は、

$$S'_G = \sum_{j=1}^{1} \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}'_j] f_j$$

= $f_a[e^{i0}]$
= f_a
(1-10-10)

で与えられる。即ち、全ての ℓ', m', n' に対して、

$$\mathbf{S}_G' = f_a \tag{1-10-11}$$

である。この時、 ℓ', m', n' の奇数の数に対して \mathbf{G}' は、

| ℓ',m',n' の奇数の数 | \mathbf{G}' |
|---------------------|-----------------------------|
| 0 | $\frac{2\pi}{a}$ (偶数,偶数,偶数) |
| 1 | $\frac{2\pi}{a}$ (奇数,奇数,奇数) |
| 2 | $\frac{2\pi}{a}$ (偶数,偶数,偶数) |
| 3 | $\frac{2\pi}{a}$ (奇数,奇数,奇数) |

となるから、全ての ℓ', m', n' について立方体を単位胞として計算した場合の選択則と一致する。 また、X 線の散乱波の散乱振幅 *f* を考えた時、同一の結晶に対して考えているので、

$$f = NS_G = N'S'_G \tag{1-10-12}$$

が成り立つ必要がある。ただし、N は単位胞の数。ここで、立方体の場合は単位胞中に 4 つ、[1-1] の単位 胞の場合は単位胞中に 1 つの原子が含まれる事から、

$$N' = 4N (1-10-13)$$

が成り立つ事が分かる。よって、

$$NS_G = N4f_a = 4Nf_a$$
 , $N'S'_G = 4Nf_a$ (1-10-14)

となり一致するので、問題 [1-1] の単位胞と逆格子ベクトルを用いて求めた構造因子と選択則は、立方体を 単位胞として求めた場合と比べ、等価であることが示された。

A4SB2101 藤井隆穂 (st6005@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/11/30)

問題 2-1. エネルギーバンド 1 つに対して、単位胞当り電子が 2 個占有することを示せ。ここでは問題を簡単に するために、単位胞を一辺 a の立方体とする。また 1 つの k の状態には、スピンの異なる 2 つの電子が占 有することを用いよ。

答: まず、 N 個の単位胞を含む一辺 L の立方体を考える。電子の波動関数を $\psi_k(\mathbf{r})$ 、ポテンシャルエネ ルギーを $V(\mathbf{r})$ 、エネルギーを E としてシュレディンガー方程式を立てると、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right\}\psi_k(\boldsymbol{r}) = E\psi_k \tag{2-1-1}$$

となり、ブロッホの定理より波動関数 $\psi_k(\mathbf{r})$ は以下の性質を持つ。

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi_k(\mathbf{r}) \tag{2-1-2}$$

ここで、この立方体を x, y, z 方向に L だけ動かしても波動関数が変化しない、という周期的境界条件と (2-1-2) から、

$$\psi_{k}(x + L, y, z) = \exp(ik_{x}L)\psi_{k}(x, y, z) = \psi_{k}(x, y, z)$$

$$\psi_{k}(x, y + L, z) = \exp(ik_{y}L)\psi_{k}(x, y, z) = \psi_{k}(x, y, z)$$

$$\psi_{k}(x, y, z + L) = \exp(ik_{z}L)\psi_{k}(x, y, z) = \psi_{k}(x, y, z)$$

(2-1-3)

という関係式が得られる。ここで、 k_x, k_y, k_z はそれぞれ k の x, y, z 成分である。さらに (2-1-3) より、

$$\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1 \tag{2-1-4}$$

とならなければならない。従って、

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_1, \ k_y = \frac{2\pi}{L}n_2, \ k_z = \frac{2\pi}{L}n_3$$
 (2-1-5)

が得られる。 $n_1, n_2, n_3, \frac{L}{a}$ は整数である。ここで、 (2-1-2)に $\mathbf{R} = \mathbf{a} = (a, 0, 0)$ を代入すると、

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(ik_x a)\psi_k(\mathbf{r})$$
(2-1-6)

となる。この式に $n_1 = n$ のときと $n_1 = n + rac{L}{a}$ のときの k_x の値を代入すると、それぞれ

$$n_1 = n : \psi_k(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}) = \exp\left\{2\pi i \left(\frac{na}{L}\right)\right\} \psi_k(\boldsymbol{r})$$
(2-1-7)

$$n_{1} = n + \frac{L}{a} : \psi_{k}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}) = \exp\left\{2\pi i\left(\frac{na}{L} + 1\right)\right\}\psi_{k}(\boldsymbol{r})$$
$$= \exp\left\{2\pi i\left(\frac{na}{L}\right)\right\}\psi_{k}(\boldsymbol{r})$$
(2-1-8)

となり、 (2-1-7) と (2-1-8)の右辺は等しい。すなわち、 $n_1 = n$ と $n_1 = n + \frac{L}{a}$ は、 kの同じ状態を表している。 n_2, n_3 についても同様に考えて、 $n_1, n_2, n_3 = n$ と $n_1, n_2, n_3 = n + \frac{L}{a}$ とでは同じ状態を表していると言える。よって、 n_1, n_2, n_3 を $1 \le n_1, n_2, n_3 \le \frac{L}{a}$ のように取って考えると、異なる n_1, n_2, n_3 の組、

すなわち異なる k の状態は、 $\left(\frac{L}{a}\right)^3$ 個存在することが分かる。ここで、一辺 L の立方体中には N 個の一辺 a の単位胞が含まれるとしたので、

$$\left(\frac{L}{a}\right)^3 = N \tag{2-1-9}$$

である。すなわち、 N 個の単位胞を含む立方体において、異なる k の状態は N 個存在する。これは、 1 つの単位胞に 1 つの k の状態が対応していることを表している。また、 1 つの k の状態には、スピンの異 なる 2 つの電子が占有するため、エネルギーバンド 1 つに対して、単位胞当り電子が 2 個占有する。

A4SB2039 川村 昂 (taka_panzee_911@yahoo.co.jp) 作成 (06/12/1)

問題 2-2. 平面波展開によるエネルギーバンド計算は、逆格子ベクトル G の数が多いほど、計算精度が良くなる。 通常は、半径 G_C の球の中に入る G を用いる。この時のエネルギー $\hbar^2 G^2/2m$ をカットオフエネルギーと 呼ぶ。平面波展開によるエネルギーバンド計算では、カットオフエネルギーは、計算精度を示す重要な指標 である。単位胞が一辺 2Å の立方体の結晶とし、m を電子の静止質量とするとき、カットオフエネルギーが 1keV に対応する、平面波 G の数を求めよ。

答: カットオフエネルギーを *E* とおくと

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} G^2 \tag{2-2-1}$$

より

$$G = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{2-2-2}$$

半径 G の球の中の単位胞の数 N_G を求めると、

$$N_G = \frac{4\pi}{3} G^3 \bigg/ \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 = \frac{a^3}{6\pi^2} \frac{(2mE)^{3/2}}{\hbar^3}$$
(2-2-3)

ここで $E = 1.6 \times 10^{-19} \times 1000$ [J] のときの N_G は、 $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ [J·s]、 $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg、 $a = 2 \times 10^{-10}$ mを用いて、

$$N_G = 573$$
 (2-2-4)

である。平面波の数は573個である。

A1SB2021 岡本拓郎 (apuapugogo2000@yahoo.co.jp) 作成 (06/11/24)

問題 2-3. 前問で、単位胞の一辺を 1Å から 2Å にすると、1keV に対応する、平面波 G の数は一辺が 1Å の場合 の数の何倍になるか? ここから、平面波の数よりカットオフエネルギーの方が、平面波展開によるエネル ギーバンド計算の精度を示す指標として良い事を説明せよ。

答:前問より単位胞の長さa、電子質量 $m = 0.511 \text{MeV}/\text{c}^2$ 、 $\hbar c = 197.3 \text{MeV}$ fm のとき

$$N = 1.437 \times 10^{14} a^3 \mu \mathrm{m}^{-3} \tag{2-3-1}$$

が平面波Gの数である。よって $N \propto a^3$ であり、実際に

$$a = 1 \text{\AA} : N = 1.437 \times 10^2$$

 $a = 2 \text{\AA} : N = 1.150 \times 10^3$

となり、単位胞の長さを1Å 2ÅとするとNは8倍となることが分かる。次に誤差について考える。真の波動関数を $\phi = \sum_{G}^{\infty} C_{G} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ 、平面波展開によって近似された波動関数を $\psi = \sum_{G}^{G_{c}} C_{G} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ とすると、エネルギーバンドの誤差は

$$<\phi|\mathcal{H}|\phi> - <\psi|\mathcal{H}|\psi> \tag{2-3-2}$$

の絶対値で与えられる。簡単のためポテンシャル V を場所に依らない定数とし、ハミルトニアンを $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial^2 \mathbf{r}} + V$ とする。フーリエ級数の直交性

$$<\phi|\phi>=\sum_G C_G^2 \tag{2-3-3}$$

を用いて、波動関数を (2-3-2) へ代入すると、

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle - \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\sum_G^{\infty} C_G^2 G^2 - \sum_G^{G_c} C_G^2 G^2 \right) - V \left(\sum_G^{\infty} C_G^2 - \sum_G^{G_c} C_G^2 \right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{G_c}^{\infty} C_G^2 G^2 - V \sum_{G_c}^{\infty} C_G^2$$

(2-3-4)

を得られる。この式を見れば分かるようにエネルギーバンドの誤差は G_c によって規定することが出来る。 これはつまりカットオフエネルギー $\hbar^2 G_c^2/2m$ によってエネルギーバンドの精度を測ることが出来るという ことである。平面波の数Nは先述の通り単位胞の大きさによって変化するがカットオフエネルギーは観測 者が決めるものであり単位胞の大きさに依らない。カットオフエネルギーを用いれば単位胞が変化する物質 や他種の物質との間でエネルギーバンド計測の精度を比較することが出来、精度指標としてカットオフエネ ルギーが優れている理由である。

a4sb2030 岡本 大地 (hato4061@hotmail.co.jp) 作成 (/06/11/24)

- 問題 2-4.1 次元のタイトバインディング法で、格子定数 a のエネルギーバンドの状態密度がエネルギーバンドの上端と下端で、発散することを示せ。この発散をファンホーブ特異性という。
 - 答: タイトバインディング法ではエネルギー E は次のように与えられる。

$$E = -\alpha - \gamma \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \tag{2-4-1}$$

ここで R″は最近接の原子を結ぶベクトルであり

$$-\alpha = \int \phi^*(\mathbf{r}') H(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$
(2-4-2)

$$-\gamma = \int \phi^*(\mathbf{r}') H(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}'') d\mathbf{r}'$$
(2-4-3)

である。 ϕ は原子軌道の固有関数。

格子定数 aの1次元格子では最近接の原子は次の場所にある。

$$\mathbf{R}'' = (a, 0, 0), \quad (-a, 0, 0) \tag{2-4-4}$$

したがって

$$E = -\alpha - \gamma (e^{ika} + e^{-ika})$$

= $-\alpha - 2\gamma \cos(ka)$ (2-4-5)

と求まる。状態密度 D(E) は

$$D(E) = \frac{dN}{dE}$$

$$= \frac{dN}{dk} \cdot \frac{dk}{dE}$$

$$= \frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{\left(\frac{dE}{dk}\right)}$$

$$= \frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{2\gamma a \sin(ka)}$$

$$= \frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{a\sqrt{(2\gamma)^2 - (E+\alpha)^2}}$$
(2-4-6)

と求められる。ここで周期的境界条件 $(k = \frac{n\pi}{L}; n = 0, 1, ...)$ より $\frac{dN}{dk} = \frac{L}{\pi}$ を用いた。これは $2\gamma = \pm (E+\alpha)$ 、 つまりエネルギーバンドの上限と下限である $E = -\alpha \pm 2\gamma$ で発散していることが分かる (図 13)。



図 13: 格子定数 a の 1 次元格子 (a) エネルギーバンド (b) 状態密度

A4SB2104 古川 雄大 (furuyou0716@yahoo.co.jp) 作成 (06/11/13)

問題 2-5. 1次元のタイトバインディング法で、格子定数 a が、 a_1, a_2, a_1, a_2 と交互に伸びちじみした場合を考える $(a_1 + a_2 = 2a)$ この場合のエネルギーバンドを求めよ。ただし、 a_1, a_2 に対応するトランスファー積分を $t_1 < t_2 < 0$ とし、重なり積分は 1 と近似してよい。2 つのエネルギーバンドがあらわれ、エネルギーギャップが生じることを示せ。

答:



図 14: 結合交替の模式図

図 14の様に 2 種類の原子 A 及び B と、2つの格子定数 a_1 及び a_2 を定める。格子長は $2a(a_1 + a_2 = 2a$ より) になるので、ブリルアン領域は、

$$-\frac{\pi}{2a} \le k \le \frac{\pi}{2a} \tag{2-5-1}$$

となる。また、波動関数 ψ は A の重ね合わせによるブロッホ関数 ϕ_A と、B の重ね合わせによるブロッホ 関数 ϕ_B の線形結合

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B \tag{2-5-2}$$

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$
(2-5-3)

$$\phi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$$
(2-5-4)

によって表される。 $C_A \ge C_B$ は係数で、kの関数である。ハミルトニアン行列 \mathcal{H} を、

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}$$
(2-5-5)

とする。図 14 に示してある最近接のトランスファー積分 t₁、t₂ を用いると、

$$H_{AB} = \langle \phi_{A} | \mathcal{H} | \phi_{B} \rangle$$

$$= \int \phi_{A}^{*} \mathcal{H} \phi_{B} d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}} \sum_{\mathbf{R}_{B}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{A} + i\mathbf{k}\mathbf{R}_{B}} \int \varphi_{A}^{*} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A}) \mathcal{H} \varphi_{B} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B}) d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}} \sum_{\mathbf{R}_{B}} [e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{A} + i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{A} + a_{1})}t_{1} + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B} + a_{2}) + i\mathbf{k}\mathbf{R}_{B}}t_{2}]$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}} \sum_{\mathbf{R}_{B}} [t_{1}e^{ika_{1}} + t_{2}e^{-ika_{2}}] \qquad (2-5-6)$$

を得る。ここで、N は波動関数 ψ の規格化因子であり、

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}_A}\sum_{\mathbf{R}_B} = 1 \tag{2-5-7}$$

を満たす。従って、式 (2-5-6) に式 (2-5-7) を代入して、

$$H_{AB} = t_1 e^{ika_1} + t_2 e^{-ika_2} \tag{2-5-8}$$

を得る。同様にして、

$$H_{AA} = \langle \phi_A | \mathcal{H} | \phi_A \rangle = 0 \tag{2-5-9}$$

$$H_{BB} = \langle \phi_B | \mathcal{H} | \phi_B \rangle = 0$$
 (2-5-10)

$$H_{BA} = \langle \phi_B | \mathcal{H} | \phi_A \rangle = t_1 e^{-ika_1} + t_2 e^{ika_2}$$
(2-5-11)

を得る。 ψ はシュレディンガー方程式 ($H\psi = E\psi$) を満たすので、 $H\psi = E\psi$ の両辺に < ψ | をかけて積分し、E について整理すると変分法の式

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{2-5-12}$$

を得る。式 (2-5-12) に式 (2-5-2) を代入すると、

$$E = \frac{\langle C_A \phi_A + C_B \phi_B | \mathcal{H} | C_A \phi_A + C_B \phi_B \rangle}{\langle C_A \phi_A + C_B \phi_B | C_A \phi_A + C_B \phi_B \rangle}$$

= $\frac{|C_A|^2 H_{AA} + C_A^* C_B H_{AB} + C_A C_B^* H_{BA} + |C_B|^2 H_{BB}}{|C_A|^2 S_{AA} + C_A^* C_B S_{AB} + C_A C_B^* S_{BA} + |C_B|^2 S_{BB}}$ (2-5-13)

16

のように表される。ここで、重なり積分の対角成分を1、非対角成分を0と近似してよいことから、重なり 行列を

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \phi_A | \phi_A \rangle & \langle \phi_A | \phi_B \rangle \\ \langle \phi_B | \phi_A \rangle & \langle \phi_B | \phi_B \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(2-5-14)

と単位行列に書くことができる。 C_A^* 、 C_B^* を変化させて式 (2-5-13) を最小にできれば変分法の解が求まる。よって、式 (2-5-13) を C_A^* 及び C_B^* で偏微分したものを 0 とおき、 C_A 及び C_B についての係数の方程式を求めると、

$$C_A(H_{AA} - ES_{AA}) + C_B(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 (2-5-15)$$

$$C_A(H_{BA} - ES_{BA}) + C_B(H_{BB} - ES_{BB}) = 0 (2-5-16)$$

を得る。書き換えると、

$$\left(\mathcal{H} - E\mathcal{S}\right) \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0 \tag{2-5-17}$$

となる。式 (2-5-17) が自明解 $(C_A = C_B = 0)$ 以外の解を持つための条件は、永年方程式

$$|\mathcal{H} - E\mathcal{S}| = \begin{vmatrix} -E & t_1 e^{ika_1} + t_2 e^{-ika_2} \\ t_1 e^{-ika_1} + t_2 e^{ika_2} & -E \end{vmatrix} = 0$$
(2-5-18)

であるので、これを解くと、 $t_1 < t_2 < 0$ であることを用いて、

$$E^{2} = 2t_{1}t_{2}\cos k(a_{1} + a_{2}) + t_{1}^{2} + t_{2}^{2} > 0$$
(2-5-19)

となる。これより、2つのエネルギーバンド E_+ 、 E_-

$$E_{+} = +\sqrt{2t_1 t_2 \cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2}$$
(2-5-20)

$$E_{-} = -\sqrt{2t_1 t_2 \cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2}$$
(2-5-21)

を得る。また、図 (14) で原子 A、B を入れ替えて議論しても同じ結果が得られる。 $t_1 = 2t_2 = 2t$ として、エネルギー分散関係を図 15 に示す。



図 15: エネルギー分散関係 $(t_1 = 2t_2 = 2t \text{ obs})$

これより、k = 0のとき E_+ と E_- のバンド幅が最大となり、 $k = \pm \pi/2a$ のときバンドギャップ (= $2|t_1 - t_2|$) が存在する。ちなみに、 $t_1 = t_2 = t$ とすると、 $E = 2t \cos(ka)$ のエネルギーバンドを折り返した形 (バンドフォールディング) になる (図 16)。

最後に、これらのエネルギー分散関係の物理的な意味を考えてみる。現実には原子が等間隔に並んだ一次元 鎖状構造は不安定であるため、一次元金属は存在しない。今、結合交替がない導電性を示す一次元の物質(金



図 16: $t_1 = t_2 = t$ のときはエネルギーバンドを $k = \pm \pi/2a$ で折り返すバンドフォールディングの結果になる

属) があるとすると、この物質は結合交替によりバンドギャップが生じて半導体になる。実際、このことを パイエルス不安定性という。

A4SB2128 本武陽一 作成 B1SB2087 福井邦虎 修正 (st7905@stex.phys.tohoku.ac.jp fukuikunitora@yahoo.co.jp) 作成 (06/12/8 14/12/9)

問題 2-6. 2次元の正方格子 (格子定数 a)のエネルギーバンドを求めよ。隣接原子間のトランスファー積分を t < 0とし、重なり積分は 1 と近似する。エネルギー分散の図を k_x 、 k_y の関数として表示せよ。エネルギーバン ド幅はいくらになるか?

答: 図 17 のように単位胞を一辺の長さが a の正方形とすることができるから、ブリルアン領域は次のよう な範囲になり、図 18 のようになる。

 $-\frac{\pi}{a} \le k_x \le \frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a} \le k_y \le \frac{\pi}{a}$







図 18: 波数空間 (影の部分がブリルアン領域)

単位胞中にある原子は1つであり、1つの軌道しか考えないので、ハミルトニアン行列はスカラーとなり、 次のように表せる。

$$H = te^{ik_xa} + te^{-ik_xa} + te^{ik_ya} + te^{-ik_ya}$$
(2-6-2)

$$= 2t\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a)\}$$
(2-6-3)

重なり積分を1としたため、エネルギー分散関係は次のようになる。

$$E(k_x, k_y) = 2t\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a)\}$$
(2-6-4)

これを図示すると図 19 のようになり、 $(k_x, k_y) = (\pm \pi/a, \pm \pi/a)$ で最大値 -4tをとり、 $(k_x, k_y) = (0, 0)$ で最小値 4tをとる。よって、エネルギーバンド幅は 8|t|である。

A8SB2012 内田 直樹 (n_zhishu@yahoo.co.jp) 作成 (10/7/10)

(2-6-1)



図 19: エネルギー分散の図

- 問題 2-7.2次元の正方格子(格子定数 a)のエネルギーバンドの上端と下端は、k_x、k_yの2次式に近似できる。 この近似した分散関係を用いて、エネルギーバンドの上端と下端付近の状態密度はエネルギーによらず一定 になることを示せ。
 - 答: 前問よりエネルギー分散関係は次のように表せる。

$$E(k_x, k_y) = 2t\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a)\}$$
(2-7-1)

また、上端では $(k_x, k_y) = (\pm \pi/a, \pm' \pi/a)$ であり、下端では $(k_x, k_y) = (0, 0)$ である。ここで用いた ±' は 2 つある ± を区別するためのものである。よって、上端付近で k_x 、 k_y の 2 次式に近似すると、

$$E(k_x, k_y) = 2t \left[-2 + \frac{a^2}{2} \left\{ \left(k_x \mp \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left(k_x \mp' \frac{\pi}{a} \right)^2 \right\} \right]$$
(2-7-2)

下端付近では、

$$E(k_x, k_y) = 2t \left\{ 2 - \frac{a^2}{2} (k_x^2 + k_x^2) \right\}$$
(2-7-3)



図 20: 状態数の分布

次に、これらを用いて状態密度 D(E)を求めることを考える。 k_x の方向の長さが L_x で、 k_y の方向の長さ が L_y の格子では、図 20のように波数空間で $(2\pi/L_x)(2\pi/L_y)$ ごとに 1 つの状態があるので、 $S \equiv L_x L_y$ 、 $k \equiv \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ とおくと、波数の大きさが k 以下となる状態数 N(k) は、スピンの自由度が 2 であることを



図 21: *E* = 0 エネルギー等高線

考えると次のようになる。

$$N(k) = 2\frac{\pi k^2}{\frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y}} = \frac{Sk^2}{2\pi}$$
(2-7-4)

これを用いると、状態密度 D(E) は次のようになる。

$$D(E) = \frac{dN}{dk} \tag{2-7-5}$$

$$= \frac{dN}{dk} \left| \frac{dE}{dk} \right|^{-1} \tag{2-7-6}$$

$$= \frac{Sk}{\pi} \left| \frac{dE}{dk} \right|^{-1} \tag{2-7-7}$$

よって、下端の状態密度は、

$$D(E) = \frac{L^2 k}{\pi} \left| \frac{d}{dk} 2t \left(2 - \frac{a^2}{2} k^2 \right) \right|^{-1}$$
(2-7-8)

$$= \frac{5}{2\pi |t|a^2}$$
(2-7-9)

また、 $k'_x \equiv k_x \mp \pi/a$ 、 $k'_y \equiv k_y \mp' \pi/a$ とした場合、これは波数空間での平行移動であるので、 $k' \equiv \sqrt{k'^2_x + k'^2_y}$ とすると、上端の状態密度も同様に考えて、

$$D(E) = \frac{Sk'}{\pi} \left| \frac{dE}{dk'} \right|^{-1}$$
(2-7-10)

$$= \frac{L^{2}k'}{\pi} \left| \frac{d}{dk'} 2t \left(-2 + \frac{a^{2}}{2} k'^{2} \right) \right|^{-1}$$
(2-7-11)

$$\frac{S}{2\pi|t|a^2}$$
(2-7-12)

以上のことから、エネルギーバンドの上端と下端付近の状態密度はエネルギーによらず一定となる。 A8SB2012 内田 直樹 (n_zhishu@yahoo.co.jp) 作成 (10/7/10)

=

問題 2-8. (2 次元ファンボーブ特異性での対数発散) 2 次元の正方格子 (格子定数 *a*) のエネルギーバンドの E = 0付近は、 $k_x = \pm k_y \pm \frac{\pi}{a}$ の関係があることを示せ。2 次元ブリルアン領域で、E = 0のエネルギー分散を k_x, k_y の2次式に展開し、状態密度が $\log |E|$ に発散することを示せ。



図 22: 小さい E のエネルギー等高線 外側が正エネルギー.E > 0 内側が負エネルギー E < 0

エネルギー分散関係式から

$$E(k_x, k_y) = 2t \left(\cos k_x a + \cos k_y a\right)$$
(2-8-1)

$$= 4t \cos\left(\frac{k_x + k_y}{2}a\right) \cos\left(\frac{k_x - k_y}{2}a\right)$$
(2-8-2)

E = 0 になるために $\cos\left(\frac{k_x + k_y}{2}a\right) \ge \cos\left(\frac{k_x - k_y}{2}a\right)$ のいずれか 0 になる。つまり $\frac{(k_x + k_y)a}{2}$ また は $\frac{(k_x - k_y)a}{2}$ が $\frac{\pi}{2}$ になる。つまり E = 0 では $k_x = \pm k_y \pm \frac{\pi}{a}$ 。ブルリアン領域で E = 0 のエネルギー等高線は図 21 で表せる。

小さいEのエネルギー等高線は図 22 で表せる。
 E=0エネルギー等高線の外側は負エネルギーE<0,内側は正エネルギー
 E>0

 $E \ge E + dE$ の間の状態数は次のように表せる

$$dN(E) = 2\frac{1}{\frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y}} \int_A dk_x dk_y = \frac{L_x L_y}{2\pi^2} \int_A dk_x dk_y$$
(2-8-3)

 $\int_A dk_x dk_y$ は $E \ge E + dE$ エネルギー等高線の間の $k_x k_y$ 面での面積 dA である。積分範囲はエネルギ分散 関係式から求められる。

i) *E* < 0 の場合

 k_y がゼロになるような k_x は、Eの表式

$$E = 2t (1 + \cos k_x a) \tag{2-8-4}$$

$$k_x = \frac{1}{a}\cos^{-1}\left(-1 + \frac{E}{2t}\right)$$
(2-8-5)

で $\epsilon = \frac{E}{2t}$ と置き、十分小さいエネルギーのとき|E| << 1、を用いると

$$k_x = \frac{1}{a} \cos^{-1} \left(-1 + \epsilon \right)$$
 (2-8-6)

$$\approx \frac{\pi - \sqrt{2\epsilon}}{a}$$
 (2-8-7)

で与えられる。

x > 0, y > 0 領域での積分範囲は

$$0 \le k_x \le \frac{\pi - \sqrt{2\epsilon}}{a} \tag{2-8-8}$$

$$\frac{1}{a}\cos^{-1}\left(\epsilon + d\epsilon - \cos k_x a\right) \le k_y \le \frac{1}{a}\cos^{-1}\left(\epsilon - \cos k_x a\right)$$
(2-8-9)

図 22 は $k_y = k_x$ で対称なので、 $k_y = k_x$ となる k_x は

$$2\cos k_x a = \epsilon \tag{2-8-10}$$

$$k_x = \frac{1}{a}\cos^{-1}\left(\frac{\epsilon}{2}\right) \tag{2-8-11}$$

$$\approx \frac{\pi - \epsilon}{2a}$$
 (2-8-12)

で与えられる。図の対称性が積分範囲を単純にできる。

$$dA = 8 \int_{(\pi-\epsilon)/2a}^{(\pi-\sqrt{2\epsilon})/a} \frac{1}{a} (\cos^{-1}(\epsilon-\cos k_x a) - \cos^{-1}(\epsilon+d\epsilon-\cos k_x a)) dk_x \qquad (2-8-13)$$

$$dA \approx \frac{8}{a} \int_{(\pi-\epsilon)/2a}^{(\pi-\sqrt{2\epsilon})/a} \frac{d\epsilon}{\sqrt{1-(\epsilon-\cos k_x a)^2}} dk_x$$
(2-8-14)

$$\frac{dA}{d\epsilon} = \frac{8}{a} \int_{(\pi-\epsilon)/2a}^{((\pi-\sqrt{2\epsilon})/a)} \frac{1}{\sqrt{1-(\epsilon-\cos k_x a)^2}} dk_x$$
(2-8-15)

$$\approx \frac{8}{a} \int_{(\pi-\epsilon)/2a}^{(\pi-\sqrt{2}\epsilon)/a} \frac{1}{\sqrt{1-\cos^2 k_x a}} dk_x$$
(2-8-16)

$$= \frac{8}{a} \int_{(\pi-\epsilon)/2a}^{(\pi-\sqrt{2\epsilon})/a} \frac{dk_x}{\sin k_x a}$$
(2-8-17)

$$= \frac{8}{a} \left[\frac{1}{a} \log \left(\tan \frac{k_x a}{2} \right) \right]_{k_x = (\pi - \epsilon)/2a}^{(\pi - \sqrt{2\epsilon})/a}$$
(2-8-18)

$$\approx \frac{8}{a^2} \log\left(\sqrt{\frac{2}{\epsilon}}\right) \tag{2-8-19}$$

$$= -\frac{8}{a^2} \log\left(\sqrt{\frac{\epsilon}{2}}\right) \tag{2-8-20}$$

$$= -\frac{4}{a^2}\log\frac{\epsilon}{2} \tag{2-8-21}$$

よって、状態密度

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$
(2-8-22)

$$= \frac{d\epsilon}{dE} \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon}$$
(2-8-23)

$$= \frac{1}{2t} \frac{L_x L_y}{2\pi^2 a^2} \frac{dA}{d\epsilon}$$
(2-8-24)

$$= -\frac{L_x L_y}{\pi^2 a^2 t} \log\left(\frac{\epsilon}{2}\right) \tag{2-8-25}$$

$$= -\frac{L_x L_y}{\pi^2 a^2 t} \log \left| \frac{E}{t} \right|$$
(2-8-26)

は log |E| で発散する。



図 23: *E* = 0 付近で状態密度 D(E)) が発散する様子

ii) *E* > 0 の場合

 $k_y = \pi$ になるような k_x は

$$\epsilon = -|\epsilon| = -1 + \cos k_x a \tag{2-8-27}$$

$$k_x = \frac{\cos^{-1}(1-|\epsilon|)}{a} = \frac{1}{a}\sqrt{2|\epsilon|}$$
(2-8-28)

よって、E < 0と同様に、 $E \ge E + dE$ の間の面積は次のように計算できる。

$$dA = 8 \int_{\sqrt{2|\epsilon|}/a}^{(\pi+|\epsilon|)/2a} \frac{1}{a} (\cos^{-1}(\epsilon - \cos k_x a) - \cos^{-1}(\epsilon + d\epsilon - \cos k_x a)) dk_x$$
(2-8-29)

$$\frac{dA}{d\epsilon} = \frac{8}{a} \left[\frac{1}{a} \log \left(\tan \frac{k_x a}{2} \right) \right]_{\sqrt{2|\epsilon|/a}}^{(\pi+|\epsilon|)/2a}$$
(2-8-30)

$$\approx -\frac{8}{a^2} \log\left(\sqrt{\frac{|\epsilon|}{2}}\right)$$
 (2-8-31)

$$= -\frac{4}{a^2} \log\left(\frac{|\epsilon|}{2}\right) \tag{2-8-32}$$

$$= -\frac{4}{a^2} \log \left| \frac{E}{t} \right| \tag{2-8-33}$$

よって、状態密度は次のようになる。

$$D(E) = -\frac{L_x L_y}{\pi^2 a^2 t} \log \left| \frac{E}{t} \right|$$
(2-8-34)

従って、E = 0付近で、負のエネルギーでも、正のエネルギでも、図 23 で表せるように状態密度は $\log |E|$ に発散する。

A9SB2078 Adam Badra Cahaya (adambadra@gmail.com) 作成 (11/6/9)

問題 2-9.3次元の立方格子(格子定数 a)のエネルギーバンド求めよ。隣接原子のトランスファー積分を t < 0とし、重なり積分は1と近似する。エネルギー分散の図を k_x, k_y, k_z の関数として求め、ブルリアン領域の 対称な点を結ぶ線上でのエネルギー分散の図を描け。エネルギーバンド幅はいくらになるか?

答: 以下、タイトバインディング法を用いて解答を行うものとする。

単位胞は、1つの原子を中心とした一辺 a の立方体となるので、そのブルリアン領域は、

$$-\frac{\pi}{a} \le k_x \le \frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a} \le k_y \le \frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a} \le k_z \le \frac{\pi}{a}$$
 (2-9-1)

によって囲まれた立方体となる。また、最近接原子が、

$$(a, 0, 0), (-a, 0, 0), (0, a, 0), (0, -a, 0), (0, 0, a), (0, 0, -a)$$

$$(2-9-2)$$

の座標にある6つの原子であることと、重なり積分が1であることより、与えられたトランスファー積分 (t < 0) を用いて、エネルギー $E(\vec{k})$ は、

$$E(\vec{k}) = t(e^{-ik_xa} + e^{-ik_ya} + e^{-ik_ya} + e^{-ik_ya} + e^{-ik_za} + e^{-ik_za})$$
(2-9-3)

と表される。これを変形すると、

$$E(\vec{k}) = 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$
(2-9-4)

を得る。次に、図 24 に示すような対称な点 X(立方体の角) Γ (中心) M(面の中心) K(辺の中心) X を結ぶ線上でのエネルギー分散関係を計算した。その計算結果を図 25 に示す。これよりエネルギーバン ド幅は、12|t| とわかる。



図 24: 経路図

A4SB2128 本武陽一 (st7905@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/12/19)

問題 2-10. (3 次元ファンホーブ特異性)3 次元の立方格子 (格子定数 a) の状態密度を求め、概形を描け。得に状態密度の傾きが発散する様子を、エネルギー分散を k_x、k_y、k_z の 2 次関数で展開することで調べよ

答: 3次元の立方格子のエネルギー分散関係式は次の式で表せる。

$$E(k_x, k_y, k_z) = 2t \left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right)$$
(2-10-1)

 $E \ge E + dE$ の間の状態数は次のように表せる

$$dN(E) = 2\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \int_{dV} dk_x dk_y dk_z = \frac{L^3}{4\pi^3} \int_{dV} dk_x dk_y dk_z$$
(2-10-2)

 $\int_{dV} dk_x dk_y dk_z$ は $E \ge E + dE$ エネルギー等高面の間の k_x 、 k_y 、 k_z 座標での体積 dV である。 $\epsilon = E/2t \ge a$ おくと、dV は次のように計算できる。

$$dV = 8 \int_{A} dk_{x} dk_{y} \frac{1}{a} \left\{ \cos^{-1} \left(\epsilon - \cos k_{x} a - \cos k_{y} a \right) - \cos^{-1} \left(\epsilon + d\epsilon - \cos k_{x} a - \cos k_{y} a \right) \right\}$$
(2-10-3)



図 25: エネルギー分散関係

$$\frac{dV}{d\epsilon} = \frac{1}{a} \int_{A} dk_x dk_y \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\epsilon - \cos k_x a - \cos k_y a\right)^2}}$$
(2-10-4)

ただし、Aは $k_x > 0, k_y > 0$ 面で次の条件を満たす領域である。

$$-1 < \epsilon - \cos k_x a - \cos k_y a < 1 \tag{2-10-5}$$

 $\epsilon = -\epsilon'$ について、 $k_x a$, $k_y a$ を $k_x a = \pi - k'_x a$ 、 $k_y a = \pi - k'_y a$ に変換すると次の関係式が得られる。

$$\frac{dV}{d\epsilon}\Big|_{-\epsilon'} = \frac{8}{a} \int_{A} dk'_{x} dk'_{y} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(-\epsilon' + \cos k'_{x}a + \cos k'_{y}a\right)^{2}}}$$
(2-10-6)
$$\frac{dV}{d\epsilon}\Big|_{-\epsilon'} = \frac{dV}{d\epsilon}\Big|_{\epsilon'}$$
(2-10-7)

よって、状態密度 D(-E) = D(E) であることが分かり、これから $\epsilon > 0$ (または $\epsilon < 0$) の場合だけ考えれば 良い。 k_x, k_y の 2 次関数まで展開すると、状態密度 D(E) = dN/dE は次のように計算できる。

$$D(E) = \left|\frac{1}{2t}\frac{dN}{d\epsilon}\right| = \left|\frac{1}{2t}\frac{L^3}{4\pi^3}\frac{dV}{d\epsilon}\right| = \frac{L^3}{\pi^3 a|t|} \int_A dk_x dk_y \frac{1}{\sqrt{1 - (\epsilon - \cos k_x a - \cos k_y a)^2}}$$
(2-10-8)

$$D(E) \approx \frac{L^3}{\pi^3 a|t|} \int_A dk_x dk_y \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\epsilon - 2 + \frac{a^2}{2} \left(k_x^2 + k_y^2\right)\right)^2}}$$
(2-10-9)

Aの条件は次のようになる。

$$-1 \le \epsilon - 2 + \frac{a^2}{2} \left(k_x^2 + k_y^2 \right) \le 1$$
(2-10-10)

$$1 - \epsilon \le \frac{a^2}{2} \left(k_x^2 + k_y^2 \right) \le 3 - \epsilon$$
 (2-10-11)

 $\epsilon > 1$ の場合、上記の条件次のようになる。

$$0 \le \frac{a^2}{2} \left(k_x^2 + k_y^2 \right) \le 3 - \epsilon \tag{2-10-12}$$



図 26: 状態密度 D(E)

k_x 、 k_y 座標を極座標 r, heta に変換すると、

$$dk_x dk_y = r dr d\theta \tag{2-10-13}$$

$$0 \le \quad \theta \quad \le \frac{\pi}{2} \tag{2-10-14}$$

$$r_{\min} \le r \le \frac{1}{a}\sqrt{6-2\epsilon} \tag{2-10-15}$$

$$r_{\min} = \begin{cases} \frac{1}{a}\sqrt{2-2\epsilon} & , \ \epsilon < 1 \\ 0 & , \ 1 < \epsilon < 3 \end{cases}$$
 (2-10-16)

よって状態密度 D(E) は

$$D(E) = \frac{L^3}{\pi^3 a|t|} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_{r_{\min}}^{\sqrt{6-2\epsilon}/a} r dr \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\epsilon - 2 + \frac{a^2}{2}r^2\right)^2}}$$
(2-10-17)

$$= -\frac{L^3}{\pi^3 a^3 |t|} \frac{\pi}{2} \left[\cos^{-1} \left(\epsilon - 2 + \frac{a^2}{2} r^2 \right) \right]_{r_{\min}}^{\sqrt{6-2\epsilon}/a}$$
(2-10-18)

$$= \frac{L^3}{2\pi^2 a^3 |t|} \cos^{-1} \left(\epsilon - 2 + \frac{a^2}{2} r_{\min}^2 \right)$$
(2-10-19)

$$D(E) = \begin{cases} \frac{L^3}{2\pi a^3 |t|} , & \epsilon < 1\\ \frac{L^3}{2\pi^2 a^3 |t|} \cos^{-1}(\epsilon - 2) , & 1 < \epsilon < 3 \end{cases}$$
(2-10-20)

になる。従って、状態密度は次のようになる。グラフに描くと図26のように表せる。

$$D(E) = \begin{cases} \frac{L^3}{2\pi a^3 |t|} & , \quad \left|\frac{E}{2t}\right| < 1\\ \frac{L^3}{2\pi^2 a^3 |t|} \cos^{-1}\left(\left|\frac{E}{2t}\right| - 2\right) & , \quad 1 < \left|\frac{E}{2t}\right| < 3 \end{cases}$$
(2-10-21)

よって状態密度の傾き dD(E)/dE は

$$D(E) = \begin{cases} \frac{L^3/\pi^2 a^3}{\sqrt{1 - (|E/2t| - 2)^2}} & , & -3 < \frac{E}{2|t|} < -1 \\ 0 & , & -1 < \frac{E}{2|t|} < 1 \\ -\frac{L^3/\pi^2 a^3}{\sqrt{1 - (|E/2t| - 2)^2}} & , & 1 < \frac{E}{2|t|} < 3 \end{cases}$$
(2-10-22)



図 27: 状態密度の傾き dD(E)/dE

で与える。状態密度の傾きの発散する様子は図 27 になる。 $E = \pm 2t$ では連続でない。

A9SB2078 Adam Badra Cahaya (adambadra@gmail.com) 作成 (11/6/26)

問題 2-11.

(発展)図1の梯子状の結晶格子(格子定数 a)のエネルギーバンドを求め、エネルギー分散関係を図示せよ。な お、トランスファー積分は、図にあるものを使い、重なり積分は1とせよ。

答: 梯子状に連なる構造なので1次元問題と考えてよい。上の原子と下の原子が1つの組となる2原子の 単位胞だと考え、便宜的に上の原子をA、下の原子をBとよぶ。格子間隔はaなので、ブルリアン領域を

$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a} \tag{2-11-1}$$

にとる。ハミルトニアン行列を

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA} & \mathcal{H}_{AB} \\ \mathcal{H}_{BA} & \mathcal{H}_{BB} \end{pmatrix}$$
(2-11-2)

とする。図に示してあるトランスファー積分をもちいると

$$\mathcal{H}_{AA} = t \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) = 2t \cos\left(ka\right) \tag{2-11-3}$$

$$\mathcal{H}_{BB} = t\left(e^{ika} + e^{-ika}\right) = 2t\cos\left(ka\right) \tag{2-11-4}$$

$$\mathcal{H}_{AB} = t_1 e^{ik \cdot 0} = t_1 \tag{2-11-5}$$

$$\mathcal{H}_{BA} = \mathcal{H}_{AB}^* = t_1 \tag{2-11-6}$$

である。重なり行列を

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2-11-7}$$

とすると、永年方程式は

$$\left|\mathcal{H} - E\mathcal{S}\right| = \begin{vmatrix} 2t\cos\left(ka\right) - E & t_1 \\ t_1 & 2t\cos\left(ka\right) - E \end{vmatrix} = 0$$
(2-11-8)

となる。これを解くと

$$E_{\pm} = \pm t_1 + 2t\cos(ka) \tag{2-11-9}$$

である。図 28 に $t = t_1$ としたエネルギー分散関係を示す。ただし、 $t, t_1 < 0$ であることに注意。

A4SB2098 榛沢一樹 (hanzawa@gmail.com) 作成 (06/12/04)

問題 2-12.



図 28: エネルギー分散関係

(発展)図2の三角格子(格子定数 a)のエネルギーバンドを求め、エネルギー分散関係を図示せよ。なお、トランスファー積分は、図にあるものを使い、重なり積分は1とせよ。前問題とエネルギー分散関係は違うか?
 答:問題 2-11と同様に、1次元問題と考える。上の原子と下の原子が1つの組となる2原子の単位胞だと考え、便宜的に上の原子をA、下の原子をBとよぶ。格子間隔はaなので、プルリアン領域を

$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a} \tag{2-12-1}$$

にとる。ハミルトニアン行列を

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA} & \mathcal{H}_{AB} \\ \mathcal{H}_{BA} & \mathcal{H}_{BB} \end{pmatrix}$$
(2-12-2)

とする。図に示してあるトランスファー積分を用いると

$$\mathcal{H}_{AA} = t \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) = 2t \cos\left(ka\right) \tag{2-12-3}$$

$$\mathcal{H}_{BB} = t\left(e^{ika} + e^{-ika}\right) = 2t\cos\left(ka\right) \tag{2-12-4}$$

$$\mathcal{H}_{AB} = t_1 \left(e^{ika/2} + e^{-ika/2} \right) = 2t_1 \cos(ka/2) \tag{2-12-5}$$

$$\mathcal{H}_{BA} = \mathcal{H}_{AB}^* = 2t_1 \cos(ka/2) \tag{2-12-6}$$

である。ここで、 \mathcal{H}_{AB} を計算する手順を補足する。ある A を考え、A の最近接かつ右下の B を B_1 、最近 接かつ左下の B を B_2 とする。

$$\vec{k} \cdot \overrightarrow{AB_1} = |\vec{k}| |\overrightarrow{AB_1}| \cos(\pi/3) = \frac{ka}{2}$$
(2-12-7)

及び

$$\vec{k} \cdot \overrightarrow{AB_2} = |\vec{k}| |\overrightarrow{AB_2}| \cos(2\pi/3) = -\frac{ka}{2}$$
 (2-12-8)

であることを用いて

$$\mathcal{H}_{AB} = t_1 \left\{ \exp\left(i\vec{k} \cdot \overrightarrow{AB_1}\right) + \exp\left(i\vec{k} \cdot \overrightarrow{AB_2}\right) \right\} = 2t_1 \cos(ka/2)$$
(2-12-9)

となる。重なり行列を

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2-12-10}$$

とすると、永年方程式は

$$|\mathcal{H} - E\mathcal{S}| = \begin{vmatrix} 2t\cos(ka) - E & 2t_1\cos(ka/2) \\ 2t_1\cos(ka/2) & 2t\cos(ka) - E \end{vmatrix} = 0$$
(2-12-11)

となる。これを解くと

$$E_{\pm} = \pm 2t_1 \cos(ka/2) + 2t \cos(ka) \tag{2-12-12}$$

である。図 29 に $t = t_1 = -1, a = 1$ としたエネルギー分散関係を示す。前問題とはエネルギー分散関係は異なり、 $k = \pm \pi$ で $E_+ = E_-$ になる。



図 29: エネルギー分散関係

A4SB2048 黒澤裕之 (st3205@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/12/20)

問題 2-13. (発展) グラファイトは層状の構造をしている。一枚の層は、六角形が連なる六方格子をしている。この場合の単位胞とブリルアン領域を示し、エネルギーバンドを求めよ。簡単のため、基本格子ベクトルの大きさを *a* とおき、最近接の炭素原子間の 2p_z 軌道間の相互作用 γ_0 (慣習による) とおき、ブリルアン領域の対称性の高い点でのエネルギーの値を、 γ_0 をもちいて表せ。

答:

グラファイトの単位胞を図 30(a) に示す。基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 の大きさを a とすると \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 は x - y 座標では

$$\mathbf{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}), \qquad \mathbf{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})$$
 (2-13-1)

である。逆格子での基本格子ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 は

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{2-13-2}$$

となるように選べば

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}), \qquad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})$$
(2-13-3)



図 30: (a) グラファイトの基本格子ベクトルと単位胞 (b) グラファイトのブリルアン領域

とできる。ブリルアン領域を図 30(b) に示す。ブリルアン領域は対称性の高いものを選び

$$-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \le k_x \le \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \qquad -\frac{4\pi}{3a} + \frac{1}{\sqrt{3}}|k_x| \le k_y \le \frac{4\pi}{3a} - \frac{1}{\sqrt{3}}|k_x| \tag{2-13-4}$$

で表わされる領域をとった。

図 30(a) のように単位胞内の 2 つの原子を A、B とすると、原子 A は 3 つの原子 B と接しており、A から B を結ぶベクトル R は

$$\mathbf{R} = a(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0), \quad a(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2}), \quad a(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\frac{1}{2})$$
(2-13-5)

である。したがってタイトバインディング近似をグラファイト層の最近接原子についてのみ行えば

$$H_{AB} = \gamma_0 \{ e^{ik_x a/\sqrt{3}} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3} + ik_y a/2} + e^{-ik_y a/2\sqrt{3} - ik_y a/2} \}$$

= $\gamma_0 \{ e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \}$ (2-13-6)

$$H_{BA} = H_{AB}^{*} (2-13-7)$$

$$H_{AA} = H_{BB} = 0 (2-13-8)$$

となり、永年方程式は

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = E^2 - |H_{AB}|^2 = 0$$
 (2-13-9)

となる。これを解くと

$$E = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$
(2-13-10)

が得られる。得られたエネルギーバンドを図 31 に示す。また、図 30(b) で示す対称性の高い点 $\Gamma(k_x = k_y = 0)$ 、 $M(k_x = 2\pi/\sqrt{3}a, k_y = 0)$ 、 $K(k_x = 2\pi/\sqrt{3}a, k_y = 2\pi/3a)$ でのエネルギー E_{Γ} 、 E_M 、 E_K はそれぞれ

$$E_{\Gamma} = \pm 3\gamma_0 \tag{2-13-11}$$

$$E_M = \pm \gamma_0 \tag{2-13-12}$$

$$E_K = 0$$
 (2-13-13)

と求められる。*M、K*と対称な他の点のエネルギーもこれらと等しいことは明らかである。*K*点と、それと 対称な5つの点ではエネルギーギャップが存在していないことが分かる。

A4SB2104 古川 雄大 (furuyou0716@lake.ocn.ne.jp) 作成 (06/12/18)

問題 2-14. 光電子分光で電子の運動エネルギーを測定するときに、磁場中で電子を曲げることで測定する。一様 磁場 B[T] 中に垂直な平面上に エネルギー E[eV] で入ってきた電子の回転半径を求めよ。B=1[T], E=1[eV] の時の回転半径の値を求めよ。



図 31: グラファイトのエネルギーバンド

答: 一様な磁場中を磁場に対して垂直に動く電子にはローレンツ力がはたらき、電子は円運動を行う。円運動の半径をR、電子の電荷を-e、電子の速さをv、電子質量を m_e とするとローレンツ力と遠心力のつりあいは

$$\frac{m_e v^2}{R} = evB \tag{2-14-1}$$

である。エネルギー E で運動する電子なので

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 \tag{2-14-2}$$

である。(2-14-1)、(2-14-2)より回転半径 Rは

$$R = \frac{m_e v}{eB} = \frac{\sqrt{2m_e E}}{eB} \tag{2-14-3}$$

となる。E = 1[eV] = 1.6×10^{-19} [J]、B = 1[T] のときの回転半径は、 $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ [kg]、 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ [C] をもちいて

$$R = \frac{\sqrt{2 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 9.1 \times 10^{-31}}}{1.6 \times 10^{-19} \times 1} = 3.4 \times 10^{-6} [\text{m}]$$
(2-14-4)

A4SB2098 榛沢一樹 Hanzawa Kazuki (hanzawa@gmail.com) 作成 (06/11/14)

問題 2-15. (補足問題) 式 (2.15) から式 (2.16) を導く過程をわかりやすく説明せよ。特に和の置き換えが正しい ことを図に示すなど直感的に説明せよ。

答: H について式 (2.15) より

$$H = \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{ik(\mathbf{R} - \mathbf{R'})} < \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R'}) |H| \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) >$$
(2-15-1)

まず、 $\langle \phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R'})|H|\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}) >$ について考える。

$$\langle \phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R'})|H|\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})\rangle = \int \phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R'})H\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})d\boldsymbol{r}$$
 (2-15-2)

$$= \int \phi^*(\mathbf{r'}) H \phi(\mathbf{r'} + \mathbf{R'} - \mathbf{R}) d\mathbf{r'}$$
(2-15-3)

$$= \int \phi^*(\mathbf{r'}) H \phi(\mathbf{r'} - \mathbf{\Delta}\mathbf{R}) d\mathbf{r'}$$
(2-15-4)

$$= \langle \phi(\boldsymbol{r}) | H | \phi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R}) \rangle$$
 (2-15-5)

$$= H(\Delta R) \tag{2-15-6}$$

(2-15-2)において r - R' = r' と置き換え、(2-15-3)において $\Delta R \equiv R - R'$ であることを利用した。次に、和の置き換えについて考える。R を固定して、R' と R を動かした時の図を下に表した。



図 32: (a)R と R'の関係 (b)R と Rの関係

図 2-15(a),(b) より R' と R が対応していることがわかる。つまり $\sum_{R,R}$ 、と $\sum_{R,\Delta R}$ では同じ結果が 得られる。したがって、(2-15-1) は

$$H = \frac{1}{N_u} \sum_{\boldsymbol{R}, \boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R}} e^{ik(\boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R})} H(\boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R})$$
(2-15-7)

$$= \sum_{\Delta R} e^{ik(\Delta R)} H(\Delta R)$$
(2-15-8)

よって H について式 (2.15) から式 (2.16) が導かれた。同様に、S について式 (2.15) より

$$S = \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{ik(\mathbf{R} - \mathbf{R'})} < \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R'}) |\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) >$$
(2-15-9)

まず、< $\phi(r - R')|\phi(r - R) >$ について考える。(2-15-2) ~ (2-15-6) と同様の式変形を行うと

$$<\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R'})|\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})> = \int \phi^*(\boldsymbol{r'})\phi(\boldsymbol{r'}-\boldsymbol{\Delta R})d\boldsymbol{r'}$$
(2-15-10)
$$= <\phi(\boldsymbol{r})|\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\Delta R})>$$
(2-15-11)

$$= \langle \phi(\boldsymbol{r}) | \phi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\Delta}\boldsymbol{R}) \rangle$$
 (2-15-11)

 $= S(\boldsymbol{\Delta R}) \tag{2-15-12}$

SでもHの時と同様で、 $\sum_{R,R}$ と $\sum_{R,\Delta R}$ の関係は成り立つので

$$S = \frac{1}{N_u} \sum_{\boldsymbol{R}, \boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R}} e^{ik(\boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R})} S(\boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{R})$$
(2-15-13)

$$= \sum_{\Delta R} e^{ik(\Delta R)} S(\Delta R)$$
(2-15-14)

よって S についても式 (2.15) から式 (2.16) が導かれた。以上より式 (2.15) から式 (2.16) が導ける。

A9sb2127 山田 悠太 Yamada Yuta (a9sb2127@s.tohoku.ac.jp) 作成 (11/07/26)

問題 3-1. 2 つのバネ定数 $K_1 \geq K_2$ が交互につながる 1 次元の原子鎖がある。原子の質量を m、隣り合う原子 の間隔を $a \geq b$ て、フォノン分散関係を求めグラフにせよ。波数 k が 0 $\geq \pi/2a$ のとき、単位胞での原子 の動きを求め図示せよ。 $K_1 = K_2$ の極限の場合どうなるか議論せよ。 答:

 $\overset{K_1 \ m}{\longrightarrow} \overset{K_2 \ m}{\longrightarrow} \overset{K_1 \ K_2 \ \longrightarrow}{\longrightarrow} \overset{K_2 \ \longrightarrow}{\longrightarrow} \overset{H_1 \ K_2 \ \longrightarrow}{\longrightarrow} \overset{H_2 \ \longrightarrow}{\longrightarrow} \overset{$

図 33 のように偶数番目の原子の変位を x_{2n} 、奇数番目の原子の変位を x_{2n-1} (n = 0, 1, ..., N) とおくと運動 方程式は次の連立微分方程式で表せる。

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_{2n} &= K_2 x_{2n+1} - (K_1 + K_2) x_{2n} + K_1 x_{2n-1} \\ m\ddot{x}_{2n-1} &= K_1 x_{2n} - (K_1 + K_2) x_{2n-1} + K_2 x_{2n-2} \end{aligned}$$
(3-1-1)

ブロッホの定理より x_{2n}、x_{2n-1} は次のように仮定できる。

$$\begin{cases} x_{2n} = A \exp\{i(2kna - \omega t)\} \\ x_{2n-1} = B \exp\{i(2kna - \omega t)\} \end{cases}$$
(3-1-2)

ここで単位胞の一辺の長さは*a* ではなく、2*a* であることに注意する。 (3-1-2) より、

$$\begin{cases} x_{2n-2} = e^{-2ika} x_{2n} \\ x_{2n+1} = e^{2ika} x_{2n-1} \end{cases}$$
(3-1-3)

であるから、(3-1-2) と (3-1-3) を (3-1-1) に代入すると

$$\begin{cases}
-m\omega^2 A = K_2 e^{2ika} B - (K_1 + K_2)A + K_1 B \\
-m\omega^2 B = K_1 A - (K_1 + K_2)B + K_2 e^{-2ika} A
\end{cases}$$
(3-1-4)

となる。(3-1-4)を行列で表すと

$$-m\omega^{2}\begin{pmatrix}A\\B\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-K_{1}-K_{2} & K_{1}+K_{2}e^{2ika}\\K_{1}+K_{2}e^{-2ika} & -K_{1}-K_{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A\\B\end{pmatrix}$$
(3-1-5)

となるが、(3-1-5)がA = 0、B = 0以外の解を持つためには、次の行列式が0である必要がある。

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - K_1 - K_2 & K_1 + K_2 e^{2ika} \\ K_1 + K_2 e^{-2ika} & m\omega^2 - K_1 - K_2 \end{vmatrix} = 0$$
(3-1-6)

(3-1-6)を ω^2 について解くと、次のようになる。

$$\omega_{\pm}^{2} = \frac{K_{1} + K_{2}}{m} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4K_{1}K_{2}\sin^{2}ka}{(K_{1} + K_{2})^{2}}} \right]$$
(3-1-7)

ここで ω_+ を光学フォノン、 ω_- を音響フォノンと言う。 ω_\pm をグラフにすると図 34 のようになる。 但し、式 (3-1-7) の $\sin^2 ka$ の係数を 0.9 としている。また、 $\sqrt{\frac{K_1+K_2}{m}} = 1$ とした。



図 34: フォノン分散関係

• k = 0の時 $\omega = \omega_{-}$ の場合、 $\omega_{-}^{2} = 0$ となる。 ω_{-} を (3-1-5) に代入すると

$$(K_1 + K_2)A = (K_1 + K_2)B (3-1-8)$$

を得るので

$$A = B \tag{3-1-9}$$

となる。 $\omega=\omega_+$ の場合、 $\omega_+^2=2rac{K_1+K_2}{m}$ なので、同様にして

$$A = -B \tag{3-1-10}$$

を得る。

• $k = \frac{\pi}{2a}$ の時 $\omega = \omega_{-}$ の場合、 $K_1 > K_2$ と仮定すると $\omega_{-}^2 = 2\frac{K_1 + K_2 - |K_1 - K_2|}{m} = \frac{2K_2}{m}$ となる。 ω_{-} を(3-1-5)に代入すると

$$A = B \tag{3-1-11}$$

を得る。 $\omega = \omega_+$ の場合、この仮定の下では $\omega_+^2 = rac{2K_1}{m}$ となるので、

$$A = -B \tag{3-1-12}$$

を得る。

以上より、原子は次の図35の様な振動をしていることがわかる。



図 35: 単位胞での原子の動き

それぞれの振動の様子は「光学的モード」、「音響的モード」と呼ばれる。 $K_1 = K_2 = K$ となる時、単位胞の中の原子は一つであると見なせるようになるので、一辺の長さは 2a か



図 36: $K_1 = K_2$ の場合の分散関係

ら*a*になる。ここで分散関数を見てみると、 $k = \frac{\pi}{2a}$ において $\omega_{-} = \omega_{+}$ となる。よって第一ブリルアンゾーンは $-\frac{\pi}{2a} \leq x \leq \frac{\pi}{2a}$ から $-\frac{\pi}{a} \leq x \leq \frac{\pi}{a}$ になる。 $K_{1} = K_{2} = K$ の場合の分散関数は図 36 のようになる。ただし、 $\sqrt{\frac{2K_{1}}{m}} = 1$ とおいた。

A4SB2116 森吉之介 Yoshinosuke Mori 作成 B1SB2087 福井邦虎 一部訂正 (tyrthewarrior@gmail.com fukuikunitora@yahoo.co.jp) 作成 (06/11/30 14/12/5)

問題 3-2. 2 つの質量 $m_1 \ge m_2$ の原子が交互に存在する 1 次元の原子鎖がある。バネ定数を K、隣り合う原子 の間隔を $a \ge b$ して、フォノン分散関係を求め、グラフにせよ。波数 k が $0 \ge \pi/2a$ での単位胞での原子の 動きを求め図示せよ。

答:



図 37: m₁ と m₂ が交互につながる 1 次元の原子鎖

図 37 のように質量 m_1 の原子の変位を x_ℓ 、質量 m_2 の原子の変位を y_ℓ ($\ell = 0, 1, ..., N$) とおくと運動方程式 は次の連立微分方程式で表すことができる。

$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_{\ell} = -K(x_{\ell} - y_{\ell-1}) - K(x_{\ell} - y_{\ell}) \\ m_2 \ddot{y}_{\ell} = -K(y_{\ell} - x_{\ell}) - K(y_{\ell} - x_{\ell+1}) \end{cases}$$
(3-2-1)

ここで、 x_ℓ 、 y_ℓ は以下のように仮定することが出来る。

$$\begin{cases} x_{\ell} = A \exp\{i(2k\ell a - \omega t)\} \\ y_{\ell} = B \exp\{i(2k\ell a - \omega t)\} \end{cases}$$
(3-2-2)

なお、単位胞の一辺の長さは a ではなく、2a である。(3-2-2) を (3-2-1) に代入すると

$$\begin{cases} -\omega^2 A = -\frac{2K}{m_1} A + \frac{K}{m_1} (1 + e^{-i2ka}) B \\ -\omega^2 B = \frac{K}{m_2} (1 + e^{i2ka}) A - \frac{2K}{m_2} B \end{cases}$$
(3-2-3)

となる。(3-2-3)を行列で表すと

$$-\omega^2 \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{2K}{m_1} & \frac{K}{m_1}(1+e^{-i2ka}) \\ \frac{K}{m_2}(1+e^{i2ka}) & -\frac{2K}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$
(3-2-4)

となり、これがA = 0、B = 0以外の解を持つためには、次の行列式が0である必要がある。

$$\begin{vmatrix} -\frac{2K}{m_1} + \omega^2 & \frac{K}{m_1} (1 + e^{-i2ka}) \\ \frac{K}{m_2} (1 + e^{i2ka}) & -\frac{2K}{m_2} + \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$
 (3-2-5)

(3-2-5)を ω^2 について解くと、

$$\omega_{\pm}^{2} = K(\frac{1}{m_{1}} + \frac{1}{m_{2}}) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_{1}m_{2}\sin^{2}ka}{(m_{1} + m_{2})^{2}}} \right]$$
(3-2-6)

となる。ここで ω_+ を光学フォノン、 ω_- を音響フォノンと言う。 ω_\pm をグラフにすると図 38 のようになる。



図 38: フォノン分散関係

但し、式 (3-2-6)の $\sin^2 ka$ の係数を 0.9、 $\sqrt{K(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2})}=1$ とした。

• k = 0の時 $\omega = \omega_-$ の場合、 $\omega_-^2 = 0$ となる。 ω_- を (3-2-4) に代入すると

$$A = B \tag{3-2-7}$$

を得る。 $\omega = \omega_+$ の場合、 $\omega_+^2 = 2K(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})$ なので、同様にして

$$A = -\frac{m_2}{m_1}B$$
 (3-2-8)

を得る。

• $k = \frac{\pi}{2a}$ の時

 $\omega = \omega_{-}$ の場合、 $m_1 > m_2$ と仮定すると $\omega_{-}^2 = K \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{2m_2}{m_1 + m_2} = \frac{2K}{m_1}$ となる。 ω_{-} を(3-2-4)に代入すると

$$B = 0 \tag{3-2-9}$$

を得る。
$$\omega = \omega_+$$
の場合、 $\omega_-^2 = K \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{2m_1}{m_1 + m_2} = \frac{2K}{m_2}$ なので、同様にして
 $A = 0$ (3-2-10)

を得る。

以上より、原子は図 39の様な振動をしている。

なお、それぞれの振動の様子を「光学的モード」、「音響的モード」と呼ぶ。

A4SB2020 大内裕之 Hiroyuki Ouchi (hiroyuki634@hotmail.com) 作成 (06/12/4)


図 39: 単位胞での原子の動き

問題 3-3.

質量の m の原子からなる 1 次元の原子鎖(格子長 a) で、縦波と横波を考える。原子鎖の方向を z、それに 垂直な方向で $x \ge y$ を考える。縦波と横波の変移に対して 1 次(x, y, z に比例して)の力が働き、縦波と 横波の変移に対するバネ定数を、 K_L 、 K_T とするとき、フォノン分散関係を求め、グラフにせよ。波数が 0 と $\pi/2$ での単位胞での原子の動きを求め図示せよ。

答:

j番目の原子について、その平衡点からの変位を x_j 、 y_j 、 z_j と書く。ただし、時間t = 0のとき両端は固定 ($z_0 = z_N = 0, x_j, y_j$ についても同様)されているものとし、原子鎖は(N - 1)個の原子からなるとする。 運動方程式を立てると、最近接原子との変位の差から復元力が生じるので、

$$-m\frac{d^2x_j}{dt^2} = -K_T(x_{j-1} - x_j) - K_T(x_{j+1} - x_j)$$
(3-3-1)

*y*方向については*x*と全く同じ。

$$-m\frac{d^2z_j}{dt^2} = -K_L(z_{j-1} - z_j) - K_L(z_{j+1} - z_j)$$
(3-3-2)

となる。即ち、三方向への変位は互いに独立であり、それが従う方程式は同形である。ここからは、まず x_j のみについて解く事にする。

 x_j を次の様に仮定する。

$$x_j = A\sin(jka - \omega t + \phi) \tag{3-3-3}$$

ここで、A、 ϕ は任意定数であり、k はフォノンの波数である。これを運動方程式に代入すると、

$$-m\omega^{2}\sin(kaj - \omega t + \phi)$$

$$= -K_{T}\left[\sin(ka(j-1) - \omega t + \phi) - \sin(kaj - \omega t + \phi)\right]$$

$$-K_{T}\left[\sin(ka(j+1) - \omega t + \phi) - \sin(kaj - \omega t + \phi)\right]$$
(3-3-4)

を得る。 $\alpha \equiv kaj - \omega t + \phi$ と置いて、これを整理していくと、

$$-m\omega^{2}\sin\alpha$$

$$= -K_{T} [\sin(\alpha - ka) - \sin\alpha] - K_{T} [\sin(\alpha + ka) - \sin\alpha]$$

$$= -K_{T} [\sin\alpha\cos ka - \sin ka\cos\alpha$$

$$+ \sin\alpha\cos ka + \sin ka\cos\alpha - 2\sin\alpha]$$

$$= -K_{T} [2\sin\alpha\cos ka - 2\sin\alpha]$$
(3-3-5)

結局、

$$m\omega^2 = 2K_T(1 - \cos ka) = 4K_T \sin^2(ka/2)$$
(3-3-6)

となる。ここから、x 及びy方向の変移に対応したフォノンの分散関係($k \ge \omega$ の対応式)は、

$$\omega(k) = 2\sqrt{K_T/m\sin(ka/2)} \tag{3-3-7}$$

また、 z についても全く同様の手順で

$$\omega(k) = 2\sqrt{K_L/m}\sin(ka/2) \tag{3-3-8}$$

と求まる。 $K_T \neq K_L$ である場合の分散関系を図示すると、



となり、二つの横波成分には同一の分散関係が成り立っている。次に、波数 k のとりうる値について、初期 条件

$$0 = x_0(t=0) = A\sin(\phi) = x_N(t=0) = A\sin(kNa + \phi)$$

から $\phi = 0$ 、及び、

$$k = \ell \pi / Na$$
 (ℓ は整数) (3-3-9)

を得る。以下、 $k \cong 0 \ge k = \pi/a$ の場合の単位胞での原子の動きを示す (簡単化の為、y方向の変位を $0 \ge 0$ して考える)。

< k = 0 近傍の場合> $\omega_L \equiv 2\sqrt{K_L/m}\sin(ka/2), \ \omega_T \equiv 2\sqrt{K_T/m}\sin(ka/2)$ とすると、このときの $\omega_L, \ \omega_T$ は、

$$\omega_T \cong ka\sqrt{K_T/m} \tag{3-3-10}$$

$$\omega_L \cong ka\sqrt{K_L/m} \tag{3-3-11}$$

と近似される。変位の式に代入すると、

$$x_j = A\sin(jka - \omega_T t) \tag{3-3-12}$$

$$= A \sin(ka(j - t\sqrt{K_T/m}))$$
 (3-3-13)

及び、

$$z_j = B\sin(jka - \omega_L t) \tag{3-3-14}$$

$$= B \sin(ka(j - t\sqrt{K_L/m}))$$
 (3-3-15)

が得られる。単位胞 (となり合った原子同士) では、位相差は ka 程度であり、この場合無視出来る。よって、 単位胞での原子の動きは揃っているとみなせて、これを図示すると、



となる。

< $k = \pi/a$ の場合> このとき ω_L 、 ω_T は、

$$\omega_T = 2\sqrt{K_T/m} \tag{3-3-16}$$

$$\omega_L = 2\sqrt{K_T/m} \tag{3-3-17}$$

である。また、変位の式は、

$$x_j = A\sin(jka - \omega_T t) \tag{3-3-18}$$

$$= A\sin(j\pi - \omega_T t) \tag{3-3-19}$$

$$= \begin{cases} A\sin(\omega_T t), & (j = 奇数の原子) \\ -A\sin(\omega_T t), & (j = 偶数の原子) \end{cases}$$
(3-3-20)

同様にして、

$$z_j = B\sin(j\pi - \omega_L t) \tag{3-3-21}$$

$$= \begin{cases} B\sin(\omega_L t), & (j = 奇数の原子) \\ -B\sin(\omega_L t), & (j = 偶数の原子) \end{cases}$$
(3-3-22)

となる。これはとなりあった原子が縦波、横波の両方向について、互い違いに動く事を示している。図示す ると、次の様になる。



A4SB2019 大石 知広 (st1505@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2006/12/11)

問題 3-4. 質量の m の原子からなる 2 次元の正方格子の原子鎖 (格子長 a) の格子振動を考える。原子鎖の方向 を x と y とし、それに垂直な z 方向の振動 (面外振動) を考える。z 方向の変位に対するバネ定数を、K と するとき、フォノン分散関係を求め、グラフにせよ。波数 (k_x, k_y) が (0,0), (π/a,0) と (π/a, π/a) での単 位胞での原子の動きを求め図示せよ。

答:



図 40:2 次元正方格子の原子鎖

図 40 のように原子の番号を x 方向は p で、y 方向は q でラベルを付ける。このときの z 方向の変位を $z_{p,q}$ とおくと、運動方程式は、

$$m\ddot{z}_{p,q} = -K(z_{p,q} - z_{p,q+1}) - K(z_{p,q} - z_{p,q-1}) -K(z_{p,q} - z_{p+1,q}) - K(z_{p,q} - z_{p-1,q})$$
(3-4-1)

とかける。 $z_{p,q} = Ae^{i(k_x pa + k_y qa - \omega t)}$ とおくと、(3-4-1) は、

$$-m\omega^2 = -K(1 - e^{ik_y a}) - K(1 - e^{-ik_y a}) - K(1 - e^{ik_x a}) - K(1 - e^{-ik_x a})$$
(3-4-2)

よって、フォノン分散関係は、

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m} \left[\sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right]}$$
(3-4-3)



図 41: フォノン分散関係 (但し、
$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$$
とする。)



図 42: $(a)(k_x,k_y) = (0,0)$ 、 $(b)(k_x,k_y) = (\pi/a,0)$ 、 $(c)(k_x,k_y) = (\pi/a,\pi/a)$ のときの原子の動き

 $(k_x, k_y) = (0, 0)$ のとき、全ての原子が同じ方向に動き (図 42(a))、 $(k_x, k_y) = (\pi/a, 0)$ のとき、y軸方向の原子は同じ方向に、それと隣り合う x軸方向の原子は逆方向に動き (図 42(b))、 $(k_x, k_y) = (\pi/a, \pi/a)$ のとき、隣り合う全ての原子が逆方向に動いている (図 42(c))。

A4SB2089 中野嵩士 (in-the-pull@goo.ne.jp) 作成 (06/12/12)

問題 3-5. 1次元の原子鎖のフォノンの状態密度を計算し、グラフにせよ。バネ定数 K や質量 M を変化させた ときの状態密度の変化を言葉で説明せよ。(注:単に大きくなる,小さくなるではなくどういう関数系で変化 するかを説明せよ。)フォノンの状態密度が発散することを示せ。 図 (43)の様に、質量 m の原子 n 個がばね定数 K のばねによって 1 次元状に繋がれた状態を考える。原子間 隔を a とする。 ℓ 番目の原子の変位を x_{ℓ} ($\ell = 0, 1, \dots, n$)とすると、各原子の運動方程式は次のようになる。



図 43:1 次元の原子鎖

$$m\ddot{x}_{\ell} = -K(x_{\ell} - x_{\ell-1}) - K(x_{\ell} - x_{\ell+1})$$
(3-5-1)

 x_{ℓ} を次のように仮定する。

$$x_{\ell} = A \exp\left\{i(k\ell a - \omega t)\right\} \tag{3-5-2}$$

最後に実部を取るものとする。すると、次の2式が成り立つ。

$$m\ddot{x}_{\ell} = -\omega^2 x_{\ell} \tag{3-5-3}$$

$$x_{\ell \pm 1} = e^{\pm ika} \, x_{\ell} \tag{3-5-4}$$

これを式(3-5-1)に代入して整理すると次式を得る。

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{m}}\sin\left(\frac{ka}{2}\right) \tag{3-5-5}$$

境界条件としてt = 0で $x_0 = x_n = 0$ を式 (3-5-2) に代入すると、 $x_0 = \operatorname{Re}(A) = 0$ より、

$$A = ib \tag{3-5-6}$$

また、 $x_n = \operatorname{Re}(Ae^{ikna}) = -b\sin(kna) = 0$ より、

$$kna = p\pi$$
 $(p = 1, 2, \cdots)$ (3-5-7)

が成り立つ。また、(k, k + dk)の間にある状態数をdNとすると、式(3-5-7)より、

$$dN = \frac{na}{\pi}dk \tag{3-5-8}$$

となる。よって状態密度 $D(\omega) = \frac{dN}{d\omega}$ は、 $D(\omega) = \frac{dN}{dk}\frac{dk}{d\omega}$ $= \frac{na}{\pi}\left\{a\sqrt{\frac{K}{m}}\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\right\}^{-1}$

式 (3-5-5) より k を消去すると、

$$D(\omega) = \frac{2n}{\pi} \left(\frac{4K}{m} - \omega^2\right)^{-1/2}$$
(3-5-9)

これをグラフにすると図 (44) を得る。これから分かるように、状態密度は $\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$ で発散する。 次に式 (3-5-9) において K を変化させると、K が十分に大きい時に $D(\omega)$ は $K^{-1/2}$ に比例する。また m を 変化させると、m が十分小さいときに $D(\omega)$ は $m^{1/2}$ に比例する。

A1SB2028 菊池輝明 (enpty-rebirth.nothing@hotmail.co.jp) 作成 (07/1/15)



図 44: 状態密度
$$D(\omega)$$
。 $\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$ で発散する。

問題 3-6. フォノンの状態密度が発散する場合、比熱にどんな影響があるか説明せよ。状態密度の発散を $(E - E_0)^{-1/2}$ の場合を議論せよ。

答:

格子比熱が状態密度 $D(\omega)$ を用いてどのように表されるかを議論する。格子比熱を $C_{lat} = \frac{\partial}{\partial T} U$ と定義する。 まず、単位体積当たりの内部エネルギー U を示す。

$$U = \int_0^\infty D(\omega) f(\omega) d\omega$$
 (3-6-1)

フォノンのエネルギー ϵ_n は、調和振動子モデルを考えることにより

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \tag{3-6-2}$$

である。更に、ボーズ粒子であることから

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \tag{3-6-3}$$

これより、系のエネルギー $f(\omega)$ は

$$f(\omega) = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\right)$$
(3-6-4)

 $y = \hbar/k_B T$ として、以上より格子比熱の表式は

$$C_{\text{lat}} = \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial T} D(\omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{k_b (y\omega)^2 e^{y\omega}}{(e^{y\omega} - 1)^2} D(\omega) d\omega$$
(3-6-5)

これより状態密度 $D(\omega)$ は、格子比熱 C_{lat} に対して積分の形で効くことが分かった。

特異点の具体的な状況を調べるため、一次元の分散関係 $\omega(k)$ を調べる。

k = 0の近傍で展開すると

$$\omega(k) = \omega_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n k^n \quad (\alpha l \mathbf{i} \mathbf{z} \mathbf{b})$$
(3-6-6)



図 45: $\frac{\partial f}{\partial T}$ を $y\omega$ の関数として図示。300[K] では $y = 2.55 * 10^{-12}$ となる。

ここで、 $\omega(k)$ は k の符号反転に対して対称でなければならないので、n が奇数の項については $\alpha_n = 0$ としてよい。 k^2 の項まで採用すると

$$\omega(k) = \omega_0 + \alpha_2 k^2 \tag{3-6-7}$$

このときの α_2 の符号によって、特異点は異なった状況を示す。いま、 $\alpha_2 = A^2$ で表される状況を考えると $\omega(k) - \omega_0 = A^2 k^2$ (3-6-8)

$$k$$
 空間において、長さ $(2\pi/L)$ 当たり一個許される k の値が存在する。すなわち、 k 空間の単位長さ当た
リ $(L/2\pi)$ 個の許される k の値が存在する。よって、波動ベクトルが k 以下のモードの総数は、長さ k の $(L/2\pi)$ 倍である。

$$N(\omega) = K / \left(\frac{2\pi}{L}\right) = \frac{L}{A}\sqrt{(\omega - \omega_0)}$$
(3-6-9)

ここから状態密度の表式が求まる。

$$D(\omega) = \left| \frac{dN}{d\omega} \right| = \frac{L}{2A} \frac{1}{\sqrt{\omega - \omega_0}}$$
(3-6-10)

これは、分散関係 $\omega(K)$ を二次まで展開した場合に状態密度の発散が $(E-E_0)^{-1/2}$ で表されることを示す。



図 46: $D(\omega)$ 及び $N(\omega)$ の概形 ($L = 1, A = 0.5, \omega_0 = 1$ としてプロット)

また、状態密度には下限周波数と上限周波数が存在する。

式 (3-6-8) より $\omega < \omega_0$ では許される K の値が存在しないので、下限周波数は ω_0 である。 上限周波数 ω_C については、式 (3-6-9) および分散関係から

$$\omega_C = \omega_0 + \left(\frac{2\pi N}{L}\right)^2 \tag{3-6-11}$$

 $\omega < \omega_0$ もしくは $\omega_C < \omega$ では、 $D(\omega) = 0$ となる。

状態密度がゼロということは、その周波数帯にフォノンモードが存在しないことを示す。つまり、状態密度 の積分は $\omega_0 < \omega < \omega_C$ で行えばよい。

いま $y\omega << 1$ だから、(3-6-5) 式の $\frac{\partial f}{\partial T}$ は近似的に積分の外に出せる。

$$C_{\text{lat}} \simeq \left| \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{\omega_0} \int_{\omega_0}^{\omega_C} D(\omega) d\omega$$
(3-6-12)

結局、状態密度の部分は $N(\omega)$ で書き直せる。

$$C_{\text{lat}} = \left| \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{\omega_0} N(\omega) \tag{3-6-13}$$

つまり、状態密度が発散する領域であっても格子比熱は有限の値となる。また、 C_{lat} は $\sqrt{\omega - \omega_0}$ に比例する。 a4sb2009 伊藤 桂介 (k-itoh@sspp.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (07/01/17)

問題 3-7. フォノンのエネルギーは、論文では良く波数の単位 cm⁻¹ を用いる。この単位では 1eV が 8065cm⁻¹ であることを示せ。炭素原子鎖の LO フォノンの最大値は、約 2000 cm⁻¹ である。この炭素原子鎖のバネ 定数を eV/Å² で求めよ。

答: プランク定数 h、光速度 c を 1 とする単位系を考える。ここでプランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} (J \cdot s)$ 、 光速度 $c = 2.998 \times 10^{10} cm/s$,電子ボルト $1eV = 1.602 \times 10^{-19} J$ であるから

$$1 \text{eV}/hc = \frac{1.602 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34} \cdot 2.998 \times 10^{10}} = 8065(\text{cm}^{-1})$$
(3-7-1)

ここでプランク定数 h、光速度 c を 1 としているから、よって $1eV=8065cm^{-1}$ 。

次に問題文より *LO* フォノンの最大値 = $2000(cm^{-1}) = 0.248(eV)$ また、フォノンのエネルギー $E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ (ω : 角振動数) より

$$\frac{1}{2}\hbar\omega = 0.248$$
 $\omega = \frac{1}{\hbar} \cdot 0.496$ (3-7-2)

ここでバネ定数を K、炭素原子質量を m とすると $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$ より $K = m\omega^2$ しかし、図 1 より LO フォノ



図 47: LO フォノン (左) と一般 (右) のバネ構造

ンはバネの両端が振動する為 $\omega = \sqrt{\frac{2K}{m}}$ となり $2K = m\omega^2$ となる。また、アボガドロ数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ より

$$m = \frac{12 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \quad 1.993 \times 10^{-26} (\text{kg}) \tag{3-7-3}$$

 $\hbar = rac{h}{2\pi} = 1.055 imes 10^{-34} (\mathrm{J} \cdot \mathrm{s})$ であるから

$$2K = m\omega^2 = 1.993 \times 10^{-26} \cdot \left(\frac{0.496 \times 1.602 \times 10^{-19}}{1.055 \times 10^{-34}}\right)^2$$
(3-7-4)

ここで $1 \text{\AA} = 10^{-10} (\text{m})$ であるから

$$2K = 1.993 \times 10^{-26} \cdot \frac{0.496 \times 1.602 \times 10^{-19}}{(1.055 \times 10^{-34})^2} \times (10^{-10})^2 \cdot \frac{0.496 \times 1.602 \times 10^{-19}}{(10^{-10})^2}$$

= 7.177 × 10² (eV/Å²) (3-7-5)

よって、求めるバネ定数は, $K = \frac{7.177 \times 10^2}{2} = 3.589 \times 10^2 (\text{eV/Å}^2)$ A4SB2126 大鳥博之 (aurora_execution@mail.goo.ne.jp) 作成 (06/11/26)

- 問題 3-8. フォノンのエネルギーと運動量を、それぞれ $\hbar\omega,q$ とすると、 $\omega/q, \partial\omega/\partial q$ を位相速度、郡速度と呼ぶ。 炭素原子鎖の LO フォノンの長波長 $q \rightarrow 0$ の音速は、約 20km/s である。ここから、炭素原子鎖のバネ定数 を求めよ。
 - 答: 群速度 vg は、

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \tag{3-8-1}$$

とできるから、これに原子鎖のフォノン分散関係

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin \frac{ka}{2} \tag{3-8-2}$$

を代入して、(K:バネ定数 M:炭素一個の質量 a:単位胞の長さとする)

$$v_g = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \frac{a}{2} \cos\frac{ka}{2} \tag{3-8-3}$$

長波長のLOフォノンを考えているので、 $ka \ll 1 \phi \lambda \cos \frac{ka}{2} \approx 1 \ b \cup C$ 、

$$v_g = 2\sqrt{\frac{K}{M}}\frac{a}{2} \tag{3-8-4}$$

したがって、

$$K = \frac{M v_g^2}{a^2} \tag{3-8-5}$$

だから、

$$M = \frac{12 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.993 \times 10^{-26} [\text{kg}]$$
(3-8-6)

$$v_g = 20 \times 10^3 [\text{m/s}] \tag{3-8-7}$$

$$a = 1.5 \times 10^{-10} [\text{m}] = 1.5 [\text{Å}]$$
 (3-8-8)

を、(3-8-5)に代入して、

$$K = 3.54 \times 10^2 [\text{kg/s}^2] \tag{3-8-9}$$

また、単位を $eV/Å^2$ にしてみる。そのために、まずエネルギー E[eV] を求める。

$$E = \frac{1}{2}Ka^2 = \frac{1}{2} \times 3.54 \times 1.5^2 \times 10^{-18} = 3.98 \times 10^{-18} [J]$$
(3-8-10)

すなわち、

$$E \approx 24.89[\text{eV}]$$
 (3-8-11)

となる。したがって *K* の値は、

$$K = \frac{2E}{a^2} = 22.12 [\text{eV}/\text{Å}^2]$$
(3-8-12)

と表される。

A4SB2003 阿部匠朗 (st0205@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/10/27)

問題 3-10. (発展) 固体中の音速は、自由固体(固体の大きさが波長より十分大きい)の場合と、棒(棒の辺が波 長より小さい)場合には、体積弾性率 K,ずれ弾性率 G、ヤング率 E、および 固体の密度 ρ によって表 される。これらの弾性定数の定義を調べ説明し、音速の表式を求めよ。この弾性定数と、バネ定数の関係を 議論せよ。

答: 体積 V の弾性体に働く力 \mathbf{F} は応力テンソル σ_{ij} を用いて、以下のように表せる。

$$F_i = \int_V \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dV = \int_S \sigma_{ij} d\mathbf{S}_j$$
(3-10-1)

但し、 $\int_V dV$, $\int_S dS_j$ はそれぞれ弾性体中、及び表面での積分を表す。また、歪テンソル ϵ_{ij} は、変位 \mathbf{u} を用いて以下のように表せる。

$$\epsilon_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \tag{3-10-2}$$

等方的弾性体(弾性体としての性質がどの方向でも同じであるもの)の場合、応力テンソルと歪テンソルに ついて以下のような関係式が成立する。

$$\sigma_{ij} = 2G\left(\epsilon_{ij} - \frac{1}{3}\epsilon_{\ell\ell}\delta_{ij}\right) + K\epsilon_{\ell\ell}\delta_{ij}$$
(3-10-3)

ここで、 $\epsilon_{\ell\ell}$ は $\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$ である。これを応力と歪の関係式という。このとき *G* をずれ弾性率、 *K* を体積弾性率という。(3-10-3)を変形すると

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2G} \left(\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{\ell\ell} \delta_{ij} \right) + \frac{1}{9K} \sigma_{\ell\ell} \delta_{ij}$$
(3-10-4)

ここで、 $\sigma_{\ell\ell}$ は $\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ である。

さて、棒状の弾性体を両端から張力 f で (z 方向とする) 引っ張る状況を考える。このとき応力テンソ ルは以下のように表せる。

$$\sigma_{zz} = f$$
, その他 $\sigma_{ij} = 0$ (3-10-5)

すると、 歪テンソルは (3-10-4) より

$$\epsilon_{zz} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{G} + \frac{1}{3K} \right) f \equiv \frac{f}{E}$$
(3-10-6)

ここで、*E*をヤング率と言う。*E*を*G*と*K*を用いて以下のように表せる。

$$E = \frac{9GK}{3K+G} \tag{3-10-7}$$

さて、弾性体中を伝わる音の波動方程式は以下のように表される。

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \tag{3-10-8}$$

(3-10-2),(3-10-3)を用いて、(3-10-8)を整理すると

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = -Grot(rot\mathbf{u}) + \left(\mathbf{K} + \frac{\mathbf{4}}{\mathbf{3}}\mathbf{G}\right)\nabla div\mathbf{u}$$
(3-10-9)

となる。この方程式の解として、ある波数ベクトル k の波の形

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{t}) \exp(\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$
(3-10-10)

を用意する。ここで、 $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{t})$ の成分について、波数ベクトルと同じ方向を向く単位ベクトルとして、 \mathbf{e}_1 を用意する。そして、 \mathbf{e}_1 に直行する単位ベクトルとして、 \mathbf{e}_2 、 \mathbf{e}_3 を用意し、この三成分で $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{t})$ を表す。

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{t}) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{t})\mathbf{e}_{1} + \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{t})\mathbf{e}_{2} + \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(3)}(\mathbf{t})\mathbf{e}_{3}$$
 (3-10-11)

このとき、 $u_{\mathbf{k}}^{(1)}\mathbf{e_1}$ は、縦波(つまり音波)を表す項となる。縦波の振動数を ω とし、($u_{\mathbf{k}}^{(1)}(t) = u_{\mathbf{k}}^{(1)}\exp(i\omega \cdot t)$)(3-10-10),(3-10-11)を用いて、縦波成分について (3-10-9)を解くと、以下のような式が表れる。

$$-\rho\omega^2 u_{\mathbf{k}}^{(1)} = \left(K + \frac{4}{3}G\right)(-k^2)u_{\mathbf{k}}^{(1)}$$
(3-10-12)

以上より、音速 c は

$$c = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{1}{\rho} \left(K + \frac{4}{3}G\right)} \tag{3-10-13}$$

となる。

さて、一般的な変形において、その度合いがあまり大きくなければ、復元力(応力)は変形の割合に比例する。これをフックの法則という。このことを踏まえて、3つの弾性定数およびバネ定数を見ていく。

(3-10-2)より、ずれ弾性率は、応力がずれ歪みの度合いに比例していることを表す比例定数であり(第二 項目がゼロの場合)、体積弾性率もまた、応力がどの方向にも一様な伸縮歪みの度合いに比例していること を表す比例定数である(第一項目がゼロの場合)。また、(3-10-6)より、ヤング率は、棒に掛かる張力が引っ 張る方向への伸び具合に比例していることを表す比例定数である。そして、バネ定数は、バネの張力(復元 力)が、バネの伸縮の度合いに比例していることを表す比例定数である。以上より、この4定数はフックの 法則の範疇内で、物体に掛かる力と物体の変形具合の比例関係を表すための比例定数である。

続いて、質量 m の原子が整列し、縦に振動する一次元の原子鎖を考える。バネ定数を κ 、原子の間隔を a とし、ka が十分小さいとき、フォノン分散関係と鎖を伝わる波の速さは以下のようになる。

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \cong 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left(\frac{ka}{2}\right) = ka\sqrt{\frac{\kappa}{m}}$$
(3-10-14)

$$c = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \tag{3-10-15}$$

ここで、(3-10-13) について、 *K* を縦振動に関するバネ定数、 *G* を横振動に関するバネ定数と考えられる。 (3-10-13) が一次元の弾性体で横振動をしない、つまり *G* = 0 とすると音速は

$$c = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho}} = \sqrt{V}\sqrt{\frac{K}{m}}$$
(3-10-16)

となり、ここから

$$\kappa a = K \frac{V}{a} \tag{3-10-17}$$

が得られる。左辺は a の変位に対するバネに働く力、右辺は V/a の面積に働く弾性体の応力となっている。 つまりバネ定数 κ と弾性定数 K の関係がある。一方、ヤング率 E には棒を伸ばす方向(z方向)以外の 弾性体の伸縮(ϵ_{xx} など)が関与するため、バネ定数 κ と直接関係の無いことが分かる。

A4SB2123 吉田匠 (st7505@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/12/26)

問題 3-11. 中性子の発生させる仕組みと、中性子のエネルギーと運動量を測る方法について調べ、図を用いて説 明せよ。

答: 中性子の発生源には主に3種類ある。

1:自然核分裂を利用したもの

ラジウムやポロニウムのように、 α 線を自然放出する元素の近くにベリリウムのように軽い元素を持って きて、中性子線を発生させる。近年では原子炉内で人工的に合成した元素、 Cf^{252} (カリフォルニウム:半減 期 2.6 年)を使用することが多い。これは約1 グラムで毎秒2 × 10¹² 個の中性子を発生する。

2:原子炉を利用したもの

炉壁に穴をあけて核分裂反応の際、発生する中性子を取り出す。大強度の中性子を単色化して使うので、 目的のエネルギー範囲を精密に測定することに適している。定常中性子源とも言われる。以下の図 48 は日 本原子力開発機構の研究用炉 JJR3 の概観図である。

炉心で発生した中性子は、減速材(軽い原子核でできた物質)を通すことでそれぞれ適当なエネルギーに 単色化され、解析装置、回折装置に送られる。

3:加速器を利用したもの

加速器によって陽子を加速し、ターゲット物質に入射させ、中性子を発生させる。入射陽子は、ターゲットの原子核内の核子と複数回衝突し、核破砕を引き起こす(核内カスケード)。この過程において発生した 中性子や陽子などの高エネルギーの粒子が、さらに別の原子核と同様な反応(核外カスケード)を起こす。



図 48: JJR3 の概観図 (http://nsrc.tokai-sc.jaea.go.jp/device/device.html より引用)



図 49: カスケード反応模式図 (http://neutron-www.kek.jp/kensfacility/intro/intro02.html より引用)

カスケードにより生じた残留核は高い励起状態にあり、さらに中性子(蒸発中性子)を放出する。以上の過 程により1個の陽子当たり約10個の高速中性子が発生する。以下の図49は以上の反応の模式図である。

エネルギー範囲の広い中性子をパルス的に発生する(陽子ビームがパルス状であるため)ので、広いエネ ルギー範囲(広い波長範囲)を網羅する測定に適している。原子炉が定常中性子源と呼ばれるのに対し、パ ルス中性子源という。以下の図 50 は装置の模式図である。

原子炉の場合と同様に、減速材で適当なエネルギーに加工され、測定器に送られる。

中性子のエネルギーと運動量を測る方法

飛行時間法:中性子の飛行時間から、エネルギー、波長を求める。下図 51 参照

中性子が発生した時刻を 0 秒とする。エネルギー(速度)の異なる中性子、上図では E1、E2、E3 は同時に発生するが、ある距離 L に置いた中性子検出器には E1、E2、E3 の順に到達する。中性子の到着時間 T と検出器までの距離 L から中性子の速度 v が決定され、 $E = mv^2/2$ 、p = mv、 $\lambda = h/mv$ の関係から中 性子のエネルギー、運動量、波長を求めることができる。

A4SB2024 大林周平 (shuobaster@gmail.com) 作成 (06/12/25)

問題 3-12. 質量 M_n の中性子のエネルギーが 1eV の時のドブロイ波長を求めよ。エネルギー E の中性子が 格子にあたって、フォノンを放出して θ 進行方向を変えて非弾性散乱した。散乱後の中性子の失ったエ ネルギーは、 ΔE であった。フォノンの運動量 q とエネルギー $\hbar\omega$ を,E, θ , ΔE , M_n を用いてあらわせ。



図 50: 装置の模式図 (http://neutron-www.kek.jp/kensfacility/intro/intro02.html より引用)

 $k = 0.2 \times 2\pi/a, a = 0.1$ nm, $\theta = 3$ 度, $\Delta E = 0.02$ eV とすると、*E* が何 eV ぐらいであると実験が実現できるか。ただし中性子の重さ $M_n = 1.67 \times 10^{-27}$ kg とせよ。 答: 運動エネルギーは、1eV であるから、運動量 p は、 $E = \frac{p^2}{2M_n}$ より、

$$p = \sqrt{2M_n E} \tag{3-12-1}$$

よって、ドブロイ波長は、 M_n =1.67×10⁻²⁷, $E = 1 \times 1.60 \times 10^{-19}$, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ を用いて、

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2M_n E}} = 2.87 \times 10^{-11} [\text{m}]$$
(3-12-2)

次にエネルギー保存則より

$$E = (E - \Delta E) + \hbar\omega \tag{3-12-3}$$

よって

$$\hbar\omega = \Delta E \tag{3-12-4}$$

散乱後の中性子の運動量を $p'、フォノンの進行方向を <math>\phi$ として、運動量保存則より

$$p = p' \cos \theta + q \cos \phi \tag{3-12-5}$$

$$0 = p' \sin \theta - q \sin \phi \tag{3-12-6}$$

ここで $p = \sqrt{2M_nE}, p' = \sqrt{2M_n(E - \Delta E)}$ を用いて ϕ を消去すると、

$$q = \sqrt{4M_n E - 2M_n \Delta E - 4M_n \sqrt{E(E - \Delta E)} \cos \theta}$$
(3-12-7)

この時 $E \gg \Delta E, \theta \ll 1$ を用いて、

$$q^{2} = 4M_{n}E - 2M_{n}\Delta E - 4M_{n}\sqrt{E(E - \Delta E)\cos\theta}$$

$$= 4M_{n}E - 2M_{n}\Delta E - 4M_{n}E(1 - \frac{\Delta E}{E})^{1/2}\cos\theta$$

$$= 4M_{n}E - 2M_{n}\Delta E - 4M_{n}E(1 - \frac{\Delta E}{2E})(1 - \theta^{2}/2)$$

$$= 2M_{n}E\theta^{2}(1 - \frac{\Delta E}{2E})$$



図 51: 飛行時間法 (http://neutron-www.kek.jp/kensfacility/intro/intro03.html より引用)

よって

$$E = \frac{q^2}{2M_n\theta^2} + \frac{\Delta E}{2} = 1.00 \times 10^{-2} \text{eV}$$
(3-12-8)

A1SB2021 岡本拓郎 (apuapugogo2000@yahoo.co.jp) 作成 (06/11/24)

問題 3-13. 中性子の弾性散乱 (エネルギーの変化が無い散乱)を使うと、X 線構造解析と同じ結晶構造を調べる 事が出来る。その原理を説明せよ。X 線と中性子線を用いる場合で、双方の利点と欠点を述べよ。さらに電 荷を持った粒子、電子線による散乱も調べて比較せよ。

答:弾性散乱ならば、中性子は波の性質を持つので試料が結晶であれば X 線と同様、回折するので回折波が 干渉して強め合う、ブラッグ反射を起こす。ブラッグ反射とは、格子面の間隔を d、入射角を とした時

$$2d\sin\theta = n\lambda$$
 (n は整数) (3-13-1)

というブラッグの条件に従う波の反射である。ここで、入の値は解っているので、干渉して強くなった回折 波のの値を測定すれば、dの値が計算され、結晶構造が解析される。このの値を計算する方法としては ラウエ法がある。結晶の格子面を、入射波を含む面と垂直に交わる軸で回転させると、反射波も軸に対して 角度を成すので、格子面に伴って回転する。この反射波の軌跡をスクリーンに写せば、回転軸を中心と した半頂角の円錐の底面を描くので、ここからの値を計算出来る。

また、入射された中性子は電気的に中性なので、クーロン力の影響を受ける事は無いが、原子核の近くでは 核力により反射され散乱される。よって、中性子の場合、散乱が原子番号に比例する X 線と違い散乱が核種 によって大きく異なってくる。この性質より、中性子を使う場合の利点としては X 線ならば、重元素による 散乱によって隠されてしまう軽元素からの散乱を検出する事が出来る。そして、原子番号が隣り合う 元素の区別も、X 線に比べて容易である。(原子番号の隣り合う元素が 含まれる物質として、例えばコバール (成分は重量%で Ni:29%、Co:17% Si:0.2%、Mn:0.3%、Fe:53.5%)がある。この場合は、Ni と Co を区別するのに、中性子を使えば良い事にな る。)逆に、X 線の方は重元素を測定するのに適している。よって、双方を使用して測定すれば、互いに苦 手とする領域を補完する事になるので精度良く測定する事が出来る。

また、電子線はX線や中性子線に比べ、原子による電子の散乱強度が大きく、平均自由行程が短いので、大 半が表面最外層付近で散乱されて回折する。よって、電子線は表面近くの構造解析に適している。また、電 荷を持った粒子は、原子核同士のクーロン散乱であるラザフォード 散乱により散乱されるが、これも電子線同様、大半が表面最外層付近で散乱されて回折する為、表面近くの 構造を解析するのに適している。

A4SB2126 大鳥博之 (aurora_execution@mail.goo.ne.jp) 作成 (06/12/18)

問題 3-14. (発展) 中性子の弾性散乱 (エネルギーの変化が無い散乱) を使うと、X 線構造解析と同じ結晶構造を 調べることができる。その原理を説明せよ。X 線と中性線を用いる場合で、双方の利点と欠点をのべよ。さ らに電荷を持った粒子、電子線による散乱も調べて、比較せよ。

答: X線と同様に中性子線もフラッグの回折条件により隣り合う2つの面の反射波が

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{3-14-1}$$

を満たすとき強めあう。ここで λ は中性子の物質波であり、 $\lambda = \frac{h}{p}$ で与えられる。この原理を利用し中性 子線を入射させ、散乱・回折強度の角度分布を測定し構造を決定する。中性子弾性散乱での結晶の構造決定 では主に、中性子を得るための原子炉、試料に入射する中性子のエネルギーをそろえるための結晶モノクロ メータ、試料台および中性子検出するのための計数管で成り立っている。(図 52)



図 52: 中性子回折装置の概略

- モノクロメータ 試料に入射する中性子のエネルギーをそろえるための装置である (図 53)。第1コリメー タ(中性子の進行方向を限定させるために用いる装置、)によって結晶に入る中性子の入射角が限定さ れそれが結晶によってフラッグの条件を満たす方向に波が回折されるので第2コリメータにより必要な 反射中性子を取り出す。
- 計数管 中性子線は電荷を持たないため、電子線やX線のように、物質に対して、直接の電離作用や写真 作用がないため、原子核との反応によって生じる2次放射線を検出する方法をとる。

また X 線と中性子線、電子線で回折した場合以下の特徴がある。

- X線物質内電子との相互作用によるため原子の核外電子または物質内電子密度の分布状態についての状態 がわかる。
 - 利点 中性子回折のように特殊な装置の必要がないため一般の研究室でも実験が行える。
 - 欠点 原子番号の増大とともに散乱振幅が増大するため(表1)少し重い金属の水素化合物や原子番号差 のかなり大きい原子を含む化合物での軽原子の位置決定には向かない。
- 中性子線 中性子と原子核との相互作用による核散乱、原子の磁気モーメントと中性子の相互作用による磁 気散乱があり、これにより原子核の位置や運動状態、磁性原子についての状態がわかる。
 - 利点 原子番号が増大しても同程度の散乱振幅であり(表1)、重金属を含む物質中の軽原子の位置を精 度よく測定する場合や原子番号の差がかなり大きい原子を含む化合物の軽原子の位置決定をする場 合などにX線より都合がよい。物質による吸収が非常に小さいため(表2)高温、低音、高圧力下 などの特殊な条件下での回折強度の測定が容易に行える。

| | X線 | 電子 | 中性子 |
|----|-------|-------|------|
| Η | 0.14 | 3100 | 0.38 |
| С | 1.01 | 14400 | 0.66 |
| Pb | 19.30 | 80600 | 0.95 |

表 1: 散乱振幅の絶対値 (×10⁻¹²cm)

- 欠点 中性子線を取り出すために原子炉が必要であり手軽に実験できるものではない。中性子線は特性 X線のようにスペクトル幅の狭いものを得るのが難しく、分解能を上げづらい。物質による吸収が 非常に小さく(同波長のX線と比較して10⁻³~10⁻⁴、表2)、物質との相互作用が弱いため、強い 回折強度を得るためには十分大きな試料が必要となる。
- 電子線 物質内の静電ポテンシャルとの相互作用により散乱されるため、原子核と核外電子の両方で形成さ れているポテンシャルの分布についてわかる。
 - 利点 散乱振幅が X 線、中性子線とくらべて非常に大きく (表 1) 物質のごく表面における相互作用が強くでるため、表面または薄膜の研究に利用できる。
 - 欠点 上記の理由により結晶内での入射線の減衰や多重散乱を無視して考えることが難しくて回折強度 を測定し未知の構造の原子配列の決定などは難しい。

| | | X 線 | | 中性子線 |
|---------------------|------|---|---|-------------------------------|
| 元素 | 原子番号 | $\mathrm{CuK}\alpha(\lambda=1.54 \mathrm{\AA})$ | ${\rm MoK}\alpha(\lambda=0.71 {\rm \AA})$ | $(\lambda = 1.08 \text{\AA})$ |
| Be | 4 | 2.77 | 0.53 | 0.0005 |
| Mg | 12 | 67.1 | 7.15 | 0.0017 |
| Al | 13 | 131 | 13.9 | 0.008 |
| Cr | 24 | 1870 | 221 | 0.15 |
| Mn | 25 | 2130 | 256 | 0.6 |
| Fe | 26 | 2425 | 303 | 0.12 |
| Co | 27 | 2913 | 370 | 1.87 |
| Ni | 28 | 407 | 415 | 0.25 |
| Cu | 29 | 473 | 454 | 0.19 |
| Zn | 30 | 430 | 395 | 0.039 |
| Mo | 42 | 1656 | 194 | 0.08 |
| Pd | 46 | 2471 | 287 | 0.28 |
| Ag | 47 | 2289 | 271 | 2 |
| Cd | 48 | 1998 | 238 | 121 |
| Sn | 50 | 1865 | 227 | 0.011 |
| Ta | 73 | 2767 | 1580 | 0.7 |
| W | 74 | 3312 | 1918 | 0.7 |
| Pt | 78 | 4288 | 2420 | 0.3 |
| Au | 79 | 4010 | 2220 | 3.3 |
| Pb | 82 | 2632 | 1362 | 0.003 |

表 2: 特性 X 線・中性子線に対する主な金属の線吸収係数 $\mu(cm^{-1})$

市村純一 (ichimura@surface.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2012/05/01)

- 問題 4-1.1 次元のエネルギーバンドの有効質量を k の関数として表示せよ。ここで格子長を a として、隣接原 子とのトランスファー積分を t <0 とせよ。このエネルギーバンド幅を W とおくと有効質量の最も小さい値 を W を用いて表せ。
 - 答: 一次元のエネルギーバンド E(k) は

$$E(k) = \frac{H}{S} \tag{4-1-1}$$

と表されるここで

$$H = \sum_{\Delta R} \exp\left(ik\Delta R\right) H(\Delta R)$$
(4-1-2)

$$S = \sum_{\Delta R} \exp\left(ik\Delta R\right) S(\Delta R) \tag{4-1-3}$$

で、 ΔR は $\pm a$ であるから (4-1-1) に (4-1-2),(4-1-3) を代入して

$$E(k) = 2t\cos(ka) \tag{4-1-4}$$

をえる。また、また有効質量は

$$m = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \tag{4-1-5}$$

より、(4-1-4)を代入し

$$m = -\frac{\hbar^2}{2ta^2 \cos(ka)} \tag{4-1-6}$$

ここで $-\pi \leq ka \leq \pi$ における有効質量と ka の関係を図 54 に示す。このとき $\frac{1}{\cos(ka)}$ の係数を 1 とした

9



図 54: 有効質量と ka の関係

E < 0となる範囲ではホールであるのでE > 0を考えると、k=0で最小値 m_{\min} をとる。

$$m_{\min} = -\frac{\hbar^2}{2ta^2}$$
(4-1-7)

ここで (4-1-4) より、エネルギーバンド幅 W は

$$W = -4t \tag{4-1-8}$$

であることから (4-1-7) に代入すると

$$m_{\min} = \frac{2\hbar^2}{Wa^2} \tag{4-1-9}$$

である。これによりバンド巾 W が大きくなると有効質量が小さくなることがわかる。

a4sb2047 久米直人 (yoidon_no@yahoo.co.jp) 作成 (06/12/16)

問題 4-2. 1 次元のエネルギーバンドに、電子が単位胞あたりに一個占有すると Fermi energy での有効質量が非常に大きいことを示せ。このことは、 1 次元の金属は電気が流れにくいことを示している。さらに隣接原子との格子長が a₁, a₂ またトランスファー積分が t₁, t₂ と交互にある場合(問題 2-5 参照)には Fermi energy 付近の有効質量が発散しないことを示し、その有効質量の表式を求めよ。

答:1次元のエネルギーバンドは

$$E = 2t \cos(ka)$$
, $(t < 0)$ (4-2-1)

で表せるので、このとき有効質量は

$$m = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} = -\frac{\hbar^2}{2a^2 t \cos(ka)}$$
(4-2-2)

電子が一個占有するとき、それはエネルギーバンドの半分まで電子で満たされるときである。つまり $k = \pm \frac{1}{2a}$ のときであり、図 55 より m は E > 0 で $+\infty$ に発散し、E < 0 で $-\infty$ に発散する。



図 55: 有効質量と k の関係

また、問題 2-5 より *t*₁, *t*₂ の場合のエネルギーバンドは

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{2t_1 t_2 \cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2}, \quad (t_1 < t_2 < 0)$$
(4-2-3)

で表されるので、

$$\frac{\partial E_{\pm}}{\partial k} = \frac{2at_1t_2\sin(2ka)}{E_{\pm}} \tag{4-2-4}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = -\frac{4a^2 t_1 t_2 [E_{\pm}^2 \cos(2ka) + t_1 t_2 \sin^2(2ka)]}{E_{\pm}^3}$$
(4-2-5)

より、このとき有効質量は、

$$m = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$$

$$= \frac{\hbar^2}{\frac{4a^2 t_1 t_2 [E_{\pm}^2 \cos(2ka) + t_1 t_2 \sin^2(2ka)]}{E_{\pm}^3}}$$

$$= \pm \frac{\hbar^2 (\sqrt{2t_1 t_2 \cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2})^3}{4a^2 t_1 t_2 [(2t_1 t_2 \cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2) \cos(2ka) + t_1 t_2 \sin^2(2ka)]}$$
(4-2-6)

電子が一個占有するとき、つまり問題 2-5 の図 14 のエネルギーバンドの半分まで電子が満たされるが、E = 0 で Fermi 面は存在しないので、付近の $E = \pm (t_1 - t_2), k = \pm \frac{1}{2a}$ で考える。このとき有効質量は、

$$m = \pm \frac{\hbar^2 (\sqrt{-2t_1 t_2 + t_1^2 + t_2^2})^3}{4a^2 t_1 t_2 [(-2t_1 t_2 + t_1^2 + t_2^2)(-1) + t_1 t_2 \times 0]} = \pm \frac{\hbar^2 (t_1 - t_2)}{4a^2 t_1 t_2}$$
(4-2-7)

と求まり、発散しない。

a4sb2081 田所秀徳 (mrhidenori@yahoo.co.jp) 作成 (07/1/18)

問題 4-3.1次元の Fermi エネルギーでの状態密度、体積弾性率の表式を求めよ

答: 1次元での周期的境界条件を満たす自由電子の波動関数は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp(ik_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{x}) \tag{4-3-1}$$

とかける。ここで波数 k_x は

$$k_{\rm x} = \frac{2\pi}{L}n, \quad (n = 0, 1, 2...)$$
 (4-3-2)

を満たす。また、(4-3-1)を1次元のシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{x}) = E\psi_{\mathbf{k}}$$
(4-3-3)

に代入することにより、

$$E_{\rm x} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\rm x}^2 \tag{4-3-4}$$

を得る。さらに、エネルギーがフェルミエネルギー *E_F* の場合には

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\rm F}^2 \tag{4-3-5}$$

が成り立つ。さて、(4-3-2)より k_x の一次元空間における体積要素 $\frac{2\pi}{L}$ あたりに、1つの k_x が存在することがわかる。 $-k_x \sim k_x$ に存在する軌道状態の数は、電子のスピンを考慮に入れると全部で

$$2 \cdot \frac{2k_{\rm F}}{2\pi/L} = \frac{2k_{\rm F}}{\pi}L = N \tag{4-3-6}$$

とあらわされる。(4-3-5)、(4-3-6) よりフェルミエネルギーは

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L}\right)^2 \tag{4-3-7}$$

ここで E 以下のエネルギーの総数は (4-3-7) より

$$N = \frac{2L\sqrt{2mE}}{\hbar\pi} \tag{4-3-8}$$

したがって状態密度 D(E) は

$$D(E) \equiv \frac{dN}{dE} = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}}$$
(4-3-9)

と表される。さらに、状態密度 D(E) の定数部分をフェルミエネルギーを用いてあらわすことを考える。状態密度を

$$D(E) = C \frac{1}{\sqrt{E}} \tag{4-3-10}$$

と書くと、これのエネルギー積分が状態数となるので

$$C \int_{0}^{E_{F}} \frac{1}{\sqrt{E}} dE = C \left[2E^{1/2} \right]_{0}^{E_{F}}$$

= $2CE_{F}^{1/2}$
= N (4-3-11)

したがって状態密度は $D(E) = \frac{N}{2E^{1/2}}$ と書きかえられる。次に体積弾性率を求める。これに先立ってまず電子の全エネルギー U_{tot} を求める。全エネルギー U_{tot} は

$$U_{\text{tot}} = \int_{0}^{E_{\text{F}}} E\left(\frac{N}{2E_{\text{F}}^{1/2}}E^{-1/2}\right) dE$$

$$= \frac{N}{2E_{\text{F}}^{1/2}} \left[\frac{2}{3}E^{3/2}\right]_{0}^{E_{\text{F}}}$$

$$= \frac{N}{3}E_{\text{F}}$$
(4-3-12)

となる。自由電子の圧力は熱力学第一法則より

$$P = -\left(\frac{\partial U_{tot}}{\partial L}\right)_{S,N}$$

$$= -\frac{N}{3}\frac{\partial E_{\rm F}}{\partial L}$$

$$= -\frac{\pi N}{3}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\pi N}{2}\right)^2\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{1}{L^2}\right)$$

$$= -\frac{\pi N}{3}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\pi N}{2}\right)^2\left(-2\frac{1}{L^3}\right)$$

$$= \frac{\pi N}{3}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\pi N}{2}\right)^2\left(\frac{1}{L^2}\right)\left(\frac{2}{L}\right)$$

$$= \frac{2U_{\rm tot}}{L}$$
(4-3-13)

したがって1次元なので線弾性率Bは(三次元の場合には体積弾性率と呼ぶ)

$$B = -L\frac{\partial P}{\partial L}$$

$$= -L\frac{\pi N}{3} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi N}{2}\right)^2 \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{2}{L^3}\right)$$

$$= L\frac{\pi N}{3} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi N}{2}\right)^2 \frac{6}{L^4}$$

$$= \frac{\pi N}{3} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi N}{2}\right)^2 \frac{1}{L^2} \frac{6}{L}$$

$$= \frac{6U_{tot}}{L}$$
(4-3-14)

と表される。

A4SB2053 齊藤達也 (saitatsu@hotmail.co.jp) 作成 (2006/12/5)

問題 4-4.2 次元の自由電子の、 Fermi エネルギーでの状態密度,体積弾性率の表式を求めよ。

答: 一辺の長さが L の正方形の領域を考える。 2 次元の自由電子の波動関数は、r = (x, y), $k = (k_x, k_y)$ を用いて以下のように表される。

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{4-4-1}$$

また、これをシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(\boldsymbol{r}) = E_k\psi_k \tag{4-4-2}$$

に代入して、以下のようにエネルギーが求まる。

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$$
(4-4-3)

ここで、 k_x,k_yは、以下のような関係式を満たしている。

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_1 \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_2 \end{cases} \quad (n_1, n_2 = 0, 1, 2, \cdots)$$
(4-4-4)

2 次元の k 空間における体積要素、すなわち面積要素 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 = \frac{4\pi^2}{V} (V = L^2)$ あたりに、1 つの k の状態 が存在するので、2 次元の k 空間における半径 k の円内に含まれる状態数 N は、スピンによる縮退も考えて、

$$N = 2\frac{\pi k^2}{(4\pi^2/V)} = \frac{Vk^2}{2\pi}$$
(4-4-5)

となる。また、(4-4-3)を用いて k を消去すると、

$$N = \frac{mVE}{\pi\hbar^2} \tag{4-4-6}$$

と書ける。従って、状態密度 D(E) は、

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{mV}{\pi\hbar^2} = (\text{Const.})$$
(4-4-7)

となり、エネルギー E に依存しないことが分かる。従って、 Fermi エネルギー $(E = E_F)$ における状態密度の表式も (4-4-7) で表される。また (4-4-7) は、 Fermi エネルギー E_F と Fermi 円 (半径 k_F の円) 内の 状態数 N_F を用いて書き直すと、

$$D(E) = \frac{N_{\rm F}}{E_{\rm F}} \tag{4-4-8}$$

とも表される。次に体積弾性率 K を求める。全エネルギーを E_{tot} 、圧力を P とすると、

$$P = -\left(\frac{\partial E_{\rm tot}}{\partial V}\right)_{N_{\rm F}} \tag{4-4-9}$$

と表されるので、体積弾性率は、

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N_{\rm F}} = V \left(\frac{\partial^2 E_{\rm tot}}{\partial V^2}\right)_{N_{\rm F}}$$
(4-4-10)

と計算できる。 K を計算するために、まず E_{tot} を求めると、

$$E_{\text{tot}} = \int_{0}^{E_{\text{F}}} ED(E)dE$$
$$= \frac{N_{\text{F}}}{E_{\text{F}}} \left[\frac{1}{2}E^{2}\right]_{0}^{E_{\text{F}}}$$
$$= \frac{1}{2}N_{\text{F}}E_{\text{F}}$$
(4-4-11)

(4-4-6) を用いて、(4-4-11) から *E*_F を消去すると、

$$E_{\rm tot} = \frac{\pi \hbar^2 N_{\rm F}^2}{2mV}$$
(4-4-12)

となる。これを (4-4-10) に代入すると、

$$K = V \frac{\partial^2}{\partial V^2} \left(\frac{\pi \hbar^2 N_{\rm F}^2}{2mV} \right)_{N_{\rm F}}$$

$$= \frac{\pi \hbar^2 N_{\rm F}^2 V}{2m} \frac{\partial^2 (1/V)}{\partial V^2}$$

$$= \frac{\pi \hbar^2 N_{\rm F}^2}{mV^2}$$
(4-4-13)

これを E_{tot} を用いて、また N_{F} , E_{F} を用いて、それぞれ書き直すと、(4-4-12), (4-4-11) より、

$$K = \frac{2E_{\rm tot}}{V} = \frac{N_{\rm F}E_{\rm F}}{V} \tag{4-4-14}$$

のように表される。

A4SB2039 川村 昂 (taka_panzee_911@yahoo.co.jp) 作成 (06/12/14)

問題 4-5. アルカリ金属である, Li, Na, Rb の密度と原子量を調べ自由電子模型を用いて Fermi エネルギーを eVの単位で求めよ。原子番号の違いによって, Fermi エネルギーが変化する理由を説明せよ。

答: フェルミエネルギー E_Fは、エネルギーバンドの放物線近似により

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\rm F}^2$$
 (4-5-1)

とかける。ここで m は電子の静止質量、 $k_{\rm F}$ はフェルミ波数である。1 原子の占める体積 v は、原子量 A、ア ボガドロ数 $N_{\rm A}$ 、密度 ρ を用いて

$$v = \frac{A}{N_{\rm A}\rho} \tag{4-5-2}$$

となり、1原子の単位体積あたりの状態数は、状態数の式

$$N = \frac{v}{3\pi^2} k_{\rm F}^3 \tag{4-5-3}$$

にてN = 1を代入することによって

$$\frac{1}{v} = \frac{k_{\rm F}^3}{3\pi^2} \tag{4-5-4}$$

と書くことができる。(4-5-2)と(4-5-4)を(4-5-1)に代入すると

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_{\rm A}\rho}{A}\right)^{2/3}$$
(4-5-5)

を得る。(4-5-5) より、確かに原子番号が違うと Fermi エネルギーが変化していることがわかる。Li について、 $\rho = 535$ kg/m³、A = 6.941、 $m = 9.10 \times 10^{-31}$ kg、 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J·s、 $N_{\rm A} = 6.02 \times 10^{23}$ であるから、

$$E_{\rm F} = \frac{(1.055 \times 10^{-34} [\rm J \cdot s])^2}{2 \times 9.10 \times 10^{-31} [\rm kg]} \left(\frac{3\pi^2 \times 6.02 \times 10^{23} \times 535 [\rm kg/m^3]}{6.941 \times 10^{-3} [\rm kg]}\right)^{2/3}$$

= 7.553 \times 10^{-19} [\rm J]
= 4.71 [eV] (4-5-6)

Na について、 $\rho = 968 \text{kg/m}^3$ 、A = 22.99 であるから、

$$E_{\rm F} = 3.15[{\rm eV}]$$
 (4-5-7)

Κ について、 $\rho = 856 \text{kg/m}^3$ 、A = 39.10 であるから、

$$E_{\rm F} = 2.04 [\rm eV]$$
 (4-5-8)

A4SB2116 森吉之介 (tyrthewarrior@gmail.com) 作成 (06/01/18)

問題 4-6. アルカリ金属である, Li, Na, K の密度と原子量を調べ自由電子模型を用いて電子密度を表すパラメータ r_s をそれぞれ求めよ。

答: パラメーター r_s は、原子半径 r_0 とボーア半径 a_B を用いて、

$$r_s = \frac{r_0}{a_B} \tag{4-6-1}$$

とかける。また、一原子当りの体積 v は、

$$v = \frac{4\pi}{3}r_0^3 \tag{4-6-2}$$

であるから、(4-6-2)を(4-6-1)に代入し、r₀を消去すると、

$$r_s = \frac{1}{a_B} \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4-6-3}$$

一原子当りの体積 v は、原子量 A、アボガドロ数 N_A 、密度 ρ を用いて、

$$v = \frac{A}{N_A \rho} \tag{4-6-4}$$

であるから、(4-6-4)を(4-6-3)に代入すると、

$$r_s = \frac{1}{a_B} \left(\frac{3A}{4\pi N_A \rho}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4-6-5}$$

Li について、 $ho = 535 \text{ kg/m}^3$ 、A = 6.941、 $a_B = 0.529 \text{ Å}$ 、 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ であるから、

$$r_{s} = \frac{1}{0.529 \times 10^{-10} \text{ [m]}} \left(\frac{3 \times 6.941 \times 10^{-3} \text{ [kg]}}{4\pi \times 6.02 \times 10^{23} \times 535 \text{ [kg/m^{3}]}} \right)^{\frac{1}{3}}$$
(4-6-6)
= 3.26

Na について、 $\rho = 968 \text{ [kg/m^3]}$ 、A = 22.99 であるから、

$$r_{s} = \frac{1}{0.529 \times 10^{-10} \text{ [m]}} \left(\frac{3 \times 22.99 \times 10^{-3} \text{ [kg]}}{4\pi \times 6.02 \times 10^{23} \times 968 \text{ [kg/m^{3}]}} \right)^{\frac{1}{3}}$$
(4-6-7)
= 3.79

Κ について、 $\rho = 856 \text{ [kg/m^3]}$ 、A = 39.10 であるから、

$$r_{s} = \frac{1}{0.529 \times 10^{-10} \text{ [m]}} \left(\frac{3 \times 39.10 \times 10^{-3} \text{ [kg]}}{4\pi \times 6.02 \times 10^{23} \times 856 \text{ [kg/m^{3}]}} \right)^{\frac{1}{3}}$$
(4-6-8)
= 4.96

Li、Na、K は全てアルカリ金属であるので、これらの結果から、周期の番号が大きい方が、原子半径が大きいことがわかる。また、これらの結果を有効半径と比較してみる。金属結晶において、原子は金属結合によって結合しているが、その隣接する原子間距離を有効半径という。LI、Na、K の有効半径は、それぞれ 1.57Å、1.91Å、2.35 Å であるから、上で求めた結果 r_s に a_B をかけた値、即ち原子半径と合致する。

A4SB2089 中野嵩士 (in-the-pull@goo.ne.jp) 作成 (06/12/7)

問題 4-7. *m*, *e*, *h* を 1 とする単位系 (原子単位) で,エネルギー,時間,長さ 1 の表式を求めその値を計算せよ。 答: まずエネルギーの表式を次元解析により求める。

$$m = [M] \tag{4-7-1}$$

1

$$e = [M^{1/2}L^{3/2}T^{-1}] \tag{4-7-2}$$

$$\hbar = [ML^2T^{-1}] \tag{4-7-3}$$

なので、これから

$$m^{X}e^{Y}\hbar^{Z} = [M^{X+Y/2+Z}L^{3Y/2+2Z}T^{-Y-Z}]$$
(4-7-4)

とすると、[エネルギー $] = [ML^2T^{-2}]$ より

$$\begin{cases} X + \frac{1}{2}Y + Z = 1 \\ \frac{2}{3}Y + 2Z = 2 \\ -Y - Z = -2 \end{cases}$$
(4-7-5)

これを解いて

$$\begin{cases} X = 1 \\ Y = 4 \\ Z = -2 \end{cases}$$
(4-7-6)

を得る。よってエネルギー1の表式は

$$\frac{me^4}{\hbar^2} \tag{4-7-7}$$

となる。これはリュードベリ定数 R_y の 2 倍なので値は

$$\frac{me^4}{\hbar^2} = 2R_y$$

$$= 2 \times 13.6 \text{eV}$$

$$= 27.2 \text{eV}$$
(4-7-8)

である。つぎに時間1の表式を求める。プランク定数 ħ がエネルギーと時間の積の次元を持っているので時 間の次元は ħ の次元をエネルギーの次元で割ったものに等しい。よって時間1の表式は

$$\hbar \cdot \frac{\hbar^2}{me^4} = \frac{\hbar^3}{me^4} \tag{4-7-9}$$

となる。値は

$$\begin{aligned}
\hbar &= 1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \\
&= 6.591 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}
\end{aligned}$$
(4-7-10)

より

$$\frac{\hbar^3}{me^4} = \frac{6.591 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}}{27.2 \text{eV}}$$

$$= 2.42 \times 10^{-17} \text{s}$$
(4-7-11)

となる。最後に長さ1の表式を求める。クーロンポテンシャル $V = -\frac{e^2}{r}$ がエネルギーの次元を持っているので、長さの次元は e^2 の次元をエネルギーの次元で割ったものに等しい。よって長さ1の表式は

$$e^2 \cdot \frac{\hbar^2}{me^4} = \frac{\hbar^2}{me^2}$$
(4-7-12)

となる。これはボーア半径なので、値は

$$\frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{\AA} \tag{4-7-13}$$

である。

A4SB2121 遊佐秀作 (st7305@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/12/3)

問題 4-8. アルカリ金属である、Li、Na、Rbの密度と原子量を調べて自由電子模型を用いて電子比熱の値を計 算せよ。また実際の比熱の値を調べて、電子比熱の割合を求めよ。

答: Li、Na、Rb の密度、原子量は、

密度 (ρ) Li...0.534g/cm³ Na...0.971g/cm³ Rb...1.53g/cm³, また 原子量 (A) Li...6.94 Na...23.0 Rb...85.5 である。フェルミ波数 $k_{\rm F}$ は、

$$k_F^2 = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \qquad (N = \frac{V\rho N_A}{A}) = \left(\frac{3\pi^2 \rho N_A}{A}\right)^{2/3}$$
(4-8-1)

と表されるので、フェルミエネルギー $E_{\rm F}$ は(4-8-1)を用いて、

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (\frac{3\pi^2 \rho N_A}{A})^{2/3}$$
(4-8-2)

となる。 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J·s、 $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg、 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ と ρ 、Aを代入して、 $E_F(\text{Li}) = 4.65$ eV $E_F(\text{Na}) = 3.13$ eV $E_F(\text{Rb}) = 1.77$ eV 電子比熱を $C = \gamma T$ と表すと (4-8-2)を用いて、

$$\gamma = \frac{D(E_F)}{3} \pi^2 k_B^2 \qquad (D(E_F) = \frac{3N}{2E_F}) = \frac{\pi^2 k_B^2 \rho N_A}{2E_F A}$$
(4-8-3)

(4-8-3)から、

 $\gamma_{\text{Li}} = 3.65 \times 10^{14} \frac{\text{eV}}{\text{K}^2 \text{cm}^3}$ $\gamma_{\text{Na}} = 2.97 \times 10^{14} \frac{\text{eV}}{\text{K}^2 \text{cm}^3}$ $\gamma_{\text{Rb}} = 2.23 \times 10^{14} \frac{\text{eV}}{\text{K}^2 \text{cm}^3}$ となる。これより T=298 において各比熱は、 $C_{\text{Li}} = 1.09 \times 10^{17} \frac{\text{eV}}{\text{K}\text{cm}^3}$ $C_{\text{Na}} = 8.85 \times 10^{16} \frac{\text{eV}}{\text{K}\text{cm}^3}$ $C_{\text{Rb}} = 6.65 \times 10^{16} \frac{\text{eV}}{\text{K}\text{cm}^3}$ ここで単位を $\rho \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, $1 \text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}$ を用いて変換すると、 $C_{\text{Li}} = 3.27 \times 10^{-2} \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ $C_{\text{Na}} = 1.46 \times 10^{-2} \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ $C_{\text{Rb}} = 6.95 \times 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ 実際の比熱は、298K において、 Li...3.552 $\frac{\text{J}}{\text{gK}}$ Na...1.227 $\frac{\text{J}}{\text{gK}}$ Rb...0.361 $\frac{\text{J}}{\text{gK}}$ よって電子比熱の割合を計算すると、 Li...0.916% Na...1.19% Rb...1.92% となる。ここで比熱は、

$$C = \gamma T + AT^2 \tag{4-8-4}$$

と表され、AT² は格子比熱を表している。(4-8-4)から 298Kの高温では格子比熱の影響が大きくなっているので電子比熱の割合が小さくなっている。

A4SB2060 椎塚晋 (the_unsung_hero@hotmail.co.jp) 作成 (07/01/18)

問題 4-9. アルカリ金属である, Li, Na, Rb の密度と原子量を調べ自由電子模型を用いて,パウリ常磁性の磁化 率を計算せよ。実際の磁化率の値を調べて,比較せよ。

答: ボーア磁子を μ_B 、フェルミエネルギーを E_F 、電子の状態密度を D(E) とすると、磁化 M は、

$$M = \mu_{\rm B}^2 B D(E_{\rm F}) \tag{4-9-1}$$

と表される。よってパウリ常磁性の磁化率 χ は、

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_{\rm B}^2 D(E_{\rm F}) \tag{4-9-2}$$

である。 χ を求めるには、 $E_{\rm F}$ での電子の状態密度 $D(E_{\rm F})$ を求めればよい。以下、自由電子模型を用いて $D(E_{\rm F})$ を求める。電子質量を m として、自由電子のエネルギー E を $E_{\rm F}$ の付近で放物線に近似すると、波数を k として、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{4-9-3}$$

これを k について解くと、

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{4-9-4}$$

となる。状態数をN(k)、結晶の1辺の長さをLとすると、スピンの自由度2を考慮して、

$$N(k) = 2 \times \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2}k^3$$
(4-9-5)

ここで、 $L^3 \equiv V$ (結晶体積) とした。(4-9-5) に (4-9-4) を代入すると、

$$N(k) = N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2mE)^{3/2}}{\hbar^3}$$
(4-9-6)

状態密度 D(E) は

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2}$$
(4-9-7)

 $E = E_{\rm F}$ とすると、

$$D(E_{\rm F}) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E_{\rm F}^{1/2}$$
(4-9-8)

ここで、密度 ρ 、原子量 A の物質の $E_{\rm F}$ を求める。アボガドロ数を $N_{\rm A}(=6.02 \times 10^{23})$ とすると、1 原子の 占める体積 V_0 は

$$V_0 \rho = \frac{A}{N_{\rm A}} , \qquad \therefore V_0 = \frac{A}{N_{\rm A} \rho}$$
(4-9-9)

また、(4-9-5)より

$$V_0 = \frac{3\pi}{k_{\rm F}^3} \tag{4-9-10}$$

とも表わせる。(4-9-9)、(4-9-10)より

$$\frac{A}{N_{\rm A}\rho} = \frac{3\pi}{k_{\rm F}^3} , \qquad \therefore k_{\rm F} = \left(\frac{3\pi N_{\rm A}\rho}{A}\right)^{1/3} \tag{4-9-11}$$

(4-9-3)、(4-9-11)より、

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2 k_{\rm F}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N_{\rm A}\rho}{A}\right)^{2/3} \tag{4-9-12}$$

これで $E_{\rm F}$ が求まったので、この (4-9-12) を (4-9-8) に代入して、

$$D(E_{\rm F}) = \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{3\pi N_{\rm A} \rho}{A}\right)^{1/3}$$
(4-9-13)

(4-9-13) を (4-9-2) に代入して、

$$\chi = \mu_{\rm B}^2 \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{3\pi N_{\rm A} \rho}{A}\right)^{1/3}$$
(4-9-14)

ー般に磁化率は、1[g] 当りで表わされるので、1[g] 当りに直すと、体積 $V[\text{cm}^3]$ 、密度 $\rho[\text{g/cm}^3]$ の物質の質 量は $V\rho[\text{g}]$ だから、1[g] 当りの磁化率 $\chi[\text{cm}^3/\text{g}]$ は、

$$\chi = \mu_{\rm B}^2 \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{3\pi N_{\rm A}\rho}{A}\right)^{1/3} \times \frac{1}{V\rho}$$

$$=\mu_{\rm B}^2 \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{3\pi N_{\rm A}}{\rho^2 A}\right)^{1/3} \tag{4-9-15}$$

(4-9-15) に $\mu_{\rm B} = 9.27 \times 10^{-21} [\text{erg} \cdot \text{G}^{-1}]$ 、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}]$ 、 $m = 9.11 \times 10^{-28} [\text{g}]$ 、 $N_{\rm A} = 6.02 \times 10^{23}$ を代入して計算すると、

$$\chi \simeq 1.28 \times 10^{-6} \times \left(\frac{1}{\rho^2 A}\right)^{1/3}$$
 (4-9-16)

ここで、Li、Na、Rb の原子量と密度を表1に記す。

| | 原子量 | 密度 [g/cm ³] | 磁化率 [10 ⁻⁶ cm ³ /g] |
|----|-------|-------------------------|---|
| Li | 6.941 | 0.534 | 4.9 |
| Na | 22.99 | 0.971 | 0.664 |
| Rb | 85.47 | 1.53 | 0.228 |

表 3: Li、Na、Rb の原子量、密度、磁化率 (20 、CGS 単位系)

あとは表1の値を (4-9-16) に代入すればよい。実際に計算すると、Liの 1[g] あたりの磁化率 $\chi_{Li}[cm^3/g]$ は、

$$\chi_{\rm Li} = 1.02 \times 10^{-6} \tag{4-9-17}$$

Na、Rb についても同様に、

$$\chi_{\rm Na} = 0.446 \times 10^{-6} \tag{4-9-18}$$

$$\chi_{\rm Rb} = 0.219 \times 10^{-6} \tag{4-9-19}$$

これらの値と表1の値を比較すると、今求めた値の方が表1の値より小さく、その差は原子番号の大きなも のの方が小さいことがわかる。この観測値との差は、自由電子模型を用いて計算したため、イオン殻の反磁 性やエネルギーバンドの効果、電子間相互作用の効果などが考慮されていないためである。また、原子番号 の大きなものの方が観測値との差が小さいことから、原子番号が大きいほど、磁化率のスピンによる寄与が 大きいことがわかる。

A4SB2068 鈴木善明 (coldjoke361@yahoo.co.jp) 作成 (06/12/15)

問題 4-10. (発展) 固体の格子振動の比熱を,デバイ近似で計算せよ。デバイ近似とは格子振動の状態密度が, $D(\omega) = 9N\omega^2/\omega_{\rm D}^3, (\omega < \omega_{\rm D})$ で与えられる。 $\omega_{\rm D}$ より大きな振動数の状態密度を 0 と近似する。この時内部エネルギーは

$$U = \int_0^\infty \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right) - 1} \right\} D(\omega) d\omega$$
(4-10-1)

で与えられる。比熱の表式を求めよ。デバイ温度 $T_{\rm D} = \frac{\hbar\omega_{\rm D}}{k_{\rm B}}$ を用いて,比熱を温度の関数としてグラフにせよ。特に低温 $T << T_{\rm D}$,高温 $T >> T_{\rm D}$ の場合の振る舞いについて説明せよ。

答: 比熱は内部エネルギーを温度で微分することで与えられる。式 (4-10-1) を T で偏微分すると、

$$C_{V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

= $k_{\rm B} \int_{0}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right)}{\left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right) - 1\right\}^{2}} \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right)^{2} D(\omega) d\omega$ (4-10-2)

となる。この式に $D(\omega)$ を代入すると、

$$C_V = \frac{9Nk_{\rm B}}{\omega_{\rm D}^3} \int_0^{\omega_{\rm D}} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right)}{\left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right) - 1\right\}^2} \left(\frac{\hbar}{k_{\rm B}T}\right)^2 \omega^4 d\omega$$
(4-10-3)

となり、ここで $x = \frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}$ と $T_{\rm D} = \frac{\hbar\omega_{\rm D}}{k_{\rm B}}$ を用いて変形すると、 $C_V = \frac{9Nk_{\rm B}}{\omega_{\rm D}^3} \left(\frac{k_{\rm B}T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\hbar\omega_{\rm D}/k_{\rm B}T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ $= 9Nk_{\rm B} \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3 \int_0^{T_{\rm D}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$

が得られる。これがデバイ近似における比熱の表式である。図 56 は縦軸に C_V 、横軸に T/T_D をとったグラ フである。低温 $T << T_D$ では、式 (4-10-4) において積分の上限が大きくなるが、このとき被積分関数が 0



図 56: デバイ近似における比熱

に収束するので上限を∞と近似できる。これから、

$$C_V \cong 9Nk_{\rm B} \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

= $\frac{12}{5} Nk_{\rm B} \pi^4 \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3$ (4-10-5)

となり、比熱は温度の3乗に比例することがわかる。ここで、

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx = 4! \zeta(4) = \frac{4\pi^4}{15}$$
(4-10-6)

を用いた。 $\zeta(n)$ はゼータ関数である。 高温 $T >> T_{\rm D}$ では、式 (4-10-4)において積分の上限が小さくなり、x << 1となるので、被積分関数は

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \cong \frac{x^4 (1 + x)}{x^2} = x^2 + x^3$$

$$\cong x^2$$
(4-10-7)

と近似できる。よって

$$C_V \cong 9Nk_{\rm B} \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3 \int_0^{T_{\rm D}/T} x^2 dx = 3Nk_{\rm B}$$
 (4-10-8)

(4-10-4)

となり、古典的な値と一致する。

A4SB2044 木村涉 (w_kimura@nifty.com) 作成 (06/12/17)

問題 4-11. (発展)物質中の音速は、密度と体積弾性率で決まることを示せ。Au、Ag、Cuの密度と原子量を調べ、自由電子模型を用いて音速を計算せよ。また実際の数値を調べて比較せよ。

答: 一方の端が壁で固定され、他端が質量のないピストンで仕切られた円筒容器を考える。円筒内の物質 は、圧縮されたばねのようなものなので、ピストンを押す力を F、ばねの自然長を L₁、平衡状態でのば ねの長さを L とすると、運動方程式は

$$F = -K_L(L_1 - L) \tag{4-11-1}$$

これよりばねの長さ L が変化したときの F の変化は

$$dF = -K_L dL \tag{4-11-2}$$

また、円筒内の物質がピストンに及ぼす力は、圧力を p、断面積を S として

$$F = pS \tag{4-11-3}$$

今、ピストンが平衡点からわずかにすれたとすると体積変化は SdL = dV なので、このとき F の変化は

$$dF = Sdp = S\left(\frac{dp}{dV}\right)_0 SdL \tag{4-11-4}$$

添え字の0は、平衡状態であることを示す。(4-11-2)と(4-11-4)を比較すると

$$K_L = -S^2 \left(\frac{dp}{dV}\right)_0 \tag{4-11-5}$$

また、ばね定数 K_L の、圧縮されたばねが長さ L_0 の平衡状態にあるとき、線密度を ρ_{0L} 、体積密度を ρ_{0V} とすると

$$\rho_{0L}L_0 = \rho_{0V}V_0 = \rho_{0V}SL_0 \tag{4-11-6}$$

ここで音速について考える。ばね (自然長 C、平衡状態での長さ C_0 、ばね定数 K) とおもり (質量 m) が つながった状態があったとして、振動状態ではそれぞれのばねが u_{n-1} 、 u_n 、 u_{n+1} のように伸縮すると 仮定すると運動方程式は

$$m\frac{d^2u_n}{dt^2} = -K(u_n - u_{n-1}) + K(u_{n+1} - u_n)$$
(4-11-7)

この解として

$$u_n = A\sin(\omega t - bnC_0) \tag{4-11-8}$$

(ただし $b = 2 \pi/\lambda$ 、 $n = 1, 2, \dots, n-1, n, n+1$,)を仮定すると

$$m\omega^2 = 4K\sin^2\frac{bC_0}{2}$$
(4-11-9)

$$\mathbf{v} = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda}{2\pi}\omega = \frac{\lambda}{\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}\sin\frac{\pi C_0}{\lambda}$$
(4-11-10)

 $C_0 \ll \lambda$ のとき sin を展開し、高次の項を省略すると

$$\mathbf{v}^2 = \frac{KC_0^2}{m} \tag{4-11-11}$$

モデルを1本の質量のあるばねのように考えると

$$\mathbf{v}^2 = \frac{KC_0^2}{m} = \frac{\frac{K}{n}nC_0}{\frac{m}{C_0}} = \frac{K_L L_0}{\rho_{0L}}$$
(4-11-12)



図 57: サイクロトロン共鳴のイメージ図 (*ωc* はサイクロトロン振動数)

よって音速 v は (4-11-5)、(4-11-6) を (4-11-12) に代入して

$$\mathbf{v}^2 = -\frac{V_0 (dp/dV)_0}{\rho_{0V}} \tag{4-11-13}$$

体積弾性率 k は

$$dp = -k\frac{dV}{V} \tag{4-11-14}$$

で表せるので、

$$\mathbf{v} = \sqrt{\frac{k}{\rho_{0V}}} \tag{4-11-15}$$

このように、音速は体積弾性率と密度に依存する。また、自由電子模型で Au、Ag、Cuの音速を求める。 音速は

$$\mathbf{v} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho_{0V}}} \tag{4-11-16}$$

で表せるので、密度を Au 19.3、Ag 10.5、Cu 8.92 また $\gamma = 5/3$ 、 $p = 10^5$ pa を代入すると Au 2940m/s、Ag 3980m/s、Cu 4320m/s 実際の数値は Au 1740m/s、Ag 2600m/s、Cu 3570m/s である。計算値が実際 の値よりも大きくなるのは、計算時は金属を自由電子模型と仮定したが、実際は原子殻との相互作用が存在 するためだと考えられる。原子核が存在することによって電子は局在するようになり、密度が一定でなくな るからである。特にこれら貴金属は原子殻が比較的大きいので、その影響を受けやすいと思われる。

A4SB2090 中村 江里 (sunny_day_tomorrow@hotmail.com) 作成 (07/1/19)

問題 4-12. (発展) 有効質量を測る方法として, サイクロトロン共鳴がある。この実験の原理を調べ, 図や式で説明せよ。

答:

【原理説明】

磁場中へ入射された自由電子は、ローレンツ力によって、磁場に垂直な方向についてみると、周期が一定の 円運動をする。 サイクロトロン共鳴とは、一様な磁場のなかで、自由電子の回転周波数に等しい周波数の交流電場をかける と、その自由電子がエネルギーを共鳴的に吸収して、ばらばらだった自由電子は集まって円運動をし(回転 の位相が揃う)、その円運動の軌道半径が増大する(励起する)現象である(図 57 参照)。

この時、自由電子を検出するセンサーに、自由電子が近づいたり遠ざかったりするので、正弦波状の誘導電 流が生じる。この誘導電流強度の時間変化をフーリエ変換すると、共鳴周波数が得られ、マススペクトル(質 量分析の結果から得られるスペクトル。横軸に「有効質量/自由電子の質量」、縦軸に「検出強度」。)を得 る。これにより有効質量の値を知ることができる。

【具体計算】

以下ではその一例として、磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$,及び高周波電場 $\mathbf{E} = (Ae^{i\omega t}, iAe^{i\omega t}, 0)$ という環境下でのサイクロトロン共鳴実験において、観測される有効質量を求める (但しマススペクトルは求めずに、直接有効質量を求める)。

固体中の電子の有効質量を m*、速度を v とすると、緩和時間を無視した場合の電子の運動方程式は

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \implies \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q\mathbf{B}}{m^*} \times \mathbf{v}$$
 (4-12-1)

である。ここで、サイクロトロン振動数 ω_c を

$$\omega_c = \frac{qB}{m^*}$$
 となる。 (4-12-2)

と定義すると、緩和時間 7 を考慮した場合の電子の運動方程式は

$$m^* \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau}\right) = -q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$
(4-12-3)

となるので (但し E に付随する高周波磁場の効果は無視しうるものとする)、各方向成分に分けて書くと

$$x$$
方向: $m^*\left(\frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau}\right) = -q\left(Ae^{i\omega t} + Bv_y\right)$ (4-12-4)

y方向:
$$m^*\left(\frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau}\right) = -q\left(iAe^{i\omega t} - Bv_x\right)$$
 (4-12-5)

$$z$$
方向: $m^*\left(\frac{dv_z}{dt} + \frac{v_z}{\tau}\right) = 0$ (4-12-6)

となる。 $v_x = \hat{v_x} e^{i\omega t}, v_y = \hat{v_y} e^{i\omega t}$ とおくと (時間に対してのフーリエ変換)

$$\begin{pmatrix} i\omega + \frac{1}{\tau} & \omega_c \\ -\omega_c & i\omega + \frac{1}{\tau} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{v_x} \\ \hat{v_y} \end{pmatrix} = -\frac{qA}{m^*} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$
(4-12-7)

となり、次のように解が得られる。

$$\hat{v}_{x} = -\frac{qA}{m^{*}} \frac{i(\omega - \omega_{c}) + \frac{1}{\tau}}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)^{2} + \omega_{c}^{2}}$$
(4-12-8)

$$\hat{v}_{y} = -i\frac{qA}{m^{*}}\frac{i(\omega - \omega_{c}) + \frac{1}{\tau}}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)^{2} + \omega_{c}^{2}}$$
(4-12-9)

x 方向の電流密度 j_x は

$$j_x = -qnv_x = \frac{q^2n}{m^*} \frac{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{\tau}}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega_c^2} = \frac{q^2n}{m^*} \frac{1}{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{\tau}} E_x$$
(4-12-10)

であるので、伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{j_x}{E_x} = \frac{q^2 n}{m^*} \frac{1}{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{\tau}}$$
(4-12-11)

となり、電場の減衰率を表す伝導度 σ の実部は

$$\mathbf{Re}(\sigma) = \frac{q^2 n}{m^* \tau} \frac{1}{(\omega - \omega_c)^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$
(4-12-12)

で与えられる。これにより $\mathbf{Re}(\sigma)$ は $\omega_c = \omega$ に極大値を持つことがわかる。ところで、サイクロトロン周波 数 ω_c は、電子とホールで符号が異なることから、磁場をスイープして測定したときに、磁場のどちらの向 きで $\mathbf{Re}(\sigma)$ に極大値を持つかで、電子とホールの区別をすることができる。今、最大振幅の共鳴が観測さ れたのが、磁場 $B_z = 8.6 \times 10^{-2}$ [T] に対して、 2.4×10^{10} [Hz] の交流電場をかけた時だとすると

$$\omega = 2\pi \times 2.4 \times 10^{10} = 1.5 \times 10^{11} \quad [rad/sec]_{\circ} \tag{4-12-13}$$

また、式 (4-12-2) より

$$\omega_c = \frac{(8.6 \times 10^{-2}) * (1.6 \times 10^{-19})}{m^*} = \frac{1.37 \times 10^{-20}}{m^*} \quad \text{[rad/sec]}_{\circ} \tag{4-12-14}$$

よって $\omega_c = \omega$ より、このときの求める電子の有効質量は

$$m^* = \frac{1.37 \times 10^{-20}}{1.5 \times 10^{11}} = 9.1 \times 10^{-32} \quad \text{[kg]}.$$
(4-12-15)

以上のようにして、サイクロトロン共鳴を利用して、有効質量を測ることができる。

a5sb2119 林勁 (a5sb2119@cs.he.tohoku.ac.jp) 作成 (/07/12/4)

問題 5-1. 双曲線関数 sinh x, cosh x, tanh x, coth x の x が 1 より小さい場合の展開と、 $x \to \infty$ での振る舞い を説明せよ。

答: sinh x をマクローリン展開すると、

$$\frac{d^n}{dx^n}\sinh x = \frac{1}{2}\{e^x + (-1)^{n+1}e^{-x}\}$$
(5-1-1)

より、

$$\sinh x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \cdot \frac{1}{2} \{1 + (-1)^{n+1}\} x^n$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$
(5-1-2)

今、xは1より小さいので、 x^7 以降の項を無視すると、

$$\sinh x \simeq x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} \tag{5-1-3}$$

 $\cosh x \operatorname{\mathsf{lsinh}} x$ を微分したもの ((5-1-3) の展開が x によらず絶対収束するので微分できる) だから、(5-1-2) より、

$$\cosh x = \frac{d}{dx} \sinh x$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{dx} \left(\frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!}$$
(5-1-4)

 x^6 以降の項を無視すると、

$$\cosh x \simeq 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} \tag{5-1-5}$$

次に、tanh x をマクローリン展開する。

$$\frac{d}{dx}\tanh x = 1 - \tanh^2 x \tag{5-1-6}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \tanh x = -2 \tanh x (1 - \tanh^2 x)$$
(5-1-7)

$$\frac{d^3}{dx^3} \tanh x = -2(1 - \tanh^2 x)(1 - 3 \tanh^2 x)$$
(5-1-8)

$$\frac{d^4}{dx^4} \tanh x = 8 \tanh x (1 - \tanh^2 x) (2 - 3 \tanh^2 x)$$
(5-1-9)

$$\frac{d^{5}}{dx^{5}} \tanh x = 8(1 - \tanh^{2} x)(15 \tanh^{4} x - 15 \tanh^{2} x + 2)$$
(5-1-10)

以上より、tanh x を x⁷ 以降の項を無視してマクローリン展開すると、

$$\tanh x \simeq x - \frac{2}{3!}x^3 + \frac{16}{5!}x^5 \tag{5-1-11}$$

次は $\coth x$ の展開だが、 $\coth x$ は $x \to 0$ で ∞ に発散してしまうので、マクローリン展開できない。そこ で、 $x \coth x$ は $x \to 0$ で発散しないので (図 58)、 $x \coth x$ をマクローリン展開してから両辺を x で割ること にする。



 $a_n(n = 0, 1, 2, \cdots)$ を各項の係数として、

$$x \coth x = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \tag{5-1-12}$$

と展開できるとする。両辺を x で割って、

$$\coth x = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n-1}$$
 (5-1-13)

ここで、

$$\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} \tag{5-1-14}$$

$$\therefore \coth x \cdot \sinh x = \cosh x \tag{5-1-15}$$

(5-1-15) に (5-1-2),(5-1-4), (5-1-13) を代入して、

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n-1}\right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}\right) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!}\right)$$
(5-1-16)

(5-1-16)の両辺の x の次数ごとに係数を比較すると、

0次:
$$a_0 = 1$$
 (5-1-17)

1次:
$$a_1 = 0$$
 (5-1-18)

$$2 \not : \quad \frac{a_0}{3!} + a_2 = \frac{1}{2!} \qquad \therefore a_2 = \frac{1}{3} \tag{5-1-19}$$

3次:
$$\frac{a_1}{3!} + a_3 = 0$$
 $\therefore a_3 = 0$ (5-1-20)

$$4 \ \mbox{σ}: \quad \frac{a_0}{5!} + \frac{a_2}{3!} + a_4 = \frac{1}{4!} \qquad \therefore a_4 = -\frac{1}{45}$$
(5-1-21)

5次:
$$\frac{a_1}{5!} + \frac{a_3}{3!} + a_5 = 0$$
 $\therefore a_5 = 0$ (5-1-22)

6次:
$$\frac{a_0}{7!} + \frac{a_2}{5!} + \frac{a_4}{3!} + a_6 = \frac{1}{6!}$$
 $\therefore a_6 = \frac{2}{945}$ (5-1-23)

以上より、 $\coth x$ のマクローリン展開は、 x^7 以降の項を無視すると、

$$\coth x \simeq \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \frac{2}{945}x^5 \tag{5-1-24}$$

これらの関数は、 $x \to \infty$ で

$$\lim_{x \to \infty} \sinh x = \lim_{x \to \infty} \frac{e^x - e^{-x}}{2} = \infty$$
(5-1-25)

$$\lim_{x \to \infty} \cosh x = \lim_{x \to \infty} \frac{e^x + e^{-x}}{2} = \infty$$
(5-1-26)

$$\lim_{x \to \infty} \tanh x = \lim_{x \to \infty} \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = 1$$
 (5-1-27)

$$\lim_{x \to \infty} \tanh x = \lim_{x \to \infty} \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = 1$$
 (5-1-28)

のように振る舞い、そのグラフは図 59 のようになる。



A4SB2068 鈴木善明 (coldjoke361@yahoo.co.jp) 作成 (07/1/18)

問題 5-2. J=1/2,1,3/2,の Brillouin 関数 $B_J(x)$ をグラフに表示せよ。それぞれの場合で、常磁性飽和磁場の 90%になる磁場を、T=1K,10Kの場合で求めよ。

答: Brillouin 関数 $B_J(x)$ は次のように表される。

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{coth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{coth}\left(\frac{x}{2J}\right)$$
(5-2-1)

J = 1/2, 1, 3/2の場合の $B_J(x)$ のグラフはそれぞれ図 60 のようになる。磁化 M は Brillouin 関数 $B_J(x)$



図 60: Brillouin 関数 $B_J(x)$ のグラフ

を使って次のように表される。

$$M = NgJ\mu_{\rm B}B_J(x) \qquad \left(x = \frac{gJ\mu_{\rm B}B}{k_{\rm B}T}\right) \tag{5-2-2}$$

ここで g は g 因子、 μ_B はボーア磁子である。図 60 より、x が十分大きい時 $B_J(x) = 1$ なので、飽和磁化は 式 (5-2-2) より

$$M = NgJ\mu_{\rm B} \tag{5-2-3}$$

である。また、飽和磁化の 90%となる時の磁場は $B_J(x) = 0.9$ となる x に相当する。このような x の値を グラフから直接読み取ると、

$$x = \begin{cases} 1.47 & (J = 1/2) \\ 2.39 & (J = 1) \\ 3.06 & (J = 3/2) \end{cases}$$

式 (5-2-2) より磁場 B を x で表すと、

$$B = \frac{k_{\rm B}T}{gJ\mu_{\rm B}}x\tag{5-2-4}$$

となるので、ボーア磁子 $\mu_{\rm B} = 9.2744 \times 10^{-24} [\text{J/T}]$ 、ボルツマン係数 $k_{\rm B} = 1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}]$ 、g=2を用いて T=1K 及び 10K の時の磁場を計算すると、

$$T = 1K \mathcal{O}時, \quad B = \begin{cases} 2.18[T] & (J = 1/2) \\ 1.77[T] & (J = 1) \\ 1.79[T] & (J = 3/2) \end{cases}$$
$$T = 10K \mathcal{O}時, \quad B = \begin{cases} 21.8[T] & (J = 1/2) \\ 17.7[T] & (J = 1) \\ 17.9[T] & (J = 3/2) \end{cases}$$
式 (5-2-4) にあるように J が分母にあるので飽和磁場の値は J によって単調に変化するわけではないことが 分かる。

A1SB2028 菊池輝明 (enpty-rebirth.nothing@hotmail.co.jp) 作成 (07/01/24)

問題 5-3. イオンや原子の磁気モーメント μ は、 $\mu = -g\mu_B J$, で表される。ここで、 μ_B はボーア磁子、g は g 因 子、J = L+S は全角運動量である。一方相対論的量子力学の結論から $\mu = -\mu_B$ (L+2S) と与えられる。こ こから、gJ = L+2S の関係が得られる。両辺に J をかけて、演算子を固有値に変換する操作 J² = J(J+1), L² = L(L+1), S² = S(S+1) をして、ランデの g 因子

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(5-3-1)

の表式を求めよ。

答:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{5-3-2}$$

$$g\mathbf{J} = \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \tag{5-3-3}$$

上の2式の両辺にそれぞれJ = L + Sをかけると、

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S})(\mathbf{L} + \mathbf{S}) = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$
(5-3-4)

$$g\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S})(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \mathbf{L}^2 + 2\mathbf{S}^2 + 3\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$
(5-3-5)

3×式(5-3-4) - 2×式(5-3-5)より、

$$(3 - 2g)\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 \tag{5-3-6}$$

演算子を固有値に変換すると、

$$(3-2g)J(J+1) = L(L+1) - S(S+1)$$
(5-3-7)

となり、*g* について整理すると、

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(5-3-8)

が得られる。

a4sb2034 金井 悠 (st2405@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (07/01/16)

問題 5-4. 希土類元素 $(3 + 4\pi)$ の磁気モーメントがフントの規則に従うとして、 $S, L, J, 多重項の記号^{2S+1}L_J,$ ランデの g 因子, ボーア磁子の有効数 $p \equiv g^2 J(J+1)$ を表にまとめよ。また、pを 4f 電子数の関数としてプロットせよ。x軸には元素名を表記せよ。

答:まず、次に示すフントの規則に従って S,L,Jを決定する。

フントの規則

 (1) S が最大となること

 (2) (1) の条件下で L が最大となること

 (3) $J = \begin{cases} |L - S| \quad (電子数が 7 以下の場合) \\ L + S \quad (電子数が 8 以上の場合) \end{cases}$

次に、多重項の記号は問題の通りに $^{2S+1}L_J$ と書くが、Lは以下のように対応したアルファベットで表記する。

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \cdots$$

$$S, P, D, F, G, H, I, \cdots$$
(5-4-1)

ランデのg因子は次のように与えられる。

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(5-4-2)

ボーア磁子の有効数 $p \equiv \sqrt{g^2 J(J+1)}$ を計算する。これらの結果をまとめると次の表を得る。

| イオン | 4f 電子数 | S | L | J | 多重項記号 | g | p |
|--------------------|---------------|-----|---|------|------------------|-------|-------|
| Ce^{3+} | 1 | 1/2 | 3 | 5/2 | ${}^{2}F_{5/2}$ | 0.857 | 2.54 |
| Pr^{3+} | 2 | 1 | 5 | 4 | ${}^{3}H_{4}$ | 0.800 | 3.58 |
| Nd^{3+} | 3 | 3/2 | 6 | 9/2 | ${}^{4}I_{9/2}$ | 0.727 | 3.62 |
| Pm^{3+} | 4 | 2 | 6 | 4 | ${}^{5}I_{4}$ | 0.600 | 2.68 |
| Sm^{3+} | 5 | 5/2 | 5 | 5/2 | ${}^{6}H_{5/2}$ | 0.286 | 0.845 |
| Eu^{3+} | 6 | 3 | 3 | 0 | $^{7}F_{0}$ | 1.500 | 0.00 |
| Gd^{3+} | 7 | 7/2 | 0 | 7/2 | ${}^{8}S_{7/2}$ | 2.000 | 7.94 |
| Tb^{3+} | 8 | 3 | 3 | 6 | ${}^{7}F_{6}$ | 1.500 | 9.72 |
| Dy^{3+} | 9 | 5/2 | 5 | 15/2 | ${}^{6}H_{15/2}$ | 1.333 | 10.6 |
| Ho^{3+} | 10 | 2 | 6 | 8 | ${}^{5}I_{8}$ | 1.250 | 10.6 |
| Er^{3+} | 11 | 3/2 | 6 | 15/2 | ${}^{4}I_{15/2}$ | 1.200 | 9.58 |
| Tm^{3+} | 12 | 1 | 5 | 6 | ${}^{3}H_{6}$ | 1.167 | 7.56 |
| Yb^{3+} | 13 | 1/2 | 3 | 7/2 | ${}^{2}F_{7/2}$ | 1.143 | 4.54 |



図 61:4f 電子数と p の関係グラフ

4f 電子数とボーア磁子の有効数 *p* との関係をプロットしたものを図 61 に示す。 B0SB2068 大門俊介 (st4711@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (/12/07/06)

答: 軌道角運動量成分が消失する場合なので、L = 0となる。このとき、フントの規則は、(1)Sが最大になること、のみになる。また、J = Sとなる。ランデのg因子は次のように与えられる。

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2S(S+1)} = 2$$
(5-5-1)

ボーア磁子の有効数 $p \equiv \sqrt{g^2 S(S+1)}$ を計算する。これらの結果をまとめると次の表を得る。

| イオン | 3d 電子数 | S | g | p |
|--------------------|--------|-----|---|-------|
| Ti^{3+} | 1 | 1/2 | 2 | 1.732 |
| V^{3+} | 2 | 1 | 2 | 2.828 |
| Cr^{3+} | 3 | 3/2 | 2 | 3.873 |
| Cr^{2+} | 4 | 2 | 2 | 4.899 |
| Fe^{3+} | 5 | 5/2 | 2 | 5.916 |
| Fe^{2+} | 6 | 2 | 2 | 4.899 |
| Co^{2+} | 7 | 3/2 | 2 | 3.873 |
| Ni^{2+} | 8 | 1 | 2 | 2.828 |
| Cu^{2+} | 9 | 1/2 | 2 | 1.732 |



図 62: 3d 電子数と p の関係グラフ

 3d 電子数とボーア磁子の有効数 p との関係をプロットしたものを図 62 に示す。

 B0SB2068 大門 俊介 (st4711@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (12/07/13)

問題 5-6. ボーア磁子の有効数 p は、磁気モーメントがボーア磁子の何倍の大きさになるかを示したものである。 有限の温度の場合には、実際の帯磁率はフントの規則に従う基底状態の J の値だけでなく、他の J の値をと る。Jの値をとる場合のエネルギーを、 E_J とおくと、帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{\sum_{J} \exp(-E_J/k_B T)(2J+1) \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}}{\sum_{J} \exp(-E_J/k_B T)(2J+1)}$$
(5-6-1)

で表されることを示せ。ただし、 g_J は Jに対するランデの g 因子である。希土類元素の 300K でのボーア 磁子の有効数 p_{300} の最も大きな変化が期待できるものは、希土類の中でどの元素か?力のあるものは、 p_{300} を 4f 電子数の関数としてプロットせよ。x軸には元素名を表記せよ。

答:

全角運動量 J を持つ状態の帯磁率は

$$\chi_J = g_J \mu_B J B_J \left(\frac{J g_J \mu_B H}{k_B T}\right) \tag{5-6-2}$$

ただし B_J はブルリアン関数。 $\frac{J_{g_J \mu_B H}}{k_B T} << 1$ として、

$$\chi_J \simeq \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}$$
(5-6-3)

を使う。Jを持つ多重項は、(2J+1)重に縮退していて、各準位にある確率は e^{-E_J/k_BT} に比例するから、 実際の帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{\sum_{J} \exp(-E_{J}/k_{B}T)(2J+1)\chi_{J}}{\sum_{J} \exp(-E_{J}/k_{B}T)(2J+1)}$$

$$= \frac{\sum_{J} \exp(-E_{J}/k_{B}T)(2J+1)\frac{g_{J}^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{3k_{B}T}}{\sum_{J} \exp(-E_{J}/k_{B}T)(2J+1)}$$
(5-6-4)

となる。多重項間のエネルギー差は、スピン軌道相互作用に由来する。スピン軌道相互作用は、電子から見た原子核の相対的な運動による電流が作る磁場と、電子スピのスピンによる相互作用で、ハミルトニアンは 以下で与えられる。

$$H_{ls} = A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{5-6-5}$$

ここで、

$$A = \lambda \xi(n, l) \tag{5-6-6}$$

$$\xi(n,l) = \frac{1}{2} (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$
(5-6-7)

$$\lambda = \begin{cases} \frac{1}{N} & N \le (2l+1) \\ -\frac{1}{2(2l+1) - N} & N > (2l+1) \end{cases}$$
(5-6-8)

である。このハミルトニアンに基づいてエネルギー差を計算すると、

$$E_J - E_{J-1} = AJ (5-6-9)$$

となる。各準位をとる確率は $\exp(-E_J/k_BT)$ に比例するから、小さい J を持つ原子では、熱的に励起されて上の準位に移る確率が無視できない。すると、(5-6-4) 式により、ボーア磁子の有効数 p はフントの規則から求まるボーア磁子の有効数 p_{Hund} からずれる。T = 300K における p と、 p_{Hund} のグラフを示す。

考察どおり、J = 0を持つ Er のずれが一番大きい。

98SB2050 白根直人 (shirane@iiyo.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (07/01/24)



問題 5-8. 強磁性体 Fe, Co, Ni, の絶対 0 度での分子場の大きさを、キュリー温度から評価せよ。この磁場とボー ア磁子との双極子相互作用の大きさは、何 eV か?

答: 角運動量子数 J の原子の磁化は $x \equiv gJ\mu_B B/k_B T$ として次式で与えられる

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \tag{5-8-1}$$

ただし、ブリルアン関数 $B_J(x)$ は

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth(\frac{(2J+1)x}{2J}) - \frac{1}{2J} \coth(\frac{x}{2J})$$
(5-8-2)

であり $x \ll 1$ ならば

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$
 (5-8-3)

したがって、帯磁率は

$$\frac{M}{B} \simeq \frac{Ng^2 J (J+1)\mu_B^2}{3k_B T}$$
(5-8-4)

分子場の大きさ B は

$$B = \lambda M \tag{5-8-5}$$

で表されるので、分子場係数 λ はキュリー温度 T_c 、ボーア磁子 μ_B (= 9.274 × 10⁻²⁴[J/T])、ボルツマン係 数 k_B (= 1.38 × 10⁻²³[J/K])、単位体積当たりに含まれる原子数 N、g 因子、スピン S (L=0 の場合)、を用 いて

$$\lambda = \frac{3k_B T_c}{Ng^2 S(S+1)\mu_B^2}$$
(5-8-6)

と書ける。Fe, Co, Ni のキュリー温度 T_c はそれぞれ、1043[K], 1388[K], 627[K], であり、 g=2, S=1 として 計算する。

Fe の場合: $N = \frac{7.87}{56} \times 6.0 \times 10^{23}$ から

$$\lambda \simeq 7.5 \times 10^2 [T^2/J]$$
 (5-8-7)

より Fe の絶対 0 度での飽和磁化 M_s=1.740[J/T] を用いて

$$B = \lambda M_s = 7.5 \times 10^2 \times 1.740 \simeq 1.3 \times 10^3 [T]$$
(5-8-8)

を得る。磁場中の系のエネルギー U は

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{5-8-9}$$

で与えられ、磁気モーメントは

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J} \tag{5-8-10}$$

であるから、双極子相互作用の大きさ Uは、

$$U = g\mu_B SB \simeq 0.15[\text{eV}]$$
 (5-8-11)

Co の場合: $N = \frac{8.9}{59} \times 6.0 \times 10^{23}$ から

$$\lambda \simeq 9.3 \times 10^2 [T^2/J]$$
 (5-8-12)

より Co の絶対 0 度での飽和磁化 M_s=1.446[J/T] を用いて

$$B = 9.3 \times 10^2 \times 1.446 \simeq 1.3 \times 10^3 [T]$$
(5-8-13)

を得る。双極子相互作用の大きさは

$$U \simeq 0.15 [\text{eV}]$$
 (5-8-14)

Ni の場合: $N = \frac{8.9}{59} \times 6.0 \times 10^{23}$ から

$$\lambda \simeq 4.2 \times 10^2 [T^2/J]$$
 (5-8-15)

より Ni の絶対 0 度での飽和磁化 M_s=0.510[J/T] を用いて

$$B = 4.2 \times 10^2 \times 0.510 \simeq 2.1 \times 10^2 [T]$$
(5-8-16)

双極子相互作用の大きさは

$$U \simeq 0.02 [\text{eV}]$$
 (5-8-17)

以上から、Fe, Co, Ni の分子場のオーダーは $10^2 \sim 10^3$ [T] と、非常に大きいことが分かった。

A4SB2108 松岡 悠太 (raul-yuta-7@yahoo.co.jp) 作成 (2007/1/19)

問題 5-9.

金属の強磁性を説明するモデルとして、ストナーモデルがある。ストナーモデルを調べ、金属強磁性の性質 を論ぜよ。

答:

金属中の電子は、他の電子からの交換相互作用(電子 — 電子相互作用)を受ける。ストナーモデルでは、この交換相互作用を、+、-、のスピンを持つ電子の数の差によって生じる磁場として近似して扱うというモ デルである。

単位体積あたりの +, - スピンの電子数を N_+ , N_- とし、全電子数は $N = N_+ + N_-$ とする (ここでは $N_+ > N_-$ とする)。今、次のような量 ζ を、

$$\zeta \equiv \frac{N_{+} - N_{-}}{N} , \ 0 \le \zeta \le 1$$
(5-9-1)

と定義する。さて、このときある一つの電子は ζ に比例した磁場 H_m を感じるとすれば、これはkを定数として、

$$H_m = k \zeta, \quad (k > 0) \tag{5-9-2}$$

と書ける。交換相互作用によるエネルギーシフトが、*H_m*によるゼーマンシフトで表されると考えて、

$$\Delta E = -\mu_B \mu_0 H_m = -\epsilon_m \zeta < 0 \tag{5-9-3}$$

とする (μ_B はボーア磁子、 μ_0 は真空の透磁率であり、また $\epsilon_m = k\mu_B\mu_0$ とした)。よって全ての電子のエネルギーは、そのスピンに応じて元の値 *E* から ± ΔE だけずれる。

$$E_{\pm} = E \pm \Delta E \tag{5-9-4}$$

また、このときの電子全体のエネルギーは、

$$E_t = N_+ E_+ + N_- E_- = N(E + \zeta \Delta E)$$
(5-9-5)

であり、 $\Delta E < 0$ に注意すれば、これは $\zeta \neq 0$ のときの方が、元のエネルギー NEよりも全体のエネルギー が低くなる事を意味する。

ここから、話を簡単にするために、電子は自由電子気体として扱え、その $\zeta \neq 0$ のときの状態密度は $\zeta = 0$ のときのものが単に $\pm \Delta E$ だけエネルギー軸に沿ってシフトしたものとする。即ち、

$$D(E) = \alpha \sqrt{E} , \left(\alpha = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$
(5-9-6)

$$D_{\pm}(E) = \frac{1}{2}D(E \mp \Delta E)$$
 (5-9-7)

である。 D_{\pm} が \pm のスピンを持つ電子状態密度である。



図2: $\zeta \neq 0$ の場合の、+スピン電子の状態密度



図3: $\zeta \neq 0$ の場合の、-スピン電子の状態密度

こうすると、N₊、N₋は次のようになる。

$$N_{+} = \int_{+\Delta E}^{\infty} D_{+}(E)f(E)dE$$
(5-9-8)

$$N_{-} = \int_{-\Delta E}^{\infty} D_{-}(E)f(E)dE \qquad (5-9-9)$$

図 2 、 3 から見て取れるように、 $D_{\pm}(E)$ の積分の下限は $\pm \Delta E$ である。また、f(E) はフェルミ分布函数で ある。

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E-\mu)) + 1}$$
(5-9-10)

温度 $T \simeq 0$ で f(E) を $\mu = E_F$ (フェルミ準位)を境とするステップ函数とみなしてこれらを計算すると、

$$\begin{aligned} \zeta N &= N_{+} - N_{-} \\ &= \int_{+\Delta E}^{E_{F}} D_{+}(E) dE - \int_{-\Delta E}^{E_{F}} D_{-}(E) dE \\ &= \frac{1}{2} \left(\int_{0}^{E_{F} - \Delta E} - \int_{0}^{E_{F} + \Delta E} \right) D(E') dE' \\ &= \frac{\alpha}{3} \left((E_{F} - \Delta E)^{3/2} - (E_{F} + \Delta E)^{3/2} \right) \end{aligned}$$
(5-9-11)

同様にして、

$$N = N_{+} + N_{-}$$

= $\frac{\alpha}{3} \left((E_{F} - \Delta E)^{3/2} + (E_{F} + \Delta E)^{3/2} \right)$ (5-9-12)

となる。 $x \equiv \Delta E/E_F$ として、式 (5-9-11)及び式 (5-9-12)から xを ζ で表すと、

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{(E_F - \Delta E)^{3/2} - (E_F + \Delta E)^{3/2}}{(E_F - \Delta E)^{3/2} + (E_F + \Delta E)^{3/2}} \\ &= \frac{(1 - x)^{3/2} - (1 + x)^{3/2}}{(1 - x)^{3/2} + (1 + x)^{3/2}} \end{aligned}$$
(5-9-13)

から、

$$-x = \frac{(1+\zeta)^{2/3} - (1-\zeta)^{2/3}}{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}$$
(5-9-14)

となる。一方で、式 (5-9-3)より、 $-x = \epsilon_m \zeta/E_F$ をこの式に代入すると、

$$\frac{\epsilon_m}{E_F}\zeta = \frac{(1+\zeta)^{2/3} - (1-\zeta)^{2/3}}{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}$$
(5-9-15)

が得られる。金属の磁化 M は、

$$M = \mu_B \zeta N \tag{5-9-16}$$

で与えられるので、これが強磁性を持つためには $\zeta \neq 0$ なる ζ が存在しなければならない。つまり、式 (5-9-15)の両辺が $\zeta = 0$ 以外の交点を持てば良い。両辺の函数を、

$$L(\zeta) = \frac{\epsilon_m}{E_F} \zeta \tag{5-9-17}$$

$$R(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{2/3} - (1-\zeta)^{2/3}}{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}$$
(5-9-18)

として図示すると次のようになる。



図4:式(5-9-15)の両辺のプロット

図 4 から、 $\zeta \neq 0$ の交点を持つ為の条件は、直線の傾きが ϵ_m/E_F であるから、

$$\epsilon_m/E_F \le 1 \tag{5-9-19}$$

である。この条件が成り立つとき、式 (5-9-5)より、0 ではない方の ζ が実現し、強磁性を持つ。 このように、ストナーモデルに従えば、 ϵ_m 、 E_F と D(E) が与えられた場合に、金属が強磁性を持つかどう かが判定出来る。

A4SB2019 大石 知広 (st1505@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2006/12/11)

問題 5-10. 電子の軌道運動は反磁性を与える。ここでは自由電子が一様磁場中でランダウ準位を作り、これがランダウ反磁性をもたらすことを示せ。

答:

$$B = \mu_0 H + M$$

$$M = \chi H$$

$$M = -(\frac{\partial F}{\partial H})_N$$
(5-10-1)

より、単位体積当たりの帯磁率は(F:自由エネルギー)

$$\chi = -\frac{1}{H} (\frac{\partial F}{\partial H})_N \tag{5-10-2}$$

と書ける。単位体積当たりの熱力学ポテンシャル Ω を用いると $\Omega = F - \mu N$ から

$$\chi = -\frac{1}{H} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H}\right)_{\mu} \tag{5-10-3}$$

この偏微分方程式を解くと、

$$-\chi H dH = d\Omega - \frac{1}{2}\chi H^2 + \Omega_0 = \Omega$$
(5-10-4)

ここで Ω_0 はH = 0における熱力学ポテンシャルである。 フェルミ粒子における大分配関数は、縮退度をsとして

$$\Xi = \prod_{s} \prod_{n} (1 + \exp\left[-\frac{\varepsilon_n - \mu}{k_B T}\right])$$
(5-10-5)

であるから、

$$\Omega = -k_{\rm B}T\ln\Xi$$
$$= -k_{\rm B}T\sum_{s}\sum_{n=0}^{\infty}\ln\left\{1 + \exp\left[-\frac{\varepsilon_n - \mu}{k_{\rm B}T}\right]\right\}$$
(5-10-6)

となる。xy 平面内を運動する自由電子に z 方向に磁場 B がかかっているときのハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{P} + e\mathbf{A})^2 \tag{5-10-7}$$

と与えられる。 $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ とおくと、

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + 2eBxp_y + (eB)^2 x^2 \right]$$
(5-10-8)

となる。 $[\hat{H}, p_y] = 0, [\hat{H}, p_z] = 0$ であるから、 \hat{H}, p_y, p_x は同時対角化可能で、 p_y の固有値 = $k\hbar$, p_z の固有値 = 0 とすると、同時固有関数は、

$$\psi(x,y) = e^{iky}v(x) \tag{5-10-9}$$

とかける。 v(x)は、

$$\frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} + (eB)^2 \left(x + \frac{\hbar k}{eB} \right)^2 \right] v(x) = Ev(x)$$
(5-10-10)

の解となる。この方程式は調和振動子の固有値方程式と同じ形をしているので、調和振動子のポテンシャル ∃mω²x² と比較することで、エネルギー固有値は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar eB}{m}(n+\frac{1}{2})$$
 (n = 0, 1, 2, 3, ...) (5-10-11)

となる。このエネルギー準位をランダウ準位という。また、各準位の縮退度は

$$w = \frac{eB}{2\pi\hbar} \tag{5-10-12}$$

であるから、この2式を(5-10-6)式に代入して、

$$\Omega = -k_B T g_s w \sum_{n=0}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left[-\frac{\varepsilon_n - \mu}{k_B T}\right]\right)$$
(5-10-13)

ここで、*gs*はスピンの自由度である。この式を解析的に計算することはできないので、オイラー・マクロー リンの和公式

$$h\sum_{j=0}^{\infty} F[h(j+\frac{1}{2})] = \int_0^{\infty} F(x)dx + \frac{h^2}{24}[F'(0) - F(\infty)] + \cdots$$
(5-10-14)

を用いて近似する。磁場が十分小さいとして用いると、

$$\Omega = -k_{\rm B}T \frac{g_s m}{2\pi\hbar^2} \left[\int_0^\infty \ln\left(1 + \exp\left[-\frac{\varepsilon - \mu}{k_{\rm B}T}\right]\right) d\varepsilon -\frac{1}{24} \left(\frac{\hbar eB}{m}\right)^2 \frac{1}{k_{\rm B}T} \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu}{k_{\rm B}T} + 1\right)} \right]$$
(5-10-15)

となる。第1項はエネルギー準位が連続的な場合、すなわち磁場の無いときの熱力学ポテンシャル Ω_0 である。フェルミ分布関数 $f(\varepsilon) = 1/(\exp[(\epsilon - \mu)/k_{\rm B}T] + 1)$ を使うと、

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \Omega - \Omega_0 \\ &= \frac{g_s m}{2\pi\hbar^2} \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar eB}{m}\right)^2 f(0) \\ &= \frac{1}{6} \mu_{\rm B} D_0 B^2 f(0) = -\frac{1}{2} \chi H^2 \end{aligned}$$
(5-10-16)

ただし、ボーア磁子: $\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m}$ 、磁場の無いときの状態密度: $D_0 = \frac{g_s m}{2\pi\hbar^2}$ である。以上から、自由電子の帯磁率は、

$$\chi = -\frac{1}{3}\mu_{\rm B}^2 D_0 f(0)\mu_0^2 \tag{5-10-17}$$

となる。

A4SB2018 江田 泰明 (ryoutu007jb@hotmailcom) 作成 (07/2/5)

問題 5-11. (発展)前問で、内殻の電子もランジェバンの反磁性をもたらす。この磁性を調べ、説明せよ。

答: ランジェバンの反磁性の原因は、束縛された電子におけるラーモアの歳差運動に基づく磁気モーメント の変化である。いま簡単のために電荷 Ze の原子核の周りを電荷 -e の電子が角速度 ω₀ で半径 a の円運動 をしているとする。このとき、電子に働く遠心力とクーロン力はつり合っているので

$$ma\omega_0^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a^2} \tag{5-11-1}$$

この原子に図 63 のように、円運動をしている平面と垂直な z 軸方向に一様な外部磁場 H をかける。すると

図 63: ランジェバンの反磁性

電子はローレンツ力 $-e\mu_0(v \times \mathbf{H})$ を受け、角速度が変化する (ラーモアの歳差運動)。なお外部磁場は電子 の軌道半径 a を変化させない程度の強さとする。このときの角速度を ω とすると、力のつり合いは

$$ma\omega^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a^2} + e\mu_0 a\omega H \tag{5-11-2}$$

となる。(5-11-1)、(5-11-2)より

$$ma\omega^2 = ma\omega_0^2 + e\mu_0 a\omega H \tag{5-11-3}$$

ここで、角速度の変化をみるために

$$\Delta \omega = \omega - \omega_0 \tag{5-11-4}$$

を (5-11-3) の ω_0 に代入して

$$ma\omega^{2} = ma(\omega - \Delta\omega)^{2} + e\mu_{0}a\omega H$$

= $ma\omega^{2} - 2ma\omega\Delta\omega + ma(\Delta\omega)^{2} + e\mu_{0}a\omega H$ (5-11-5)



外部磁場は小さく、角速度の変化も小さいとすると、Δωの2次を無視することによって

$$\Delta \omega = \frac{e\mu_0}{2m} H \tag{5-11-6}$$

が得られる。電荷 -e の電子の角運動量による磁気モーメント M は

$$\mathbf{M} = -\frac{e\hbar}{2m}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \tag{5-11-7}$$

で与えられる。ここで L は軌道角運動量、S はスピン角運動量である。いまスピン角運動量の変化はなく、 軌道角運動量だけが変化するので、それにともない

$$\Delta M = -\frac{e\hbar}{2m}\Delta L = -\frac{e\hbar}{2m}ma^2\Delta\omega = -\frac{e^2\hbar\mu_0H}{4m}a^2$$
(5-11-8)

の磁気モーメントが生じる。 ΔM は負であるため、外部磁場 H とは逆向きに磁気モーメントが発生し、反磁性を示す。 このような仕組みで起こる反磁性をランジェバンの反磁性という。 さらに、電子が半径 r の球面上に分布しているとき、対称性より $\overline{x}^2 = \overline{y}^2 = \overline{z}^2 = r^2/3$ であるため、 $a^2 = \overline{x^2 + y^2} = (2/3)r^2$ とできる。 このとき

$$\Delta M = -\frac{e^2\hbar\mu_0 H}{6m}r^2 \tag{5-11-9}$$

となる。

A4SB2104 古川 雄大 (furuyou0716@lake.ocn.ne.jp) 作成 (07/1/17)

問題 5-12. 遷移金属の 3d 軌道は結晶場によって分裂する。適当な結晶場の形を考えて、縮退のある摂動論をとき、分裂の様子を図示せよ。

答: 原点から \vec{r} の位置のある電子が、 \vec{R}_i の位置にある -Z 価の陰イオンによって受けるポテンシャルは $Ze^2/|\vec{R}_i - \vec{r}|$ である。いま、中心の磁性イオンを囲んで 6 個の陰イオンが x, y, z 軸上にあるとき電子が受けるポテンシャルは、

$$V_{\rm cry}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{6} \frac{Ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|}$$
(5-12-1)

と表せる。(5-12-1)式を計算する。中心の磁性イオンの位置を原点としたとき、6個の陰イオンの位置を、

$$(\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$

にあるとする。そしてr < aであるとするなら、

$$\frac{Ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} = \frac{1}{a} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\omega_i)$$
(5-12-2)

のようにルジャンドル関数で展開できる。 ω_i は $\vec{R_i}$ と \vec{r} がなす角度である。 $P_\ell(z)$ は一般に、

$$P_{\ell}(z) = \frac{1}{2^{\ell}\ell!} \frac{d^{\ell}(z^2 - 1)^{\ell}}{dz^{\ell}}$$

より導かれる。 $\cos \omega_i$ は $\vec{R_i} = (R_i, \theta_i, \varphi_i), \vec{r} = (r, \theta, \varphi)$ としたとき、

$$\cos \omega_i = \sin \theta \sin \theta_i \cos (\varphi - \varphi_i) + \cos \theta \cos \theta_i$$
(5-12-3)

と書ける。このとき、球関数の加法定理より、次の展開ができる。

$$P_{\ell}(\cos\omega_i) = P_{\ell}(\cos\theta)P_{\ell}(\cos\theta_i) + 2\sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \times P_{\ell}^m(\cos\theta)P_{\ell}^m(\cos\theta_i)\cos m(\varphi-\varphi_i)$$
(5-12-4)

 $P_{\ell}^{m}(z)$ はルジャンドルの陪関数で、mを正の定数として区間 [-1:1] で、

$$P_{\ell}^{m}(z) = (-1)^{m} (1 - x^{2})^{m/2} \frac{d^{m} P_{\ell}(z)}{dz^{m}} \quad (0 \le m \le \ell)$$

と定義される。(5-12-4) 式を(5-12-2) 式に代入すると、(5-12-1) 式は、次のようになる。

$$V_{\rm cry}(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\ell} V_{\ell m}$$
(5-12-5)

$$V_{\ell m} = C_{\ell m} r^{\ell} P_{\ell}^{m} (\cos \theta) \cos m\varphi$$
(5-12-6)

$$C_{\ell 0} = \sum_{i=1}^{6} \frac{Z e^2}{a^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos \theta_i)$$
(5-12-7)

$$C_{\ell m} = 2 \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \sum_{i=1}^{6} \frac{Ze^2}{a^{\ell+1}} P_{\ell}^{m}(\cos \theta_i) \cos m\varphi_i$$
(5-12-8)

(5-12-5)式で $\ell = 0$ の項は $6Ze^2/a$ であるが、この項は電子の準位を分裂させる役割はない。その役割は $\ell \neq 0$ の項による。電子との相互作用を見るには、(5-12-5)式を電子の波動関数ではさんで電子の座標について積分して、結晶場ポテンシャルのマトリックス要素を作る。今回扱う 3d 電子の波動関数は、

$$\varphi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{\theta,\varphi} \tag{5-12-9}$$

とした時、

$$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{2} (3\cos^2\theta - 1) \tag{5-12-10}$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \frac{15}{2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$
(5-12-11)

$$Y_{2\pm 2} = \frac{15}{8} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$
 (5-12-12)

であるように、空間反転によって符号が変わらない偶のパリティであるから、(5-12-5)式の $V_{cry}(\vec{r})$ も偶のパリティの項だけが残り、奇のパリティの項は積分の際に消える。したがって、 ℓ は偶数でなければならない。また、d 関数の積は、 $\ell \leq 4$ の球面関数を含んでいる。球面関数の積分に対する直交定理について次の関係がある。

$$\int_{-1}^{+1} dx P_n^{\ m}(x) P_\ell^m = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{n,\ell}$$
$$\int_{-1}^{+1} dx P_n(x) P_\ell = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{n,\ell}$$

以上のことから、3d 電子が1 個の場合は、 $V_{\ell m}$ のなかで $\ell = 4, 2$ の項だけが必要である。さらに今回の結晶 場の対称性から、

$$\varphi_i \to \varphi_i \pm \frac{\pi}{2}$$

の操作で不変なものとして $V_{\ell m}$ のなかで m = 0, 4 だけが残る。(5-12-7)、(5-12-8) の $C_{\ell 0}$ 、 $C_{\ell m}$ を計算す る。その際、 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = \pi/2$ 、 $\theta_5 = 0$ 、 $\theta_6 = \pi$ 、 $\varphi_1 = 0$ 、 $\varphi_2 = \pi/2$ 、 $\varphi_3 = \pi$ 、 $\varphi_4 = 3\pi/2$ 、 $\varphi_5 = \varphi_6 = 0$ とする。また、ここで使うルジャンドル関数の具体的な形は、

$$P_{2}(z) = \frac{3}{2}z^{2} - \frac{1}{2}$$

$$P_{4}(z) = \frac{35}{8}z^{4} - \frac{15}{4} + \frac{3}{8}$$

$$P_{4}^{4}(z) = 105(1 - z^{2})^{2}$$

である。

$$\begin{split} C_{20} &= \frac{Ze^2}{a^3} \sum_{i=1}^6 P_2(\cos \theta_i) \\ &= \frac{Ze^2}{a^3} \sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta_i - 1) \\ &= \frac{Ze^2}{a^3} \frac{1}{2} (-1 - 1 - 1 - 1 + 2 + 2) = 0 \\ C_{40} &= \frac{Ze^2}{a^5} \sum_{i=1}^6 P_6(\cos \theta_i) \\ &= \frac{Ze^2}{a^5} \sum_{i=1}^6 \frac{1}{8} (35\cos^4 \theta_i - 30\cos^2 \theta_i + 3) \\ &= \frac{Ze^2}{a^5} \frac{1}{8} (3 + 3 + 3 + 3 + 8 + 8) = \frac{7Ze^2}{2a^5} \end{split}$$
(5-12-13)
$$\begin{aligned} C_{44} &= \frac{2}{8!} \frac{Ze^2}{a^5} \sum_{i=1}^6 P_4^4(\cos \theta_i) \\ &= \frac{2}{8!} \frac{Ze^2}{a^5} \sum_{i=1}^6 105\sin^4 \theta_i \cos 4\varphi_i \\ &= \frac{2}{8!} \frac{Ze^2}{a^5} 105(1 + 1 + 1 + 1 + 0 + 0) \\ &= \frac{Ze^2}{48a^5} \end{split}$$
(5-12-14)

したがって、(5-12-5) 式から、

$$\begin{split} V_{\rm cry}(\vec{r}) &= \frac{6Ze^2}{a} + r^4 \left[C_{40} P_4(\cos\theta) + C_{44} P_4^4(\cos\theta) \cos 4\varphi \right] \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Ze^2}{2a^5} r^4 \left[\frac{1}{8} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \right. \\ &+ \frac{1}{168} \times 105\sin^4\theta \cos 4\varphi \right] \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Ze^2}{2a^5} r^4 \left[\frac{1}{8} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \right. \\ &+ \frac{5}{8}\sin^4\theta (\cos^4\varphi + \sin^4\varphi - 6\sin^2\varphi\cos^2\varphi) \right] \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Ze^2}{2a^5} \left[\frac{5}{8}z^4 - \frac{30}{8}x^2z^2 - \frac{30}{8}y^2z^2 \right. \\ &+ \frac{3}{8}r^4 + \frac{5}{8}x^4 + \frac{5}{8}y^4 - \frac{30}{8}x^2y^2 \right] \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Ze^2}{2a^5} \left[\frac{5}{8} (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{8}r^4 \right. \\ &+ \frac{15}{8} (x^4 + y^4 + z^4 - r^4) \right] \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + \frac{35Ze^2}{4a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + eD(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \end{split}$$
(5-12-15)

と表せる。(5-12-15) 式はℓ=0の項も含んでいる。ここで、

$$D = \frac{35Ze}{4a^5}$$
(5-12-16)

であるが、Dをそのまま結晶場の強さを表すパラメータとみることができる。

磁性イオンに属する5個のd電子軌道は、中心力ポテンシャルのみであれば縮退しているが、このような結 晶場が摂動として加われば、縮退がとけ、エネルギー準位が分裂する。(5-12-15)式で表されるような立方対 称の結晶場による摂動を考えるには、(5-12-10)~(5-12-12)式のような軸対称な表現をそのまま用いず、そ れらの1次結合によって作られた次のような立方対称表現をとっておくとよい。

$$\begin{split} \varphi_{\xi} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\varphi_{321} + \varphi_{32-1}) \\ &= \frac{i\sqrt{15}}{2} (-\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi} + \sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}) R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta \sin\varphi R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r) \quad (5\text{-}12\text{-}17) \\ \varphi_{\eta} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{321} - \varphi_{32-1}) \\ &= -\frac{\sqrt{15}}{2} (-\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi} - \sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}) R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta \cos\varphi R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi \exp(R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta \cos\varphi \exp(R_{32}(r) \\ &= -\frac{i\sqrt{15}}{2} (\varphi_{322} - \varphi_{32-2}) \\ &= -\frac{i\sqrt{15}}{4} (\sin\theta\cos\theta e^{i2\varphi} - \sin\theta\cos\theta e^{-i2\varphi}) R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta e^{i2\varphi} - e^{-2i\varphi} R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\theta\sin2\varphi R_{32}(r) \\ &= \sqrt{15}\frac{x^2}{r^2} R_{32}(r) \quad (5\text{-}12\text{-}19) \\ \varphi_u &= \varphi_{320} = \frac{\sqrt{5}}{2} (3\cos^2\theta - 1) R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\frac{x^2}{r^2} R_{32}(r) \quad (5\text{-}12\text{-}19) \\ \varphi_v &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{322} + \varphi_{32-2}) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{4} (\sin\theta\cos\theta e^{i2\varphi} + \sin\theta\cos\theta e^{-i2\varphi}) R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta e^{i2\varphi} + \sin\theta\cos\theta e^{-i2\varphi}) R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\theta\cos2\varphi R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\theta\cos2\varphi R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\theta(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) R_{32}(r) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2}\pi^2} R_{32}(r)$$

 $\varphi_{\xi}, \varphi_{\eta}, \varphi_{\zeta}$ を $d\varepsilon$ 軌道、 φ_{u}, φ_{v} を $d\gamma$ 軌道とよぶ。このように d 軌道をとって、(5-12-15) 式の結晶場ポテン

シャルによる摂動エネルギーを求めると、 φ_{γ} 軌道に関して求めると、

$$\begin{split} \Delta E_u &= \langle \varphi_u | V_{\text{cry}} | \varphi_u \rangle \\ &= \frac{6Ze^2}{a} \langle \varphi_u | \varphi_u \rangle + eD \int dr r^2 \frac{5}{4} \frac{|R_{32}(r)|^2}{r^4} \\ &\quad \times \int d\Omega(9z^4 - 6z^2r^2 + r^4) \times (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + eD \int dr \frac{4}{35} \frac{|R_{32}(r)|^2}{r^2} 4\pi r^8 \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + 6Dq \end{split}$$
(5-12-22)
$$\Delta E_v &= \langle \varphi_v | V_{\text{cry}} | \varphi_v \rangle \\ &= \frac{6Ze^2}{a} \langle \varphi_v | \varphi_v \rangle + eD \int dr r^2 \frac{15}{4} \frac{|R_{32}(r)|^2}{r^4} \\ &\quad \times \int d\Omega(x^4 - 2x^2y^2 + y^4) \times (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + eD \int dr \frac{4}{35} \frac{|R_{32}(r)|^2}{r^2} 4\pi r^8 \\ &= \frac{6Ze^2}{a} + 6Dq \qquad (5-12-23) \end{split}$$

となる。ここで

$$q = \frac{2}{105} e \int r^4 |R_{32}(r)|^2 4\pi r^2 dr$$
(5-12-24)

である。つまり、 $d\gamma$ 軌道に関しては、

$$\Delta E_u = \langle \varphi_\alpha | V_{\text{cry}} | \varphi_\alpha \rangle = \frac{6Ze^2}{a} + 6Dq, \quad (\alpha = u, v)$$
(5-12-25)

となり2重に縮退している。同様に dε 軌道に関してエネルギー固有値を求めると、摂動エネルギーとして

$$\Delta E_{\varepsilon} = \langle \varphi_{\alpha} | V_{\text{cry}} | \varphi_{\alpha} \rangle = \frac{6Ze^2}{a} - 4Dq, \quad (\alpha = \xi, \eta, \zeta)$$
(5-12-26)

が得られ、これは3重に縮退している。このように立方対称結晶場によって、d 軌道は2重縮退の dγと3重



図 64: 3d 軌道の分裂の様子

縮退の $d\varepsilon$ の 2 準位に分裂する。 $d\varepsilon$ 軌道は、x, y, z 軸上にある陰イオンを避けた方向に軌道が分布しているのに対し、 $d\gamma$ 軌道の電子は陰イオンの方向にのびている。したがって、このような正 8 面体配位の結晶場では、 $d\varepsilon$ 軌道の方が $d\gamma$ よりエネルギーが低くなることが納得できる。図 64 に書いた a、b の比は 2:3 である。 $d\varepsilon$ が 3 重縮退、 $d\gamma$ が 2 重縮退であることを考えるならば、この分裂によってエネルギーの重心は変わらないことがわかる。

A4SB2112 水野健太 (st6805@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (07/01/23)

問題 5-13. 強磁性体で、 $T < T_c$ のときの磁化 Mの温度依存性を平均場近似で求めよ。特に $T \sim T_c$ 、 $T \sim 0$ の場合の関数系を求めグラフにせよ。

答: 平均場近似より各磁性原子で

$$B = \lambda M \tag{5-13-1}$$

の磁化 M に比例する磁場 B を各磁性原子が受けるとする。全角運動量の z 成分 m_j ごとにエネルギーが

$$E = -\mu B$$

= $g\mu_B m_j B$ (5-13-2)

と定まる。ここで g は g 因子、 μ_B はボーア磁子である。軌道磁気モーメントを持たない 1 個のスピンを考えると、 $m_j = \pm \frac{1}{2}$ 、g = 2 となる。

これよりスピン $-\frac{1}{2}$ のエネルギー準位は $-\mu_B B$ 、磁気モーメントは μ_B と磁場と同じ向きに磁気モーメント を持つ。スピン $\frac{1}{2}$ のエネルギー準位は $\mu_B B$ 、磁気モーメントは $-\mu_B$ と磁場と反対の向きに磁気モーメント を持つ。 N_1 、 N_2 を下の準位のエネルギー、上の準位のエネルギーを選挙する数、 $N = N_1 + N_2$ を全原子 数とする。このとき N_1 、 N_2 は以下のように与えられる。

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{\mu_B B/k_B T}}{e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T}}$$
(5-13-3)
$$\frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\mu_B B/k_B T}}{e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T}}$$
(5-13-4)

ここで単位体積あたり N 個の原子の磁化 M を考えると M は

$$M = N_{1}\mu_{B} + N_{2}(-\mu_{B})$$

= $N\mu_{B}\frac{e^{\mu_{B}B/k_{B}T} - e^{-\mu_{B}B/k_{B}T}}{e^{\mu_{B}B/k_{B}T} + e^{-\mu_{B}B/k_{B}T}}$
= $N\mu_{B}\tanh\frac{\mu_{B}B}{k_{B}T}$ (5-13-5)

となる。ここで外部磁場がないものとすると式 (5-13-2) より

$$M = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B \lambda M}{k_B T} \tag{5-13-6}$$

を得る。計算の簡単のために $m=rac{M}{N\mu_B}$ 、 $t=rac{k_BT}{N\mu_B^2\lambda}$ とおくと式 (5-13-6) は

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right) \tag{5-13-7}$$

のように変形できる。ここで $T \simeq T_c$ かつ $T < T_c$ のとき、式 (5-13-7) は Taylor 展開できて、以下のように 与えられる。

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right) = \frac{m}{t} - \frac{1}{3}\left(\frac{m}{t}\right)^3 + \cdots$$
(5-13-8)

ここで、 $T_c=N\mu_B\lambda/k_B$ で与え、 $t=rac{T}{T_c}$ とすると、式 (5-13-8) を用いると m^2 は

$$m^{2} \simeq 3t^{2}(1-t)$$

$$= 3\left(\frac{T}{T_{c}}\right)\left(1-\frac{T}{T_{c}}\right)$$

$$= 3\frac{T^{2}}{T_{c}^{3}}\left(T_{c}-T\right)$$
(5-13-9)

で与えられる。したがって m は

$$m \simeq \left[\frac{3}{T_c} \left(T_c - T\right)\right]^{1/2}$$
 (5-13-10)

である。よって

$$M = N\mu_B \left[\frac{3}{T_c} \left(T_c - T\right)\right]^{1/2}$$
(5-13-11)

となる。 $T \sim 0$ のとき tanh の中の変数が大きいので

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right)$$
$$= 1 - 2e^{-2m/t}$$
(5-13-12)

と近似できる。式 (5-13-7) で $T \rightarrow 0$ のとき m = 1 より $M(0) = N\mu_B$ 。これより $T \rightarrow 0$ のとき式 (5-13-12) 指数内の m = 1 と近似すると

$$M \simeq N\mu_B \left(1 - 2e^{-2N\mu_B^2/k_B T} \right)$$
(5-13-13)

これらより横軸に $T/T_c(=t)$ 縦軸に m = M(T)/M(0) をとったグラフを図 65 に示す。 $T \simeq T_c$ 時の近似曲線であり式 (5-13-11) で表され、緑線は $T \simeq 0$ 時の近似曲線であり式 (5-13-13) で表される。実際の関係式 (5-13-6) は赤線と緑線が滑らかにつながったものである。



図 65: S=1/2 の磁化 M の温度依存性の近似曲線 赤線は $T \simeq T_c$ 時の近似曲線、緑線は $T \simeq 0$ 時の近似曲線

市村純一 (ichimura@surface.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2012/6/26)

問題 5-14. (ベーテ近似) 強磁性体で、 $T < T_c$ のときの磁化 M を、近接の磁気モーメントの相関まで考えたベーテ近似の手法で調べ、ベーテ近似での Mの温度依存性を求めよ。平均場近似との相違点についても述べよ。

答: イジングモデルでベーテ近似の手法を考える。イジングモデルでは、σ = ±1 どちらかの値しか持たな いスピンが各格子点に配置された格子を考えている。隣接スピン間にはスピンが平行か反平行によって ∓J の交換相互作用が働く。交換相互作用は距離とともに減少するため最近接格子のみを考えると、強磁性体の ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \tag{5-14-1}$$

となる。だだし < i, j > は最近接格子間の和である。電子のスピンは 1/2 であり、磁気モーメント $\mu_{\rm B}$ (ボーア磁子)を持つ。外部磁場 *B* が加えられている場合、スピンが上向きか下向きかによってゼーマンエネル ギー $\mp \mu_{\rm B} B$ が生じる。したがって、*N* 個の格子の全系のエネルギーは、*g* 因子を含めて

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - g\mu_{\rm B} B \sum_{i=1}^N \sigma_i$$
(5-14-2)

と表される。

前問の平均場近似では、各スピンが最近接格子と相互作用するのではなく、*z*個の隣接格子点を平均スピン *z* < *σ* > で置き換えて、この平均場と相互作用すると考えた。(5-14-2)において

$$\sigma_i = <\sigma> + \delta\sigma_i \tag{5-14-3}$$

とすると、

$$\sigma_i \sigma_j = \sigma_i < \sigma > +\sigma_j < \sigma > - < \sigma >^2 + (\sigma_i - < \sigma >)(\sigma_j - < \sigma >)$$

$$= \sigma_i < \sigma > +\sigma_j < \sigma > - < \sigma >^2 + \mathcal{O}(\delta\sigma^2)$$
(5-14-4)

であるから、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -(Jz < \sigma > +g\mu_{\rm B}B)\sum_{i=1}^{N} \sigma_i + \frac{JNz < \sigma >^2}{2}$$
(5-14-5)

と表される。

これに対してベーテ近似では、中心スピン σ_0 の最近接スピンとの相互作用を厳密に取り扱い、それより離れたスピンの相互作用は平均場近似で取り扱う。すなわち、交換相互作用項において

$$-J\sigma_0\sum_{j=1(\texttt{\textbf{B}}\textrm{\textbf{L}}\textrm{\textbf{B}})}^z\sigma_j - J\sum_{j=1(\texttt{\textbf{B}}\textrm{\textbf{L}}\textrm{\textbf{B}})}^z\sum_{k\neq 0}\sigma_j\sigma_k = -J\sigma_0\sum_{j=1(\texttt{\textbf{B}}\textrm{\textbf{L}}\textrm{\textbf{B}})}^z\sigma_j - g\mu_{\rm B}B'\sum_{j=1(\texttt{\textbf{B}}\textrm{\textbf{L}}\textrm{\textbf{B}})}^z\sigma_j$$

として、平均場 B' を用いた変形を行う。 $\sigma_0, \sigma_1 \dots \sigma_z$ の z+1 個のスピンについてハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^{z} \sigma_0 \sigma_j - g\mu_{\rm B} B' \sum_{j=1}^{z} \sigma_i - g\mu_{\rm B} B \sum_{i=0}^{z} \sigma_i$$
(5-14-6)

となる。これより分配関数は

$$Z(H, H', T) = \sum_{\sigma_0 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_z = \pm 1} \exp\left(\frac{1}{k_{\rm B}T} \left(g\mu_{\rm B}B\sigma_0 + g\mu_{\rm B}(B+B')\sum_{j=1}^z \sigma_j + J\sum_{j=1}^z \sigma_0\sigma_j\right)\right)$$
$$= \sum_{\sigma_0 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_z = \pm 1} \exp\left(\alpha\sigma_0 + (\alpha + \alpha')\sum_{j=1}^z \sigma_j + \beta\sum_{j=1}^z \sigma_0\sigma_j\right)$$
(5-14-7)

となる。ただし、

$$\alpha = \frac{g\mu_{\rm B}B}{k_{\rm B}T}, \quad \alpha' = \frac{g\mu_{\rm B}B'}{k_{\rm B}T}, \quad \beta = \frac{J}{k_{\rm B}T}$$
(5-14-8)

とおく。分配関数を $\sigma_0 = \pm 1$ によって 2 つの部分 Z_{\pm} に分けると

$$Z = Z_{+} + Z_{-} \tag{5-14-9}$$

$$Z_{\pm} = e^{\pm\alpha} \left(2\cosh(\alpha + \alpha' \pm \beta) \right)^z \tag{5-14-10}$$

となる。これより σ_0, σ_j の平均 $< \sigma_0 >, < \sigma_j >$ を求めると

$$<\sigma_0>=rac{Z_+-Z_-}{Z}$$
 (5-14-11)

$$<\sigma_{j}> = \frac{1}{Z}\sum_{\sigma_{0}=\pm 1}\cdots\sum_{\sigma_{z}=\pm 1}\sigma_{j}\exp(\alpha\sigma_{0}+(\alpha+\alpha')\sum_{j'=1}^{z}\sigma_{j'}+\beta\sum_{j'=1}^{z}\sigma_{0}\sigma_{j'})$$
$$= \frac{Z_{+}\tanh(\alpha+\alpha'+\beta)+Z_{-}\tanh(\alpha+\alpha'-\beta)}{Z}$$
(5-14-12)

を得る。ここで $< \sigma_0 >, < \sigma_j >$ が等しいとすると

$$\left(\frac{\cosh(\alpha + \alpha' + \beta)}{\cosh(\alpha + \alpha' - \beta)}\right)^{z-1} = e^{2^{\alpha'}}$$
(5-14-13)

が得られる。(5-14-13) で H = 0 とおき、両辺の対数を取りさらに $\alpha' \ll 1$ で展開すると

$$\frac{\alpha'}{z-1} = \frac{1}{2} \log \frac{\cosh(\beta + \alpha')}{\cosh(\beta - \alpha')} = \tanh\beta \left(\alpha' - \frac{\alpha'^3}{3\cosh^2\beta} + \mathcal{O}(\alpha'^4)\right)$$
(5-14-14)

という関係式が得られる。これより Curie 温度 T_c は,(5-14-14) 右辺の α' 1次のみ残し、両辺を α' で割って (5-14-8) の β を $\beta_c = \frac{J}{k_B T_c}$ とおくと

$$\tanh \beta_{\rm c} = \frac{{\rm e}^{2\beta_{\rm c}} - 1}{{\rm e}^{2\beta_{\rm c}} + 1} = \frac{1}{z - 1} \tag{5-14-15}$$

より

$$T_{\rm c} = \frac{2J}{k_{\rm B} \log \frac{z}{z-2}}$$
(5-14-16)

となる。α = 0 とし、(5-14-11) に (5-14-10) を代入して (5-14-13) の関係式を用いてを用いて < σ > を表すと

$$<\sigma> = <\sigma_{0}>$$

$$= \frac{(\cosh(\alpha'+\beta))^{z} - (\cosh(\alpha'-\beta))^{z}}{(\cosh(\alpha'+\beta))^{z} + (\cosh(\alpha'-\beta))^{z}}$$

$$= \frac{e^{2\alpha'}\cosh(\alpha'+\beta) - \cosh(\alpha'-\beta)}{e^{2\alpha'}\cosh(\alpha'+\beta) + \cosh(\alpha'-\beta)}$$

$$= \frac{e^{\beta}\sinh(2\alpha')}{e^{\beta}\sinh(2\alpha') + e^{-\beta}}$$
(5-14-17)

となる。磁化 M は

$$M = Ng\mu_{\rm B} < \sigma >= \frac{Ng\mu_{\rm B}e^{\beta}\sinh(2\alpha')}{e^{\beta}\sinh(2\alpha') + e^{-\beta}}$$
(5-14-18)

である。ただし、(5-14-8)(5-14-16)より

$$\beta = \frac{\log \frac{z}{z-2}}{2} \frac{T_{\rm c}}{T}$$
(5-14-19)

が得られ、(5-14-14) 右辺の α'3 次の項まで残し、両辺を α' で割ることで

$$\alpha' = \sqrt{3\cosh^2\beta \left(1 - \frac{1}{z - 1}\coth\beta\right)} \tag{5-14-20}$$

が得られる。図 66 に横軸に $k_{\rm B}T/J$, 縦軸に $< \sigma >= M/(Ng\mu_{\rm B})$ をとった 2 次元正方格子 (z = 4) でのグラ フを示す。このグラフには平均場近似とオンサガ の厳密解によるグラフも載せてある。平均場近似では隣 接格子点からの影響を平均場として取り扱ったが、ベーテ近似では隣接格子点との相互作用を厳密に取り扱 い、その外側の格子点からの影響を平均場として取り扱った。すなわち、ベーテ近似では、長距離秩序のほ かに近距離秩序も考慮している。このため、磁化は平均場近似の場合よりも T_c に近づくにつれて急速に減 少し、オンサガ の厳密解により近いものとなっている。

B3SB2013 伊東直洋 (naohiro.ito.r3@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (06/2/5)

問題 5-15. T~0付近では、磁気モーメントは同じ向きにそろっているが、長波長で磁気モーメントの向きをゆっ くり変えると、励起エネルギ - を小さくすることができる。これをマグノンという。実際にT~0では、マ グノンの励起が観測される。マグノンが励起する場合の M の温度依存性を求めよ。平均場近似との相違点 について述べよ。

答: 隣り合うスピンの間に方向をそろえようとする相互作用がある場合、系のスピンハミルトニアンは

$$H = -2J \sum_{j>i} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{5-15-1}$$



図 66: 2次元正方格子 (z = 4) での < σ > のグラフ

となる。ここで J は交換積分である (強磁性体では J > 0)。簡単のために、最近接格子点のスピン $S_i \ge S_j$ の間の交換積分は J であり、それ以外のスピンの間ではゼロであると仮定する.ここで $\sum_{j>i} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}$ の性質を用いるとハミルトニアン

$$H = -J \sum_{j \neq i} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z)$$
(5-15-2)

とかける。上の和の記号は最近接格子点についての和を意味する。 Heisenberg 描像では、スピン演算子 \mathbf{S}_i の時間発展は

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{S}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar} \left[H, \mathbf{S}_i \right] \tag{5-15-3}$$

となる。スピンの交換関係 $[S_i^x; S_k^x] = 0, [S_i^x; S_k^y] = iS_k^z \delta_{i,k}, [S_i^x; S_k^z] = -iS_k^y \delta_{i,k}$ などに注意して x 成分の時間発展を求めると

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}S_{k}^{x}}{\mathrm{d}t} &= \frac{i}{\hbar} \Big[-J\sum_{i\neq j} \left(S_{i}^{x}S_{j}^{x} + S_{i}^{y}S_{j}^{y} + S_{i}^{z}S_{j}^{z} \right); S_{k}^{x} \Big] \\ &= -\frac{i}{\hbar} J\sum_{j\neq i} \Big[S_{i}^{x}S_{j}^{x} + S_{i}^{y}S_{j}^{y} + S_{i}^{z}S_{j}^{z}; S_{k}^{x} \Big] \\ &= -\frac{i}{\hbar} J\sum_{j\neq i} \left(\left[S_{i}^{y}; S_{k}^{x} \right] S_{j}^{y} + S_{i}^{y} \Big[S_{j}^{y}; S_{k}^{x} \Big] + \left[S_{i}^{z}; S_{k}^{x} \right] S_{j}^{z} + S_{i}^{z} \Big[S_{j}^{z}; S_{k}^{x} \Big] \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} J\sum_{j\neq i} \left(-iS_{i}^{z}\delta_{i,k}S_{j}^{y} + S_{i}^{y}(-iS_{j}^{z}\delta_{k,j}) + iS_{i}^{y}\delta_{i,k}S_{j}^{z} + S_{i}^{z}(iS_{j}^{y}\delta_{j,k}) \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} J \left(-\sum_{j} iS_{k}^{z}S_{j}^{y} - \sum_{i} iS_{i}^{y}S_{k}^{z} + \sum_{j} iS_{k}^{y}S_{j}^{z} + \sum_{i} iS_{i}^{z}S_{k}^{y} \right) \\ &= -\frac{2J}{\hbar} \sum_{j} \left(S_{j}^{y}S_{k}^{z} - S_{j}^{z}S_{k}^{y} \right) \end{aligned}$$
(5-15-4)

となる。下から 2 行目では、両方 $j \ge i$ についての和は k の最近接格子点についての和であるので、それを 一つの指数 j の和にまとめた。以上の式は x, y, z について対称であるので、指数を $x \to y \to z$ のように循 環して、スピン演算子の y 成分と z 成分についての式が得られる:

$$\frac{\mathrm{d}S_i^x}{\mathrm{d}t} = -\frac{2J}{\hbar} \sum_j \left(S_j^y S_i^z - S_j^z S_i^y \right) \tag{5-15-5}$$

$$\frac{\mathrm{d}S_i^y}{\mathrm{d}t} = -\frac{2J}{\hbar} \sum_j \left(S_j^z S_i^x - S_j^x S_i^z \right) \tag{5-15-6}$$

$$\frac{\mathrm{d}S_i^z}{\mathrm{d}t} = -\frac{2J}{\hbar} \sum_j \left(S_j^x S_i^y - S_j^y S_i^x \right) \tag{5-15-7}$$

(*j*は*i*の最近接格子点についての和を意味する。) スピンの *z*成分の最大値を *S*とする。これから低エネ ルギ - の励起状態について考えるので、系の状態はスピンが全部平行にそろっている状態 ($S_i^z = S$) に近い と期待される.従って、 S_j^x, S_j^y が小さく、その積を無視してよく($S_j^x S_j^y \approx 0$)、また $S_i^z \approx S$ という近似を 採用する。この近似のもとで、式 (5-15-5)-(5-15-7) は

$$\hbar \frac{\mathrm{d}S_i^x}{\mathrm{d}t} = -2JS \sum_j \left(S_j^y - S_i^y\right) \tag{5-15-8}$$

$$\hbar \frac{\mathrm{d}S_i^y}{\mathrm{d}t} = -2JS\sum_j \left(S_i^x - S_j^x\right) \tag{5-15-9}$$

$$\hbar \frac{\mathrm{d}S_i^z}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad (S_i^z \approx S) \tag{5-15-10}$$

と書ける。ここで演算子 $S_i^{\pm} \equiv S_i^x \pm i S_i^y$ を導入すると、連立微分方程式 (5-15-8)、 (5-15-9) が分離できる:

$$\begin{split} \hbar \frac{\mathrm{d}S_i^{\pm}}{\mathrm{d}t} &= \hbar \left(\frac{\mathrm{d}S_i^x}{\mathrm{d}t} \pm i \frac{\mathrm{d}S_i^y}{\mathrm{d}t} \right) \\ &= -2JS \sum_j \left[\left(S_j^y - S_i^y \right) \pm i \left(S_i^x - S_j^x \right) \right] \\ &= \mp 2iJS \sum_j \left[\left(S_i^x \pm i S_i^y \right) - \left(S_j^x \pm i S_j^y \right) \right] \\ &= \mp 2iJS \sum_j \left(S_i^{\pm} - S_j^{\pm} \right) \end{split}$$
(5-15-11)

(しばらく *j* は *i* の最近接格子点についての和を意味する。) この方程式を解くために、次の Fourier 変換を 導入する:

$$S^{i}_{\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i}} S^{-}_{i}$$
(5-15-12)

ここで、 \mathbf{R}_i は原点ととる格子点から*i*とラベル付いた格子点までのベクトルである。格子点の総数を*N*とし、Fourier 変換なので、和を全ての格子点について取る。また、k が波数ベクトルとなる。式 (5-15-11)と (5-15-12)を用いて演算子 S_k^i の時間発展は次のように与えられる。

$$\begin{split} \hbar \frac{\mathrm{d}S_{\mathbf{k}}^{-}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\hbar}{\sqrt{N}} \sum_{i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i}} \frac{\mathrm{d}S_{i}^{-}}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i}} 2iJS \sum_{j} (S_{i}^{-} - S_{j}^{-}) \\ &= \frac{2iJS}{\sqrt{N}} \sum_{i} \sum_{j} \left(S_{i}^{-} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i}} - S_{j}^{-} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{i}-\mathbf{R}_{j})} \right) \end{split}$$
(5-15-13)

ここで、 \sum_i は全ての格子点についての和であるが、 \sum_j は*i*の最近接格子点についての和である。上の式では括弧内の第一項において、 $\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i S_i^- e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \sum_j = S_{\mathbf{k}}^- \sum_j = zS_{\mathbf{k}}^-$ となる。ただし、最近接格子点の数 \sum_j を*z*とする.第二項目において、 $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \equiv \Delta \mathbf{R}$ と一つの格子点をその最近接格子点と結びつくベクトルとおくと、 $\sum_i \sum_j \rightarrow \sum_{j(\text{all})} \sum_{\Delta \mathbf{R}}$ のように数え方を変えても結果は同じである。よって、

$$\hbar \frac{\mathrm{dS}_{\mathbf{k}}^{-}}{\mathrm{dt}} = 2iJS \left(zS_{\mathbf{k}}^{-} - S_{\mathbf{k}}^{-} \sum_{\Delta \mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta \mathbf{R}} \right)$$
$$= 2iJS\gamma(\mathbf{k})S_{\mathbf{k}}^{-}$$
(5-15-14)

となる。ただし、式 (5-15-14) で

$$\gamma(\mathbf{k}) \equiv z - \sum_{\Delta \mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}}$$
(5-15-15)

と置いた。従って、式 (5-15-14) の解は

$$S_{\mathbf{k}}^{-}(t) = A_{\mathbf{k}} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t + i\alpha_{\mathbf{k}}} \tag{5-15-16}$$

で与えられる。ここで

$$\omega_{\mathbf{k}} = \frac{2JS\gamma(\mathbf{k})}{\hbar} \tag{5-15-17}$$

と置き、 $\alpha_{\mathbf{k}}$ は任意の位相である.ここで、簡単のために $S_{\mathbf{k}}^{-}$ の一つのモード k のみが励起されている場合 を考える(いわゆる基準モード)。また、励起によって $\sum_{j} S_{j}^{z}$ が減るような効果を考えるので $S_{\mathbf{k}}^{+}$ を考えず に十分である。Fourier 変換式 (5-15-12)の逆 Fourier 変換から、実空間における励起は

$$S_i^-(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i} S_{\mathbf{k}'}^- = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} S_{\mathbf{k}}^- = \frac{A_{\mathbf{k}}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i+\omega_{\mathbf{k}}t+\alpha_{\mathbf{k}})}$$
(5-15-18)

とかける。従って、スピンの成分の実部の時間発展は

$$S_{i}^{x}(t)|_{Re} = \frac{1}{2} (S_{i}^{+}(t) + iS_{i}^{-}(t))|_{Re} = \frac{i}{2} S_{i}^{-}(t)|_{Re}$$
$$= -\frac{|A_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{N}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i} + \omega_{\mathbf{k}}t + \alpha_{\mathbf{k}})$$
(5-15-19)

$$S_{i}^{y}(t)|_{Re} = \frac{1}{2i} (S_{i}^{+}(t) - iS_{i}^{-}(t))|_{Re} = -\frac{1}{2} S_{i}^{-}(t)|_{Re}$$
$$= -\frac{|A_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{N}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{i} + \omega_{\mathbf{k}} t + \alpha_{\mathbf{k}})$$
(5-15-20)

$$S_i^z(t) \approx S \tag{5-15-21}$$

式 (5-15-19)-(5-15-21) から分かるように、スピン S_i の x 成分と y 成分は波数ベクトル k の平面波の関数形 をもち、互いに位相が $\pi/2$ だけずれている。古典的に、スピンは z 軸について歳差運動をしている。この状態はスピン波とよばれる。

次にスピン波のエネルギ - 分散 $\omega_{\mathbf{k}}$ を求める。簡単のために格子定数 a の単純立方格子 (sc) を考える。この モデルで各格子点は $-a\mathbf{e}_x, a\mathbf{e}_x, -a\mathbf{e}_y, a\mathbf{e}_z, -a\mathbf{e}_z, a\mathbf{e}_z$ のずれた位置に 6 個だけの最近接格子点をもつ。従って

$$\gamma(\mathbf{k}) \equiv z - \sum_{\Delta \mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}}$$
$$= 6 - (e^{-ik_xa} + e^{ik_xa} + e^{-ik_ya} + e^{ik_ya} + e^{-ik_za} + e^{ik_za})$$
$$= 2(3 - \cos k_xa - \cos k_ya - \cos k_za)$$
(5-15-22)

長波長の近似で $ka \ll 1$ と考えて $\cos 0 2$ 次までの展開を適用すると

$$\omega_{\mathbf{k}} = \frac{4JS}{\hbar} \left(3 - 1 + \frac{1}{2} (k_x a)^2 - 1 + \frac{1}{2} (k_y a)^2 - 1 + \frac{1}{2} (k_z a)^2 \right)$$
$$= \frac{2JSa^2}{\hbar} k^2 \qquad (k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$
(5-15-23)

スピン波の分散関係が得られる.

次にスピン波が励起されたときのエネルギーについて考える。関係式 (5-15-3) と (5-15-12) から、

$$\frac{\mathrm{d}S_i^-}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar} \left[H; S_i^- \right] \implies \frac{\mathrm{d}S_{\mathbf{k}}^-}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar} \left[H; S_{\mathbf{k}}^- \right]$$
(5-15-24)

となっているので、スピンが全部そろっている基底状態 $|\varphi_0\rangle$ に $S_{\bf k}^-$ の時間微分を作用させ(5-15-14)と上の関係式を用いると

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}}S_{\mathbf{k}}^{-}|\varphi_{0}\rangle = \left[H;S_{\mathbf{k}}^{-}\right]|\varphi_{0}\rangle = HS_{\mathbf{k}}^{-}|\varphi_{0}\rangle - S_{\mathbf{k}}^{-}E_{0}|\varphi_{0}\rangle$$
(5-15-25)

とかけて、

$$HS_{\mathbf{k}}^{-}|\varphi_{0}\rangle = (E_{0} + \hbar\omega_{\mathbf{k}})S_{\mathbf{k}}^{-}|\varphi_{0}\rangle$$
(5-15-26)

となる。このことから、 $S_{\mathbf{k}}^{-}|\varphi_{0}\rangle$ はエネルギ - $E_{0} + \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ の Hの固有状態である.よって、 $S_{\mathbf{k}}^{-}$ はスピン波の量子を生成し、そのエネルギ - は $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ である。これをマグノンとよぶ。

ここで低温ではマグノンの間に相互作用がないと仮定する。カノニカル分布により、温度 $T = 1/k_{\rm B}\beta$ における熱平衡で系がエネルギ - $\epsilon = n\hbar\omega_{\bf k}$ をもつ確率は $\exp(-\beta n\hbar\omega_{\bf k})$ に比例する。従って、温度 T で n 個

のマグノンが励起される確率は $P_{\mathbf{k}}(n) = \exp(-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}}) / \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}})$ で与えられる。結局、温度 T において波数ベクトル k のマグノンの平均値は

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_{\mathbf{k}}(n)$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}}}} = -\frac{1}{\hbar \omega_{\mathbf{k}}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}}}$$

$$= -\frac{1}{\hbar \omega_{\mathbf{k}}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}$$

$$= \frac{1}{\hbar \omega_{\mathbf{k}}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}})$$

$$= \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1}$$

$$(5-15-27)$$

となる。1 次元の問題では、粒子が占有する領域が L のとき、周期的境界条件のもとで k 空間においてー つの状態が領域 $2\pi/L$ を占有する . V を系の体積とする、3 次元問題では、一つの k の状態は領域 $(2\pi)^3/V$ を占有することになる。よって、励起されたマグノンの総数は (k 空間の体積)×(k 状態あたりのマグノンの 数)/ $\left(\frac{(2\pi)^3}{V}\right)$ と表され、

$$\langle n \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \int_{B.Z.} \mathrm{d}^3 k \langle n_{\mathbf{k}} \rangle / \frac{(2\pi)^3}{V} = V \int_{B.Z.} \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_k} - 1}$$
(5-15-28)

である(ここで *B.Z.* は Brillouin 領域を意味する). マグノン一個はスピンの大きさを1だけ減らすので、 $M_0 = g\mu_{\rm B}NS/V$ をスピンが全部がそろっているときの磁化(飽和磁化)とすると、

$$M(T) = \frac{g\mu_{\rm B}(NS - \langle n \rangle)}{V} = M_0 - g\mu_{\rm B} \int_{B.Z.} \frac{{\rm d}^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1}$$
(5-15-29)

となる。この近似で波数 k の小さいモードを考えている. 被積分関数は $k \rightarrow 0$ で分散関係式 (5-15-23) より 発散そるので、積分は k の小さい値が最も効く. 従って、元々第一 Brillouin 領域についてであった積分を k 空間全体に拡張できる:

$$M(T) = M_0 - g\mu_{\rm B} \int_{\mathbf{k}^3} \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{\exp(\beta 2JSk^2 a^2) - 1}$$

= $M_0 - \frac{g\mu_{\rm B}}{2\pi^2} \int_0^\infty \mathrm{d}k \frac{k^2}{\exp(\beta 2JSk^2 a^2) - 1}$ (5-15-30)

(5-15-30)の計算では、3 次元極座標を用いて $d^3k = k^2 dk d(\cos \theta) d\phi$ と書いて、 θ や ϕ についての積分は 4π を与える.また、 $(2\beta JSa^2)^{1/2}k \equiv x$ とおいて

$$M(T) = M_0 - \frac{g\mu_{\rm B}}{2\pi^2} \frac{1}{(2\beta J S a^2)^{3/2}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^2}{\exp(x^2) - 1}$$

となる。Bose-Einstein 統計でよく用いられる積分

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^2}{\lambda \exp(x^2) - 1} \equiv g_{3/2}(\lambda)$$
 (5-15-31)

が $\lambda \rightarrow 1$ のとき $g_{3/2}(1) = 2.61$ であることを用いて

$$M(T) = M_0 - \frac{g\mu_{\rm B}}{2\pi^2} \frac{1}{(2\beta J S a^2)^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \times 2.61$$

= $M_0 \left[1 - \frac{2.61}{8} \frac{V}{NS} \left(\frac{k_{\rm B}T}{2\pi J S a^2} \right)^{3/2} \right]$
= $M_0 \left[1 - \frac{2.61}{8S} \left(\frac{k_{\rm B}T}{2\pi J S} \right)^{3/2} \right]$ (5-15-32)

(5-15-33)

となる。ただし、 $V = Na^3$ を用いた。故に、 $T \sim 0$ においてマグノンが励起される場合、磁化の温度変化は

$$\frac{M}{M_0} = 1 - a \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \quad \left(a = \frac{2.61}{8S} \left(\frac{k_B T_C}{2\pi JS}\right)^{3/2}, T_C : \text{Curie} \ \texttt{Lg}\right)$$
(5-15-34)

のようになる。これは Bloch の $T^{3/2}$ 法則と呼ばれる。

これに対して、平均場近似は

$$\frac{M}{M_0} = \left(1 - \frac{T}{T_{\rm C}}\right)^{1/2} \tag{5-15-35}$$

と与える。実際の強磁性体において、低温における磁化の温度依存性は (5-15-34) にしたがい、平均場近似 が予測するより磁化が急に減少する。このことは、それぞれの近似における最低励起状態の仮説から理解で きる。例えば図 67 のようにスピン 1/2 の一次元強磁性体を考える。平均場近似 (図 67(a)) では、第一励起 状態として、一つのスピンだけが反平行になっていると仮定する。この状態の励起エネルギーは、ハミルト ニアン (5-15-2) より $\Delta \epsilon = 2JS$ で比較的に大きいから、低温でこの励起が起こる確率 ($\propto \exp(-\Delta \epsilon/k_{\rm B}T)$) が非常に小さい。それに対して、スピン波 (図 67(b)) の場合、同じスピン減少が広い領域に渡って分布され るから、その励起エネルギー $\hbar\omega_{\bf k} = 2JS(ak)^2 (ak \ll 1)$ が小さく、励起が起こる確率が大きい。これが低 温における磁化の温度依存性の違いになっている (図 68)



図 67: スピン S = 1/2 のときの低温における最低励起状態:(a) 平均場近似、(b) スピン波の場合。

B0SB2120 Jana Lustikova (lustikova-at-gmx.net) 作成 (2012/07/19)

問題 6-1. 光の吸収を理解するために、力学的な強制振動の問題を考える。質量 m の物質に、バネ定数 K のバネを水平につけた。バネのもう一方の端は、壁に固定した。物質に $f(t) = f_0 e^{i\omega t}$ の力を加えたときの、定常状態の物質の振幅 x を求めよ。ただし、 ω は、バネの系の固有振動数ではないとする。この時、与えられた力のバネにする仕事を説明せよ。

答:

【運動方程式】

自然長からの変位を x とすると、質量 m の物質の運動方程式は



図 68: $T \sim 0$ における磁化の温度依存性。比較のため平均場 (a) とマグノン (b) の両方の結果を示す。ただし、式 (5-15-34) において S = 1/2, $T_{\rm C} = 1000$ K, $J/k_{\rm B} = 1$ K と評価した .



図 69: 強制振動のイメージ図 (f(t) は外力)

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -K\mathbf{x} + f(t) \tag{6-1-1}$$

である (図 69 参照)。よって、 $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ して、以下のような非同次二階微分方程式を解けば、物質の運動様子を知ることができる。

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{f(t)}{m}$$
(6-1-2)

まず、式 (6-1-2) の左辺を L[x] として、同次二階微分方程式である

$$L\left[x\right] = 0\tag{6-1-3}$$

を解く。式 (6-1-3) に $x = e^{\rho t}$ を代入すると、特性方程式

$$\rho^2 + \omega_0^2 = 0 \tag{6-1-4}$$

を得る。式 (6-1-4) の解は、 $\rho = \pm i\omega_0$ なので、

$$e^{-i\omega_0 t} = \cos \omega_0 t - i \sin \omega_0 t$$

$$e^{+i\omega_0 t} = \cos \omega_0 t + i \sin \omega_0 t$$
(6-1-5)

は、式(6-1-3)の解である。よって線形性より、

$$\frac{1}{2} \left(e^{+i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t} \right) = \cos \omega_0 t$$

$$\frac{1}{2i} \left(e^{+i\omega_0 t} - e^{-i\omega_0 t} \right) = \sin \omega_0 t$$
(6-1-6)

も式 (6-1-3)の解である。そして、これらの解こそが式 (6-1-3)の基本解である。よって、式 (6-1-2)の特解 は $x = C_1 \cos \omega_0 t + C_2 \sin \omega_0 t$ とおける (C_1, C_2 は定数)。定数変化法より、これを式 (6-1-2) に代入して

$$L[x] = C_1 L[\cos \omega_0 t] + C_2 L[\sin \omega_0 t] + \frac{d}{dt} (\dot{C}_1 \cos \omega_0 t + \dot{C}_2 \sin \omega_0 t) + \omega_0 (-\dot{C}_1 \sin \omega_0 t + \dot{C}_2 \cos \omega_0 t)$$
(6-1-7)
$$= \frac{f(t)}{m}$$

が得られ、これと $L[\cos \omega_0 t] = L[\sin \omega_0 t] = 0$ より

$$\omega_0(-\dot{C}_1 \sin \omega_0 t + \dot{C}_2 \cos \omega_0 t) = \frac{f(t)}{m} \\ \dot{C}_1 \cos \omega_0 t + \dot{C}_2 \sin \omega_0 t = 0$$
(6-1-8)

となればよく、よって

$$C_{1} = -\frac{f(t)}{m\omega_{0}} \sin \omega_{0} t$$

$$C_{2} = \frac{f(t)}{m\omega_{0}} \cos \omega_{0} t$$
(6-1-9)

従って、C₃, C₄ を定数として、X を式 (6-1-2) の一般解とすると

$$X = \cos \omega_0 t \int C_1 dt + \sin \omega_0 t \int C_2 dt$$

= $\frac{f_0}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} e^{i\omega t} + C_3 \cos \omega_0 t + C_4 \sin \omega_0 t$ (6-1-10)

今、運動の初期条件を

$$X(0) = \dot{X}(0) = 0 \tag{6-1-11}$$

として、式 (6-1-10) を式 (6-1-11) に代入し、C₃, C₄ を消去すると

$$X = \frac{f_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left(e^{i\omega t} - e^{i\omega_0 t} \right) = \frac{2f_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \sin \frac{(\omega_0 - \omega) t}{2} \exp\left(i \frac{\pi - (\omega_0 + \omega) t}{2} \right)$$
(6-1-12)



図 70: (a) 無次元化した振幅の振動数特性、 $(b)\omega = \frac{8}{9}\omega_0 = 2\pi$ のときのバネ変位の時間依存性が得られる。これが式 (6-1-2)の解となる。

【解析・求答】

今、バネ運動の振幅を A とすると、式 (6-1-12) より

$$\lim_{\omega \to \omega_0} X = \frac{f_0 t}{2m\omega_0} \exp\left(i(\frac{\pi}{2} - \omega_0 t)\right)$$
(6-1-13)

なので、 ω が ω_0 近傍 $(|\omega_0 - \omega| \ll 1)$ にある場合には

$$A = \frac{f_0 t}{2m\omega_0} \tag{6-1-14}$$

となる (但し $f_0 \ge 0$ とする)。これは、振幅が時間に比例して増大し、いつまで経っても運動系が定常状態 に達しないことを表している。よって、運動系が定常状態に達するためには、 ω が ω_0 の近傍にないこと必 要となる。その場合の A、即ち求めるべき定常状態のバネの振幅は、式 (6-1-12) より

$$A = \left| \frac{2f_0}{m \left(\omega_0^2 - \omega^2 \right)} \right|$$
(6-1-15)

であることがわかる。 ω/ω_0 と $m\omega_0^2 A/(2f_0)$ の関係は、図 70(a) のようになる。

ところで、時間 t = 0 から t = T までの、与えられた力のバネにする仕事 W は

$$W = \int_{0}^{T} f(t) \frac{dx}{dt} dt$$

= $\frac{f_{0}^{2}}{m} \left\{ -2e^{kT} \left(\cos kT - \sin kT \right) + 1 + \frac{i}{\omega_{0} + \omega} \frac{1}{k} \left(\cos kT + \sin kT \right) - \frac{i}{2k} \frac{1}{\omega_{0} + \omega} \right\}$ (6-1-16)

である (但し $k = (\omega - \omega_0)/2$)。定常状態 (図 70(b) 参照) のバネ運動の周期は $4\pi/(\omega_0 - \omega) = -2\pi/k$ である から、これを式 (6-1-16) の T へ代入することにより、外力のするバネ運動 1 周期分の仕事 W_c は

$$W_c = -\frac{i}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0^2}{m} \tag{6-1-17}$$

と求まる。 $\mathbf{Re}(W_c) = 0$ より、式 (6-1-17) は確かに「外力は仕事をしてない」という事実を満たしていることが確認できる。

a5sb2119 林勁 (a5sb2119@cs.he.tohoku.ac.jp) 作成 (/07/12/02)

問題 6-2. バネ定数 K のバネの先に質量 ω の物質をつけ、その物質に外力

$$f(t) = f_0 e^{i\omega t} \tag{6-2-1}$$

を加え、バネの固有振動数 ω_0 が外力の振動数 ω と等しいとする。この時、t = 0 から力を加えた場合の、 物質の振幅 x(t) を求めよ。また、与えられた力のバネのする仕事を説明せよ。物質に $\gamma \dot{x}$ のような摩擦力が 働く場合についても考察せよ。

答: バネの固有振動数を $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ とする。まず $\omega_0 \neq \omega$ として計算する。運動方程式をたてると、

$$m\ddot{x} = -Kx + f(t) \tag{6-2-2}$$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{f_0}{m} e^{i\omega t} \tag{6-2-3}$$

特殊解を *x*₁ として次を仮定する。

$$x_1 = Ae^{i(\omega t + \alpha)} \tag{6-2-4}$$

(6-2-4) を (6-2-3) に代入し、*A*, *α* を求めると、

$$\alpha = 0, \qquad A = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m}$$
 (6-2-5)

となるので、

$$x_1 = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m} e^{i\omega t}$$
(6-2-6)

である。(6-2-3)の解を $x = x_0 + x_1$ とすると、 x_0 は、

$$\ddot{x_0} + \omega_0^2 x_0 = 0 \tag{6-2-7}$$

を満たさなければならない。これより、

$$x_0 = Be^{i(\omega_0 t + \beta)} \tag{6-2-8}$$

となる。よって、次の(6-2-3)の解が得られる。

$$x = Be^{i(\omega_0 t + \beta)} + \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m} e^{i\omega t}$$
(6-2-9)

さて、t = 0の初期条件として、

$$x(0) = \dot{x}(0) = 0 \tag{6-2-10}$$

を(6-2-9)に代入して、実部のみ考えると、

Real
$$x(0) = B\cos\beta + \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m} = 0$$
 (6-2-11)

$$\operatorname{Real} \dot{x}(0) = -\omega_0 B \sin \beta = 0 \tag{6-2-12}$$

これらより、

$$\beta = 0, \qquad B = -\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m}$$
(6-2-13)

となる。従って、

$$x(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m} (e^{i\omega t} - e^{i\omega_0 t})$$
(6-2-14)

である。式 (6-2-14)の実部を最後に図 (a) に示す。今、ω₀ ωの場合を考えるので、式変形していくと、

Real
$$x(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{f_0}{m} (\cos \omega t - \cos \omega_0 t)$$

 $= \frac{1}{\omega + \omega_0} \frac{f_0}{m} t \sin(\frac{\omega + \omega_0}{2} t) \cdot \left(\frac{\omega - \omega_0}{2} t\right)^{-1} \sin(\frac{\omega - \omega_0}{2} t)$
 $= \frac{f_0}{2\omega m} t \sin \omega t, (\omega_0 \to \omega)$

これが求める解である。この式を最後に図 (a) に示す。振幅は振動しながら時間とともに大きくなっている。 与えられた力は、バネに吸収され共鳴を起こしている。次に、与えられた力のバネのする仕事を1周期分計 算する。 $\omega \neq \omega_0$ の時、

$$W = -\int_{0}^{\frac{2\pi}{\omega_{0}}} f(t)x(t)dt$$

= $-\int_{0}^{\frac{2\pi}{\omega_{0}}} f_{0}e^{i\omega t} \frac{1}{\omega_{0}^{2} - \omega^{2}} \frac{f_{0}}{m} \left(e^{i\omega t} - e^{i\omega_{0}t}\right) dt$
= $\frac{1}{\omega^{2} - \omega_{0}^{2}} \frac{f_{0}^{2}}{m} \left[\frac{1}{2i\omega}e^{\frac{\omega}{\omega_{0}}\pi i} - \frac{1}{i(\omega + \omega_{0})}e^{2\frac{\omega}{\omega_{0}}\pi i}\right]$

ここで、 $\omega \simeq \omega_0$ として、 $\omega + \omega_0 \simeq 2\omega$ 、 $\frac{\omega}{\omega_0} \simeq 1$ を用いて計算すると、

$$W = \frac{f_0^2}{2m\omega^2(\omega_0 - \omega)i}$$
(6-2-15)

従って、

$$\text{Real } W = 0 \tag{6-2-16}$$

となる。 $\omega = \omega_0$ の時については、

Real
$$W = -\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} f_0 \cos \omega t \frac{f_0}{2\omega m} t \sin \omega t dt$$

$$= -\frac{f_0^2}{4\omega m} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} t \sin 2\omega t dt$$
$$= \frac{\pi f_0^2}{4\omega^3 m}$$

と計算される。

さらに、摩擦力が働く場合を考える。運動方程式は、

$$m\ddot{x} = -Kx - \gamma \dot{x} + f_0 e^{i\omega t} \tag{6-2-17}$$

$$\ddot{x} + \frac{\gamma}{m}\dot{x} + \omega_0^2 x = f_0 e^{i\omega t} \tag{6-2-18}$$

先程と同様に、特殊解を x₁ として次を仮定して解くと、

$$x_1 = Ae^{i(\omega t + \alpha)} \tag{6-2-19}$$

$$\tan \alpha = \frac{\frac{\gamma}{m}\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}, \quad A = \frac{f_0}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\frac{\gamma}{m})^2}\omega^2}$$
(6-2-20)

となる。次に (6-2-18) の解を $x = x_0 + x_1$ とすると、 x_0 は、

$$\ddot{x_0} + \frac{\gamma}{m}\dot{x_0} + \omega_0^2 x_0 = 0 \tag{6-2-21}$$

を満たさなければならない。これからは、時間とともに減衰して0に近付く振動の解が得られる。従って、 十分に時間が経った後での(6-2-18)の解は、

$$x(t) = x_1 = Ae^{i(\omega t + \alpha)}$$
(6-2-22)

である。式 $x = x_0 + x_1$ のグラフを最後に図 (b) に示す。その時、振幅 $A \sqcup \omega$ に依存し、(6-2-20) の A の分 母を完全平方の形に変形すると、

$$(\omega^{2} - \omega_{0}^{2})^{2} + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^{2} \omega^{2} = \left[\omega^{2} - \left\{\omega_{0}^{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\gamma}{m}\right)^{2}\right\}\right]^{2} + \omega_{0}^{2}\left(\frac{\gamma}{m}\right)^{2} - \frac{1}{4}\left(\frac{\gamma}{m}\right)^{4}$$
(6-2-23)



図 71: 時間に対する振幅のグラフ (a) 摩擦無しでの $\omega \neq \omega_0$ (実線) と $\omega = \omega_0$ (破線) (b) 摩擦有りでの $\omega \neq \omega_0$ (実線) と $\omega = \omega_0$ (破線)

より、

$$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 \tag{6-2-24}$$

の時に振幅 A は最大となる。叉、 $\omega_0 = \omega$ の時には、

$$\alpha = -\frac{\pi}{2}, \qquad A = \frac{mf_0}{\gamma\omega} \tag{6-2-25}$$

従って、十分に時間が経った後の (6-2-18) の解は、

$$x(t) = \frac{mf_0}{\gamma\omega} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}$$
(6-2-26)

である。この時の $x = x_0 + x_1$ のグラフを最後に図 (b) にしめす。 以下にこれまでの4つの式をグラフに示すが、

$$\omega = 1, \omega_0 = 1.1, m = 0.05, f_0 = 1, \gamma = 0.1 \tag{6-2-27}$$

とした。

A4SB2078 高橋 裕 (bjbdr004@yahoo.co.jp) 作成 (07/01/23)

問題 6-3. (Plank の輻射式) 温度 T で角振動数 $\omega \ge \omega + d\omega$ の間の電磁場のエネルギーが

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1}$$
(6-3-1)

で与えられることを示せ。ただし、 $k_{\rm B},c$ はボルツマン定数、光速である。また T がそれぞれ金の融点 (1064)、マンガンの融点 (1244)、鉄の融点 (1535)での $u(\omega,T)$ を ω の関数でプロットせよ。 $u(\omega,T)$ の極大値は T とどういう関係にあるか?

答: $\omega + d\omega$ の範囲における電磁場のエネルギーは、(状態密度) × $(d \omega)$ × (光子ガスの分布関数) × (光子-つあたりのエネルギー) で求められるのでそれぞれの項をまず求めていく。 まず角振動数 ω の電磁波を、一粒子あたりのエネルギー *E* について

$$E = \hbar\omega \tag{6-3-2}$$

を持つ光子であると考える。ω と-ω は同一であるという条件(固定端条件)で考えると、一次元の場合には 光子は角振動数ω空間に

$$\omega_0 = \frac{\pi c}{L} \tag{6-3-3}$$

の間隔で均一に分布しているといえる。(ただし固定端条件より角振動数ωは正)従ってω空間における微 視的体積は

$$\frac{\pi^3 c^3}{V} \tag{6-3-4}$$

と書くことができる。これを用いてまずは電磁波の状態密度 $g(\omega)$ を求める。状態密度は ω 空間を考えたと きの厚さ $d\omega$ の球殻を考えると、

$$g(\omega) \times 1$$
状態あたりの体積 (微視的体積) = 球殻の体積 (6-3-5)

と考えられるので、

$$g(\omega)d\omega = \frac{\frac{1}{8} \times 4\pi\omega^2}{\frac{(\pi c)^3}{V}} \times 2$$
(6-3-6)

と書ける。ここで分子の¹/₈ は *ω* が正であるという固定端の条件より与えられている。また、最後の×2の 項は電磁波は二つの独立な横波モードであることから来る2つの自由度によっている。これを計算すると

$$g(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}d\omega \tag{6-3-7}$$

が得られる。最後に、光子はボーズ粒子として扱うことができるので、光子ガスの分布関数は

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1} \tag{6-3-8}$$

である。したがって (6-3-4)、(6-3-7)、(6-3-8) より

$$u(\omega,T)d\omega = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1}$$
(6-3-9)

体積を V=1(L=1) にとると

$$u(\omega,T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1}$$
(6-3-10)

となり要求された式となる。

最後に、温度を T が金の融点 (1064)、マンガンの融点 (1244)、鉄の融点 (1535)にとった場合の $u(\omega,T)$ のグラフを求める。グラフ化したときに縦軸と横軸の値が煩雑になるために変数変換より横軸に

$$x = \hbar\omega \tag{6-3-11}$$

とする x(eV) をとる。これを用いて (6-3-10) 式を変形して

$$au(x,T) = \hbar^2 \pi^2 c^3 u(x,T) = \frac{x^3}{e^{x/k_{\rm B}T} - 1}$$
(6-3-12)

とし、この最右辺のグラフをプロットした。そのグラフが以下になった。

これからわかるようにu(x,T)の極大値は,Tの増加に伴って値が大きくなり、エネルギー(角振動数)が大きい位置にピークが現れるようになっている。

A4SB2053 齊藤達也 (saitatsu@hotmail.co.jp) 作成 (2006/12/5)

問題 6-4. 前問で、 $\hbar\omega$ が $k_{\rm B}T$ に比べて非常に小さいときと大きいときの $u(\omega, T)$ の関数形を、それぞれ Rayleigh-Jeans の輻射式、と Wien の輻射式と呼ぶ。この関数形を、 ω および電磁波の波長 λ の関数として求めよ。 T = 1000K,の時の Plank, Rayleigh-Jeans, Wien の輻射式をプロットせよ。

答: $\hbar\omega \ll k_{\rm B}T$ の時、

$$e^{\hbar\omega/k_BT} = 1 + (\frac{\hbar\omega}{k_BT}) + \frac{1}{2!}(\frac{\hbar\omega}{k_BT})^2 + \frac{1}{3!}(\frac{\hbar\omega}{k_BT})^3 + \dots$$
(6-4-1)



図 72: (a) 金の融点 (1064)、マンガンの融点 (1244)、鉄の融点 (1535)における au(x,T) のグラフ

とマクローリン展開を考え、第2項までを用いて近似すると

$$u(\omega,T)d\omega \simeq \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{1 + (\frac{\hbar\omega}{k_{\rm P}T}) - 1} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_{\rm B} T d\omega$$
(6-4-2)

となる。 $\omega=2\pi c/\lambda$ であり、 $d\omega/d\lambda=-2\pi c/\lambda^2$ を用いると

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi k_{\rm B} T}{\lambda^4} \tag{6-4-3}$$

を得る。(Rayleigh-Jeans の輻射式)



図 73: Planck, Rayleigh-Jeans, Wein の輻射式 (a) 振動数大きい範囲 (b) 振動数小さい範囲

 $\hbar \omega \gg k_{\rm B} T$ の時、

$$e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1 \simeq e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} \tag{6-4-4}$$

と近似すると、

$$u(\omega,T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1} \simeq \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_{\rm B}T} d\omega$$
(6-4-5)

となる。λを用いて表すと、

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/k_{\rm B}T\lambda}$$
(6-4-6)

を得る。(Wien の輻射式)

T = 1000の時の Planck, Rayleigh-Jeans, Wien の輻射式を ω の関数でプロットしたものを以下の図 73 に示 す。(b) は振動数の小さい範囲で表示したもの

A4SB2029 岡本大典 (dice12122000@yahoo.co.jp) 作成 (07/1/22)

- 問題 6-5. 真空中の電磁場 E と B をベクトルポテンシャル A で表せ。この時、どのようなベクトルポテンシャル と静電ポテンシャルに対してどのようなゲージを取ったら良いか、いくつかのゲージの場合で調べてみよ。
 - 答: 真空中の Maxwell 方程式は次のように書ける。

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0 \tag{6-5-1}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{6-5-2}$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$
(6-5-3)

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$
(6-5-4)

(6-5-2)とベクトル解析の恒等式 $\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{V} = 0$ より

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \tag{6-5-5}$$

を満たすベクトルポテンシャル A(r,t) が存在し、(6-5-5) を (6-5-3) に代入して変形すると

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \mathbf{0} \tag{6-5-6}$$

さらに、(6-5-6)の左辺の()の中は任意の微分可能なスカラー量 ϕ に対するベクトル解析の恒等式 $\nabla \times \nabla(-\phi) = \mathbf{0}$ を用いると

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla\phi \implies \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\phi \tag{6-5-7}$$

のように書ける。よって、(6-5-5)、(6-5-7) で示すように E と B をベクトルポテンシャル A で表すことが できた。ここで、スカラー量を ϕ ではなく $-\phi$ としたのは電磁場のスカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{r},t)$ に対して電 場 E が E = $-\nabla \phi$ と定義されているからである。(6-5-5) において、任意の微分可能なスカラーポテンシャ $\mu u(\mathbf{r},t)$ を用いて A = A' + ∇u とすると

$$\nabla \times (\mathbf{A}' + \nabla u) = \nabla \times \mathbf{A}' + \nabla \times \nabla u = \nabla \times \mathbf{A}'$$
(6-5-8)

となり、(6-5-5)の式は不変である。(6-5-6)においても $\mathbf{A} = \mathbf{A}' + \nabla u$ と置き換えると

$$-\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{A}' + \nabla u) - \nabla \phi = -\frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} - \frac{\partial \nabla u}{\partial t} - \nabla \phi = -\frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} - \nabla \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \phi\right)$$
(6-5-9)

となり、 u, ϕ は任意であったから (6-5-9) の右辺の () の中を改めて ϕ' と書けば

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi' \tag{6-5-10}$$

つまり、ベクトルポテンシャル A には ∇u だけ不定性が許されることになる。そして、上で見たように ϕ に も $\partial u/\partial t$ の不定性が許される。このような不定性による

$$\begin{cases} \mathbf{A} = \mathbf{A}' + \nabla u \\ \phi = \phi' + \frac{\partial u}{\partial t} \end{cases}$$
(6-5-11)

のような変換をゲージ変換と呼ぶ。以下に、よく用いられるゲージの取り方を示す。(6-5-5)の両辺の rot を とり、左辺に (6-5-4) を代入して右辺に公式 $\nabla \times \nabla \times \mathbf{V} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{V}) - \nabla^2 \mathbf{V}$ を適用すれば

$$\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$$
(6-5-12)
左辺の E に (6-5-6) を代入して整理すれば

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{A} = \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial t}\right)$$
(6-5-13)

が得られる。ここで、

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \tag{6-5-14}$$

を満たす条件を付けると(6-5-13)は

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{A} = \mathbf{0}$$
(6-5-15)

と書ける。この式に $\mathbf{A} = \mathbf{A}' +
abla u$ を代入し、 $abla^2$ が他の abla と可換であることを使うと

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{A}' + \nabla \left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) u = \mathbf{0}$$
(6-5-16)

となるが、A' も A と同様の方程式 (6-5-15) を満たさなければならないので

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) u = 0 \tag{6-5-17}$$

という方程式を満たすことが条件となる。また、(6-5-7)の両辺の div をとると

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \cdot \mathbf{A} \right) - \nabla^2 \phi \tag{6-5-18}$$

を得るが、(6-5-1)より左辺は0となり、(6-5-14)の関係を使って右辺のAを ϕ に換えると次の式を得る。

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \phi = 0 \tag{6-5-19}$$

(6-5-14) のように取ったゲージを Lorentz ゲージと呼び、(6-5-14) の条件を Lorentz 条件と呼ぶ。Lorentz ゲージにおいて、方程式 (6-5-19) の解を *U*(**r**,*t*) として (6-5-17) に対して

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \phi \tag{6-5-20}$$

を要求すると U は (6-5-17)、(6-5-19)の両方の条件を満たす。この U を用いて新たなゲージを

$$\begin{cases} \mathbf{A}_C = \mathbf{A} + \nabla U \\ \phi_C = \phi - \frac{\partial U}{\partial t} = 0 \end{cases}$$
(6-5-21)

のように定めることができる。このゲージを Coulomb ゲージと呼ぶが、今の場合は真空中なので放射ゲージとも呼ばれる。このゲージの A_C, ϕ_C を用いると (6-5-14) より

$$\nabla \cdot \mathbf{A}_C = 0 \tag{6-5-22}$$

が分かる。

Lorentz
$$\dot{\mathcal{T}} - \dot{\mathcal{Y}} \quad \begin{cases} \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \\ \left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{A} = \mathbf{0} \\ \left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \phi = 0 \end{cases}$$

Coulomb $\dot{\mathcal{T}} - \dot{\mathcal{Y}} \quad \begin{cases} \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \left(\nabla^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{A} = \mathbf{0} \\ \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \end{cases}$

A4SB2065 菅井裕之 (Hiroyuki.Sugai@seikyou.ne.jp) 作成 (07/1/26)

- 問題 6-6. (時間に依存する摂動論) あるハミルトニアン H_0 とその固有状態 (エネルギー $\hbar\omega_i$, 波動関数 φ_i) に、 周期的に変動する摂動 $V = V_0 e^{-i\omega t}$ が t = 0 から加わるとする。t = 0 で基底状態 i = 0 ($\omega_0 = 0$) に存在していた電子が、t = t で i 番目の励起状態にいる振幅 $b_i(t)$ (確率 $|b_i(t)|^2$) を求めよ。この場合の電子のエネル ギーは、どのように表されるか。
 - 答: シュレディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi \tag{6-6-1}$$

 H_0 の固有関数を φ_0 とする。 φ_i は次を満たす。

$$H_0\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i = \hbar\omega_i\varphi_i \tag{6-6-2}$$

 φ_i は完全系を張るから、 Ψ は次のように書ける。

$$\Psi = e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} c_i(t) \varphi_i \tag{6-6-3}$$

これをシュレディンガー方程式に入れて、

$$i\hbar \left[-i\omega_o e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} \dot{c}_i \varphi_i \right] = (H_0 + V) \left[e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} c_i(t) \varphi_i \right]$$
(6-6-4)

ここで、 $c_i = e^{-i\omega_i t} b_i(t)$ とおくと、 $\dot{c} = -i\omega_i c_i + e^{-i\omega_i t} \dot{b_i}$ なので (6-6-4) に入れると、

$$i\hbar \Big[-i\omega_o e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} -i\omega_i c_i \varphi_i + \sum_{n=1} e^{-i\omega_i t} \dot{b}_i \varphi_i \Big]$$

= $H_0 \Big[e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} c_i \varphi_i \Big] + V \Big[e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} c_i \varphi_i \Big]$ (6-6-5)

左辺第一項、第二項と右辺第一項はキャンセルするので、

$$i\hbar \sum_{n=1} e^{-i\omega_i t} \dot{b}_i \varphi_i = V \Big[e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{n=1} c_i \varphi_i \Big]$$
(6-6-6)

ここで近似を行う。t = 0 で $c_i = 0$ だから、 c_i は微少量である。V も微少量だから、上の等式で微少量の一次までとって、

$$i\hbar \sum_{n=1} e^{-i\omega_i t} \dot{b}_i \varphi_i = V e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 \tag{6-6-7}$$

 φ_i との内積をとると、

$$i\hbar e^{-i\omega_i t} \dot{b}_i = e^{-i\omega_0 t} < \varphi_i |V|\varphi_0 > \tag{6-6-8}$$

 $V = V_0 e^{-i\omega t}$ を入れて、整理すると

$$\dot{b_i} = \frac{1}{i\hbar} e^{i(\omega_i - \omega_0 - \omega)t} < \varphi_i | V_0 | \varphi_0 >$$
(6-6-9)

積分して、

$$b_{i} = \frac{1}{i\hbar} \frac{e^{i(\omega_{i}-\omega_{0}-\omega)t}-1}{i(\omega_{i}-\omega_{0}-\omega)} < \varphi_{i}|V_{0}|\varphi_{0} >$$

$$= \frac{2}{i\hbar} \frac{\sin[(\omega_{i}-\omega_{0}-\omega)t/2]}{(\omega_{i}-\omega_{0}-\omega)} e^{-i(\omega_{i}-\omega_{0}-\omega)t/2} < \varphi_{i}|V_{0}|\varphi_{0} >$$
(6-6-10)

ゆえに、

$$|b_i(t)|^2 = \frac{4}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_i - \omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_i - \omega_0 - \omega)^2} | \langle \varphi_i | V_0 | \varphi_0 \rangle|^2$$
(6-6-11)

この時のエネルギーは

$$E = \int d\mathbf{r} \ \Psi^* i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

=
$$\int d\mathbf{r} \ \Psi^* i\hbar \left[-i\omega_0 e^{-i\omega_0 t} \varphi_0 + \sum_{i=1} \dot{c}_i \varphi_i \right]$$

=
$$i\hbar \left[-i\omega_0 + \sum_{i=1} c_i^* \dot{c}_i \right]$$

=
$$i\hbar \left[-i\omega_0 + \sum_{i=1} (-i\omega_i |b_i|^2 + b_i^* \dot{b}_i) \right]$$
 (6-6-12)

*b***b*を計算すると、

$$b_i^* \dot{b_i} = \frac{2}{\hbar^2} \frac{\sin[(\omega_i - \omega_0 - \omega)t/2)]}{(\omega_i - \omega_0 - \omega)} e^{-\frac{1}{2}i(\omega_i - \omega_0 - \omega)t} |V_{i0}|^2$$
(6-6-13)

となるので E は

$$E = \hbar\omega_0 + \sum_{i=1} \hbar\omega_i |b_i|^2 + i \sum_{i=1} \frac{2}{\hbar} \frac{\sin[(\omega_i - \omega_0 - \omega)t/2)]}{(\omega_i - \omega_0 - \omega)} e^{-\frac{1}{2}i(\omega_i - \omega_0 - \omega)t} |V_{i0}|^2$$
(6-6-14)

98SB2050 白根直人 (shirane@iiyo.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (07/02/05)

- 問題 6-7. 前問の状況を、一次元の量子井戸で具体的に計算してみよう。無限に高いポテンシャルに囲まれた、 -a/2 < x < a/2に閉じ込められた電子の固有状態に対して、 $b_i(t)$ (確率 $|b_i(t)|^2$)を求め、i = 2, 3, 4 で t の 関数としてプロットせよ。ただし、 $\hbar\omega = 3\hbar\omega_1/4$ とする。また $V_0 = bx$ とする。(b は定数)
 - 答: i = 1のときを基底状態としたとき、i番目の状態にいる確率 $|b_i(t)|^2$ は前問の結果より

$$|b_i(t)|^2 = \frac{4\sin^2(\frac{\omega_i - \omega - \omega_1}{2}t)}{\hbar^2(\omega_i - \omega - \omega_1)^2} |V_{i1}|^2$$
(6-7-1)

$$V_{i1} = \langle \Psi_i | V_0 | \Psi_1 \rangle \tag{6-7-2}$$

ここで無限に高い一次元の井戸型ポテンシャル

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (|x| < \frac{a}{2}) \\ \infty & (|x| > \frac{a}{2}) \end{cases}$$
(6-7-3)

の中の自由粒子の波動関数 Ψ_n はシュレーディンガー方程式を解くことにより $|x| < \frac{a}{2}$ でのみ値を持ち、その具体形は

$$\Psi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & n: \textbf{B} \mathbf{\mathfrak{B}} \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & n: \mathbf{\mathfrak{F}} \mathbf{\mathfrak{B}} \end{cases}$$
(6-7-4)

で与えられる。

また、このときのエネルギー固有値 E_n は

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi}{2ma^2} n^2 = E_1 n^2 \quad (n \text{ lt} \texttt{l} \texttt{M} \texttt{X})$$
(6-7-5)

である。

ここで、*V*₀ が

$$V_0 = bx \tag{6-7-6}$$

であたえられるとき、

$$V_{i1} = <\Psi_i | bx | \Psi_1 > \tag{6-7-7}$$

を考慮して具体的に計算してみる。まず、i が奇数のとき

$$V_{i1} = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx \frac{2b}{a} x \sin\left(\frac{i\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$
(6-7-8)

ここで被積分関数は奇関数なので

$$V_{i1} = 0$$
 (6-7-9)

また i が偶数のときは被積分関数が隅関数になることを考慮して

$$V_{i1} = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx \frac{2b}{a} x \cos\left(\frac{i\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$
$$= \int_{0}^{\frac{a}{2}} dx \frac{4b}{a} x \cos\left(\frac{i\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$
$$= \frac{2b}{a} \int_{0}^{\frac{a}{2}} dx x \left\{ \sin\left(\frac{(i+1)\pi}{a}x\right) + \sin\left(\frac{(i-1)\pi}{a}x\right) \right\}$$
(6-7-10)

ここで

$$J_{i+1} \equiv \int_0^{\frac{a}{2}} dx \, x \sin\left(\frac{(i+1)\pi}{a}x\right)$$
(6-7-11)

を定義すると

$$J_{i+1} = \frac{a}{(i+1)\pi} \left[-x \cos\left(\frac{(i+1)\pi}{a}x\right) \right]_0^{\frac{a}{2}} + \frac{a}{(i+1)\pi} \int_0^{\frac{a}{2}} dx \cos\left(\frac{(i+1)\pi}{a}x\right) = (-1)^{i/2} \left\{ \frac{a}{(i+1)\pi} \right\}^2$$
(6-7-12)

同様に J_{i-1} も計算すると

$$J_{i-1} = -(-1)^{i/2} \left\{ \frac{a}{(i-1)\pi} \right\}^2$$
(6-7-13)

以上の結果を(6-7-10)に代入して

$$V_{i1} = (-1)^{i/2} \frac{2ab}{\pi^2} \left(\frac{1}{(i+1)^2} - \frac{1}{(i-1)^2} \right)$$
(6-7-14)

よってこれらをまとめると、kを0以上の整数として

$$V_{i1} = \begin{cases} \frac{2ab}{\pi^2} \left(\frac{1}{(i-1)^2} - \frac{1}{(i+1)^2} \right) & i = 4k+2\\ -\frac{2ab}{\pi^2} \left(\frac{1}{(i-1)^2} - \frac{1}{(i+1)^2} \right) & i = 4k+4\\ 0 & \texttt{SSM} \end{cases}$$
(6-7-15)

となる。次に、 $\Delta \omega_i \equiv \omega_i - \omega - \omega_1$ を計算すると題意より $\omega = \frac{3}{4}\omega_1$ 、 $E_i = \hbar \omega_i = E_1 i^2$ を考慮して

$$\Delta \omega_i = \omega_i - \frac{3}{4}\omega_1 - \omega_1$$

$$= \frac{E_i}{\hbar} - \frac{7E_1}{4\hbar}$$

$$= \frac{E_1 i^2}{\hbar} - \frac{7}{4\hbar}E_1$$

$$= \frac{4i^2 - 7}{4\hbar}E_1$$
(6-7-16)

以上を式 (6-7-1) に代入して

$$|b_i(t)|^2 = \frac{4^4 a^2 b^2 E_1^2}{(4i^2 - 7)^2 \pi^4} \left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right)^2 \sin^2\left(\frac{4i^2 - 7}{8\hbar}t\right)$$
(6-7-17)

が得られる。ここで V_{i1} をi = 2, 3, 4について計算すると

$$V_{21} = \frac{16ab}{9\pi^2} \tag{6-7-18}$$

$$31 = 0$$
 (0 7 10)
 $32ab$ (6 7 20)

$$V_{41} = -\frac{32ab}{225\pi^2} \tag{6-7-20}$$

が得られる。更に、 $\Delta \omega_i \mathbf{e} i = 2, 4$ について計算すると







図 75: i = 4 への確率

$$\Delta\omega_2 = \frac{9}{4\hbar}E_1\tag{6-7-21}$$

$$\Delta\omega_4 = \frac{57}{4\hbar} E_1 \tag{6-7-22}$$

となる。よってこれらを式 (6-7-17) に代入して

$$|b_2(t)|^2 = \frac{4^7 a^2 b^2}{9^4 \pi^4 E_1^2} \sin^2\left(\frac{9E_1}{8\hbar}t\right)$$
(6-7-23)

$$|b_3(t)|^2 = 0 \tag{6-7-24}$$

$$|b_4(t)|^2 = \frac{4^8 a^2 b^2}{57^2 \times 225^2 \pi^4 E_1^2} \sin^2\left(\frac{57E_1}{8\hbar}t\right)$$
(6-7-25)

となる。このときのグラフを 図 74,75 に示す。ただし、a = 100Å、 $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi}{2ma^2} \approx 1.23$ meV、b = 0.1meV/nm、とした。

A4SB2105 堀田 翔 (st6405@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (07/1/25)

問題 6-8. (自由電子の光の吸収 Drude-Zener 則) 自由電子の光の吸収係数はプラズマ振動数以下ではおおよそ波 長の2乗に比例することを示せ。

答: 光の吸収係数は $\mathbf{J} = \rho \mathbf{E}$ より

$$\alpha(\omega) = \frac{\operatorname{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E})}{\epsilon_0 |\mathbf{E}|^2}$$
(6-8-1)

$$\alpha(\omega) = \frac{\text{Re}\sigma}{\epsilon_0} \tag{6-8-2}$$

 $\sigma = \frac{\sigma_0}{1-\iota\omega\tau}$ 、 $\sigma_0 = \omega_p^2 \tau$ より

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\epsilon_0 (1 + (\omega \tau)^2)} \tag{6-8-3}$$

 $\omega > \omega_p$ の条件で、金属のプラズマ振動数・自由電子の緩和時間はそれぞれ $\omega_p \simeq 10^{15} {
m sec}^{-1}$ 、 $\tau \simeq 10^{-14} {
m sec}$ から $\omega \tau > \omega_p \tau \gg 1$ より

$$\alpha(\omega) \simeq \frac{\omega_p^2 \tau}{\epsilon_0 (\omega \tau)^2} \tag{6-8-4}$$

 $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$ より

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi^2 \epsilon_0 \tau} \lambda^2 \tag{6-8-5}$$

ゆえに吸収係数はプラズマ振動数以下では波長の2乗に比例する。

a4sb2075 高野悠 (mikannto15@yahoo.co.jp) 作成 (07/2/2)

- 問題 6-9. (複素誘電率) 金属の直流の電気伝導度 (Cu,Ag,Na,K) を調べ、そこから緩和時間 τ を見積もれ。ま たプラズマ振動数 ω_p を評価せよ。この τ , ω_p をもちいて、複素誘電率 $\varepsilon(\omega)$ の実部と虚部を求め、Cu の例 に関して $\varepsilon(\omega)$ をプロットしてみよ。ここから Cu が赤っぽい色をしているということができるか?
 - 答: 直流電気伝導度 σ と緩和時間 τ の関係は、電子数密度 n、電子質量 m、電荷 e を用いて、

$$\tau = \frac{m}{ne^2}\sigma\tag{6-9-1}$$

である。273K の Cu において、 $\sigma = 6.45 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ であり、 $n = 8.47 \times 10^{28} m^{-3}$ である。また、 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{Kg}, e = 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ を使うことにより、緩和時間は、

$$\tau = \frac{m}{ne^2}\sigma$$

$$= \frac{9.11 \times 10^{-31} \text{Kg}}{8.47 \times 10^{28} \text{m}^{-3} \times (1.60 \times 10^{-19} \text{C})^2} \times 6.41 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 2.69 \times 10^{-14} \text{s}$$
(6-9-2)

と見積もることができる。

また、プラズマ振動数 ω_p は、

$$\omega_p = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \tau}\right)^{1/2} \tag{6-9-3}$$

で与えられ、 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2 m^{-2} N^{-1}$ であるから、

$$\omega_{p} = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_{0}\tau}\right)^{1/2} \\
= \left(\frac{6.41 \times 10^{7} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{8.85 \times 10^{-12} C^{2} m^{-2} N^{-1} \times 2.69 \times 10^{-14} s}\right)^{1/2} \\
= 1.64 \times 10^{16} s^{-1}$$
(6-9-4)

と評価できる。また、この ω_p を求める際に、 $\omega_p = \sqrt{ne^2/\varepsilon_0 m}$ を使って求めても、同じ値となる。同様にして、Ag,Na,K について求めることができ、下の表にその結果をまとめる。

| 金属 | $\sigma(\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1})$ | $n(m^{-3})$ | $	au(\mathrm{s})$ | $\omega_p(\mathrm{s}^{-1})$ |
|----|---|----------------------|------------------------|-----------------------------|
| Cu | 6.41×10^7 | 8.47×10^{28} | 2.69×10^{-14} | 1.64×10^{16} |
| Ag | $6.62 	imes 10^7$ | 5.86×10^{28} | 4.02×10^{-14} | $1.36 	imes 10^{16}$ |
| Na | 2.38×10^7 | 2.65×10^{28} | 3.20×10^{-14} | $9.17 	imes 10^{15}$ |
| Κ | 1.64×10^7 | 1.40×10^{28} | 4.17×10^{-14} | 6.67×10^{15} |

次に誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ を考える。誘電関数の実部 $\varepsilon_1(\omega)$ と、虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ はそれぞれ、

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}$$
$$= 1 - \frac{(\hbar\omega_p)^2}{(\hbar\omega)^2 + (\hbar/\tau)^2}$$
(6-9-5)

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{1}{\omega\tau} \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} + \tau^{-2}}$$
$$= \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\hbar}{\tau} \frac{(\hbar\omega_{p})^{2}}{(\hbar\omega)^{2} + (\hbar/\tau)^{2}}$$
(6-9-6)

である。Cu において、

$$\hbar \omega_p = 1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \times 1.64 \times 10^{-16} \text{s}^{-1}
= 1.73 \times 10^{-18} \text{J}$$
(6-9-7)

$$\hbar \omega_p / e = 1.73 \times 10^{-18} / 1.602 \times 10^{-19} \text{eV}$$

= 10.8eV (6-9-8)

$$\frac{\hbar}{\tau} = \frac{1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{2.69 \times 10^{-14} \text{s}}
= 3.92 \times 10^{-21} \text{J}$$
(6-9-9)
$$\frac{\hbar}{\tau e} = 3.92 \times 10^{-21} / 1.602 \times 10^{-19} \text{eV}$$

$$= 0.0245 \text{eV}$$
 (6-9-10)

となるので、これを式 (6-9-5)、(6-9-6) に代入し、グラフを書くと、図 76 のように、 ω_p で $\varepsilon_1 = 0$ 、 $\varepsilon_2 \sim 0$ 、 $\omega \rightarrow \infty$ で $\varepsilon_1 \rightarrow 1$ 、 $\varepsilon_2 \sim 0$ という値をとる。。

プラズマ周波数は、10.8eV という紫外域にあり、これよりも低い周波数では、 ε_1 は負となり、電磁波は伝播できずに反射されてしまう。可視域(1.8-3.1eV)においては、図76より、ほぼ全反射していることになり、白っぽくみえるはずである。このことから、単純に Drude モデルからでは Cu が赤っぽい色をしているということはできない。しかし、実験によるスペクトルは、図77 に示すような形状をしている。吸収係数 α は、 $\alpha \propto \omega \varepsilon_2$ であるから、 ε_2 のスペクトルより、2eV以上で電磁波を吸収していることがわかる。この吸収は、内部バンドによる吸収であると考えられる。これより、 $\sim 2eV$ (赤色)以下の電磁波は吸収されずに、反射して赤くみえるといえる。

A7SM2047 Yoshiyuki Takahashi (y-takahashi@sspp.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (/08/08/10)

問題 6-10. エネルギーバンド間の光の吸収では、波数 kの値がほぼ保存されることを説明せよ。また結合状態密度の定義を調べ、光吸収強度が結合状態密度に比例することを式、図などを用いて説明せよ。



図 76: Cu (273 K)の誘電関数 (Inset は、 ω_p 近傍の拡大図)

答: エネルギーバンド間の光の吸収を考える。運動量保存則より、始状態の電子の波数をk、終状態の波数 k'、光の波数を k_p とすると、

$$\hbar \vec{k} + \hbar \vec{k_p} = \hbar \vec{k'} \tag{6-10-1}$$

となる。またエネルギー保存則より、光の速さをc、エネルギーギャップの値を E_q とすると、

$$E_q = \hbar c \vec{k_p} \tag{6-10-2}$$

が成り立つ。式 (6-10-1) より、 $\vec{k_p} = \vec{k'} - \vec{k}$ を上式に代入すると、

$$k' - k = \frac{E_g}{\hbar c} \tag{6-10-3}$$

となる。ここで一般に E_g はおよそ 0~3eV 程度であり、また $\hbar = 6.58 \times 10^{-16}$ eV·s、 $c = 3.0 \times 10^8$ m/s を 代入すると、k' - k の値は 0.01nm⁻¹ 程度となる。格子定数 a のオーダーは一般にÅ であるから、ブリルア ンゾーンの大きさは $20\pi \sim 200\pi$ nm⁻¹ 程度である。波数の変化 k' - k はブリルアンゾーンの大きさに比べて 非常に小さいので 0 とみなしてよい。したがってエネルギーバンド間の光の吸収では、波数の値はほぼ保存 される。また、結合状態密度とは、単位エネルギーあたりの価電子帯の波数 k と伝導帯の波数 k の状態の組 の状態数のことである。価電子帯 v から伝導帯 c への状態の遷移を考えるとき、その単位時間 t 当たりの占 有数 $|b_i|^2$ の遷移確率はフェルミのゴールデンルールより (教科書の式 (6.12) を参照)、

$$\frac{|b_i|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{i0}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$
(6-10-4)

よって物質で単位時間単位体積あたりに吸収されるフォトンのエネルギーは、

$$\hbar\omega \times \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k} |V_{i0}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$
(6-10-5)



図 77: Cu の誘電率スペクトル (実験値) (Phys. Rev. B 6, 4370 - 4379 (1972))

となる。また光の強度 I は、距離 x の関数として、始めの強度を I_0 、物質の吸収係数を α とすると

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$$
 (6-10-6)

の関係になる。この時、単位時間当たりの減少度は、

$$-\frac{dI}{dt} = -\frac{dI}{dx}\frac{dx}{dt} = \alpha I\frac{c}{n}$$
(6-10-7)

となる。ここでcは光速、nは物質の屈折率である。エネルギー保存則より、式(6-10-5)と(6-10-7)は等しくなるので、

$$\alpha = \frac{2\pi n\omega}{cI} \sum_{k} |V_{i0}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$
(6-10-8)

$$= \frac{2\pi n\omega}{cI} \int dk^3 |V_{i0}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$
 (6-10-9)

$$\cong \frac{2\pi n\omega}{cI} |V_{i0}|^2 \int dk^3 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$
(6-10-10)

ここで、最初の変形では、電子状態がバンドをつくって連続的に分布するとし、 $\sum_k \epsilon \int dk^3$ におきかえた。 次の変形では、 $|V_{i0}|^2$ がkの緩やかな関数であるとして、 δ 関数の値が大きくなるところのkの値に対する $|V_{i0}|^2$ を使うと、積分の外に出すような近似が可能になることを利用した。このとき $\int dk^3\delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$ はバンド間の結合状態密度を表しているから、光吸収係数 α は結合状態密度に比例している。図 78 は、結合状態密度の定義と、結合状態密度と光のエネルギー $\hbar\omega$ の関係を表したものである。



図 78: (左) 同じ k で伝導帯と価電子帯の状態の組の数を $\hbar\omega = -$ 定で求めたものが結合状態密度である。(右) 結 合状態密度を光のエネルギー $\hbar\omega$ の関数で表示したもの

b2sb2083 富田 航 (b2sb2083@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (2015/1/23)

問題 6-11. (物質中の電磁場の伝搬)Maxwell 方程式を解いて、物質中の電磁場の波動方程式を立てよ。この時、 電磁波が伝搬する条件を説明せよ。金属がプラズマ振動数以上の電磁場は透過することを示せ。

答: 物質中での Maxwell 方程式は、

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \tag{6-11-1}$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{6-11-2}$$

電磁場の周期性から、

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r},t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r},t) &= \mathbf{B}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \end{cases}$$
(6-11-3)

と考えられる。(6-11-1)を計算すると、

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = (\sigma - i\omega\epsilon_0)\mathbf{E} \tag{6-11-4}$$

(6-11-2)を計算すると、

$$rot\mathbf{E} = i\omega\mu_0\mathbf{H} \tag{6-11-5}$$

(6-11-5)の両辺の rot をとると、

$$rot(rot\mathbf{E}) = i\omega\mu_0(rot\mathbf{H}) \tag{6-11-6}$$

(6-11-6)の左辺は、

 $rot(rot\mathbf{E}) = grad(div\mathbf{E}) - \triangle \mathbf{E}$ (6-11-7)

クーロンゲージにより、div E = 0 であるから、

$$rot(rot\mathbf{E}) = -\triangle \mathbf{E} \tag{6-11-8}$$

一方、(6-11-6)の右辺は、(6-11-4)を代入して、

$$i\omega\mu_{0}(\operatorname{rot}\mathbf{H}) = i\omega\mu_{0}(\sigma - i\omega\epsilon_{0})\mathbf{E}$$
$$= \omega^{2}\epsilon_{0}\mu_{0}(1 + \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_{0}})\mathbf{E}$$
$$= \frac{\omega^{2}}{c^{2}}(1 + \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_{0}})\mathbf{E}$$
(6-11-9)

ここで、

$$\epsilon(\omega) = (1 + \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0}) \tag{6-11-10}$$

とする。つまり、波動方程式は、

$$-\Delta \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E}$$
(6-11-11)

となる。この電磁場に関する条件を考える。

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \tag{6-11-12}$$

より、 $\omega \tau \gg 1$ のとき、

$$\sigma \sim \frac{i\sigma_0}{\omega\tau} \tag{6-11-13}$$

となる。即ち、

$$\epsilon(\omega) = (1 - \frac{\sigma_0}{\omega^2 \epsilon_0 \tau}) \tag{6-11-14}$$

 $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \, \sharp \, \mathcal{I},$

$$\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \tau} = \frac{ne^2}{m\epsilon_0} = \omega_p^2 \tag{6-11-15}$$

とすると、

$$\epsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \tag{6-11-16}$$

となる。なお、 ω_p はプラズマ振動数と呼ばれる。

1. $\epsilon(\omega) < 0$ 即ち $\omega_p > \omega$ のとき、実数ベクトル k を用いて、

$$\mathbf{E} = \exp(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \tag{6-11-17}$$

$$\mathbf{E} \quad \mathbf{r} \exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \tag{6-11-18}$$

と解ける。(6-11-17)は無限遠で発散するので、解として不適より、(6-11-18)が解として与えられる。 これは指数関数的に減衰する解である。

2. $\epsilon(\omega) > 0$ 即ち $\omega_p < \omega$ のとき、実数ベクトル k を用いて、

$$\mathbf{E} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \tag{6-11-19}$$

$$\mathbf{E} \quad \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \tag{6-11-20}$$

と解けるので、(6-11-19)と(6-11-20)の重ね合わせが解となる。

以上より、電磁場が減衰せずに伝わる為には、

$$\omega_p < \omega \tag{6-11-21}$$

である必要がある。また、これを満たす振動数の電磁場は、金属を透過する。

A4SB2020 大内裕之 Hiroyuki Ouchi (hiroyuki634@hotmail.com) 作成 (07/1/25)

問題 6-12. (量子井戸) 1 次元量子井戸の波動関数をもちいて、光の吸収が起きる遷移について説明せよ。初期状態は、量子井戸の基底状態にあるとする。

答: 一次元井戸型ポテンシャルが

$$V(x) = 0 (|x| \le a) (6-12-1)$$

をみたし、それ以外は∞であるとする。このときシュレディンガー方程式を解くと

$$\psi(x) = C_1 \sin(kx) + C_2 \cos(kx), \qquad \left(k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}\right)$$
(6-12-2)

と解け、さらに境界条件より

$$\psi_n(x) = C_1 \sin\left(\frac{\pi n}{2a}x\right) \qquad (n = \textbf{B}\boldsymbol{\mathfrak{B}}), \quad C_2 \cos\left(\frac{\pi n}{2a}x\right) \qquad (n = \boldsymbol{\tilde{\sigma}}\boldsymbol{\mathfrak{B}})$$
(6-12-3)

となる。ここで(6-12-2),(6-12-3)より

$$E_n = \frac{\hbar}{8m} \left(\frac{\pi^2}{a^2}\right) n^2 \tag{6-12-4}$$

エネルギーギャップ E_g は $E_g(n) = E_n - E_1$ としておく。入射光のエネルギー $\hbar \omega \ge E_g$ を満たせば光は吸収されるが、その遷移確率 R は摂動を考えて

$$R \simeq \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| \psi_1 \right\rangle \tag{6-12-5}$$

とかける。(6-12-5)において、 Ψ_1 は偶関数、 $\frac{\partial}{\partial x}$ は奇関数であるので ψ_n が偶関数であるとき、R = 0となり吸収されない。つまり、(6-12-3)より n = 奇数の状態に遷移するときには吸収されず n = 偶数の状態に遷移するときに吸収される。よって、 $\hbar\omega = E_g(2)$ のエネルギーを持つ光が入射したとき初めて吸収され、それ以上のエネルギーを持つものは $\psi_1 \rightarrow \psi_n$ (n = 偶数)への遷移をともなって吸収される。

a4sb2047 久米直人 (yoidon_no@yahoo.co.jp) 作成 (07/1/23)

問題 6-13. (磁場の効果) 電磁場でいままで電場に対する応答だけを考えていたが、 実際には電磁場は電場に垂直に磁場が振動している。この効果を調べ 電場の効果に比べて十分小さいことを、適当な数値をもちいて示せ。

答: 電場を

$$\mathbf{E}(\mathbf{x},t) = \mathbf{e}^{(1)} E_0 \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$$
(6-13-1)

とおき、磁場を

$$\mathbf{B}(\mathbf{x},t) = \mathbf{e}^{(2)} B_0 \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \tag{6-13-2}$$

とおく。この二つの波はどちらも k 方向に進行する。 マクスウェルの方程式 divE = 0 より、

$$\mathbf{e}^{(1)} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{e}^{(2)} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{0} \tag{6-13-3}$$

また、 $-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ = rotrot E に (6-13-1)(6-13-2) を代入し x 成分をとると、

$$\omega B_0 e_x^{(2)} = (\mathbf{k} \times \mathbf{e}^{(1)})_x E_0 \tag{6-13-4}$$

(6-13-3) より、 $e^{(1)} \perp e^{(2)} \perp k$ なので $k = ke^{(3)}$ とおくと、

$$\omega B_0 \mathbf{e}^{(2)} = k \mathbf{e}^{(2)} E_0 \tag{6-13-5}$$

$$B_0 = \frac{E_0}{c}$$
(6-13-6)

よって磁場は電場の $\frac{1}{c}$ しかないため磁場の効果は十分小さい。

a4sb2075 高野悠 (mikannto15@yahoo.co.jp) 作成 (07/1/30)

問題 6-14. (プラズマ振動) プラズマ振動数の名前の由来は、自由電子の自由振動の周波数による。自由電子の運動方程式をといて、その振動数がプラズマ振動になることを示せ。

答:

【プラズマ振動の説明】

プラズマとは、気体が陽イオンと自由電子に電離されていて、系全体が電気的中性な物質状態である。その ような系において、電子集団が局所的に動くと、電気的中性は破られ、電荷密度が生じて、また電子を引き 戻す方向に電場が発生する。陽イオンに比べて圧倒的に質量の小さい自由電子は、この電場によって加速さ



図 79: プラズマ振動 (プラズマ状態を、幾何学的に合同で、電荷密度も均一の等しい、陽イオンシートと自由電子 シートが重なっているものとして図式化する。図は電子が x だけ変位し、系に電場が発生した瞬間を表している。)

れ、また電子群も動きだす。これにより系は電気的中性を取り戻す。しかし運動している自由電子には慣性 が働くので、系の電気的中性を取り戻しても、自由電子は止まらずに運動し続けようとする。これが原因で 系の電気的中性は再び破られて、電場が発生し、電子群は引き戻される。かくして電子群の往復運動、すな わち振動が起こる。巨視的に、これは電荷密度の波動であり、プラズマ振動と呼ばれる。

【求プラズマ振動数】

電子群がxだけ移動した瞬間を図 79のように図式化すると、プラズマ内に生ずる電場Eは

$$E = \frac{en_0 x}{\varepsilon_0} \tag{6-14-1}$$

である (但し e は電荷素量、 n_0 は電子密度、 ε_0 は真空の誘電率)。よって自由電子に作用する力 F は

$$F = -eE = -\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0} x \tag{6-14-2}$$

になるので、mを電子の質量とすると、自由電子の運動方程式は

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0} x$$
(6-14-3)

となる。この式を変形すると

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{e^2n_0}{m\varepsilon_0}x\tag{6-14-4}$$

が得られる。これにより自由電子 (電子群) は単振動をし、その角振動数、つまりプラズマ角振動数 ω_p は

$$\omega_p = e \sqrt{\frac{n_0}{m\varepsilon_0}} \tag{6-14-5}$$

となることがわかる。これは Maxwell 方程式から導いた値 (教科書 (6-18) 式) と、確かに一致する。ちなみ に、運動方程式 (6-14-3) の解が

$$x = A\sin\left(\omega_p t + \delta\right) \tag{6-14-6}$$

となること (A は振幅、 δ は初期位相) は、計算により容易に確認できる。

a5sb2119 林勁 (a5sb2119@cs.he.tohoku.ac.jp) 作成 (/07/12/11)

問題 6-15. (ワニエ励起子) 電子が光によって励起すると、半導体の荷電子帯にホールができる。電子とホールの 間には、クーロン引力が働く。これは一種の水素原子の様な描像が成り立つ。電子とホールの間の束縛エネ ルギーを求めよ。

答: 一対の電子とホールが結合した励起子を考える。このとき相互作用を無視すると、電子 - ホール系の波 動関数は

$$\Psi_{ij}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_{i\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e)\psi_{j\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)$$
(6-15-1)

と書ける。ここで、 $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h$ はそれぞれ電子、ホールの位置ベクトル、波数ベクトルである。また、クーロン引力を無視した場合の伝導体、荷電子帯の電子に対するハミルトニアンを H_e, H_v と書くと

$$H_e \psi_{c\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) = E_c(\mathbf{k}_e) \psi_{c\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) \tag{6-15-2}$$

$$H_v \psi_{v \mathbf{k}_v}(\mathbf{r}_v) = E_v(\mathbf{k}_v) \psi_{v \mathbf{k}_v}(\mathbf{r}_v)$$
(6-15-3)

となる。以下荷電子帯におけるホールのハミルトニアン H_h 、波数 \mathbf{k}_h を考え、ブロッホ関数は $\psi_{v\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h) = \psi_{v\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}_v)$ の関係を用いる。電子 - ホール系の全波数ベクトル K を

$$\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h \tag{6-15-4}$$

と定義する。電子 - ホール間に相互作用 $V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$ がある場合、励起子に対するハミルトニアン H は

$$H = H_e + H_h + V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \tag{6-15-5}$$

と書ける。ここで、励起子の波動関数は

$$\Psi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = \sum_{c,\mathbf{k}_e,v,\mathbf{k}_h} A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h)\psi_{c\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e)\psi_{v\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)$$
(6-15-6)

と展開できる。ここで $A_{cv}^{n,\mathbf{K}}$ は展開係数である。(6-15-6)の波動関数を(6-15-5)のハミルトニアンに作用させ、左からブロッホ関数の複素共役 $\psi_{c'\mathbf{k}'_{c}}^{*}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{c}}^{*}(\mathbf{r}_{h})$ をかけて $\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}$ について積分を行うことを考える。

$$\begin{cases} \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \middle| H_{e} + H_{h} - H + V(\mathbf{r}_{e} - \mathbf{r}_{h}) \middle| \Psi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) \middle\rangle = 0 \\ \Rightarrow & \left\langle \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \middle| H_{e} + H_{h} - H \middle| \Psi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) \right\rangle \\ & + \left\langle \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \middle| V(\mathbf{r}_{e} - \mathbf{r}_{h}) \middle| \Psi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) \right\rangle = 0 \\ \Rightarrow & \left\langle \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \middle| H_{e} + H_{h} - H \middle| \sum_{c,\mathbf{k}_{e},v,\mathbf{k}_{h}} A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_{e},\mathbf{k}_{h})\psi_{c\mathbf{k}_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{j\mathbf{k}_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \right\rangle \\ & + \left\langle \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \middle| V(\mathbf{r}_{e} - \mathbf{r}_{h}) \middle| \sum_{c,\mathbf{k}_{e},v,\mathbf{k}_{h}} A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_{e},\mathbf{k}_{h})\psi_{c\mathbf{k}_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{j\mathbf{k}_{h}}(\mathbf{r}_{h}) \right\rangle = 0 \end{aligned}$$
(6-15-7)

ここで、(6-15-1)、(6-15-2)、(6-15-3) とブロッホ関数の直交性

$$\langle c'\mathbf{k}'_{e}; v'\mathbf{k}'_{h} | c\mathbf{k}_{e}; v\mathbf{k}_{h} \rangle = \delta_{c'\mathbf{k}'_{e}, c\mathbf{k}_{e}} \delta_{v'\mathbf{k}'_{h}, v\mathbf{k}_{h}}$$
(6-15-8)

を考えると

$$\left\langle \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h})\middle|H_{e}+H_{h}-H\middle|\sum_{c,\mathbf{k}_{e},v,\mathbf{k}_{h}}A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_{e},\mathbf{k}_{h})\psi_{c\mathbf{k}_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{j\mathbf{k}_{h}}(\mathbf{r}_{h})\right\rangle$$

$$\Rightarrow \left[E_{c'}(\mathbf{k}'_{e})+E_{h'}(\mathbf{k}'_{h})-E\right]A^{n,\mathbf{K}}_{c'v'}(\mathbf{k}'_{e},\mathbf{k}'_{h})$$
(6-15-9)

$$\left\langle \psi_{c'\mathbf{k}'_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{v'\mathbf{k}'_{h}}(\mathbf{r}_{h})\middle|V(\mathbf{r}_{e}-\mathbf{r}_{h})\middle|\sum_{c,\mathbf{k}_{e},v,\mathbf{k}_{h}}A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_{e},\mathbf{k}_{h})\psi_{c\mathbf{k}_{e}}(\mathbf{r}_{e})\psi_{j\mathbf{k}_{h}}(\mathbf{r}_{h})\right\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{c,\mathbf{k}_{e},v,\mathbf{k}_{h}}\langle c'\mathbf{k}'_{e};v'\mathbf{k}'_{h}|V(\mathbf{r}_{e}-\mathbf{r}_{h})|c\mathbf{k}_{e};v\mathbf{k}_{h}\rangle A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_{e},\mathbf{k}_{h})$$
(6-15-10)

となるから、結局

$$[E_{c'}(\mathbf{k}'_e) + E_{h'}(\mathbf{k}'_h) - E] A^{n,\mathbf{K}}_{c'v'}(\mathbf{k}'_e,\mathbf{k}'_h) + \sum_{c,\mathbf{k}_e,v,\mathbf{k}_h} \langle c'\mathbf{k}'_e; v'\mathbf{k}'_h | V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) | c\mathbf{k}_e; v\mathbf{k}_h \rangle A^{n,\mathbf{K}}_{cv}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h) = 0$$
(6-15-11)

となる。 E は電子 - ホール系の全エネルギーである。

ここで、(6-15-11) 第2項について簡略化を考える。結晶の並進ベクトルがTのとき、ブロッホ関数の周期性

$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{6-15-12}$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{6-15-13}$$

より、T 方向への単位胞分の長さの移動に対して波動関数の大きさと位相が等しくなるので、積分を単位胞の積分の和に置き換えることができる。またここでは束縛が比較的弱く、電子 - ホール間相互作用 $V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$ が結晶の単位胞に比べ緩やかに変化するような状況 (ワニエ励起子)を考える。このとき (6-15-11) 第 2 項で $V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$ が積分の外に出せ、次のような近似が成り立つ。

$$[E_c(\mathbf{k}_e) + E_h(\mathbf{k}_h) + V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) - E] A_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = 0$$
(6-15-14)

いま、電子とホールのエネルギーバンドは球対称の放物線バンドで表せるものと仮定し、荷電子帯の頂上を $E_v = 0$ とすると

$$E_c(\mathbf{k}_e) = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + E_G \tag{6-15-15}$$

$$E_h(\mathbf{k}_h) = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h}$$
(6-15-16)

となる。 $E_c - E_v = E_G$ はバンドギャップである。

ここで、周期的境界条件を持つ結晶では、フーリエ変換が次のように定義される。

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$
(6-15-17)

ここで、V は単位胞の体積である。よって展開係数 A^{n,K} のフーリエ変換は

$$\Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h} e^{i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}_e} e^{i\mathbf{k}_h\cdot\mathbf{r}_h} \cdot A_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h)$$
(6-15-18)

で与えられる。(6-15-14)のフーリエ変換は

$$E_{c}(i\nabla_{e})\Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) = \begin{bmatrix} -\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}}\nabla_{e}^{2} + E_{G} \end{bmatrix} \Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) \\ = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^{2}k_{e}^{2}}{2m_{e}} + E_{G} \end{bmatrix} \Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) \\ = E_{c}(\mathbf{k}_{e})\Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h})$$
(6-15-19)

の関係を用いると

$$[E_c(-i\nabla_e) + E_h(-i\nabla_h) + V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) - E] \Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = 0$$
(6-15-20)

となる。(6-15-20) に (6-15-15),(6-15-16) を代入し、また半導体媒質の比誘電率を ϵ とすると $V(\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h)=-e^2/4\pi\epsilon|\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h|$ なので

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + E_G - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} - E\right]\Phi_{cv}^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h) = 0$$
(6-15-21)

となる。ここで

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h \tag{6-15-22}$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h} \tag{6-15-23}$$

$$\frac{1}{-} = \frac{1}{-} + \frac{1}{-} \tag{6-15-24}$$

$$\mu$$
 m_e m_h

$$M = m_e + m_h (6-15-25)$$

とおくと、(6-15-21)は

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \right) \right] \Phi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = [E - E_G] \cdot \Phi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r},\mathbf{R})$$
(6-15-26)

と書き換えられる。この方程式は r, R についての変数分離型であるから、解は $\Phi^{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R})\psi_{n}(\mathbf{r})$ で与えられ、 $\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}), \psi_{n}(\mathbf{r})$ それぞれについての方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = E(\mathbf{K})\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R})$$
(6-15-27)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}\right]\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = E(n)\phi_n(\mathbf{r})$$
(6-15-28)

と与えられる。ここで $E(\mathbf{K}), E_n$ はそれぞれ重心運動、相対運動のエネルギーである。このときの E は

$$E = E(\mathbf{K}) + E_n + E_G \tag{6-15-29}$$

で与えられる。 $E(\mathbf{K})$ については (6-15-27) で $\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) \propto e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$ を考えると

$$E(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$
(6-15-30)

となる。*E_n*については、(6-15-28)が水素原子のシューレーディンガー方程式と同型であるから

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$
(6-15-31)

となる。以上より、電子とホールの束縛エネルギーは (6-15-29),(6-15-30),(6-15-31) より

$$E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E_G$$
(6-15-32)

A4SB2067 鈴木 賢太 (epenguin2001@yahoo.co.jp) 作成 (07/01/17)

問題 6-16. (ボーズ・アインシュタイン凝縮)3次元の体積Vの箱に閉じ込められた質量m、N 個のボーズ粒子 からなる理想気体を考える。このとき、温度 $T_{\rm B}$ 以下では、E > 0の状態にN 個の粒子をすべて占有することはできず、 N_0 個の粒子がE = 0の状態に凝縮する。これをボーズ・アインシュタイン凝縮という。 $T_{\rm B}$ の 表式を求め、 $T_{\rm B}$ を用いて N_0 をあらわせ。⁸⁷Rb 原子N=1000 個をV = 1cm³に閉じ込めたときのを T_B 評価せよ。

答: 理想ボーズ気体について、温度 T、化学ポテンシャル μ のときの、エネルギーが ϵ の 1 粒子状態を閉める粒子の平均数は、

$$g(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} - 1}$$
(6-16-1)

で与えられる。 $g(\epsilon)$ をボーズ分布関数という。

ボーズ分布関数は粒子数を表すので正でなければならない。 $g(\epsilon)$ が $\epsilon = \mu$ で発散しないためには化学ポテンシャルは $\mu \leq 0$ でなければならないことがわかる。粒子数が決まっている系の化学ポテンシャルは、状態密度を用いてあらわすと

$$\int_0^\infty D(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = N \tag{6-16-2}$$

である。体積 V の容器に入ったスピン 0 の自由粒子の場合、状態密度は

$$D(\epsilon) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2}$$
(6-16-3)

であるから (6-16-1),(6-16-3) を (6-16-2) に代入すると

$$\frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/k_BT} - 1} d\epsilon = N$$
(6-16-4)

が得られる。 $\mu/k_BT = \alpha, x = \epsilon/k_BT$ とおくと

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx = \frac{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}{(mk_B T)^{3/2}} \frac{N}{V}$$
(6-16-5)

ここで、

$$I(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx$$
 (6-16-6)

とおくと、関数 $I(\alpha)$ は $\alpha < 0$ の領域で α の増加関数である。 $\alpha = 0$ の値はツェータ関数を用いて

$$I(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \qquad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2.612 \tag{6-16-7}$$

と書ける。ここで、ツェータ関数は次のように定義されている。

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \frac{1}{s!} \int_0^\infty \frac{x^s e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx$$
(6-16-8)

 $\Gamma(s)$ はガンマ関数である。すると、(6-16-5)について

$$\frac{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}{(mk_BT)^{3/2}} > I(0) \tag{6-16-9}$$

となる低温では、式(6-16-5)を満たす α が存在しない。つまり

$$T < T_{\rm B} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left[\frac{N}{\zeta(3/2)V}\right]^{2/3}$$
(6-16-10)

では式(6-16-4)を満たす化学ポテンシャルが存在しない。これは $\mu = 0$ にしても(6-16-4)の左辺がNに満たないことを意味する。そして、満たなかった部分は最低エネルギー状態($\epsilon = 0$)を占めていると考えられる。そこで、 $\epsilon = 0$ に占有されている粒子数を $N_0(T)$ とおくと、全粒子数Nは

$$N = N_0(T) + N'(T)$$
(6-16-11)

$$N'(T) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon$$
(6-16-12)

と表される。N'(T)は $\epsilon/k_BT = x$ とおいて積分を計算すると

$$N'(T) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \times (k_B T)^{3/2} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

= $N\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$ (6-16-13)

となり、E = 0の状態の粒子数 N_0 は

$$N_0(T) = N - N'(T) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \right]$$
(6-16-14)

と求められる。

 $^{87}
m Rb$ 原子 (原子量 $85.4678)N{=}1000$ 個を $V=1
m cm^3$ に閉じ込めたときの転移温度を計算すると、

$$T_{\rm B} = \frac{2\pi \times (1.054 \times 10^{-34})^2 \times 6.022 \times 10^{23}}{85.46 \times 10^{-3} \times 1.380 \times 10^{-23}} \times \left[\frac{1000}{2.612 \times 10^{-6}}\right]^{2/3}$$

$$\simeq 1.878 \times 10^{-14} [K]$$
(6-16-15)

と求められる。1995 年、コロラド大学のエリック・コーネル、カール・ワイマンらがルビジウム原子(⁸⁷Rb) を冷却することで初めてボーズ・アインシュタイン凝縮を実現した。そのときの転移温度は、約1.7×10⁻⁷[K] でり、またその実験の際のルビジウム原子は $1 \mathrm{cm}^3$ あたり $2.5 imes 10^{12}$ 個であった。この値を用いて転移温度 $T_{\rm B}$ を計算してみると、およそ 3.459 × 10⁻⁸[K] となる。

(M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell: Science 269 (1995) 198.)

a7sb2082 中村佳祐 (st5408@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (09/8/4)

問題 6-17.(4 準位レーザー) 電子状態の 4 つの準位がある系を考える。エネルギーの近い準位には、電子や ホールはフォノンを出して緩和する。このような系は、誘導放出に必要な反転分布が作りやすいことを説明 せよ。3準位系の場合は、4準位系の場合に比べてどういう点が良くないか、具体的な例をしらべてみよ。

答:

B0SB2065 高橋 孝輔 (st4411@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (12/07/13)

4 準位系のレーザーについて:



図 80:4準位系のエネルギー準位

4 準位系は図 80 のようなエネルギー準位を持つ。下から1,2,3,4と、番号を付けると1番目の準位 にある電子は4番目の準位に励起されてただちに3番目の準位に落ちてゆく。3番目の準位から2番目の準 位に落ちる時にレーザー発振が起こる。その後ただちに1番目の準位に戻る。

レーザーを発振するには反転分布の状態となる必要がある。この系の場合は、3番目の準位の状態と2番目 の準位とで反転分布となればいい。したがって3番目と2番目について考えると、4番目の準位に励起され た電子はただちに3番目に落ちてくるので、3番目の準位にいる電子の数は2番目の準位に比べて多い。 実際、2番目の準位にいる電子はただちに1番目の準位に落ちるので2番目の準位にいる電子の数は少ない。 よって4準位系では反転分布ができる。

3準位系のレーザーについて:3準位系では先ほどの図で2番目の準位がない状態である。(以下、3準位系 でのエネルギー準位を図と対応できるよう1番目、3番目、4番目とする)このときレーザー発振は3番目



図 81: Nd:YAG レーザーのエネルギー準位

と1番目の準位間で行われる。

先ほどと同じように、レーザー発振が起こる3番目と1番目の準位について考える。3番目の準位には、先 ほどと同様の理由で多く電子が存在する。しかし1番目の準位はそれよりも下の準位がないためここにも多 く電子が存在する。結果、どちらにも多く電子が存在してしまうため、4準位系の時よりも反転分布はでき にくい。

実際、3準位系レザーはルビーレーザーなどがあげられるが、励起にはエネルギーの大きいキセノンフラッシュを使う。これは入力するレーザーのエネルギーに対して出力されるエネルギーが低く、エネルギー効率が悪い。

一方4準位系レーザーはNd:YAG レーザーなどがあげられる。こちらは3準位系レーザーよりもエネルギー 効率が良いので研究や工業的にはこちらの方が多く使われるようである。

なお、参考に Nd:YAG レーザーの主な発振波長である 1064nm のエネルギー準位を図 81 に示した。

問題 6-18. 半導体の pn 接合を調べ、発光ダイオード (LED) がどのようにして光るかをエネルギーバンド図を 描いて説明せよ。pn 接合が工業的にどのようにして作られているかも調べ説明せよ。

答: pn 接合ダイオードに順方向バイアスを加え少数キャリア (電気伝導に寄与する伝導電子、ホールなど) を注入すると、少数キャリアは接合付近で盛んに再結合 (伝導帯の電子がエネルギーの低い価電子帯に遷移 しホールと結合) し消滅する。このときキャリアの持っていたエネルギーが光となって放出される (図 82)。 この発光を利用したのが発光ダイオード (LED) である。

半導体デバイスをつくるにはまず、超高純度 (99.9...9%:12個の9)の真性半導体を作る必要がある。この純度の半導体を作るためにはゾーン精製法 (zone refining method)がよく利用されている。この方法は、不純物を含んだ溶液が再結晶するとき、結晶し始めの部分は不純物の含有率が低く、一番最後に結晶となった部分は含有率が高いという偏析を利用したものである (同一温度でも液体と固体では溶質の溶解度が異なることに起因する。海水を徐々に冷却すると、最初にできる氷は塩分の含有率が低いという現象と同じ)。図83



図 82: LED 発光の原理

のように棒状半導体を帯域上に融解するように、幅の狭い加熱コイルをゆっくりと右側に動かす。いったん 溶けた結晶は、左側から再結晶を始めるがその結晶は偏析により左側のほうが不純物密度が低くなる。右端 までいった後、左端にもどり同じように加熱する。この過程を繰り返すと結局、不純物は試料右端へ押し付 けられる形になる。最後に右端部分を除くと高純度の半導体が得られる。



図 83: ゾーン精製法

次に精製した半導体を希望の結晶軸に沿って成長させ、棒状試料(ロッド)にする。このために主にチョク ラルスキー法(CZ法)という方法が用いられる(図84)。CZ法では種結晶を溶液に浸し回転しながら少し ずつ引き上げ結晶を成長させる。引き上げられたロッドを輪切りにし、研磨した円板状半導体はウェーハー (wafer)と呼ばれている。

最後に不純物を導入しpn 接合を作る。この方法には主に成長接合法と合金接合法、イオン打込み法がある。 成長接合法は結晶を引き上げる過程で不純物を溶液中に投入し、その電気伝導と密度を制御して作る方法で ある(図84)。p型、n型不純物を溶液中に交互に入れ、成長後輪切りにしウェーハーを作る。欠点として不 純物分布の制御が難しいことと、中性不純物が大量に混入されるということが挙げられる。合金接合法は図 85 に示すようにたとえばn型 Ge 基板にアクセプタ不純物である In の小塊を乗せ加熱し合金化して作るよ うな方法である。加熱しいったん溶解した In が再結晶するとき In とn型 Ge 境界付近では In を大量に含ん だp型 Ge が得られる。この方法は Ge ダイオード製作時によく使われる。イオン打込み法は不純物をイオ ン化し電圧をかけ加速、質量分析用磁石でイオンを選択、偏向電極でイオンを走査しウェーハーに不純物を 導入する方法である(図86)。この方法の利点として不純物の量を正確に制御可能、ウェーハー内の面均一度



図 84: チョクラルスキー法 (CZ 法)



図 85: 合金形接合

がよい、不純物密度をよりよく変えられる、基板の表面状態に関係なく浅い接合を精度よく作れることが挙 げられ今日の半導体製造に欠かせない技術となっている。



図 86: イオン打込み法

市村純一 (ichimura@surface.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2012/8/1)

問題 6-19. (誘電体の配向分極) 水のように双極子モーメント μ を持つ物質 (誘電体) が N 個ある。電場 E に対し、 双極子はボルツマン分布に従って配向する。このとき分極 P の値は、 $P = \mu(\coth x - x^{-1})$ 、 $(x = \mu E/k_{\rm B}T)$ になることを示せ。また水の双極子モーメントの値を調べ、常温、電子レンジの 2.5 GHz 500 W ぐらいの 電磁波に対しても x が十分小さく、

$$P = \left(\frac{\mu^2}{3k_{\rm B}T} + \alpha\right)E$$

で与えられることを示せ (α は、分子1 個の分極率)

答: 電場 E と角度 θ を作る双極子のポテンシャルエネルギーは

$$U = \mu \cdot \mathbf{E} = -\mu E \cos \theta \tag{6-19-1}$$

で与えられる。双極子はボルツマン分布に従って配向するので、電場 E と角度 θ を作る双極子の数は

$$dn(\theta) \propto e^{x \cos \theta} \sin \theta d\theta \tag{6-19-2}$$

で与える。ただし $x = \mu E/k_{\rm B}T$ である。単位体積あたりの分極は分極子モーメントの和であるので、次のように計算できる。

$$\mathbf{P} = N \frac{\int \mu \, dn(\theta)}{\int dn(\theta)} \tag{6-19-3}$$

Pの大きさ*P*は以下の様になる。

$$P = N \frac{\int \mu \cos \theta dn(\theta)}{\int dn(\theta)}$$
(6-19-4)

$$= N \frac{\int_{0}^{\pi} \mu \cos \theta e^{x} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_{0}^{\pi} e^{x} \cos \theta \sin \theta d\theta}$$
(6-19-5)

$$= N\mu \frac{\int_{-1}^{1} z e^{xz} dz}{\int_{-1}^{1} e^{xz} dz}$$
(6-19-6)

$$= N\mu \frac{\left[\frac{z}{x}e^{xz}\right]_{-1}^{1} - \frac{1}{x}\int_{-1}^{1}e^{xz}dz}{\left[\frac{1}{x}e^{xz}\right]_{-1}^{1}}$$
(6-19-7)

$$= N\mu \left(\frac{e^{x} + e^{-x}}{e^{x} - e^{-x}} - \frac{1}{x}\right)$$
(6-19-8)

$$= N\mu\left(\coth x - \frac{1}{x}\right) \tag{6-19-9}$$

電子レンジはマグネトロンを用いて電磁波を作る。マグネトロンはインダクタ L とコンデンサ C として扱える。生成された電磁波の周波数は $\nu = 1/2\pi\sqrt{LC}$ である。インダクタとコンデンサに使われたエネルギーは

$$U = \frac{LI^2}{2} + \frac{q^2}{C} = \frac{LI^2}{2} + \frac{I^2}{C\omega^2} = LI^2$$
(6-19-10)

で与えられる。一周期に平均をとると

$$U = \frac{1}{2}LI^2$$

になる。ただし、

500 W, 2.5 GHz 電子レンジが単位時間に使われたエネルギーは

$$500 = \frac{dU}{dt} \tag{6-19-11}$$

$$= \frac{d}{dt} \left(\frac{LI^2}{2} \right) \tag{6-19-12}$$

$$= \omega L I^2 \tag{6-19-13}$$

使われたエネルギーは電磁波に変える。電磁波のエネルギーは

$$U = \frac{1}{2}\epsilon\varepsilon_0 E^2 \tag{6-19-14}$$

で与えられる。温度 20° C 水の誘電率は $\epsilon = 80.1$ である。よって、電場は次のように計算できる。

$$\frac{1}{2}\epsilon\varepsilon_0 E^2 = \frac{1}{2}LI^2 \tag{6-19-15}$$

$$\frac{1}{2}\epsilon\varepsilon_0 E^2 = \frac{1}{2}\frac{500}{\omega} \tag{6-19-16}$$

$$E = \sqrt{\frac{500}{\epsilon\varepsilon_0\omega}} \tag{6-19-17}$$

$$= \sqrt{\frac{500}{\epsilon\varepsilon_0 2\pi\nu}} \tag{6-19-18}$$

$$= 6.7 \text{ V/m}$$
 (6-19-19)

水の双極子モーメントは 6.2×10^{-30} Cm であることから、温度 20° C での x の値は

$$x = \frac{\mu E}{k_{\rm B}T} = 1.0 \times 10^{-8} \tag{6-19-20}$$

になる。水ののようなxが十分小さい物質のPは双極子配向による分極+分子1個あたりの分極率であるから、次のようになる。

$$P = N\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) + N\alpha E$$
(6-19-21)

$$= N\mu \left(\frac{e^{x} + e^{-x}}{e^{x} - e^{-x}} - \frac{1}{x}\right) + N\alpha E$$
(6-19-22)

$$\approx N\mu \left(\frac{1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}+1-x+\frac{x^2}{2}-\frac{x^3}{6}}{\left(1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}\right)-\left(1-x+\frac{x^2}{2}-\frac{x^3}{6}\right)} - \frac{1}{x} \right) + N\alpha E$$
(6-19-23)

$$= N\mu\left(\frac{2+x^2}{2x+\frac{x^3}{3}} - \frac{1}{x}\right) + N\alpha E$$
(6-19-24)

$$\approx N\frac{\mu}{x}\left(1 + \frac{x^2}{2} - \frac{x^2}{6} - 1\right) + N\alpha E$$
(6-19-25)

$$= N\left(\frac{\mu x}{3E} + \alpha\right)E \tag{6-19-26}$$

$$= N\left(\frac{\mu^2}{3k_{\rm B}T} + \alpha\right)E\tag{6-19-27}$$

A9SB2078 Adam Badra Cahaya (adambadra@gmail.com) 作成 (11/6/26)

問題 6-20. (誘電体の誘電率) 全問 [6-19] において、ある時刻 t = 0 で $E = E_0$ から E = 0 にしても、分極は $P = P_0 \exp(-t/\tau)$ で減少する。これを誘電分極という。このフーリエ変換 $P(\omega) = P_0/(1 + i\omega\tau)$ を用いて 誘電体の複素誘電率 $\epsilon(\omega)$ を求め、その実部と虚部を $\epsilon(0)$ 、 $\epsilon(\infty)$ を用いて表し、グラフにせよ。グラフでは、 水の値をパラメータとして用いよ。

答: 誘電率は分極と電場の関係から求められる。

$$\mathbf{P} - \varepsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{D} = \epsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$$
(6-20-1)

$$\epsilon = \frac{P}{\varepsilon_0 E} - 1 \tag{6-20-2}$$

$$\epsilon(\omega) = \frac{P_0}{\varepsilon_0 E} \frac{1}{1 + i\omega\tau} - 1 \tag{6-20-3}$$

$$= \frac{P_0}{\varepsilon_0 E} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} - 1$$
 (6-20-4)



図 87: 複素誘電率 (Re: 実部, Im: 虚部)

 $\epsilon(0)$ lt

$$\epsilon(0) = \frac{P_0}{\varepsilon_0 E} - 1 \tag{6-20-5}$$

で与えられる。 $\epsilon(\infty)$ は

$$\epsilon(\infty) = \lim_{\omega \to \infty} \frac{P_0}{\varepsilon_0 E} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} - 1 = -1$$
(6-20-6)

で与えられる。よって、複素誘電率の実部と虚部は次のようになる

$$Re\{\epsilon(\omega)\} = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
(6-20-7)

$$Im\{\epsilon(\omega)\} = -\frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \,\omega\tau$$
(6-20-8)

温度 25° C の水の値、 $\epsilon(0) = 78.36$, $\epsilon(\infty) = 5.2$, $\tau = 8.27$ ps、をパラメータとして用いるグラフは図 87 のようになる。

A9SB2078 Adam Badra Cahaya (adambadra@gmail.com) 作成 (11/6/26)

- 問題 7-1. 2 つの電子軌道 ϕ_1, ϕ_2 がある場合で、電子電子相互作用を評価せよ。この場合 2 つの電子軌道に存在 する 2 つの電子は粒子の交換に対して波動関数が反対称になるように作るには、どういう波動関数を作れば 良いか、S = 0, S = 1,の場合に分けて考えよ。S = 1の電子電子相互作用を評価すると、交換相互作用があ らわれ、S = 0では交換相互作用があらわれないことを示せ。
 - 答: スピン波動関数を以下のように表記した場合

$$\chi_{\uparrow}(\sigma) = \begin{cases} 1 & (\sigma = 1) \\ 0 & (\sigma = -1) \\ \chi_{\downarrow}(\sigma) = \begin{cases} 0 & (\sigma = 1) \\ 1 & (\sigma = -1) \end{cases}$$
(7-1-1) (7-1-1)

二個のスピンを次のように表記する。

$$\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) = |\uparrow\uparrow\rangle \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) = |\uparrow\downarrow\rangle$$
(7-1-2)

また、各粒子のスピンを S_1, S_2 としたとき

$$S = S_1 + S_2$$

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1S_2$$

$$2S_1S_2 = S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+$$
(7-1-3)

となる。従って

$$S^{2} |\uparrow\uparrow\rangle = 2 |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$S^{2} |\downarrow\downarrow\rangle = 2 |\downarrow\downarrow\rangle$$

$$S^{2} |\downarrow\downarrow\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$$

$$S^{2} |\downarrow\uparrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$$
(7-1-4)

という結果を得ることが出来、下二つの式より

$$\chi_{\text{triplet}} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & (S=1) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$
(7-1-5)

$$\chi_{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (S = 0)$$
(7-1-6)

となる。S=1の三重項スピン関数が電子の交換に対して対称であるのに対し、S=0の一重項スピン関数は反対称である。これらスピン関数と軌道部分の積はパウリ原理によって反対称であることから、スピン三重項の Ψ は r_1,r_2 の反対称関数、スピン一重項の Ψ は対称関数ということになる。

$$\Psi_{\text{singlet}}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]\chi_{\text{singlet}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi_{\text{triplet}}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]\chi_{\text{triplet}}(\sigma_1, \sigma_2)$$
(7-1-7)

系のハミルトニアンは電子間相互作用の項を付け加えて

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{2} \left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla_{j}^{2} + V(r_{j}) \right\} + \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}r_{12}}$$
(7-1-8)

とし、エネルギー期待値を求めると

$$E_{\text{singlet}} = \langle \Psi_{\text{singlet}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{singlet}} \rangle = \sum_{j=1}^{2} h_j + Q + J$$
(7-1-9)

となる。ただしここで h_i は1電子積分と呼ばれ

$$h_j = \int \phi_j^*(r) \left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \phi_j(r) dr$$
(7-1-10)

Qはpーロン積分と呼ばれ

$$Q = \int \int \phi_1^*(r_1)\phi_2^*(r_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\phi_1(r_1)\phi_1(r_1)dr_1dr_2$$
(7-1-11)

J は交換積分と呼ばれ

$$J = \int \int \phi_1^*(r_1)\phi_2^*(r_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\phi_2(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2$$
(7-1-12)

を表す。なお、 $\Phi_1 \ge \Phi_2$ が直行するとき J は必ず正の値をとる。また、三重項状態のエネルギー期待値は同様にして

$$E_{\text{triplet}} = \langle \Psi_{\text{triplet}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{triplet}} \rangle = \sum_{j=1}^{2} h_j + Q - J$$
(7-1-13)

であり、電子のスピンが揃った*S* = 1の三重項状態の方が、交換相互作用が現れるためエネルギーが2*J* だけ低くなる。よって、スピンが平行な電子は互いに避けあう性質があり、二電子間のクーロン相互作用の効果がそれだけ小さくなった結果、スピンが反並行の一重項状態よりもエネルギーが低くなる。なお交換相互作用とは、パウリの原理によって同種スピンが同じ場所にいることが出来ないことによる、クーロン相互作用の値であるのでそのエネルギーを2*J* とおいた。

B0SB2068 大門俊介 (st4711@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (12/07/18)

問題 7-2. スレーター行列式で表された波動関数の内積が1であることを示せ。また、スレータ 行列の中の一 電子軌道を一つだけ別の一電子軌道に変えたスレータ 行列との内積は0であることを示せ。

答: スレーター行列式の内積をとると、

 $\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2} \cdots d\mathbf{r_N}$

$$= (N!)^{-1/2} \int \Psi^* \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \sigma \varphi_1(\mathbf{r_1}) \varphi_2(\mathbf{r_2}) \cdots \varphi_N(\mathbf{r_N}) d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2} \cdots d\mathbf{r_N}$$
(7-2-1)

以後 $d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2} \cdots d\mathbf{r_N} = d\tau$ と置く。まず演算子 $(-1)^{\sigma_{\sigma}} \sigma$ を積分記号の左に移す。その結果 σ は Ψ^* にも作用す るようになるためそれを打ち消すように、 $\Psi^* \to \sigma^{-1} \Psi^*$ とする。

$$\sigma^{-1}\Psi^* = \sigma^{-1}(N!)^{-1/2} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \nu \varphi_1^* \varphi_2^* \cdots \varphi_N^*$$

= $(N!)^{-1/2} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \sigma^{-1} \nu \varphi_1^* \varphi_2^* \cdots \varphi_N^*$
= $(-1)^{\sigma} (N!)^{-1/2} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \mu \varphi_1^* \varphi_2^* \cdots \varphi_N^*$
= $(-1)^{\sigma} \Psi^*$

ここで ν は

$$\nu = \left(\begin{array}{cccc} 1 & 2 & \dots & N \\ \nu_1 & \nu_2 & \dots & \nu_N \end{array}\right)$$

とする置換であるため、

$$\sigma^{-1}\nu = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \dots & \sigma_N \\ 1 & 2 & \dots & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ \nu_1 & \nu_2 & \dots & \nu_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \dots & \sigma_N \\ \nu_1 & \nu_2 & \dots & \nu_N \end{pmatrix} = \mu$$

となる。ここで σ_1 から σ_N は 1 から N の整数を並べ替えたものであるため、 μ の置換の数つまり N 個の整数の並べ方は N!個存在する。

7-2-1 の右辺は

(右辺) =
$$(N!)^{-1/2} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \sigma \int (\sigma^{-1} \Psi^*) \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N d\tau$$

= $(N!)^{-1/2} \sum_{\sigma} \sigma \int \Psi^* \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N d\tau$

となる。積分の値は、 Ψ^* との積であることと、関数の規格直交性を考えると σ による変数の置換によって 変わらず、 σ は N!個の置換を 1 回ずつとるので、同じ値が置換の回数が N!回現れるため

$$(N!)^{1/2} \int \Psi^* \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N d\tau$$

= $\int (\sum_{\mu} (-1)^{\mu} \mu \varphi_1^* \varphi_2^* \cdots \varphi_N^*) \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N d\tau$ (7-2-2)

波動関数の規格直交条件より、 $\int \varphi_i(r) \varphi_j(r) = \delta_{ij}$ だから σ を作用させたときの積分は0となり、7-2-2の右辺は、

(右辺) =
$$\int |\varphi_1|^2 |\varphi_2|^2 \cdots |\varphi_N|^2 d\tau = 1$$
 (7-2-3)

よって、スレーター行列式の内積は1となる。

電子軌道が一つだけ異なる波動関数との内積は、7-2-3の中央の式の $|\varphi_i|^2 \in \varphi_i^* \varphi_j$ と一つの波動関数を別の ものにしたものである。二つの異なる波動関数の積の積分値は規格直交性により 0 となるため、電子軌道が 一つだけ異なる波動関数との内積は 0 となることがわかる。

a5sb2051 駒形将吾 (comacolma@yahoo.co.jp) 作成 (08/01/08)

問題 7-3. スレーター行列で表された波動関数を用いて、一電子ハミルトニアン h(r)の期待値の表式を求めよ。 タイトバインディング近似での期待値との表現の違いを説明せよ。

答: スレーター行列で表された波動関数 Ψ は

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma}^{N!} (-1)^{\sigma} \varphi_1(\boldsymbol{r}_{\sigma 1}) \varphi_2(\boldsymbol{r}_{\sigma 2}) \ldots \varphi_N(\boldsymbol{r}_{\sigma N})$$
(7-3-1)

である。ここで並び替え置換 σ を用いた。 $m{r}_i$ の電子の一電子ハミルトニアン $h(m{r}_i)\equiv rac{m{p}_i^2}{2m}+v(m{r}_i)$ の期待値は

$$\langle \Psi | h(\boldsymbol{r}_i) | \Psi \rangle = \int d\boldsymbol{r}_1 \dots d\boldsymbol{r}_N \frac{1}{N!} \sum_{\sigma, \sigma'}^{N!} (-1)^{\sigma} \varphi_1^*(\boldsymbol{r}_{\sigma 1}) \varphi_2^*(\boldsymbol{r}_{\sigma 2}) \dots \varphi_N^*(\boldsymbol{r}_{\sigma N})$$

$$\cdot h(\boldsymbol{r}_i) \cdot (-1)^{\sigma'} \varphi_1(\boldsymbol{r}_{\sigma' 1}) \varphi_2(\boldsymbol{r}_{\sigma' 2}) \dots \varphi_N(\boldsymbol{r}_{\sigma' N})$$
 (7-3-2)

$$= \int d\boldsymbol{r}_i \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{j=1}^N \varphi_j^*(\boldsymbol{r}_i) h(\boldsymbol{r}_i) \varphi_j(\boldsymbol{r}_i)$$
(7-3-3)

$$= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j(\boldsymbol{r}_i) | h(\boldsymbol{r}_i) | \varphi_j(\boldsymbol{r}_i) \rangle$$
(7-3-4)

で表される。ここで $\int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$ を用いた。また、式 (7-3-2) と (7-3-3) の間で、項が残る $\sigma = \sigma'$ において、一電子の指標 i 以外の (N-1) 組の $\sigma l = \sigma' l$ の並び替えが式 (7-3-3) の指標 j のそれぞれにおいて (N-1)! 通りあることを用いている。

一方、タイトバインディング波動関数

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$$
(7-3-5)

による $h(\mathbf{r})$ の期待値 $\langle \Psi | h(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$ は

$$\langle \Psi | h(\boldsymbol{r}) | \Psi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n,n'}^{N} e^{i \boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_{n'})} \langle \varphi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{n'}) | h(\boldsymbol{r}) | \varphi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_n) \rangle$$
(7-3-6)

である。

ここで式 (7-3-4) と (7-3-6) の表現の違いを説明する。スレーター行列式における $\varphi_j(\mathbf{r}_i)$ は位置 \mathbf{r}_i にある電子の準位 j における一電子波動関数を表しているので、一電子ハミルトニアンの期待値はその一電子がとる 各々の準位における期待値の平均の形になっている。それに対してタイトバインディング波動関数における $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ は格子点 \mathbf{r}_n に強く束縛される位置 \mathbf{r} の電子に対する波動関数であるので、期待値はオンサイト の項と周辺の原子軌道による項の線形結合に近似できる。

A8SM2063 中矢 博樹 (nakaya@surface.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (08/08/01)

問題 7-4. スレーター行列式で表された波動関数を用いて、二電子ハミルトニアン V(r₁, r₂)の期待値を計算せ よ。ハートリーフォックの近似によるエネルギーの式が式 (7.6) で与えられることを示せ。 答: スレーター行列式は展開すると以下のようになる。

$$\Psi(r_{1},...,r_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) & \cdots & \varphi_{1}(r_{N}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) & \cdots & \varphi_{2}(r_{N}) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{N}(r_{1}) & \varphi_{N}(r_{2}) & \cdots & \varphi_{N}(r_{N}) \end{vmatrix}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma}^{N!} (-1)^{\sigma} \varphi_{1}(r_{\sigma 1}) \varphi_{2}(r_{\sigma 2}) \cdots \varphi_{N}(r_{\sigma N})$$
(7-4-1)

ここで、 $\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N$ は $1, 2, \cdots, N$ の整数を置換 σ で並び替えたものである。 φ_i には正規直交関係があるので

$$\int dr \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) = \delta_{ij} \tag{7-4-2}$$

が成り立つ。これを用いて < $\Psi|\Psi>$ を計算すると、

$$<\Psi|\Psi> = \int dr\Psi^*\Psi$$

$$= \frac{1}{N!}\int dr\sum_{\sigma}^{N!} (-1)^{\sigma}\varphi_1(r_{\sigma 1})\varphi_2(r_{\sigma 2})\cdots\varphi_N(r_{\sigma N})\sum_{\tau}^{N!} (-1)^{\tau}\varphi_1(r_{\tau 1})\varphi_2(r_{\tau 2})\cdots\varphi_N(r_{\tau N})$$
(7-4-3)

展開した $(N!)^2$ 個のすべての組のうち、0 とならないのは $\sigma i = \tau i \ (i = 1, 2, \cdots, N)$ を満たす N! 個の組である。したがって、

$$<\Psi|\Psi>=rac{1}{N!}N!=1$$
 (7-4-4)

求める二電子ハミルトニアンの期待値は

$$\begin{aligned} & \left| \frac{ < \Psi \left| \sum_{i < j} V(r_i, r_j) \right| \Psi > }{ < \Psi | \Psi > } \right. \\ & = \int dr \Psi^* \sum_{i < j} V(r_i, r_j) \Psi \end{aligned}$$

ここで、

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_j - r_i|}$$

より、

$$V(r_i, r_j) = V(r_j, r_i)$$

つまり

$$\sum_{i < j} V(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j)$$
(7-4-5)

となる。これを用いて期待値は

$$\frac{\langle \Psi | \sum_{i < j} V(r_i, r_j) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{1}{2} \int dr \Psi^* \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j) \Psi \\
= \frac{1}{2} \frac{1}{N!} \int dr \sum_{\sigma}^{N!} (-1)^{\sigma} \varphi_1^*(r_{\sigma 1}) \varphi_2^*(r_{\sigma 2}) \cdots \varphi_N^*(r_{\sigma N}) \\
\times \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j) \sum_{\tau}^{N!} (-1)^{\tau} \varphi_1(r_{\tau 1}) \varphi_2(r_{\tau 2}) \cdots \varphi_N(r_{\tau N}) \\
= \frac{1}{2} \frac{1}{N!} \int dr \{ \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \varphi_3^*(r_3) \cdots \varphi_N^*(r_N) + \cdots \} \\
\times \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j) \{ \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \cdots \varphi_N(r_N) + (-1) \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) \varphi_3(r_3) \cdots \varphi_N(r_N) + (-1) \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) \varphi_3(r_3) \cdots \varphi_N(r_N) + \cdots \}$$
(7-4-6)

(7-4-2) より、また $\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_{\sigma 3})\cdots \varphi_N(r_{\sigma N})$ は (N-2)! 通りなので、

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{N!} \left\{ \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) V(r_1, r_2) \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \times (N-2)! \right. \\ \left. - \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) V(r_1, r_2) \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) \times (N-2)! + \cdots \right\} \\ = \frac{1}{2} \frac{1}{N(N-1)} \left[\sum_{p,q}^N \left\{ \int dr_1 dr_2 \varphi_p^*(r_1) \varphi_q^*(r_2) V(r_1, r_2) \varphi_p(r_1) \varphi_q(r_2) \right. \\ \left. - \int dr_1 dr_2 \varphi_p^*(r_1) \varphi_q^*(r_2) V(r_1, r_2) \varphi_q(r_1) \varphi_p(r_2) \right\} + \cdots \right]$$
(7-4-7)

 r_1 、 r_2 の取り方はN(N-1)通りなので

$$= \frac{1}{2} \sum_{p,q}^{N} \left\{ \int dr_1 dr_2 \varphi_p^*(r_1) \varphi_q^*(r_2) V(r_1, r_2) \varphi_p(r_1) \varphi_q(r_2) - \int dr_1 dr_2 \varphi_p^*(r_1) \varphi_q^*(r_2) V(r_1, r_2) \varphi_q(r_1) \varphi_p(r_2) \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{p,q}^{N} \left(< pq |V| pq > - < pq |V| qp > \right)$$
(7-4-8)

これは、式(7.6)と一致する。

A4SB2012 岩崎恵介 (iwasaki@mail.tagen.tohoku.ac.jp) 作成 (08/02/08)

問題 7-5. 多電子の波動関数として、単に一電子波動関数の積

$$\Psi(r_1, \cdots r_N) = \varphi_1(\mathbf{r_1})\varphi_2(\mathbf{r_2})\cdots\varphi_N(\mathbf{r_N})$$
(7-5-1)

の場合の、ハミルトニアン式 (7.5)の期待値を計算せよ。これをハートリー近似と呼ぶ。ハートリーフォック 近似との違いを説明せよ。 答: ハミルトニアン H の期待値は、

$$< H >= \frac{<\Psi|H|\Psi>}{<\Psi|\Psi>} \tag{7-5-2}$$

で書ける。< H > の分母は、

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \varphi_1^*(\mathbf{r_1}) \cdots \varphi_N^*(\mathbf{r_N}) \varphi_1(\mathbf{r_1}) \cdots \varphi_N(\mathbf{r_N}) d\mathbf{r_1} \cdots d\mathbf{r_N}$$
(7-5-3)

正規直交性より、

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)\varphi_j(\mathbf{r}_j)d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \delta_i j$$
(7-5-4)

よって、

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \tag{7-5-5}$$

次に< H > の分子、< $\Psi|H|\Psi$ > を求める。ハミルトニアン H は、

$$H = \sum_{i}^{N} h(\mathbf{r}_{i}) + \sum_{i < j}^{N} V(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{r}_{j})$$
(7-5-6)

であり、<
 $\Psi|H|\Psi>$ の1体のハミルトニアンと2体のハミルトニアンの項をそれぞれ
 A,Bとすると、
<
 $\Psi|H|\Psi>=A+B$ と表される。

$$A = \sum_{i}^{N} \int \varphi_{1}^{*}(\mathbf{r_{1}}) \cdots \varphi_{N}^{*}(\mathbf{r_{N}})h(\mathbf{r_{i}})\varphi_{1}(\mathbf{r_{1}}) \cdots \varphi_{N}(\mathbf{r_{N}})d\mathbf{r_{1}} \cdots d\mathbf{r_{N}}$$

$$= \sum_{i}^{N} \int \prod_{j=1}^{N} \varphi_{j}^{*}(\mathbf{r_{j}})h(\mathbf{r_{i}}) \prod_{k=1}^{N} \varphi_{k}(\mathbf{r_{k}})d\mathbf{r_{1}} \cdots d\mathbf{r_{N}}$$
(7-5-7)

 $\int \varphi_j^*(\mathbf{r_i}) \varphi_k(\mathbf{r_i}) d\mathbf{r_i} = \delta_i j$ より、i = j = kの項のみが残り、Aは

$$A = \sum_{i}^{N} \int \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r_{i}})h(\mathbf{r_{i}})\varphi_{i}(\mathbf{r_{i}})d\mathbf{r_{i}}$$

$$= \sum_{i}^{N} < \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r_{i}})|h(\mathbf{r_{i}})|\varphi_{i}(\mathbf{r_{i}}) >$$

$$\equiv \sum_{i}^{N} < i|h|i >$$

(7-5-8)

2体のハミルトニアンの中身は電子間のクーロンエネルギーであり、

$$V(\mathbf{r}_{\mathbf{i}}, \mathbf{r}_{\mathbf{j}}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\mathbf{i}} - \mathbf{r}_{\mathbf{j}}|}$$
(7-5-9)

と書けるので、

$$B = \sum_{i < j}^{N} \int \varphi_{1}^{*}(\mathbf{r}_{1}) \cdots \varphi_{N}^{*}(\mathbf{r}_{N}) \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|}$$

$$\varphi_{1}(\mathbf{r}_{1}) \cdots \varphi_{N}(\mathbf{r}_{N}) d\mathbf{r}_{1} \cdots d\mathbf{r}_{N}$$

$$= \sum_{i < j}^{N} \int \prod_{l=1}^{N} \varphi_{l}^{*}(\mathbf{r}_{l}) \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} \prod_{m=1}^{N} \varphi_{m}(\mathbf{r}_{m}) d\mathbf{r}_{1} \cdots d\mathbf{r}_{N}$$
(7-5-10)

ここで、

$$\int \varphi_l^*(\mathbf{r_i})\varphi_l^*(\mathbf{r_j})\varphi_m(\mathbf{r_i})\varphi_m(\mathbf{r_j})d\mathbf{r_i}d\mathbf{r_j} = \delta_l m$$

$$(\int \varphi_l^*(\mathbf{r_i})\varphi_m(\mathbf{r_i})d\mathbf{r_i} = \int \varphi_l^*(\mathbf{r_j})\varphi_m(\mathbf{r_j})d\mathbf{r_j} = \delta_l m)$$
(7-5-11)

であるので、

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)\varphi_j^*(\mathbf{r}_j)\varphi_i(\mathbf{r}_j)\varphi_j(\mathbf{r}_j)d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$
(7-5-12)

この積分以外は0になってしまう。よって、

$$B = \sum_{i < j}^{N} \int \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r_{i}})\varphi_{j}^{*}(\mathbf{r_{j}}) \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r_{i}} - \mathbf{r_{j}}|} \varphi_{i}(\mathbf{r_{i}})\varphi_{j}(\mathbf{r_{j}}) d\mathbf{r_{i}} d\mathbf{r_{j}}$$

$$= \sum_{i < j}^{N} < \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r_{i}})\varphi_{j}^{*}(\mathbf{r_{j}})|V(\mathbf{r_{i}}, \mathbf{r_{j}})|\varphi_{i}(\mathbf{r_{i}})\varphi_{j}(\mathbf{r_{j}}) >$$

$$\equiv \sum_{i < j}^{N} < ij|V|ij >$$
(7-5-13)

以上より、ハートリー近似でのハミルトニアンの期待値は

$$< H >= A + B$$

= $\sum_{i}^{N} < i|h|i > + \sum_{i < j}^{N} < ij|V|ij >$ (7-5-14)

ハートリーフォック近似のハミルトニアンの期待値は、

$$\langle H \rangle = \sum_{i}^{N} \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} (\sum_{i < j}^{N} \langle ij|V|ij \rangle - \langle ij|V|ji \rangle)$$
 (7-5-15)

で表わされる。ハートリー近似とハートリーフォック近似を見比べると、ハートリーフォック近似の第三項 のフォック項に値する部分がハートリー近似には無い。フォック項は波動関数の反対称化を表わす項である ので、フォック項がないハートリー近似では反対称化が無視されている。

A5SB2040 櫛引 駿介 (a5sb2040@yahoo.co.jp) 作成 (08/01/28)

問題 7-6.2 電子の波動関数として、ハイトラーロンドンの波動関数がある。スピンシングレット S = 0の関数 として、

$$\Psi_{HL}(r_1, r_2) = [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \cdot (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$

と書く。この変分関数は、スレーター行列とどういう点で形が異なっているかを説明せよ。また水素分子の エネルギーをハイトラーロンドンの波動関数をもちいて評価せよ。

答: 水素分子の電子の軌道として、結合軌道 ψ_b 、反結合軌道 ψ_{ab} を考える。

$$\psi_b = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{\sqrt{2(1+\lambda)}} \qquad \psi_{ab} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\sqrt{2(1-\lambda)}}$$
(7-6-1)

ただしλは

$$\lambda = \int \varphi_1^*(r) \varphi_2(r) dr \tag{7-6-2}$$

で与えられる。基底状態を考えるうえで結合軌道にスピンの異なる電子が入るとすれば、スレーター行列式 でスピンシングレットの関数を表すことができる。

$$\begin{split} \Psi_s(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_b(r_1)\alpha_1 & \psi_b(r_1)\beta_1 \\ \psi_b(r_2)\alpha_2 & \psi_b(r_2)\beta_2 \end{vmatrix} \\ &= \psi_b(r_1)\psi_b(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \\ &= \frac{1}{2(1+\lambda)} [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1) \\ &\quad + \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) + \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \end{split}$$

(7-6-3)

(7-6-3) で1つの軌道に2つの電子が入る状態 $\varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2), \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_2)$ の項を、クーロン反発力により起こりにくいとして無視すると、ハイトラーロンドンの波動関数 Ψ_{HL}

$$\Psi_{HL}(r_1, r_2) = [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2) \cdot \varphi_2(r_1)] \cdot (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$

を得る。 Ψ_{HL} を規格化したものを $\tilde{\Psi}_{HL}$ と書くと

$$\tilde{\Psi}_{HL}(r_1, r_2) = \frac{\Psi_{HL}(r_1, r_2)}{\sqrt{\int \Psi_{HL}^*(r_1, r_2)\Psi_{HL}(r_1, r_2)dr_1dr_2}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+\lambda^2)}} [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$
(7-6-4)

となる。この規格化したハイトラーロンドンの波動関数を用いて水素分子のエネルギーを求める。全体のハ ミルトニアン *H* は

$$H = \sum_{i=1}^{2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|r_i - R_i|}\right) + \Delta H$$
(7-6-5)

となる。ここで $\triangle H$ は、他サイトの原子核と電子、電子と電子、原子核と原子核のポテンシャルの和である。数式で

$$\Delta H = -\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} + \frac{e^2}{|R_1 - R_2|}$$
(7-6-6)

と表わされる。よってハイトラーロンドンの波動関数のエネルギー E_{HL} は

$$E_{HL} = \int \tilde{\Psi}_{HL}^* H \tilde{\Psi}_{HL} dr_1 dr_2$$

$$= \frac{1}{2(1+\lambda^2)} \int (\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1))^* \times H(\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)) dr_1 dr_2$$

$$= \frac{1}{2(1+\lambda^2)} [2E_0 \int \Psi_{HL}^* \Psi_{HL} dr_1 dr_2$$

$$+ 2 \int (\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2))^* \triangle H \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) dr_1 dr_2$$

$$+ 2 \int (\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1))^* \triangle H \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) dr_1 dr_2]$$

$$= 2E_0 + \frac{Q+J}{1+\lambda^2}$$
(7-6-7)

となる。ただし E_0, Q, J は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{|r_i - R_i|}\right)\varphi_i = E_0\varphi_i \tag{7-6-8}$$

$$Q = \int \Delta H |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$
(7-6-9)

$$J = \int \triangle H(\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1))^* \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) dr_1 dr_2$$
(7-6-10)

で表わされる。Qはクーロン積分,Jは交換積分と呼ばれる。同様に、スレーター行列で表わされるスピンシ

ングレットの関数 Ψ_s のエネルギー E_s を求めると

$$E_{s} = \int \Psi_{s}^{*} H \Psi_{s} dr_{1} dr_{2}$$

$$= 2E_{0} \int \Psi_{s}^{*} \Psi_{s} dr_{1} dr_{2}$$

$$+ \frac{1}{4(1+\lambda)^{2}} [4 \int (\varphi_{1}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}))^{*} \triangle H \varphi_{1}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) dr_{1} dr_{2}$$

$$+ 4 \int (\varphi_{1}(r_{2})\varphi_{2}(r_{1}))^{*} \triangle H \varphi_{1}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) dr_{1} dr_{2}$$

$$+ 8 \int (\varphi_{1}(r_{2})\varphi_{2}(r_{1}))^{*} \triangle H \varphi_{1}(r_{1})\varphi_{1}(r_{2}) dr_{1} dr_{2}]$$

$$= 2E_{0} + \frac{Q+J+2j}{(1+\lambda)^{2}}$$
(7-6-11)

となる。ただし Ĵ は

$$\hat{J} = \int \triangle H |\varphi_1(r_1)|^2 \varphi_2^*(r_2) \varphi_1(r_2) dr_1 dr_2$$
(7-6-12)

で表わされる。求められたエネルギーは、具体的な軌道関数を入れて計算すると、原子核と原子核との距離 $R = |R_1 - R_2|$ の関数として与えられる。そこから原子核を引き離すために必要なエネルギー(解離エネル ギー)が計算できて実測値と比較することができる。水素分子の場合、ハイトラーロンドンの関数はスレー ター行列で表わされるスピンシングレットの関数に比べて、よい近似を示すことが知られている。

a8sm2008 井上 優太 (yuta@cmpt.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (08/8/8)

問題 7-7. ハイトラー・ロンドンの波動関数での S = 1の波動関数を求め、水素分子の $S = 1 \ge S = 0$ のエネル ギー準位の差を求めよ。

答: ハイトラー・ロンドンの波動関数の S = 1の場合、規格化されたスピン関数は

$$\begin{array}{l} \alpha_1 \alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) \\ \beta_1 \beta_2 \end{array}$$
 (7-7-1)

である。これらは粒子の入れ換えに対して対称である。従って、電子のような半整数のスピンを持つ同種粒 子の系においては、波動関数は粒子の入れ換えに対して常に反対称でなければならないという制約から、ハ イトラーロンドンの波動関数は

$$\Psi_{\rm HL}(r_1, r_2) = c_1[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \times \begin{cases} \alpha_1\alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \\ \beta_1\beta_2 \end{cases}$$
(7-7-2)

となる (c_1 は規格化定数)。この $\Psi_{\rm HL}$ を規格化すると、

$$\int \Psi_{\rm HL}^* H \Psi_{\rm HL} dr_1 dr_2 = c_1^2 [\int |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2 - 2 \int \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_1) dr_1 \int \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_2) dr_2 + \int \varphi_1(r_2) |^2 |\varphi_2(r_1)|^2 dr_1 dr_2] = 2c_1^2 (1 - \lambda^2) = 1$$

したがって

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-\lambda^2)}}$$
(7-7-3)

ただし

$$\lambda = \int \varphi_1^*(r) \varphi_2(r) dr \tag{7-7-4}$$

である。よって規格化されたハイトラーロンドンの波動関数 $ilde{\Psi}_{\mathrm{HL}}$ は

$$\tilde{\Psi}_{\rm HL} = \frac{1}{\sqrt{2(1-\lambda^2)}} [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \times (\boldsymbol{\mathcal{Z}} \boldsymbol{\mathcal{L}} \boldsymbol{\mathcal{\mathcal{L}}} \boldsymbol{\mathcal{\mathcal{I}}} \boldsymbol{\mathcal{\mathcal{I}}} \boldsymbol{\mathcal{\mathcal{I}}})$$
(7-7-5)

となる。水素分子全体のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^{2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|r_i - R_i|} \right) + \Delta H$$
(7-7-6)

となる。ここで △H は、他サイトの原子核と電子、電子と電子、原子核と原子核のポテンシャルの和

$$\Delta H = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} + \frac{e^2}{|R_1 - R_2|}$$
(7-7-7)

である。(ここで $H = H_0 + \triangle H$ とおく。) このときエネルギー $E_{\rm HL}$ を求めると、

$$E_{\rm HL} = \int \tilde{\Psi}_{\rm HL}^* H \tilde{\Psi}_{\rm HL} dr_1 dr_2$$

$$= \int \tilde{\Psi}_{\rm HL}^* H_0 \tilde{\Psi}_{\rm HL} dr_1 dr_2 + \int \tilde{\Psi}_{\rm HL}^* \triangle H \tilde{\Psi}_{\rm HL} dr_1 dr_2$$

$$= 2E_0 + \frac{1}{2(1-\lambda^2)} \int [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)]^*$$

$$\times \triangle H[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] dr_1 dr_2$$

$$= 2E_0 + \frac{Q-J}{1-\lambda^2}$$
(7-7-8)

ただし

$$E_0\varphi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{|r_i - R_i|}\right)\varphi_i \tag{7-7-9}$$

$$Q = \int \Delta H |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$
(7-7-10)

$$J = \int \triangle H(\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1))^* \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) dr_1 dr_2$$
(7-7-11)

である。Qはクーロン積分、Jは交換積分と呼ばれる。問題 7-6 の結果から、S = 0の場合のハイトラー・ロンドンの波動関数のエネルギー $E_{\rm HL}(S = 0)$ は

$$E_{\rm HL}(S=0) = 2E_0 + \frac{Q+J}{1+\lambda^2} \tag{7-7-12}$$

となっているから上で求めた $E_{\text{HL}}(S=1)$ との差は

$$E_{\rm HL}(S=1) - E_{\rm HL}(S=0) = \frac{2(Q\lambda^2 - J)}{1 - \lambda^4}$$
(7-7-13)

となる。ここでQ > 0、J < 0、 $\lambda < 1$ より、

$$\frac{2(Q\lambda^2 - J)}{1 - \lambda^4} > 0 \tag{7-7-14}$$

である。したがって $E_{\text{HL}}(S = 1) > E_{\text{HL}}(S = 0)$ であり、エネルギーの低いスピンシングレットの場合の方 が基底状態であるという事実と合致する。

a6sb2047 高坂研一郎 (kenitiro8@yahoo.co.jp) 作成 (09/8/18)

問題 7-8. 運動交換相互作用の大きさを見積もりたい。電子のトランスファーの t の大きさを -3 eV,電子電子 反発の項を U = 10 eV とおくと、スピンが反平行の方が 何 eV エネルギーが下がるか?

答: 運動交換相互作用とは、2原子2電子系において、電子のスピンが反平行であれば、それぞれの原子の 軌道に一つずつ電子が入っている初期状態(状態*i*)から、一方の原子の軌道上の電子が他方の原子の軌道 へ飛び移り、2電子が一つの軌道を共有する中間状態(状態*m*)へと遷移した後、また元の状態*i*へ戻る、 という電子の運動が可能になるような交換相互作用である。また、パウリの排他原理により、2電子のスピ ンが平行のときは中間状態*m*は存在しない。従って、運動交換相互作用の大きさを見積もるには、スピン が平行のときと反平行のときのエネルギー差を考えればよい。運動交換相互作用を考慮しない無摂動ハミル トニアンを *H*0、運動交換相互作用による摂動ハミルトニアンを *H'*とすると、全ハミルトニアン *H* は、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \tag{7-8-1}$$

と表される。ここで、状態 *i* における電子の波動関数を φ_i 、エネルギーを E_i として、シュレディンガー 方程式は $\mathcal{H}\varphi_i = E_i\varphi_i$ と表される。また、摂動論により、 E_i , φ_i は、

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \cdots$$
(7-8-2)

$$\varphi_i = \varphi_i^{(0)} + \varphi_i^{(1)} + \varphi_i^{(2)} + \cdots$$
(7-8-3)

と表される。ここで、スピンが反平行のときの中間状態 m における電子の無摂動エネルギーを $E_m^{(0)}$ と書く と、状態 m は、状態 i と比べて電子電子反発 U だけエネルギーが大きくなっているので、

$$E_m^{(0)} = E_i^{(0)} + U \tag{7-8-4}$$

という関係がある。 (7-8-2) の 1 次摂動の項は $E_i^{(1)} = \langle i | \mathcal{H}' | i \rangle$ となり、スピンの平行、反平行によらない。 また、 2 次摂動の項 $E_i^{(2)}$ は次のように表される。

$$E_i^{(2)} = \sum_{m(\neq i)} \frac{|\langle i|\mathcal{H}'|m\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_m^{(0)}}$$
(7-8-5)

スピンが平行のとき、中間状態 *m* は存在しないので、 $\langle i|\mathcal{H}'|m\rangle = 0$ となり、 $E_i^{(2)} = 0$ である。一方、スピン が反平行のとき、 $\langle i|\mathcal{H}'|m\rangle$ は、電子のトランスファー *t* を表している。また、 (7-8-4) より、 $E_i^{(0)} - E_m^{(0)} = -U$ である。従って、スピンが平行のときと反平行のときのエネルギー差 ΔE は、 (7-8-5) の右辺と等しく、中間状態 *m* が 2 通り考えられることに注意して、以下のように計算できる。

$$\Delta E = 2 \times \frac{t^2}{-U} \tag{7-8-6}$$

これに t = 3 eV, U = 10 eV を代入すると、 $\Delta E = -1.8 \text{ eV}$ となる。従って、スピンが反平行の方が 1.8 eV エネルギーが下がる。

A4SB2039 川村 昂 (taka_panzee_911@yahoo.co.jp) 作成 (07/1/26)

問題 7-9. (発展)超交換相互作用の大きさを高次の摂動論を解き求めよ。実際の物質の例を調べてみるとよい。 答: まず、直接交換相互作用について考察する。考えるべきは二つのサイト間のスピン交換であり、平行ス ピンの場合はパウリの禁制律により交換は禁止される。反平行スピンでは交換が許され、このとき平行スピ ンに比べてどのくらいのエネルギー利得が得られるかを求める。


図 88: 直接交換における状態の遷移の様子。

励起状態に移った時、二つのスピン間のクーロン反発 U(>0) だけエネルギーが高まる。移動積分を t(<0) としたときのハミルトニアン行列 H は基底状態のエネルギーを 0 にして

$$H = \left(\begin{array}{cc} U & t \\ t & 0 \end{array}\right) \tag{7-9-1}$$

とあらわされる。したがってエネルギー利得 E は固有値方程式

$$\det(H - EI_2) = 0 \tag{7-9-2}$$

を解いて (ただし *I*₂ は 2 × 2 の単位行列)

$$E(E-U) - t^{2} = 0$$

$$E = \frac{U \pm \sqrt{U^{2} + 4t^{2}}}{2}$$

$$= \frac{U}{2} (1 \pm \sqrt{1 + 4(\frac{t}{U})^{2}})$$

$$\simeq \frac{U}{2} (1 \pm (1 + 2(\frac{t}{U})^{2}))$$
(7-9-3)

となるので (ただし最後の行では $|\frac{t}{T}| << 1$ を用いた)、物理的に意味がある E < 0の解を求めて、

$$E = (-2) \cdot \frac{U}{2} \cdot (\frac{t}{U})^2 = -\frac{t^2}{U}$$
(7-9-4)

となる。ただし、図88のように基底状態から励起状態への遷移には2通りあるので実際のエネルギー利得は

$$E \times 2 = -2 \cdot \frac{t^2}{U} \tag{7-9-5}$$

となる。次に超交換相互作用について考察する。ここでは特に Cu の d 軌道の間に O の p 軌道が介在して いる場合を考えることにする。超交換相互作用の場合、パラメータの数が多くなり、取り扱いが難しい。こ こでは以下のパラメータのみを考えるとする。

t(< 0): 移動積分 $U_d(> 0): d$ 軌道におけるクーロン反発 $U_p(> 0): p$ 軌道におけるクーロン反発 $\Delta(> 0): (d$ 軌道エネルギー準位) - (p軌道エネルギー準位)

超交換相互作用では3つのサイト間のスピン交換を考える必要があり、基底状態から励起状態に至るまでに 中間状態が一つ存在する。(図 89 において、左右が Cu の d 軌道、中央が O の p 軌道である。)



図 89: 超交換における状態の遷移の様子。

基底状態のエネルギーを 0, 中間状態のエネルギーを E_1 , 励起状態のエネルギーを E_2 とすると、ハミルトニアン行列 H は

$$H = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 \\ t & E_1 & t \\ 0 & t & E_2 \end{pmatrix}$$
(7-9-6)

とあらわされる。したがってエネルギー利得 E は固有値方程式

$$\det(H - EI_3) = 0 \tag{7-9-7}$$

を解くことで得られる。(ただし I_3 は 3×3 の単位行列) このとき、E は三次方程式

$$E^{3} - (E_{1} + E_{2})E^{2} + (E_{1}E_{2} - 2t^{2})E + E_{2}t^{2} = 0$$
(7-9-8)

をみたす。 今、上述したパラメータを用いて

$$E_1 = U_d + \Delta - U_p$$
, $E_2 = 2U_d + 2\Delta - U_p$ (7-9-9)

を仮定し、各パラメータの概略値

$$U_d = 8(\text{eV}) , \ U_p = 4(\text{eV}) , \ \Delta = 3(\text{eV}) , \ t = 1(\text{eV})$$
 (7-9-10)

を用いて上述の三次方程式を解くと、 *E* < 0 をみたす解は

$$E = -0.14 (eV)$$
 (7-9-11)

となる。ただし、図 89 のように基底状態から中間状態への遷移が 2 通りあり、励起状態から中間状態への 遷移が 2 通りあるので、実際のエネルギー利得は

$$E \times 2 \times 2 \sim -0.56 (\text{eV})$$
 (7-9-12)

と見積もられる。上述したように、今回用いたモデルは実際には不十分であり、より正確な議論をするには d 軌道内での電荷移動エネルギーや p 軌道間移動積分などを考える必要があるが、オーダーの範囲ではおよ そこの程度 (10⁻¹(eV)) と考えられる。

A4SB2057 佐藤一実 (a4sb2057@yahoo.co.jp) 作成 (07/01/27)

問題 7-10.

(発展) 二重交換相互作用の大きさを適当な相互作用の大きさをパラメーターにして表式を求めてみよ。実際の物 質の例を調べてみると良い。

答:



図 90: Mn イオンの電子配置 (i)a の e_q 軌道にいる電子が (ii)b に移動する。

LaMnO₃ と CaMnO₃ の混合結晶 (La_{1-x}Ca_x)(Mn³⁺_{1-x}Mn⁴⁺_x)O₃ について考える。Mn の 3d 軌道は、2 つの e_g 軌道と3 つの t_{2g} 軌道に分かれており、図 90 のように電子がつまっている。ここでは、左側のイオンを a、右側のイオンを b とする。このとき、 e_g 軌道の電子が a、b どちらのイオンにいてもエネルギーは変わ らないので、電子は a と b の間を図のように移動し、(i) と (ii) の二種類の状態が存在する。ここで、この 電子が a から b、b から a に移動するときのエネルギーの変化を求める。まず、a、b の t_{2g} 軌道の全スピン 角運動量をそれぞれ \vec{s}_a 、 \vec{s}_b とし、そのなす角を θ とする。また、 e_g 軌道の電子のスピンをそれぞれ \vec{s}_a 、 \vec{s}_b とする。ここで、 $|\vec{S}_a| = |\vec{S}_b| = 3/2$ 、 $|\vec{s}_a| = |\vec{s}_b| = 1/2$ であるので、 t_{2g} 軌道の電子と e_g 軌道の電子の相互 作用を考えると、Mn⁴⁺ のエネルギーを 0 として、

$$\mathcal{H}_{aa} = 2J\vec{s}_a \cdot \vec{S}_a = \pm \frac{3J}{2} \tag{7-10-1}$$

$$\mathcal{H}_{bb} = 2J\vec{s}_b \cdot \vec{S}_b = \pm \frac{3J}{2} \tag{7-10-2}$$

ただし、Jは相互作用の係数で、J < 0である。エネルギーが小さい方が状態は安定なので、 $\vec{S}_a \ge \vec{s}_a$ 、 \vec{S}_b と \vec{s}_b はそれぞれ同じ方向を向き、

$$\mathcal{H}_{aa} = \frac{3J}{2} \tag{7-10-3}$$

$$\mathcal{H}_{bb} = \frac{3J}{2} \tag{7-10-4}$$

となる。また、 \vec{S}_a にそって正のスピン状態を α 、負のスピン状態を β とし、 \vec{S}_b にそって正のスピン状態を α' 、負のスピン状態を β' とすると、

$$\alpha = \alpha' \cos \frac{\theta}{2} + \beta' \sin \frac{\theta}{2} \tag{7-10-5}$$

$$\beta = -\alpha' \sin \frac{\theta}{2} + \beta' \cos \frac{\theta}{2} \tag{7-10-6}$$

と表される。ここからはすべての電子が上向きであると仮定する。すると、

$$\mathcal{H}_{ab} = <\alpha'|\mathcal{H}|\alpha\rangle = t\cos\frac{\theta}{2} \tag{7-10-7}$$

$$\mathcal{H}_{ba} = <\alpha |\mathcal{H}|\alpha' > = t \cos \frac{\theta}{2}.$$
(7-10-8)

なお、tは電子の遷移による効果で、t < 0とする。よって、ハミルトニアン行列は

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{3J}{2} & t\cos\frac{\theta}{2} \\ t\cos\frac{\theta}{2} & \frac{3J}{2} \end{pmatrix}.$$
 (7-10-9)

ここで、

$$\det(\mathcal{H} - E) = 0 \tag{7-10-10}$$

を解くと、

$$E = \frac{3J}{2} \pm t \cos \frac{\theta}{2}$$
 (7-10-11)

となる。ここでは小さいほうのエネルギー固有値をとって、

$$E = \frac{3J}{2} + t\cos\frac{\theta}{2}.$$
 (7-10-12)

これが、二重交換相互作用の大きさである。

A4SB2097 原克哉 (st5805@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (06/1/19)

問題 7-12. (ジェリウムモデル)原子核の正電荷を空間の一様な電荷とした近似をジェリウムモデルと呼ぶ。この場合には、N 個の電子は k_Fの状態まで占有する波数 k の平面波である。ハートリー・フォック近似を用いて、ジェリウムモデルにおける電子のクーロン相互作用を評価せよ。ハートリー項は一様な正電荷と打ち消される。交換エネルギーは k と k_Fの関数として表される。交換エネルギーを k の関数としてプロットせよ。答: ハートリーフォック(HF)方程式は以下の式で与えられる。

$$\hat{h}\psi_{i}(\boldsymbol{r}) + U_{el}(\boldsymbol{r})\psi_{i}(\boldsymbol{r}) - \sum_{j\neq i}\delta_{s_{i},s_{j}}\int d\boldsymbol{r}' \ \psi_{j}^{*}(\boldsymbol{r}')\psi_{j}(\boldsymbol{r})\frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}}\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\psi_{i}(\boldsymbol{r}') = \epsilon_{i}\psi_{i}(\boldsymbol{r})$$
(7-12-1)

 \hat{h} は1電子ハミルトニアンで $\hat{h}=\hat{p}^2/2m+U_{
m ion}(m{r})$ である。 $U_{
m ion}(m{r})$ は原子核イオンから受けるポテンシャルである。 $U_{
m el}(m{r})$ はクーロン積分の項で、

$$U_{\rm el}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j\neq i} \int d\mathbf{r'} \; |\psi_i(\mathbf{r'})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} \tag{7-12-2}$$

という式で表される。HF 方程式の第三項が交換エネルギーに相当する項である。体積 V の立方体による周 期境界条件が課されているとする。1 電子の波動関数は波数 k、スピン s の平面波 ψ_k 。で、

$$\psi_{\boldsymbol{k},s}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})$$
(7-12-3)

と書ける。この平面波を式 (7-12-2) に代入すると $U_{\rm el}(\mathbf{r})$ は負の一様電荷の作るクーロンポテンシャルとなる が、ジェリウムモデルにおいては原子核の正電荷をこの負の一様電荷と打ち消すような正の一様電荷として 扱う。すなわち $U_{\rm ion} + U_{\rm el} = 0$ が成り立つ。このときに平面波が HF 方程式を満たすことは参考として最後 に示す。

波数 $m{k}$ 、スピン s の平面波 $\psi_{m{k},s}$ に対する交換エネルギー $E_{
m ex}$ は

$$E_{\rm ex}(\boldsymbol{k}) = -\sum_{s'} \sum_{k' < k_{\rm F}} \delta_{s,s'} \int d\boldsymbol{r}' \int d\boldsymbol{r} \ \psi^*_{\boldsymbol{k}',s'}(\boldsymbol{r}') \psi_{\boldsymbol{k}',s'}(\boldsymbol{r}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \psi^*_{\boldsymbol{k},s}(\boldsymbol{r}) \psi_{\boldsymbol{k},s}(\boldsymbol{r}')$$

$$= -\frac{1}{V^2} \sum_{k' < k_{\rm F}} \int d\boldsymbol{r}' \int d\boldsymbol{r} \ \phi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \exp(i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot (\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}))$$
(7-12-4)

でスピンの向きには依らない。 $\phi(\mathbf{r}) = e^2/4\pi\epsilon_0 r$ とおいた。ここで $\phi(\mathbf{r})$ を波動関数と同じ周期境界条件のもとでフーリエ級数展開する。 $\phi(\mathbf{r}) = \sum_q A_q \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})$ と置く。 $\phi(\mathbf{r})$ はポアソン方程式 $\Delta\phi(\mathbf{r}) = -e^2\delta(\mathbf{r})/\epsilon_0$ を満たす。ポアソン方程式に展開式を代入すると、

$$-\sum_{q} q^{2} \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}) = -\frac{e^{2}\delta(\boldsymbol{r})}{\epsilon_{0}}$$
(7-12-5)

となる。両辺に $\exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})$ を掛けて積分することにより、 $A_q = e^2/\epsilon_0 V q^2$ が得られる。(A_0 の不定性は残るが 0 とする。) よって $\phi(\mathbf{r})$ のフーリエ級数展開は、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{q^2}$$
(7-12-6)

と求まる。式 (7-12-6)を使うと式 (7-12-4) が以下のように計算できる。

$$E_{\rm ex}(\boldsymbol{k}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 V^3} \sum_{\boldsymbol{k}' < \boldsymbol{k}_{\rm F}} \sum_{\boldsymbol{q}} \int d\boldsymbol{r}' \int d\boldsymbol{r} \; \frac{\exp(i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{q}) \cdot (\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}))}{q^2}$$
(7-12-7)

s = r' - rと置換しても被積分関数の周期性から積分区間を元に戻すことができ、

$$E_{\text{ex}}(\boldsymbol{k}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 V^3} \sum_{\boldsymbol{k}' < k_{\text{F}}} \sum_{\boldsymbol{q}} \int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{s} \; \frac{\exp(i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{s})}{q^2}$$
$$= -\frac{e^2}{\epsilon_0 V^2} \sum_{\boldsymbol{k}' < k_{\text{F}}} \sum_{\boldsymbol{q}} \int d\boldsymbol{r} \; \frac{\delta_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{k}', \boldsymbol{q}}{q^2}$$
$$= -\frac{e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\boldsymbol{k}' < k_{\text{F}}} \frac{1}{|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'|^2}$$
(7-12-8)

逆空間の体積 $(2\pi)^3/V$ につき 1 つの状態が存在するので、

$$E_{\text{ex}}(\mathbf{k}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \int_{k' < k_{\text{F}}} \frac{d\mathbf{k'}}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k'}|^2} = -\frac{e^2 k_{\text{F}}}{\epsilon_0 (2\pi)^3} \int_{k' < 1} d\mathbf{k'} \frac{1}{\tilde{k}^2 - 2\tilde{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k'} + k'^2}$$
(7-12-9)

極座標で積分を書き、 $\cos \theta = t$ と置換して θ, ϕ に関する積分を実行すると、

$$E_{\rm ex}(\boldsymbol{k}) = -\frac{e^2 k_{\rm F}}{\epsilon_0 (2\pi)^3} \int_0^1 dk' \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, \frac{k'^2 \sin \theta}{\tilde{k}^2 - 2\tilde{k}k' \cos \theta + k'^2} \\ = -\frac{e^2 k_{\rm F}}{\epsilon_0 (2\pi)^2} \frac{1}{\tilde{k}} \int_0^1 dk' \, \frac{1}{2} (k'^2)' (\ln|k' + \tilde{k}| - \ln|k' - \tilde{k}|)$$
(7-12-10)

更に部分積分を行うと、

$$E_{\rm ex}(\mathbf{k}) = -\frac{e^2 k_{\rm F}}{2\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{4\tilde{k}} \ln \left| \frac{1+\tilde{k}}{1-\tilde{k}} \right| + \frac{1}{2\tilde{k}} \int_0^1 dk' \ k'^2 \left(\frac{1}{k'-\tilde{k}} - \frac{1}{k'+\tilde{k}} \right) \right) \\ = -\frac{e^2 k_{\rm F}}{2\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{4\tilde{k}} \ln \left| \frac{1+\tilde{k}}{1-\tilde{k}} \right| + \frac{1}{2} \int_0^1 dk' \ \left(1 + \frac{\tilde{k}}{2} \left(\frac{1}{k'-\tilde{k}} - \frac{1}{k'+\tilde{k}} \right) \right) \right) \\ = -\frac{e^2 k_{\rm F}}{2\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-\tilde{k}^2}{4\tilde{k}} \ln \left| \frac{1+\tilde{k}}{1-\tilde{k}} \right| \right)$$
(7-12-11)

なお式 (7-12-9) 以降では $\tilde{k} = k/k_{\rm F}$ と置いた。 $\tilde{E}_{\rm ex}(\tilde{k}) = 2\pi^2\epsilon_0 E_{\rm ex}/e^2k_{\rm F}$ のグラフを図 91 に示した。図 1 を見ると交換エネルギーがエネルギーバンドの底 ($\tilde{k} = 0$) で最大で、フェルミ面 ($\tilde{k} = 1$) において最小(最大のときの半分)になっていることが分かる。なお $\tilde{k} = 1$ のとき式 (7-12-11) 第二項において $\ln|1 - \tilde{k}|$ の因



図 91: $\tilde{E}_{\rm ex}(\tilde{k}) = 2\pi^2 \epsilon_0 E_{\rm ex}/e^2 k_{\rm F}$ のグラフ

子が発散するが、 $1 - \tilde{k}^2$ の因子により抑えられているので0に収束する。 $\tilde{k} = 0$ においても一見すると第二 項は発散するように見えるが、 $\tilde{k} \to 0$ において

$$\frac{1}{\tilde{k}} \ln \left| \frac{1+\tilde{k}}{1-\tilde{k}} \right| \to \left| \frac{d}{d\tilde{k}} \left(\ln \left| \frac{1+\tilde{k}}{1-\tilde{k}} \right| \right) \right|_{\tilde{k}=0} = \frac{1}{2}$$
(7-12-12)

となるので収束する。

参考までに平面波 $\psi_{k,s}$ がジェリウムモデルにおける HF 方程式を満たすことを示す。式 (7-12-6) を $U_{ion}+U_{el}=0$ とした HF 方程式に代入すると交換エネルギーに相当する項は、

$$-\frac{e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{s'} \sum_{k' < k_F} \sum_{\boldsymbol{q}} \delta_{s,s'} \int d\boldsymbol{r}' \; \psi^*_{\boldsymbol{k}',s'}(\boldsymbol{r}') \psi_{\boldsymbol{k}',s'}(\boldsymbol{r}) \frac{\exp(i\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'))}{q^2} \psi_{\boldsymbol{k},s}(\boldsymbol{r}')$$

$$= -\frac{e^2}{\epsilon_0 V^2 \sqrt{V}} \sum_{k' < k_F} \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\exp(i(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{r})}{q^2} \int d\boldsymbol{r}' \; \exp(i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{r}')$$

$$= -\frac{e^2}{\epsilon_0 V \sqrt{V}} \sum_{k' < k_F} \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\exp(i(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{r})}{q^2} \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'}$$

$$= -\frac{e^2}{\epsilon_0 V \sqrt{V}} \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \sum_{k' < k_F} \frac{1}{|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'|^2}$$
(7-12-13)

となり、平面波 $\psi_{{m k},s}$ は

$$\epsilon_{\boldsymbol{k},s} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\boldsymbol{k}' < \boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}} \frac{1}{|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'|^2}$$
(7-12-14)

として HF 方程式を満たすことが分かる。

B4SB2106 三浦 径 (kei.miura.q1@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (16/11/09)

問題 8-1. 光のエネルギー分散式が、 $E = \hbar ck$ で与えられることを示せ。 $\hbar c$ を eV · cm の単位で表すと数値はい くらになるか?エネルギー差が 1eV の光の波数の大きさと、格子長 2Å の立方格子の逆格子ベクトルの大き さとを比較せよ。 答: 光の振動数 *v* と波数 *k* の間には、

$$c = \nu \lambda = \nu \frac{2\pi}{k} \tag{8-1-1}$$

という関係がある。この式を v について解くと、

$$\nu = \frac{ck}{2\pi} \tag{8-1-2}$$

となる。この式を

$$E = h\nu \tag{8-1-3}$$

に代入すると、

$$E = h \frac{ck}{2\pi} = \hbar ck \tag{8-1-4}$$

となる。また、プランク定数を eV で表現すると、

$$6.6261 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 4.1357 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$$
(8-1-5)

となり、

$$c = 2.99722458 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$
(8-1-6)

なので、

$$\hbar c = \frac{4.1357 \times 10^{-15} \times 2.9972 \times 10^{10}}{2\pi} = 1.9728 \times 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{cm}$$
(8-1-7)

となる。また、

$$k = \frac{E}{\hbar c} \tag{8-1-8}$$

なので、エネルギーが1eVの光の波数は、

$$k = \frac{1}{1.9728 \times 10^{-5}} = 5.068 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$$
(8-1-9)

である。格子長 2Åの立方格子の格子ベクトルは、一辺 2Åの立方体を単位胞とすると、

$$a_1 = a(1,0,0), a_2 = a(0,1,0), a_3 = a(0,0,1)$$
 (8-1-10)

である。ただし、a = 2Å である。対応する逆格子ベクトルは、

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0), \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0), \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$
(8-1-11)

であるので、

$$\boldsymbol{G} = \frac{2\pi}{a}(l,m,n) \tag{8-1-12}$$

になる。よって、逆格子ベクトルの大きさは、

$$\frac{2\pi}{a}\sqrt{l^2 + m^2 + n^2} = 3.1416\tag{8-1-13}$$

となる。(l, m, n) = (1, 0, 0)の場合の値 $3.1416 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$ は、式 (8-1-9)の値の 6200倍である。よって、 1eV 程度の光吸収を考えるときは $\Delta k \simeq 0$ と考えてよい。

A9SB2057 塩崎健弘 (shiozaki436@yahoo.co.jp) 作成 (11/6/30)

問題 8-2. 分光学では、波数 k は、 $1/\lambda$ であたえられる。一方固体物理学では波数 k は、 $2\pi/\lambda$ であたえられる。 分光学の定義では、光のエネルギー分散式が、E = hck で与えられることを示せ。hc を eV · cm の単位で書 くといくらになるか? エネルギー差が 1eV の光の波数の大きさを分光学の単位 cm⁻¹ であらわせ。

答: 固体物理学では光のエネルギーの分散式は

$$E = \hbar ck = \frac{h}{2\pi} c \frac{2\pi}{\lambda} = h c \frac{1}{\lambda}$$
(8-2-1)

で表され、分光学の定義では $k = 1/\lambda$ なので、光のエネルギーの分散式は

$$E = hc\frac{1}{\lambda} = hck \tag{8-2-2}$$

で与えられる。また

$$1.602177 \times 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$$
 (8-2-3)

より、プランクの定数を電子ボルトで表現すると、

$$6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 1 \times \frac{6.6260755 \times 10^{-34}}{1.602177 \times 10^{-19}} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$
(8-2-4)

となり

$$c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$
(8-2-5)

なので

$$hc = (4.136 \times 10^{-15}) \times (2.99792458 \times 10^{10}) = 1.2398 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm}$$
 (8-2-6)

また

$$E = hck \Longrightarrow k = \frac{E}{hc}$$
(8-2-7)

より、1 eV の光の波数は

$$k = \frac{1}{(4.136 \times 10^{-15}) \times (2.99792458 \times 10^{10})} = 8.065 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$
(8-2-8)

となる。

A8SM2077 八巻佑樹 (yamaki@iiyo.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (08/08/01)

問題 8-3. 摂動ポテンシャル V に対する 2 次までのエネルギーと波動関数の補正の表式を求めよ。摂動における 「仮想的な励起」と波動関数の補正項の関係を説明せよ

答: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ のハミルトニアンを考え、ここでは \hat{H} が時間によらないとする。

$$<\varphi_{n}^{(0)}|\varphi_{m}^{(0)}\rangle = \delta_{nm}$$

$$\hat{H}_{0}|\varphi_{n}^{(0)}\rangle = E_{n}^{(0)}|\varphi_{n}^{(0)}\rangle$$
(8-3-1)
(8-3-2)

$$\hat{H}_0|\varphi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle$$
(8-3-2)

ここで、 \hat{H}_0 は縮退が無い時を考える。 $\hat{H}|\varphi_n > = E_n|\varphi_n >$ であるが、

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$
(8-3-3)

$$|\varphi_n \rangle = |\varphi_n^{(0)} \rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)} \rangle + \dots$$
(8-3-4)

のように λ のべき級数として評価する。摂動効果の 2 次までを考慮するので、3 次以上の項は無視する。

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(|\varphi_n^{(0)} > +\lambda|\varphi_n^{(1)} > +\lambda^2|\varphi_n^{(2)} >)$$

= $(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)})(|\varphi_n^{(0)} > +\lambda|\varphi_n^{(1)} > +\lambda^2|\varphi_n^{(2)} >)$ (8-3-5)

となるが、両辺から λ のべきの等しい部分をとり出していって

$$\lambda^{0}: \quad \hat{H}_{0}|\varphi_{n}^{(0)}\rangle = E_{n}^{(0)}|\varphi_{n}(0)\rangle$$
(8-3-6)

$$\lambda^{1}: \quad \hat{H}_{0}|\varphi_{n}^{(1)}\rangle + \hat{V}|\varphi_{n}^{(0)}\rangle = E_{n}^{(0)}|\varphi_{n}^{(1)}\rangle + E_{n}^{(1)}|\varphi_{n}^{(0)}\rangle$$
(8-3-7)

$$\lambda^{2}: \quad \hat{H}_{0}|\varphi_{n}^{(2)} > + \hat{V}|\varphi_{n}^{(1)} > =$$

$$E_n^{(0)}|\varphi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\varphi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\varphi_n^{(0)}\rangle$$
(8-3-8)

を得る。式 (8-3-7) 及び式 (8-3-8) は以下のようになる。

$$\lambda^{1} : (E_{n}^{(0)} - \hat{H}_{0}) | \varphi_{n}^{(1)} \rangle = (\hat{V} - E_{n}^{(1)}) | \varphi_{n}^{(0)} \rangle$$
(8-3-9)

$$\lambda^{2}: (E_{n}^{(0)} - \hat{H}_{0})|\varphi_{n}^{(2)} \rangle = (\hat{V} - E_{n}^{(1)})|\varphi_{n}^{(1)} \rangle - E_{n}^{(2)}|\varphi_{n}^{(0)} \rangle$$
(8-3-10)

式 (8-3-9)の両辺について左辺から $< \varphi_m^{(0)} |$ をかけ内積をとると

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) < \varphi_m^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = < \varphi_m^{(0)} | \hat{V} | \varphi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \delta_{mn}$$
(8-3-11)

となる。この式でm = nの時は左辺は0となるので

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{V} | \varphi_n^{(0)} \rangle$$
(8-3-12)

の 1 次の摂動効果のエネルギーの表示が得られる。次に $m \neq n$ の時は縮退がないので、 $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \neq 0$ より両辺を $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ で割って

$$\langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{V} | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$(8-3-13)$$

ここで

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \sum_m c_m |\varphi_m^{(0)}\rangle$$
 (8-3-14)

と展開すれば、*c*_mは式 (8-3-13)の右辺であるので

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m(\neq n)} |\varphi_m^{(0)}\rangle = \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{V} | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + c_n^{(1)} | \varphi_n^{(0)}\rangle$$
(8-3-15)

のように書ける。式(8-3-15)の最後の項は $(\varphi_n^{(0)})$ からくる項であるが、 $c_n^{(1)}$ に関する制限はない。式(8-3-15)は 1 次までの波動関数の補正項である。次に λ^2 の項の式(8-3-10)の両辺に < $\varphi_m^{(0)}|$ をかけ内積をとると

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) < \varphi_m^{(0)} | \varphi_n^{(2)} \rangle = < \varphi_m^{(0)} | (\hat{V} - E_n^{(1)}) | \varphi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(2)} \delta_{mn}$$
(8-3-16)

となる。同様にm = nの時を考えて

$$E_n^{(2)} = \langle \varphi_n^{(0)} | (\hat{V} - E_n^{(1)}) | \varphi_n^{(1)} \rangle$$
(8-3-17)

を得る。次に $m \neq n$ の時を考えて

$$\langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_n^{(2)} \rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \varphi_m^{(0)} | (\hat{V} - E_n^{(1)}) | \varphi_n^{(1)} \rangle$$
 (8-3-18)

これに既に求めた $| arphi_n^{(1)} >$ を代入すると

$$\begin{split} E_n^{(2)} &= \sum_{m(\neq n)} \frac{<\varphi_n^{(0)} |\hat{V}| \varphi_m^{(0)} > <\varphi_m^{(0)} |\hat{V}| \varphi_n^{(0)} >}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \sum_{m(\neq n)} \frac{|<\varphi_n^{(0)} |\hat{V}| \varphi_m^{(0)} > |^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{split} \tag{8-3-19} \\ |\varphi_n^{(2)} > &= \sum_{m(\neq n)} |\varphi_m^{(0)} > \left\{ \sum_{l(\neq n)} \frac{<\varphi_m^{(0)} |\hat{V}| \varphi_l^{(0)} > <\varphi_l^{(0)} |\hat{V}| \varphi_n^{(0)} >}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \\ &- \frac{<\varphi_m^{(0)} |\hat{V}| \varphi_n^{(0)} > <\varphi_n^{(0)} |\hat{V}| \varphi_n^{(0)} >}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \\ &+ \frac{c_n <\varphi_m^{(0)} |\hat{V}| \varphi_n^{(0)} >}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right\} + c_n^{(2)} |\varphi_n^{(0)} > \tag{8-3-20} \end{split}$$

以上で二次までのエネルギーの補正項と波動関数の補正項が求まった。摂動効果を考えた時、基底状態に あった波動関数に補正項が加わり他の状態、つまり励起状態への仮想的な遷移が生じる。これによってもと は基底状態で定常状態だったものが、ある確率で励起状態にも観測される。仮想的に励起状態と見ることが できる。

B0SB2015 井上 拓哉 (n.grand.mole@gmail.com) 作成 (12/07/17)

問題 8-4. ラマン分光で, アンタイストークス散乱とストークス散乱の強度比が $\exp(-\hbar\omega/k_{\rm B}T)$ に比例すること を説明せよ。ただし、 ω は観測するフォノンの角振動数、 $k_{\rm B}$ はボルツマン定数 1.38×10^{-23} J/K である。グ ラファイトの LO フォノンの γ 点の振動数 (G-band) は、1585 cm⁻¹ である。温度 T が 300K のときのアン タイストークス散乱とストークス散乱の強度比を求めよ。

答: フォノンとは格子振動がつくるエネルギー量子である。フォノンは格子振動の角振動数 が量子化されていて、主量子数 n により表される離散的なエネルギー準位 $(n+1/2)\hbar\omega$ の値しか取れないと仮定することでもたらされる概念である。ここで、ボルツマン因子 $\exp(-n\hbar\omega/k_{\rm B}T)$ よりある温度 TK でフォノンが主量子数 n のエネルギー準位をとりうる確率は、

$$f_n = \frac{\exp(-n\hbar\omega/k_{\rm B}T)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/k_{\rm B}T)}$$
(8-4-1)

と表される。したがってフォノンが主量子数 n のエネルギー準位をとる期待値 (n) は、

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n \exp(-n\hbar\omega/k_{\rm B}T))}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/k_{\rm B}T)}$$
(8-4-2)

で表される。(8-4-2)の分母は分配関数と呼び、確率の規格化因子に相当するものである。分配関数を Z、 $\beta = 1/k_{\rm B}T$ とおくとき、

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega)$$
(8-4-3)

(8-4-3)を用いると(8-4-2)は以下のように表される。

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\hbar\omega} \left(-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \right) \tag{8-4-4}$$

ところで分配関数 Z は無限等比級数の公式を用いて計算すると、

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \tag{8-4-5}$$

となる。(8-4-5)を(8-4-4)に代入すると、

$$\langle n \rangle = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$
 (8-4-6)

このことからフォノンが Bose 統計に従うことが示せた。散乱強度比はアンタイストークス散乱とストーク ス散乱においてフォノンが遷移した準位に対して Bose 統計を適用しその比をとれば求められる。一次ラマ ン散乱のみを考えると、アンタイストークス散乱で主量子数 n のエネルギー準位に遷移するとき、ストーク ス散乱では n+1 の準位に遷移する。したがってアンタイストークス散乱の強度は $\langle n \rangle = 1/(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)$ に比例しストークス散乱の強度は $\langle n \rangle + 1 = 1/(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))$ に比例する。アンタイストークス散乱とストークス散乱の強度をそれぞれ I_{as} 、 I_s とすると、

$$\frac{I_{\rm as}}{I_{\rm s}} = \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$
(8-4-7)

βが大きいとき、つまり低温下では強度比は、

$$\frac{I_{\rm as}}{I_{\rm s}} = \exp(-\hbar\omega/k_B T) \tag{8-4-8}$$

と近似できる。グラファイトの LO フォノンの Γ 点において 300K でのラマン散乱の強度比は、その点での 波数が 1585 cm⁻¹ であることからフォノンのエネルギーは h をプランク定数、k を波数、c を光速とすれば

$$E = hck = 6.626 \times 10^{-34} \cdot 2.998 \times 10^8 \cdot 1585 \times 10^2 = 3.15 \times 10^{-20} [J]$$
(8-4-9)

である。したがって、(8-4-8)より

$$\frac{I_{\rm as}}{I_{\rm s}} = \exp(-3.15 \times 10^{-20} / 1.38 \times 10^{-23} \times 300) = 5.00 \times 10^{-4}$$
(8-4-10)

になる。

A9SB2501 有川裕士 (st8710@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (11/7/21)

問題 8-6. 式 (8.6) で $E(k) - \epsilon(k) = \alpha$ とおいたときに、有効質量の増加分を α で表せ.

答: 非摂動エネルギー $\epsilon(k)$ のみを考えたときの有効質量を m とすると

$$m = \frac{\hbar^2 k^2}{2\epsilon(k)} \tag{8-6-1}$$

摂動も含めたエネルギーE(k)を考えたときの有効質量をm'とすると

$$m' = \frac{\hbar^2 k^2}{2E(k)}$$
(8-6-2)

よってこの差を Δm とおくと

$$\Delta m = m' - m = \frac{\hbar^2 k^2}{2\epsilon(k)} \left(\frac{1}{1 + \frac{\alpha}{\epsilon(k)}} - 1\right) = m \left(\frac{1}{1 + \frac{\alpha}{\epsilon(k)}} - 1\right)$$
(8-6-3)

括弧内について $\left|\frac{\alpha}{\epsilon(k)}\right| << 1$ とみなして展開すると

$$\frac{1}{1 + \frac{\alpha}{\epsilon(k)}} = 1 - \frac{\alpha}{\epsilon(k)} + o\left(\left(\frac{\alpha}{\epsilon(k)}\right)^2\right)$$
(8-6-4)

となるので1次まで考えると有効質量の増加分は

$$\frac{\Delta m}{m} = -\frac{\alpha}{\epsilon(k)} \tag{8-6-5}$$

と表される。 $\epsilon(k)>0$ の場合には $\alpha<0$ であるから $\frac{\Delta m}{m}>0$ であり、有効質量が増加していることが確認できる。また、 $\epsilon(k)<0$ の場合には $\alpha>0$ となるため、 $\frac{\Delta m}{m}>0$ となり、やはり有効質量が増加していることがわかる。

B3SB2071 高垣雅紀 (b3sb2071@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (16/01/15)

- 問題 8-7.1 次元金属において、トランスファー積分がバネの変位 $u \circ t_1 = t \alpha u$ 、 $t_2 = t + \alpha u$ と結合交代を起 こすとき、エネルギーギャップが開き、エネルギーギャップの大きさが u に比例することを示せ。電子系の エネルギーの得は、エネルギーギャップの大きさの半分に、フェルミエネルギー付近の状態密度 $D(E_F)$ の 積で近似できる。一方、格子のエネルギーの損は、バネ定数を K とおくと Ku^2 に比例した損である。ここ で、系全体のエネルギーが最小になる u の値を求めよ。このときのエネルギーギャップの大きさを、u 以外 のパラメータで表せ。
 - 答:



図 92: 結合交代の模式図

1 次元金属の格子定数 (バネの自然長) を *a* とする。また、バネの変位 *u* を *u* > 0 として考える。図 92 の様 に 2 種類の原子 *A* 及び *B* と、2 つの格子定数 *a*₁ 及び *a*₂ を定める。ここで、

$$a_1 = a - u \tag{8-7-1}$$

$$a_2 = a + u \tag{8-7-2}$$

とする。格子長は $2a(a_1 + a_2 = 2a)$ になるので、ブリルアン領域は、

$$-\frac{\pi}{2a} \le k \le \frac{\pi}{2a} \tag{8-7-3}$$

となる。また、波動関数 ψ は A の重ね合わせによるブロッホ関数 ϕ_A と、B の重ね合わせによるブロッホ 関数 ϕ_B の線形結合

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B \tag{8-7-4}$$

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$
(8-7-5)

$$\phi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$$
(8-7-6)

によって表される。 $C_A \ge C_B$ は係数で、kの関数である。ハミルトニアン行列 \mathcal{H} を、

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}$$
(8-7-7)

とする。図 92 に示してある最近接のトランスファー積分 t₁、t₂ を用いると、

$$H_{AB} = \langle \phi_{A} | \mathcal{H} | \phi_{B} \rangle$$

$$= \int \phi_{A}^{*} \mathcal{H} \phi_{B} d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}} \sum_{\mathbf{R}_{B}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{A} + i\mathbf{k}\mathbf{R}_{B}} \int \varphi_{A}^{*} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A}) \mathcal{H} \varphi_{B} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B}) d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}} \sum_{\mathbf{R}_{B}} [e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{A} + i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{A} + a_{1})}t_{1} + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B} + a_{2}) + i\mathbf{k}\mathbf{R}_{B}}t_{2}]$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}} \sum_{\mathbf{R}_{B}} [t_{1}e^{ika_{1}} + t_{2}e^{-ika_{2}}] \qquad (8-7-8)$$

を得る。ここで、N は波動関数 ψ の規格化因子であり、

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}_A}\sum_{\mathbf{R}_B} = 1 \tag{8-7-9}$$

を満たす。従って、式(8-7-8)に式(8-7-9)を代入して、

$$H_{AB} = t_1 e^{ika_1} + t_2 e^{-ika_2} \tag{8-7-10}$$

を得る。同様にして、

$$H_{AA} = \langle \phi_A | \mathcal{H} | \phi_A \rangle = 0 \tag{8-7-11}$$

$$H_{BB} = \langle \phi_B | \mathcal{H} | \phi_B \rangle = 0 \tag{8-7-12}$$

$$H_{BA} = \langle \phi_B | \mathcal{H} | \phi_A \rangle = t_1 e^{-ika_1} + t_2 e^{ika_2}$$
(8-7-13)

を得る。 ψ はシュレディンガー方程式 ($H\psi = E\psi$) を満たすので、 $H\psi = E\psi$ の両辺に < ψ | をかけて積分し、E について整理すると変分法の式

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{8-7-14}$$

を得る。式 (8-7-14) に式 (8-7-4) を代入すると、

$$E = \frac{\langle C_A \phi_A + C_B \phi_B | \mathcal{H} | C_A \phi_A + C_B \phi_B \rangle}{\langle C_A \phi_A + C_B \phi_B | C_A \phi_A + C_B \phi_B \rangle}$$

= $\frac{|C_A|^2 H_{AA} + C_A^* C_B H_{AB} + C_A C_B^* H_{BA} + |C_B|^2 H_{BB}}{|C_A|^2 S_{AA} + C_A^* C_B S_{AB} + C_A C_B^* S_{BA} + |C_B|^2 S_{BB}}$
(8-7-15)

のように表される。ここで、重なり積分の対角成分を1、非対角成分を0と近似してよいことから、重なり 行列を

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \phi_A | \phi_A \rangle & \langle \phi_A | \phi_B \rangle \\ \langle \phi_B | \phi_A \rangle & \langle \phi_B | \phi_B \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(8-7-16)

と単位行列に書くことができる。 C_A^* 、 C_B^* を変化させて式 (8-7-15)を最小にできれば変分法の解が求まる。よって、式 (8-7-15)を C_A^* 及び C_B^* で偏微分したものを 0 とおき、 C_A 及び C_B についての係数の方程式を求めると、

$$C_A(H_{AA} - ES_{AA}) + C_B(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 (8-7-17)$$

$$C_A(H_{BA} - ES_{BA}) + C_B(H_{BB} - ES_{BB}) = 0 (8-7-18)$$

を得る。書き換えると、

$$\left(\mathcal{H} - E\mathcal{S}\right) \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0 \tag{8-7-19}$$

となる。式 (8-7-19) が自明解 $(C_A = C_B = 0)$ 以外の解を持つための条件は、永年方程式

$$|\mathcal{H} - E\mathcal{S}| = \begin{vmatrix} -E & t_1 e^{ika_1} + t_2 e^{-ika_2} \\ t_1 e^{-ika_1} + t_2 e^{ika_2} & -E \end{vmatrix} = 0$$
(8-7-20)

であるので、これを解くと、 $t_1 < t_2 < 0$ であることを用いて、

$$E^{2} = 2t_{1}t_{2}\cos k(a_{1} + a_{2}) + t_{1}^{2} + t_{2}^{2} > 0$$
(8-7-21)

となる。これより、2 つのエネルギーバンド E_+ 、 E_-

$$E_{+} = +\sqrt{2t_1t_2\cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2}$$
(8-7-22)

$$E_{-} = -\sqrt{2t_1 t_2 \cos(2ka) + t_1^2 + t_2^2}$$
(8-7-23)

を得る。また、図 (92) で原子 A、B を入れ替えて議論しても同じ結果が得られる。 $t_1 = 2t_2 = 2t$ として、エネルギー分散関係を図 93 に示す。これより、k = 0 のとき E_+ と E_- のエネルギー



図 93: エネルギー分散関係 $(t_1 = 2t_2 = 2t \text{ obs})$

バンド幅が最大となり、 $k = \pm \pi/2a$ のときエネルギーギャップ (= $2|t_1 - t_2|$)が存在する。エネルギーギャップの大きさを ΔE とおくと、 $\alpha > 0$ として、

$$\Delta E = 2|t_1 - t_2| = 2|(t - \alpha u) - (t + \alpha u)| = 4\alpha u \propto u$$
(8-7-24)

を得る。従って、エネルギーギャップの大きさはuに比例する。 電子系のエネルギーの得を E_g とする。 E_g は題意によりフェルミエネルギー付近の状態密度 $D(E_F)$ を用いて、

$$E_g = \frac{1}{2}\Delta ED(E_F) = 2\alpha u D(E_F)$$
(8-7-25)

と書き表せるとする。次に、格子エネルギーの損を E_l とおく。1 次元金属に存在するバネの数を N 個とすると、

$$E_l = \frac{N}{2}Ku^2 \tag{8-7-26}$$

を得る。ここで、

$$f(u) = E_g - E_l = 2\alpha u D(E_F) - \frac{N}{2} K u^2$$
(8-7-27)

なる f(u) を定めると、系のエネルギーが最小となるのは f(u) が最大となるときである。f(u) を最大とする $u \in u_0$ とおくと、

$$u_0 = \frac{2\alpha D(E_F)}{NK} \tag{8-7-28}$$

を得る。式 (8-7-24) に代入すると、エネルギーギャップの大きさ ΔE は

$$\Delta E = 4\alpha u_0 = \frac{8\alpha^2 D(E_F)}{NK} \tag{8-7-29}$$

となる。以上より、1次元物質は結合交代してバンドギャップを生じることで安定することがわかる。逆に 言えば、1次元金属は不安定であり存在できない。このことをパイエルス不安定性という。

B1SB2087 福井邦虎 (fukuikunitora@yahoo.co.jp) 作成 (14/12/12)

問題 8-8. (デバイ遮蔽)金属中のクーロン相互作用は自由電子によって遮蔽される。金属中の点電荷の作るクーロンポテンシャルが、自由電子の電荷によって遮蔽されることを考えよう。原点に点電荷をおき、原点以外の点に関するポアソン方程式 $\Delta \phi = e(n - n_0)$ 、(ϕ は電位。 n, n_0 は遮蔽によってできる電荷密度、無限遠での電荷密度である)を解く。この場合、 $n = n_0 \exp(e\phi/k_{\rm B}T)$ というカノニカル分布を仮定し、さらに $e\phi/k_{\rm B}T \ll 1$ の近似を用いて、電場の解と遮蔽長を求めよ。これをデバイ遮蔽とよぶ。

答: まず、ポテンシャル ϕ と電場 E の関係式より、

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \tag{8-8-1}$$

ここで、Maxwell 方程式を用いれば、

$$\nabla(\varepsilon \mathbf{E}) = \nabla(-\varepsilon \nabla \phi) = \rho$$
$$-\varepsilon \nabla^2 \phi = \rho \tag{8-8-2}$$

ここで ε は、金属の誘電率である。題意より、金属中の電荷分布 ρ は以下のような式になる。

$$\rho = q\delta(\mathbf{r}) - e(n - n_0) \tag{8-8-3}$$

ここで、 $q\delta(\mathbf{r})$ は原点における電荷密度、 $-e(n-n_0)$ は原点以外の電荷密度である。(8-8-3) 式の ρ を (8-8-2) 式に代入すれば、

$$-\varepsilon \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = q \delta(\mathbf{r}) - e(n - n_0) \tag{8-8-4}$$

すなわち、この方程式を解けばよい。今回は $e\phi/k_BT \ll 1$ の近似を用いるので、電荷密度は以下のように近似することができる。

$$n = n_0 \exp\left(\frac{e\phi}{k_{\rm B}T}\right) \sim n_0 \left(1 + \frac{e\phi}{k_{\rm B}T}\right) \tag{8-8-5}$$

(8-8-5) 式を(8-8-4) 式に代入すれば、

$$-\varepsilon \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = q \delta(\mathbf{r}) - e n_0 \left(\frac{e \phi(\mathbf{r})}{k_{\rm B} T}\right)$$
$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{q}{\varepsilon} \delta(\mathbf{r}) + k_D^2 \phi(\mathbf{r})$$
(8-8-6)

ここで、計算の簡単化のために、

$$\left(\frac{e^2 n_0}{\varepsilon k_{\rm B} T}\right) = k_D^2 \tag{8-8-7}$$

と置いている。(8-8-6) 式を解くためには、Fourier 変換を用いればよい。今回は、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \phi'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$
(8-8-8)

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$
(8-8-9)

とする。これらを(8-8-6)式に代入すると、以下の式が得られる。

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left[(-k^2)\phi'(\mathbf{k}) + \frac{q}{\varepsilon} - k_D^2 \phi'(\mathbf{k}) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 0$$
(8-8-10)

この式が常に成立するためには、

$$(-k^{2})\phi'(\mathbf{k}) + \frac{q}{\varepsilon} - k_{D}^{2}\phi'(\mathbf{k}) = 0$$

$$\phi'(\mathbf{k}) = \frac{q}{\varepsilon} \left(\frac{1}{k^{2} + k_{D}^{2}}\right)$$
(8-8-11)

である必要がある。すなわち、この $\phi'(\mathbf{k})$ を Fourier 逆変換すれば、(8-8-6) 式の解 $\phi(\mathbf{r})$ が得られる。実際に 逆変換を行うと、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \phi'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{q}{\varepsilon} \left(\frac{1}{k^2 + k_D^2}\right) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$= \frac{q}{(2\pi)^3 \varepsilon} \int d\mathbf{k} \left(\frac{1}{k^2 + k_D^2}\right) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$
(8-8-12)

ここで積分を行うために、座標を球座標に変換する。r の方向を z 軸方向として、k となす角を θ としている (図 94)。すると (8-8-12) 式は以下のようになる。



図 94: 球座標変換

$$\begin{split} \phi(\mathbf{r}) &= \frac{q}{(2\pi)^3 \varepsilon} \bigg\{ \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} k^2 \sin \theta d\psi \bigg\} \bigg(\frac{1}{k^2 + k_D^2} \bigg) \exp(ikr\cos\theta) \\ &= \frac{q}{(2\pi)^2 \varepsilon} \int_0^\infty dk \bigg(\frac{k^2}{k^2 + k_D^2} \bigg) \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \exp(ikr\cos\theta) \\ &= \frac{q}{i(2\pi)^2 \varepsilon r} \int_0^\infty dk \bigg(\frac{k}{k^2 + k_D^2} \bigg) (e^{ikr} - e^{-ikr}) \\ &= \frac{q}{i(2\pi)^2 \varepsilon r} \int_{-\infty}^\infty dk \frac{k e^{ikr}}{k^2 + k_D^2} \end{split}$$
(8-8-13)

ここで、最終行の積分は以下の積分路に沿った複素積分をもちいることで解くことができる (図 95)。 $\int_C = \left\{\int_{C_1} + \int_{C_2}\right\}$ であるが、今回の場合、半径を $R \to \infty$ とすれば $\int_{C_2} \to 0$ となるので、 $\int_C = \int_{C_1}$ として扱う



図 95: 積分経路

ことが出来る。よって留数定理を用いて、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{ke^{ikr}}{k^2 + k_D^2} = \int_C dk \frac{ke^{ikr}}{k^2 + k_D^2}$$
$$= 2\pi i \times \operatorname{Res} \left[\frac{ke^{ikr}}{k^2 + k_D^2} \right]_{k=ik_D}$$
$$= 2\pi i \times \lim_{k \to ik_D} \left[(k - ik_D) \frac{ke^{ikr}}{(k + ik_D)(k - ik_D)} \right]$$
$$= \pi i \exp(-k_D r)$$
(8-8-14)

この結果を(8-8-13)式に戻してやれば、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \exp(-k_D r) \tag{8-8-15}$$

を得る。ここで k_D の逆数は長さの次元をもち、これを λ_D (デバイ長)と呼ぶ。つまり、

$$\lambda_D = \frac{1}{k_D} = \left(\frac{\varepsilon \mathbf{k}_{\mathrm{B}} T}{e^2 n_0}\right)^{1/2} \tag{8-8-16}$$

である。最後に、電位 ϕ と電場 Eの関係式 (8-8-1) 式と (8-8-15) 式を用いて、

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \phi(\mathbf{r}) \\
= -\nabla \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \exp(-\frac{r}{\lambda_D}) \\
= -\frac{q}{4\pi\varepsilon} \frac{d}{dr} \left[r^{-1} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \right] \hat{\mathbf{r}} \\
= \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\lambda_D} \right) \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \hat{\mathbf{r}}$$
(8-8-17)

電子密度 n_0 の値が大きくなると、デバイ長 λ_D は短くなる。これは、周りの電子の遮蔽の効果が強くなる ためである。また、温度 T が大きくなると、 λ_D は長くなる。これは遮蔽できる電子の数が減少するためで ある。金属の場合では、 $\varepsilon \simeq \varepsilon_0$ であり、温度 T = 300K、電子密度 $n_0 = 1.28 \times 10^{28} \text{m}^{-3} (E_{\text{F}} = 2 \text{eV}$ におけ る値) の状況下において、そのデバイ長は $\lambda_D = 0.106$ Å となる。

A8SB2501 石黒恵奨 (kaiketsugirizin@hotmail.co.jp) 作成 (11/7/4)

答: 自由電子のフェルミ気体において、一辺 *L* の立方体の中に粒子が *N* 個存在するとき、フェルミ半径 *k*_F 用いて、粒子数 *N* を表すと以下のようになる。(8-9-1)の右の 2 はスピン自由度である。

$$N = 2 \times \frac{4}{3} \pi k_{\rm F}^3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{L^3}{3\pi^2} k_{\rm F}^3 \tag{8-9-1}$$

したがって、数密度 $n_0 (= N/L^3)$ は

$$n_0 = \frac{N}{L^3} = \frac{1}{3\pi^2} k_{\rm F}^3 \tag{8-9-2}$$

で与えられ、フェルミエネルギー *E*F は以下で与えられる。

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2 k_{\rm F}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}$$
(8-9-3)

電荷 q によって、フェルミエネルギー E_F 、数密度 n_0 が位置の関数 r として表され、それぞれ E_F と n_0 から以下のように変化したとする。

$$E_{\rm F}(r) = E_{\rm F} + e\phi(r) \tag{8-9-4}$$

$$n(r) = n_0 + \delta n(r) \tag{8-9-5}$$

ここで $\phi(r)$ は静電ポテンシャルである。数密度の変動 $\delta n(r)$ が小さいとして、フェルミエネルギー $E_{\rm F}(r)$ を一次まででテイラー展開すると、

$$E_{\rm F}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 3\pi^2 n(r) \right\}^{2/3}$$

$$E_{\rm F} + e\phi(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[3\pi^2 \left\{ n_0 + \delta n(r) \right\} \right]^{2/3}$$

$$\simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n_0 \right)^{2/3} \left(1 + \frac{2\delta n(r)}{3n_0} \right)$$

$$= E_{\rm F} \left(1 + \frac{2\delta n(r)}{3n_0} \right)$$

$$= E_{\rm F} + \frac{2E_{\rm F}}{3n_0} \delta n(r)$$
(8-9-7)

と表される。ここで、(8-9-3)を用いた。(8-9-7)の両辺を比較することによって $\delta n(r)$ は、

$$\delta n(r) = \frac{3n_0}{2E_{\rm F}} e\phi(r) \tag{8-9-8}$$

と表される。(8-9-8)を、(8-8-4)に代入すると、

$$\begin{aligned} -\varepsilon \nabla^2 \phi(r) &= q \delta(r) - e \delta n(r) \\ \nabla^2 \phi(r) &= -\frac{q}{\varepsilon} \delta(r) + \frac{3n_0 e^2}{2\varepsilon E_{\rm F}} \phi(r) \\ &= -\frac{q}{\varepsilon} \delta(r) + k_{\rm TF}^2 \phi(r) \end{aligned}$$
(8-9-9)

となる。ここで、計算を簡単にするために以下のように k_{TF}^2 を定めた。

$$k_{\rm TF}^2 = \frac{3n_0 e^2}{2\varepsilon E_{\rm F}}$$
(8-9-10)

k_{TF}の逆数である λ_{TF} はトーマスフェルミの遮蔽距離として知られている。

$$\lambda_{\rm TF} = \frac{1}{k_{\rm TF}} = \left(\frac{2\varepsilon E_{\rm F}}{3n_0 e^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\varepsilon k_{\rm B} T_{\rm F}}{3n_0 e^2}\right)^{1/2}$$
(8-9-11)

ただし、 $k_{\rm B}$ はボルツマン定数で、 $T_{\rm F}$ はフェルミ温度である。 これを問 [8-8] のように解くと、(8-8-15) と (8-8-17) より

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \exp\left(-k_{\rm TF}r\right) \tag{8-9-12}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(r)$$

= $\frac{q}{4\pi\varepsilon r}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\lambda_{\rm TF}}\right)\exp\left(-\frac{r}{\lambda_{\rm TF}}\right)\mathbf{\hat{r}}$ (8-9-13)

となる。以下、問 [8-8] で定義したデバイ遮蔽距離 $\lambda_{\rm D} = \left(rac{arepsilon k_{\rm B}}{n_0 e^2}T
ight)^{1/2}$ と(8-9-11)の $\lambda_{
m TF}$ を比較する。

問 [8-8] と同じように、 $\varepsilon \simeq \varepsilon_0$ とし、電子密度 $n_0 = 1.28 \times 10^{28} [m^{-3]}, E_F = 1.98 [eV]$ ($T_F = 2.30 \times 10^4 [K]$ のと き)として計算すると、 $\lambda_{TF} = 0.537 [Å]$ となる。また、問 [8-8] の、T = 300 [K] での遮蔽距離は $\lambda_D = 0.106 [Å]$ であった。

近似の相違点:

どちらも、ポテンシャルと電位の解の形は同じであるが、デバイ遮蔽は古典的な電子正孔プラズマ(ボルツマン分布)を仮定しているのに対して、トーマスフェルミ遮蔽は量子的な電子正孔プラズマ(フェルミディ ラック分布)を仮定している点が違う。

ちなみに、高温 $T > 2T_F/3$ のときは古典論から導いたデバイ遮蔽距離を用いるのに対して、低温 $T < 2T_F/3$ のときは、量子論を用いて導いたトーマスフェルミ遮蔽距離を用いる。上で計算した結果は2番目の場合であり、トーマスフェルミ遮蔽距離を採用する必要がある。

b3sb2123 山村凌平 (ryohhei.yamamura.s3@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (15/11/19)

問題 8-10. (London 方程式) 超伝導体中の磁場の侵入長を求めよう。量子力学の磁場中の電流密度の表式は、波動関数を Ψ とすると、

$$\boldsymbol{U} = -\frac{ie\hbar}{2m} \{\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*\} - \frac{e^2}{m} |\Psi|^2 \boldsymbol{A}$$
(8-10-1)

であり、右辺第一項を常磁性電流、第二項を反磁性電流という。ここで、磁場は時間によらず一定とし、さらに超伝導状態を壊さないと仮定すると、磁場があったとしても超伝導状態は BCS 状態を保ち、空間の変調を受けないから、常磁性電流の寄与はないと考えることができる。さらに $|\Psi|^2$ は超伝導に関わっている電子の単位体積当たりの密度であり、 n_s とおくと $J = -n_s e^2 A/m$ とおくことができる。この式を時間に依存しない Maxwell 方程式で rot H = J に代入して 1 次元の問題にすると、超伝導体 (x > 0) では、 $B = B_0 e^{-\lambda x}$ の形に書けることを示せ。

答: 超伝導体の透磁率を µ とする。物質関係式より、

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{H} \tag{8-10-2}$$

となる。上式の H および、方程式

$$\boldsymbol{J} = -\frac{n_s e^2}{m} \boldsymbol{A} \tag{8-10-3}$$

を Maxwell 方程式 rot H = J に代入すれば、

$$\operatorname{rot}\boldsymbol{B} = -\frac{\mu n_s e^2}{m} \boldsymbol{A}$$
(8-10-4)

を得る。さらに両辺の rot をとると

$$\operatorname{rotrot} \boldsymbol{B} = -\frac{\mu n_s e^2}{m} \operatorname{rot} \boldsymbol{A}$$
(8-10-5)

となる。ここで、ベクトル恒等式

$$rotrot \boldsymbol{B} = \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{B}) - \nabla^2 \boldsymbol{B}$$
(8-10-6)

および

$$rot \boldsymbol{A} = \boldsymbol{B} \tag{8-10-7}$$



図 96: 磁場の空間分布

であることを用いると、

$$\nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{B}) - \nabla^2 \boldsymbol{B} = -\frac{\mu n_s e^2}{m} \boldsymbol{B}$$
(8-10-8)

となる。 また、 Maxwell 方程式

 $\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{8-10-9}$

を用いると、最終的に

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} = \lambda^2 \boldsymbol{B} \tag{8-10-10}$$

を得る。ここで、

$$\lambda^2 = \frac{\mu n_s e^2}{m} \tag{8-10-11}$$

とおいた。

次に、1次元の問題を考える。x軸に垂直な方向をz軸とする。超伝導体の外部 (x < 0) ではz方向に一様な磁場 B_0 が印加されているとする。超伝導体の内部で、(8-10-10)は

$$\frac{d^2 B(x)}{dx^2} = \lambda^2 B(x)$$
(8-10-12)

と書ける。上式の解は、

$$B(x) = Ce^{-\lambda x} + De^{\lambda x} \tag{8-10-13}$$

となる。ここで、C、D は定数である。 $x \to \infty$ の極限でB(x)が発散することは物理的に不適切であるので、

$$D = 0$$
 (8-10-14)

である。また、x = 0 での磁場の連続性を要求すれば、

$$C = B_0$$
 (8-10-15)

となる。以上より。

$$B(x) = B_0 e^{-\lambda x} (8-10-16)$$

と書ける。B(x)を図示すると図 96 のようになる。

A8SM2033 黒澤 裕之 (kurosawa@sspp.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (08/8/10)

問題 8-11. (電子気体のエントロピー)電子期待の比熱 S がT に比例することは 4.8 節で説明した。比熱 $C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$ であるから電子気体のエントロピーS はT に比例することを示し、比例係数を求めよ。またフェルミ粒子のエントロピーの表式は電子が状態に占有している数を n とおくと

$$S = -k_{\rm B} \sum \{ \langle n \rangle \log \langle n \rangle + (1 - \langle n \rangle) \log (1 - \langle n \rangle) \}$$
(8-11-1)

で与えられることを示せ。(和はすべての状態についてとる) 〈n〉としてフェルミ分布関数 f(E)を仮定して低温での Sの振る舞いを求め、上で求めた結果と一致することを示せ。

答: はじめに、電子気体のエントロピーが温度に比例することと、その比例係数を示す。オイラーの関係式 より熱力学関数(内部エネルギー:U、エントロピー:S、グランドポテンシャル:G)と温度 T、圧力 p、 体積 V、粒子数 N、化学ポテンシャル μ について以下の関係が成り立つ。

$$G = U - TS + pV = N\mu \tag{8-11-2}$$

また、理想気体についてはその統計性のいかんによらず以下の関係が成り立つ。(参考文献:第5章問題[32] 参照)

$$pV = \frac{2}{3}U\tag{8-11-3}$$

式(8-11-2)および式(8-11-3)を用いると、以下を得る。

$$S = \frac{1}{T} \left(-N\mu + \frac{5}{3}U \right) \tag{8-11-4}$$

ここで、十分縮退した電子系ではある物理量 g(E) とフェルミディラック関数の積の積分は以下のように展開される (Sommerfelt 展開)。

$$\int_{0}^{\infty} g(E)f(E)dE \approx \int_{0}^{\mu} g(E)dE + \frac{\pi^{2}}{6}g'(\mu)(k_{\rm B}T)^{2} + O(T^{4})$$
(8-11-5)

これを用いると、化学ポテンシャルと内部エネルギーの表式が以下のように求められる。(詳細な証明は参考文献:第8章例題 [1] 参照)

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_{\rm B}}{\mu_0} \right)^2 \right]$$
(8-11-6)

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_{\rm B}}{\mu_0} \right)^2 \right]$$
(8-11-7)

ただし、 $k_{\rm B}$ はボルツマン定数で、 μ_0 は絶対零度での化学ポテンシャルである。式(8-11-6)および式(8-11-7) を式(8-11-4)に代入すると、以下を得て、エントロピーが温度に比例することとその比例係数を示すこと ができる。

$$S = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_{\rm B}^2 T}{\mu_0} \tag{8-11-8}$$

与えられたフェルミ粒子のエントロピーの表式はミクロカノニカル集合の方法を用いると 2 準位系を考える ことで求められる。ここで 2 準位とはある状態に占有(+)しているか非占有の状態(-)を指す。N 粒子系 での上記の +、 - の 2 つの準位について、それぞれの準位の粒子数を N_+ 、 N_- とすれば、状態数 W は以 下のように表される。

$$W = {}_{N}C_{N_{+}} = \frac{N!}{(N - N_{+})!N_{+}!} \approx \frac{N^{N}}{(N - N_{+})^{(N - N_{+})}N_{+}^{N_{+}}}$$
(8-11-9)

ただし、最後の式変形にはスターリングの公式

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{8-11-10}$$

を用いた。ボルツマンの原理よりエントロピー $S = k_{\text{B}} \log W$ を求めると以下を得る。

$$S(N_{+}) = k_{\rm B} \left[N \log N - N_{+} \log N_{+} - (N - N_{+}) \log (N - N_{+}) \right]$$

第一項について $N = N - N_+ + N_+$ とし、 $S \in N$ で割って 1 粒子あたりのエントロピーを求める。すべての N_+ について足し合わせると以下を得る。

$$s = \sum_{N_{+}} \frac{S(N_{+})}{N} = -k_{\rm B} \sum_{N_{+}} \left[\frac{N_{+}}{N} \log \frac{N_{+}}{N} + \left(1 - \frac{N_{+}}{N} \right) \log \left(1 - \frac{N_{+}}{N} \right) \right]$$
(8-11-11)

十分大きい N に対しては $\frac{N_+}{N}$ は連続数とみなすことができて、0 から 1 までの値をとる 1 粒子の状態占有数 の期待値とみなせる。これより、 $\langle n \rangle = \frac{N_+}{N}$ とすると最終的に以下のエントロピーの表式を得る。

$$s = -k_{\rm B} \sum \{ \langle n \rangle \log \langle n \rangle + (1 - \langle n \rangle) \log (1 - \langle n \rangle) \}$$
(8-11-12)

この結果は以下のように解釈できる。量子力学では同種粒子は区別されない。このため、N 粒子系でそれぞれの状態が "占有されている状態 "と "占有されていない状態 "の二つの場合は上記のような組み合わせの 数だけ存在する。これをすべての占有数 N_+ について和をとることですべての状態数を求めることができる。最後に得られたエントロピーの表式に $\langle n \rangle = f(E)$ を代入して計算することで上記のエントロピーの表式 (8-11-8)を得ることを確認する。式中のすべての状態についての和はエネルギーに関する積分とみなすこと ができ、エントロピーの表式は以下のようにかける。

$$s = -k_{\rm B} \int_0^\infty D(E) \left[f(E) \log f(E) + \{1 - f(E)\} \log\{1 - f(E)\} \right] dE$$
(8-11-13)

ここで、D(E)は3次元の状態密度であり電子のスピン自由度を含めると以下のように書ける。

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} = C\sqrt{E}$$
(8-11-14)

フェルミディラック関数を具体的に書き表し、整理すると以下の式を得る。

$$s = -k_{\rm B}C \int_{0}^{\infty} dE \sqrt{E} \left[f(E) \log \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} + e^{\beta(E-\mu)} f(E) \log \frac{1}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} \right]$$

$$= -k_{\rm B}C \int_{0}^{\infty} dE \sqrt{E} \left[f(E) \log \frac{e^{-\beta(E-\mu)}}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} + e^{\beta(E-\mu)} f(E) \log \frac{1}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} \right]$$

$$= k_{\rm B}C \int_{0}^{\infty} dE \sqrt{E} \left[\log \frac{1}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} - \beta(E-\mu) f(E) \right]$$
(8-11-15)

第一項を部分積分で整理すると以下の式を得る。

$$s = \frac{C}{T} \int_0^\infty \left(\frac{5}{3} E^{3/2} - \mu \sqrt{E}\right) f(E) \, dE \tag{8-11-16}$$

この式を十分縮退した系で近似して計算する。式 (8-11-5)の Sommerfelt 展開を用いると式 (8-11-16) から は、Tの1次に比例する項のみが残り、以下のようになる。

$$s = \frac{C}{3}\pi^2 \mu_0^{1/2} k_{\rm B} T \tag{8-11-17}$$

状態密度の絶対零度の下での積分より、粒子数 N と定数 C の間に以下の関係が成り立つ。

$$N = \int_0^{\mu_0} C\sqrt{E} dE = \frac{2}{3} C\mu_0^{3/2}$$
(8-11-18)

これを、式(8-11-17)に代入すると最終的に以下の表式を得て、これは式(8-11-8)と同じ結果となる。

$$s = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_{\rm B}^2 T}{\mu_0} \tag{8-11-19}$$

参考文献:

大学演習 熱学・統計力学 久保亮五(編) 裳華房、修正版、1998

B2SB2099 日置 友智 (ocean.of.europe1552y@gmail.com) 作成 (15/1/7)

問題 8-12.(超伝導体の比熱とエントロピー) 超伝導体を、フェルミエネルギーにおいてエネルギーギャップ △ だけあいた自由電子(半導体)と近似しよう。この場合、電子のフェルミエネルギーはギャップの真ん中にあ り、ギャップを越えて電子が励起すると仮定する。さらに問題を簡単化するため、フェルミエネルギー付近 の状態密度はギャップ以外の部分では定数とする(注:実際の超伝導の準粒子の状態密度は定数ではない)。 この場合の電子の比熱を計算し、温度の関数としてプロットせよ。エントロピーはごく低温ではどのように なるか?

答: 今回の電子の状態密度は、

$$D(E) = \begin{cases} 0 & (E_F - \Delta/2 < E < E_F + \Delta/2) \\ D_0 & (0 < E < E_F - \Delta/2, E_F + \Delta/2 < E < \infty) \end{cases}$$
(8-12-1)

である。状態密度は本来、3次元電子気体などでは $D(E) \propto \sqrt{E}$ のように定数ではないけれども、今回求める比熱に関しては内部エネルギーの温度微分で得られるのでフェルミエネルギー E_F 付近の状態密度 D_0 として計算してもよい近似になる。(8-12-1)式の様式を用いて内部エネルギーUは、

$$U = \int_0^\infty Ef(E)D(E)dE$$

= $D_0\left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^\infty\right)Ef(E)dE$ (8-12-2)

となり、N 粒子系を考えると同様に粒子数は、

$$N = D_0 \left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^{\infty} \right) f(E) dE$$
(8-12-3)

である。ただし、f(E)はフェルミ・ディラック分布関数である。この下で、比熱Cは、

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

= $D_0 \left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^{\infty} \right) E \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right) dE$ (8-12-4)

フェルミ・ディラック分布 f の温度微分をエネルギーの微分に変数変換すると (8-12-4) 式の積分を部分積分 できる。実際に変数変換は以下のように与えられる、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial T} \end{pmatrix} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial \beta} \end{pmatrix}$$

$$= -\frac{\beta}{T} \frac{\partial \beta (E - \mu)}{\partial \beta} \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial \beta (E - \mu)} \end{pmatrix}$$

$$\simeq -\frac{\beta}{T} (E - \mu) \frac{\partial E}{\partial \beta (E - \mu)} \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial E} \end{pmatrix}$$

$$(8-12-5)$$

$$= -\frac{E-\mu}{T} \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \tag{8-12-6}$$

ここで、(8-12-5) 式では、化学ポテンシャル μ が温度に依らないとした。これはフェルミエネルギー付近に ギャップがあるために μ の変化による影響が小さいと見なせるという近似である (以下この近似の下で計算 を進める)。(8-12-4) 式に (8-12-6) を代入すると、

$$C = -\frac{D_0}{T} \left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^{\infty} \right) E(E - E_F) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$

$$= -\frac{D_0}{T} \left(\left[E(E - E_F) f(E) \right]_0^{E_F - \Delta/2} + \left[E(E - E_F) f(E) \right]_{E_F + \Delta/2}^{\infty} \right)$$

$$+ \frac{1}{T} (2U - NE_F)$$

$$= \frac{D_0}{T} \frac{\Delta}{2} \left((E_F - \Delta/2) f(E_F - \Delta/2) + (E_F + \Delta/2) f(E_F + \Delta/2) \right)$$

$$+ \frac{1}{T} (2U - NE_F)$$
(8-12-7)

これを、ギャップ幅に対して低温 $\Delta\beta \gg 1$ の場合、および高温 $\Delta\beta \ll 1$ の場合に分けて解析する。 まず、低温の場合、フェルミ・ディラック分布は、

$$f(E_F \pm \Delta/2) = \frac{1}{e^{\beta(E_F \pm \Delta/2 - E_F)} + 1}$$
$$= \frac{1}{e^{\pm \beta \Delta/2}} + 1$$
$$\simeq \begin{cases} e^{-\beta \Delta/2} \\ 1 \end{cases}$$
(8-12-8)

となり、*U、N*は、フェルミ・ディラック分布の絶対零度からの変化ががギャップ内に収まっているような 場合なのでその変化を無視する近似をすると、

$$U = D_0 \left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^{\infty} \right) Ef(E) dE$$

$$\simeq D_0 \left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^{\infty} \right) E\theta(E_F - E) dE \qquad (\theta l \mathbf{z} 階段関数)$$

$$= D_0 \int_0^{E_F - \Delta/2} E dE$$

$$= \frac{D_0}{2} (E_F - \Delta/2)^2 \qquad (8-12-9)$$

$$N \simeq D_0 \int_0^{E_F - \Delta/2} dE$$

= $D_0 (E_F - \Delta/2)$ (8-12-10)

(8-12-8)、(8-12-9)、(8-12-10)の3式を、(8-12-7)式に代入すると、

$$C \simeq \frac{D_0}{T} \frac{\Delta}{2} \left((E_F - \Delta/2) \cdot 1 + (E_F + \Delta/2) e^{-\beta \Delta/2} \right) + \frac{D_0}{T} (E_F - \Delta/2)^2 - \frac{D}{T} E_F (E_F - \Delta/2) = N k_B \frac{\beta \Delta}{2} \frac{E_F + \Delta/2}{E_F - \Delta/2} e^{-\beta \Delta/2}$$
(8-12-11)

高温の場合には、ギャップの影響が十分に無視できて通常のフェルミ粒子系の比熱で近似できる。特に、ギャップが無視できる温度がさらにフェルミエネルギー相当の温度より十分低ければ、

$$U \le \int_0^\infty Ef(E)D_0 dE \tag{8-12-12}$$

としたうえで、ゾンマーフェルト展開したのち温度で微分すれば、

$$C \sim \frac{\pi^2}{3} D_0 k_B^2 T + O(T^3) \tag{8-12-13}$$

よって、ギャップがあることにより、低温側では exp 型の立ち上がり方をするが、ギャップが無視できるほどの温度になれば低温側で温度に比例した増加をする関数に接続されなければならないので、どこかで極大点を持つショットキー型の比熱になる。図 97 は、比熱を温度の関数としてプロットしたものである。



図 97: 比熱のショットキー型温度依存性 実線が $\beta \Delta \gg 1$ (低温)のときの関数形で、破線がギャップが無視できる温度での関数形である。実際の比熱は低温領域は実線に沿い、温度が上昇するにつれて破線に漸近していくように変化する。

図 97 のようにショットキー型になるのは、今回のギャップのある系が二準位系と同じような状態密度分布を していることからもわかる。

続いて、低温でのエントロピー S を求める。フェルミ粒子系ではグランドポテンシャル Ω が大分配関数 $\Xi(E) = 1 + \exp(-\beta(E - \mu))$ から、

$$\Omega = -k_B T \int_0^\infty \ln(\Xi(E)) D(E) dE$$

$$= k_B T D_0 \left(\left[E \ln(\Xi(E)) \right]_0^{E_F - \Delta/2} + \left[E \ln(\Xi(E)) \right]_{E_F + \Delta/2}^\infty \right)$$

$$+ k_B T D_0 \left(\int_0^{E_F - \Delta/2} + \int_{E_F + \Delta/2}^\infty \right) E \left(\left(\frac{\partial \Xi}{\partial E} \right) / \Xi \right) dE$$

$$= -k_B T D_0 \left((E_F - \Delta/2) \ln(1 + e^{\beta \Delta/2}) - (E_F + \Delta/2) \ln(1 + e^{-\beta \Delta/2}) \right) - U$$
(8-12-14)

よって、エントロピー*S*は、

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}$$

= $k_B D_0 \left((E_F - \Delta/2) \ln(1 + e^{\beta\Delta/2}) - (E_F + \Delta/2) \ln(1 + e^{-\beta\Delta/2}) \right)$
+ $k_B T D_0 \left((E_F - \Delta/2) \frac{-\beta\Delta/2T}{1 + e^{\beta\Delta/2}} e^{\beta\Delta/2} - (E_F + \Delta/2) \frac{\beta\Delta/2T}{1 + e^{-\beta\Delta/2}} e^{-\beta\Delta/2} \right) + C$ (8-12-15)

(8-12-15) 式で、低温近似は、 $\exp(-\beta\Delta/2) \simeq 0$ 、 $\exp(\beta\Delta/2) \gg 1$ とすることにより、

$$S \simeq C + k_B D_0 (E_F - \Delta/2) \ln(1 + e^{\beta \Delta/2}) - \frac{N}{T} \frac{\Delta}{2} - \frac{N}{T} \frac{E_F + \Delta/2}{E_F - \Delta/2} \frac{\Delta}{2} e^{-\beta \Delta/2}$$
(8-12-16)

(8-12-11)) 式より第1項目と第4項目は打ち消し合って、

$$S \simeq k_B N \ln(1 + e^{\beta \Delta/2}) - \frac{N}{T} \frac{\Delta}{2}$$
(8-12-17)

さらに、1項目の $\ln(1 + e^{\beta \Delta/2})$ 内の1も $\exp(\beta \Delta/2)$ に比べ無視できるほどの低温では、

$$S \simeq Nk_B \ln(e^{\beta \Delta/2}) - Nk_B \frac{\beta \Delta}{2}$$

= 0 (8-12-18)

となり、絶対零度でエントロピーが0になる、熱力学第3法則も確認できる。図98は、(8-12-17)式でのエントロピーを温度の関数でプロットしたものである。



図 98: エントロピーの温度依存性 $T \rightarrow 0$ につれてエントロピーが0 に収束していく様子が見られる。

B4SB2017 今井渉平 (shohei.imai.s3@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (17/01/05)

問題 8-13. (超伝導体の転移温度での飛び)常伝導体 F_n と超伝導体 F_s の単位体積あたりの自由エネルギーの 差は、臨界磁場 B_c をもちいて、

$$F_{\rm n} - F_{\rm s} = \frac{B_{\rm c}^2}{2\mu} \tag{8-13-1}$$

である。(μ は透磁率)。エントロピー $S = -\partial F/\partial T$ の表式をもちいて、転移温度 T_c では $B_c = 0$ である ことを示せ。ここで、超伝導・常伝導転移は 2 次の相転移であり、自由エネルギーの 1 次の微分までの変数 は転移点で連続であること、また $\partial B_c/\partial T \neq 0$ と仮定して良い。 T_c での比熱の飛びを B_c をもちいて表せ。 答: (8-13-1)を温度で微分すると、

$$S_{\rm s} - S_{\rm n} = \frac{B_{\rm c}}{\mu} \frac{\partial B_{\rm c}}{\partial T} \tag{8-13-2}$$

ここで、自由エネルギーの1次の微分までの変数は転移点で連続であるので、転移温度 T_c では $S_s = S_n$ である。したがって $B_c = 0$ となる。また、(8-13-2) を温度で微分すると

$$\frac{\partial S_{\rm s}}{\partial T} - \frac{\partial S_{\rm n}}{\partial T} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial B_{\rm c}}{\partial T}\right)^2 + \frac{B_{\rm c}}{\mu} \frac{\partial^2 B_{\rm c}}{\partial T^2}$$
(8-13-3)

ここで、比熱は

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \tag{8-13-4}$$

であるから、(8-13-3) に代入すると

$$C_{\rm s} - C_{\rm n} = \frac{T}{\mu} \left(\frac{\partial B_{\rm c}}{\partial T}\right)^2 + T \frac{B_{\rm c}}{\mu} \frac{\partial^2 B_{\rm c}}{\partial T^2}$$
(8-13-5)

を得る。 $T = T_c$ で $B_c = 0$ であるので、比熱の飛びは

$$C_{\rm s} - C_{\rm n} = \frac{T_{\rm c}}{\mu} \left(\frac{\partial B_{\rm c}}{\partial T}\right)^2 \tag{8-13-6}$$

となる。

A8SM2026 神永 潤弥 (j.k-naga@imr.tohoku.ac.jp) 作成 (08/08/18)

問題 8-14.

(磁束量子) 磁束 Φ の周りを電子が 1 周する。電子の波動関数は、磁束の作るベクトルポテンシャルで、 $\phi(r)$ から $\phi(r) \exp(ieG/\hbar)$ だけ位相が変化するとする。ここで G は、ある原点 R から r までの線積分で

$$G = \int_{\boldsymbol{R}}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r'}) d\boldsymbol{r'}$$
(8-14-1)

と表すことが出来ることを示せ (ヒント: $H = (1/2m)(-i\hbar\nabla - eA)^2$ で、 $\phi(\mathbf{r}) = \exp(ieG/\hbar)\varphi$ の φ が、 $H = -\hbar^2 \nabla^2/2m$ の解であることを示せ。)。磁束 Φ を回る円の積分で、線積分を実行しストークスの定理 ($B = \operatorname{rot} A$)をもちいて、 2π 回ったときの位相の変化を求めよ。この位相の変化が 2π の整数倍になるため には、磁束は磁束量子 $\phi_0 = h/e$ の整数倍でなければならないことを示せ。超伝導の電子対の場合は磁束量 子はどうなるか?

答:

波動関数

$$\phi(\mathbf{r}) = \exp(ieG/\hbar)\varphi(\mathbf{r}) \tag{8-14-2}$$

について、これの ∇ と ∇^2 をまず計算しておく。

$$\nabla \phi(\mathbf{r}) = \left[\frac{ie}{\hbar} (\nabla G)\varphi + (\nabla \varphi)\right] \exp(ieG/\hbar)$$

$$= \left[\frac{ie}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r})\varphi + (\nabla \varphi)\right] \exp(ieG/\hbar)$$
(8-14-3)

ここで注意として、式の中で、括弧()の中に演算子と関数があるときには、その演算子は括弧内の関数のみ に作用する、という意味である。

例えば、(8-14-3)式中の $(\nabla \varphi) \exp(ieG/\hbar)$ の ∇ は、 φ のみに作用し、後ろの $\exp(ieG/\hbar)$ にはかからない。

$$\nabla^{2}\phi(\mathbf{r}) = \left[\frac{ie}{\hbar}(\operatorname{div}\mathbf{A})\varphi + \frac{ie}{\hbar}\mathbf{A}\cdot(\nabla\varphi) + (\nabla^{2}\varphi)\right]\exp(ieG/\hbar) \\ + \left[\frac{ie}{\hbar}\mathbf{A}\varphi + (\nabla\varphi)\right]\left(\frac{ie}{\hbar}\mathbf{A}\right)\exp(ieG/\hbar) \\ = \left[(\nabla^{2}\varphi) + 2\frac{ie}{\hbar}\mathbf{A}\cdot(\nabla\varphi) + \frac{ie}{\hbar}(\operatorname{div}\mathbf{A})\varphi - \frac{e^{2}}{\hbar^{2}}\mathbf{A}^{2}\varphi\right] \\ \times \exp(ieG/\hbar) \tag{8-14-4}$$

一方で、ハミルトニアンは、

$$H = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2$$

= $\frac{1}{2m} (-\hbar^2\nabla^2 + ie\hbar\mathbf{A}\cdot\nabla + ie\hbar\nabla\mathbf{A} + e^2\mathbf{A}^2)$ (8-14-5)

であるから、これを $\phi(\mathbf{r})$ に作用させると、

$$H\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 (\nabla^2 \phi) + 2ie\hbar \mathbf{A} \cdot (\nabla \phi) + ie\hbar (\operatorname{div} \mathbf{A})\phi + e^2 \mathbf{A}^2 \phi \right]$$
(8-14-6)

先に求めた $\nabla \phi(\mathbf{r}), \nabla^2 \phi(\mathbf{r})$ の表式を代入すると、

$$H\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \Big[-\hbar^2 (\nabla^2 \varphi) - 2ie\hbar \mathbf{A} \cdot (\nabla \varphi) - ie\hbar (\operatorname{div} \mathbf{A})\varphi + e^2 \mathbf{A}^2 \varphi + 2ie\hbar \mathbf{A} \cdot (\nabla \varphi) - 2e^2 \mathbf{A}^2 \varphi + ie\hbar (\operatorname{div} \mathbf{A})\varphi + e^2 \mathbf{A}^2 \varphi \Big] \exp(ieG/\hbar) = \exp(ieG/\hbar) \frac{1}{2m} \Big[-\hbar^2 (\nabla^2 \varphi) \Big]$$
(8-14-7)

が得られる。そこで、シュレディンガー方程式 $H\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$ を考えると、

$$H\phi(\mathbf{r}) = \exp(ieG/\hbar)\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi = E\phi(\mathbf{r})$$
(8-14-8)

(8-14-8) 式の両辺を exp(*ieG*/ħ) で割ると、

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi = E\varphi(\mathbf{r}) \tag{8-14-9}$$

となり、 $\varphi(\mathbf{r})$ は $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ の解であることが言える。よって、位相の変化は (8-14-2) 式によって表される。 (8-14-1) 式より、Gについて、磁束 Φ の周囲を 2π 回る積分路をとり、 $\mathbf{R} = \mathbf{r}$ とする (図 99 を参照)。



図 99: (8-14-10) 式における積分路

ストークスの定理から、積分路によって囲まれる面積を S として、

$$G = \oint \mathbf{A}(\mathbf{r'})d\mathbf{r'} = \int_{S} (\operatorname{rot} \mathbf{A})d\mathbf{S} = \int_{S} \mathbf{B}d\mathbf{S} = \Phi$$
(8-14-10)

となり、従って 2π 回ったときの位相の変化は、 $eG/\hbar = e\Phi/\hbar$ となる。これが 2π の整数倍であるためには、

$$\Phi \frac{e}{\hbar} = 2\pi N \Rightarrow \Phi = \frac{2\pi\hbar}{e} N = \frac{h}{e} N = N\phi_0 , N は整数.$$
(8-14-11)

が条件となり、 Φ は $\phi_0 = h/e$ の整数倍であることが要請される。

尚、超伝導の電子対の場合には、電荷が2倍になるので、磁束量子は半分の $\phi_0 = h/2e$ になる。

A8SM2015 大石 知広 (oishi@nucl.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2008/8/17)

問題 8-16. (ジョセフソン効果) 二つの超伝導体が薄い絶縁体で接合した素子をジョセフソン素子という。ジョセ フソン素子を調べ、SQUID の原理を式と図を用いて説明せよ。

答: 超伝導物質の性質として、完全反磁性がある。これは、外部からの磁束の侵入に対して、超伝導物質表 面でその磁束を打ち消すだけの電流 (遮蔽電流) が流れることで説明される。

超伝導体が超伝導状態にあるとき、その内部では、二つの電子が電子対 (クーパー対)を形成している。電 子スピンは ½電子対はスピン1のボーズ粒子とみなすことができる。ボーズ粒子にはパウリの排他律が成り 立たないから、1つのエネルギー状態に何個でも粒子が占有できる。これは絶対零度近傍で、全電子対が最 低エネルギー状態をとっていることを意味する (ボーズアインシュタイン凝縮)。従って、超伝導状態におい て、どの電子対も位相がそろっている。このことを位相がコヒーレントになっているという。そのため、超 伝導体が連結であれば、超伝導体上の全領域で電子対波の位相は等しい。

ジョセフソン素子を1つ含む超伝導体の系を考えると、二つの超伝導体1、2の間に絶縁体が挟まっているので、超伝導体全体としては蓮家でないと解釈できる。超伝導体1,2の電子対はそれぞれ別の最低エネルギー状態をとっていることになるから、電子対波の位相が1,2では異なっている。このように、ジョセフソン素子は位相のコヒーレント性を乱す働きがあり、二つの超伝導体に位相差 Δθ をつくる。このしとき、位相差がなくても電流 I が流れることが知られている。このことを、現象論の立場から導出する。

ジョセフソン素子の接合部となっている絶縁体が十分に薄いとすると、超伝導体 1、2 の電子対波が接合部 で滑らかに接続されていなければならない。そのためにはね電子対波が接合部にしみだしているものとして 議論する必要がある。このとき、超伝導体 1,2 は相互作用しあっているが、相互作用のないときを考えると、 刑が最低エネルギー状態をとっているから、電位差がないと仮定するとエネルギーは超伝導体 1、2 で等し いので、ともに 0 になるようにエネルギー原点をとれる。超伝導体 1,2 の一つの電子対の持つ電子対波をそ れぞれ Ψ_1, Ψ_2 とすると、 Ψ_1, Ψ_2 は時間依存するシュレーディンガー方程式を満たし、次のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1(r,t)}{\partial t} = K \Psi_2(r,t) \tag{8-16-1}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2(r,t)}{\partial t} = K \Psi_1(r,t) \tag{8-16-2}$$

式中の *K* は超伝導体 1,2 の接合部における相互作用の強さの度合いを表す量である。ここで、この解を次のように仮定する。

$$\Psi_1(r,t) = |\Psi_1(r,t)| \exp(i\theta_1(r,t)), \ \Psi_2(r,t) = |\Psi_2(r,t)| \exp(i\theta_2(r,t))$$
(8-16-3)

 $<math>
 \theta_1, \theta_2$ はそれぞれ超伝導体 1、2の電子対波の位相になっている。

(8-16-3)の二式を(8-16-1)、(8-16-2)に代入すると、それぞれ

$$\hbar \exp(i\theta_1) \left(-\frac{\partial \theta_1}{\partial t} |\Psi_1| + i \frac{\partial |\Psi_1|}{\partial t} \right) = K |\Psi_2| \exp(i\theta_2)$$
(8-16-4)

$$\hbar \exp(i\theta_2) \left(-\frac{\partial \theta_2}{\partial t} |\Psi_2| + i \frac{\partial |\Psi_2|}{\partial t} \right) = K |\Psi_1| \exp(i\theta_2)$$
(8-16-5)

となり、8-16-4の両辺に左から $|\Psi_1| \exp(-i\theta_1)$ をかけると

$$\hbar |\Psi_1| \left(-\frac{\partial \theta_1}{\partial t} |\Psi_1| + i \frac{\partial |\Psi_1|}{\partial t} \right) = K |\Psi_1| |\Psi_2| \exp\{i(\theta_2 - \theta_1)\}$$
(8-16-6)

ここで、両辺について虚部を比較する。オイラーの公式より $\exp\{i(\theta_2 - \theta_1)\} = \cos(\theta_2 - \theta_1) + i\sin(\theta_2 - \theta_1)$ であるから、

$$\begin{aligned}
\hbar |\Psi_1| \frac{\partial |\Psi_1|}{\partial t} &= K |\Psi_1| |\Psi_2| \sin(\theta_2 - \theta_1) \\
\therefore 2 |\Psi_1| \frac{\partial |\Psi_1|}{\partial t} &= \frac{\partial |\Psi_1|^2}{\partial t} \\
&= \frac{2K |\Psi_1| |\Psi_2|}{\hbar} \sin(\theta_2 - \theta_1)
\end{aligned}$$
(8-16-7)

ここで、 $\frac{\partial |\Psi_1|^2}{\partial t}$ は電子対波の確率密度の時間変化を表していて、これが0でないので、超伝導体1、2の間を電子対が行き来していることがわかる。確率密度の時間変化に電子対が持つ電荷2eをかけたものは電流になっていると解釈できて、それをIとおくと

$$I = 2e \frac{\partial |\Psi_1|^2}{\partial t}$$

= $\frac{4eK|\Psi_1||\Psi_2|}{\hbar}\sin(\theta_2 - \theta_1)$
= $I_0\sin(\Delta\theta)$ (8-16-8)

と求まる。ただし $I_0 \equiv rac{4eK}{\hbar} |\Psi_1| |\Psi_2|, \Delta \theta \equiv heta_2 - heta_1$ とおいた。

従って、ジョセフソン素子で分割された超伝導体では、電位差がなくても電流 I が流れることが示された。 この電流のことを直流ジョセフソン電流という。 また、ジョセフソン素子があることによって、位相差が できてしまい、位相のコヒーレント性が乱れているが、外部から磁束が加わると、流れる遮蔽電流のために 完全にコヒーレント性が破壊され常伝導相が出現してしまう。常伝導相は電気抵抗が0 でないため、ジョセ フソン素子に電位差が生じてしまう。SQUID は、ジョセフソン素子のこの性質を利用した物質の磁化率の 測定法である。以下に、SQUID の原理について説明する。

下図 (100) のような、ドーナツ型の超伝導体に二つの等価なジョセフソン素子があるものを考え、そこに外部回路をつなぎ、定常電流 *I* を流す。この電流は、超伝導状態を破壊しない程度の大きさであるとする。



図 100: SQUID のモデル

この系における電流は

$$I = I_0 \sin(\theta_A - \theta_B) + I_0 \sin(\theta_C - \theta_D)$$

= $2I_0 \sin[\frac{1}{2}(\theta_A - \theta_B) + (\theta_C - \theta_D)$
 $\times \cos\{\frac{1}{2}(\theta_A - \theta_C + \theta_D - \theta_B)\}$ (8-16-9)

外部磁場が印加されているとき、連結な超伝導体における電子対波の位相差について、問題 8-14 の議論を 適用することができて

$$\Delta \theta_{XY} \equiv \theta_X - \theta_Y = \frac{2e}{\hbar} \int_{P(Y)}^{P(X)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \quad X, Y \in \{A, B, C, D\}$$
(8-16-10)

が成立する。ここで、考えている対象が電子対であることからeが2eになることに注意する。また、P(A), P(B), P(C), P(D)は超伝導体が絶縁体に接触している領域と閉曲線 ∂S の交点である。具体的な場所は(100)参照。これより、

$$\begin{aligned} \Delta\theta_{AC} + \Delta\theta_{DB} &= \frac{2e}{\hbar} \left(\int_{P(C)}^{P(A)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} + \int_{P(B)}^{P(D)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right) \\ &\simeq \frac{2e}{\hbar} \left(\int_{P(C)}^{P(A)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} + \int_{P(A)}^{P(D)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \right) \\ &= \frac{2e}{\hbar} \int_{P(C)}^{P(D)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \\ &\simeq \frac{2e}{\hbar} \oint_{\partial S} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \end{aligned}$$
(8-16-11)

この式変形でジョセフソン素子の絶縁体が十分に薄いとして、 $P(A) \simeq P(B), P(C) \simeq P(D)$ が成り立つものとした。また、ストークスの定理から、

$$\oint_{\partial S} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \int_{S} \nabla \times \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \int_{S} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi$$
(8-16-12)

更に、磁束量子 $\Phi_0 = rac{h}{2e} = rac{2\pi\hbar}{2e}$ を用いると、

$$\Delta\theta_{AC} + \Delta\theta_{DB} = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \tag{8-16-13}$$

と書き表せるので、(8-16-12)、(8-16-13)を(8-16-11)に代入し、更にそれを(8-16-9)に代入すると

$$I = 2I_0 \sin\{\frac{1}{2}(\Delta\theta_{AB} + \Delta\theta_{CD}\}\cos(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}) \\ \leq 2I_0 |\cos(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0})|$$
(8-16-14)

と表される。接合部の位相差に関する電流の最大値は超伝導体を貫く磁束の周期関数となっている。常伝導相による電気抵抗を R とおくと、オームの法則から電圧 V は次の関係式を満たす。

$$V = RI \le 2I_0 R |\cos(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0})| \equiv V_{\max}(\Phi)$$
(8-16-15)



ここで縦軸 V_{max} と横軸 Φ の関係を表すグラフは以下のようになる。

図 101: 磁束と電圧の関係

 $|\cos(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0})|$ の周期は Φ_0 であるから、あらかじめ SQUID の両端の電圧と、それを貫く磁束の関係 $V(\Phi)$ をもとめておき、試料を置いたときの V_{\max} を測定し $V(\Phi)$ のどの点に対応しているか調べれば磁束の大きさを知ることができる。磁束量子 $\Phi_0 \simeq 2 \times 10^{-7} (\text{gauss} \cdot \text{cm}^2)$ と、非常に小さいので、わずかな磁束を検出できる。これは、高精度の磁化率の測定方法であることを意味する。

B2SB2045 桐生敏樹 (caranxlugubris68@gmail.com) 作成 (15/1/11)

問題 8-17. (GL 方程式) 超伝導などの 2 次の相転移を記述するギンツバーグ・ランダウ方程式を調べ、相転移 温度での秩序変数や比熱の変化を記述せよ。磁場下での超伝導が、 1 次の相転移を起こすことを示せ。

答: ある多粒子系の、個々の粒子が物理量 $\psi_i(i=1,...,N)$ で特徴付けられているとき、その統計平均(秩序変数) $\Psi = \sum_{i=0}^{N} \psi_i$ を用いて熱力学的な議論を行うことを考える(今回超伝導などを想定するなら ψ_i は波動関数に対応される)。そのとき、ヘルムホルツの自由エネルギー F を Ψ でべき展開したものとして表現する。その F が、熱力学関数として機能するためには、 $\Psi = 0$ で秩序形成のない通常相が表現され、 Ψ が有限の範囲で最小値を実現するような関数となっていなければならないので、

$$F = F_n + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4$$
(8-17-1)

のように、 $\Psi = 0$ で通常相の自由エネルギー F_n になり、 $|\Psi|$ の偶数乗で表される。6次以上の項を入れることもできるがここでは簡単のため4次までにしている。また、 α や β はこれから決めていくパラメーターだが、Fが有限範囲で最小値を取るには $\beta > 0$ でなければならない(さらに簡単のため、 β は定数とする)。また、秩序変数 Ψ の空間変化も考慮に入れるなら、 Ψ の微分 $\nabla\Psi$ が運動量に対応するのでこれを運動エネルギーの形で自由エネルギー Fに加えればいい。ただし、系に磁場を印加するので波動関数の位相に関するU(1)ゲージ不変性を保つために $-i\hbar \nabla \rightarrow -i\hbar \nabla - eA$ という置き換えをし、さらに磁場のエネルギーを加えて、

$$F = F_n + \alpha |\Psi|^2 + \beta |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi \right|^2 + \frac{B^2}{2\mu}$$
(8-17-2)

のように書ける。 μ は透磁率である。この F が最小になるときが実現する平衡状態を表すのだが、微分の項があるので境界条件を課すためにこの自由エネルギー F を体積分した F が最小値をとるときを求める。F

を $\Psi(\Psi^*)$ とAで変分をとって、

$$\delta \mathcal{F} = \int d\mathbf{r} \left[\delta \Psi^* \left(\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi \right) + \frac{1}{2m} \delta \left((i\hbar \nabla - e\mathbf{A}) \Psi^* \right) \cdot (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A}) \Psi + \delta \mathbf{A} \cdot \frac{1}{2m} \left(-e \Psi^* (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A}) \Psi - e \Psi (i\hbar \nabla - e\mathbf{A}) \Psi^* \right) + \frac{\mathbf{B}}{\mu} \cdot \delta (\nabla \times \mathbf{A}) \right]$$

$$(8-17-3)$$

 $\delta \Psi$ の項は $\delta \Psi^*$ の項の複素共役と同じになるので省略した。式 (8-17-3)の第二項の微分の項は部分積分のために、

$$\delta((i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi^*) \times (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi$$

$$= \nabla\left(i\hbar\delta\Psi^*(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi\right) + \delta\Psi^*(-i\hbar\nabla(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi)$$

$$+\delta\Psi^*(-e\mathbf{A})(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi$$

$$= \nabla\left(i\hbar\delta\Psi^*(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})\Psi\right) + \delta\Psi^*(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2\Psi \qquad (8-17-4)$$

と、変形する。式 (8-17-4)の第一項は、積分を実行すると表面での値になり絶縁体と接しているとすれば 0 にできる。また、式 (8-17-3)の第四項は、

$$\frac{\boldsymbol{B}}{\mu} \cdot \delta(\nabla \times \boldsymbol{A}) = \frac{1}{\mu} B_i \varepsilon_{ijk} \partial_j \delta A_k$$

$$= \frac{1}{\mu} (\partial_j (\varepsilon_{ijk} B_i \delta A_k) + \varepsilon_{jik} \partial_j B_i \delta A_k)$$

$$= \frac{1}{\mu} \partial_j (\varepsilon_{ijk} B_i \delta A_k) + \frac{1}{\mu} \delta \boldsymbol{A} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{B})$$
(8-17-5)

式 (8-17-5) の第一項は、同じく積分して表面での変分 $\delta A \ge 0$ にするから落とせる。また、第二項 $\nabla \times B/\mu$ はマクスウェル方程式から電流密度 j となる。これら残った式 (8-17-4) と式 (8-17-5) の第二項を式 (8-17-3) に戻すと、

$$\delta \mathcal{F} = \int d\mathbf{r} \left[\delta \Psi^* \left(\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A})^2 \Psi \right) \right. \\ \left. + \delta \mathbf{A} \cdot \left(\mathbf{j} + \frac{ie\hbar}{2m} \left(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^* \right) + \frac{e^2}{m} |\Psi|^2 \mathbf{A} \right) \right]$$

$$(8-17-6)$$

となる。これが0になるときが実現される状態を表すので、 $\delta \Psi^*$ と δA を任意に変化させれば、

$$\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A})^2 \Psi = 0$$
(8-17-7)

$$\boldsymbol{j} = -\frac{ie\hbar}{2m} \left(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^* \right) - \frac{e^2}{m} |\Psi|^2 \boldsymbol{A}$$
(8-17-8)

という関係式が得られる。式 (8-17-7) がギンツバーグ・ランダウ方程式であり秩序変数 Ψ を決定する式で ある。式 (8-17-8) は秩序変数 Ψ と電流密度 j を関係づけるロンドン方程式にあたる。

ここから、式 (8-17-7) のギンツバーグ・ランダウ方程式 (以下 GL 方程式と書く) を解析していく。まず、 の勾配がなく、磁場もかけない場合を考える。このとき、GL 方程式の第三項が 0 になるので、

$$\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0 \tag{8-17-9}$$

となり、 α に応じて解は、

$$\Psi = \begin{cases} 0 & (\alpha \ge 0) \\ 0, \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} & (\alpha < 0) \end{cases}$$
(8-17-10)

と得られる。 $\alpha < 0$ のときの $\Psi = 0$ の解は極大点を与えるので熱平衡状態の解にはならない。 α が正から 負に変わるとき Ψ が0でない解を持つようになって自発的に対称性の破れた相に転移したと見なせるので、 $\alpha = 0$ になるところが転移温度 T_c に対応付けられる。超伝導を例に考えれば、系を記述する自由エネルギー FはU(1)ゲージ不変であり $\alpha \ge 0$ のときの解 $\Psi = 0$ も位相変化の下で不変な常伝導を表しているが、 $\alpha < 0$ での解 $\Psi = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$ に



図 102: 磁場 0、 Ψ の勾配なしの時の自由エネルギー F $\alpha > 0$ のときの最小値は $\Psi = 0$ の所で、 $\alpha < 0$ の時は $\Psi \neq 0$ の所で最小値になる。よって、 α が正から負に切り替わると実現される系の Ψ は 0 でない値を取るように なる。

戻って、転移温度付近を見るなら α を $T - T_c$ の展開式で表せて、

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_c) \tag{8-17-11}$$

となる (α₀ は正の定数)。この α を用いれば式 (8-17-10) から秩序変数は、

$$\Psi = \begin{cases} 0 & (T \ge T_c) \\ \pm \sqrt{\frac{\alpha_0(T_c - T)}{\beta}} & (T < T_c) \end{cases}$$
(8-17-12)

また、式 (8-17-2) に代入すればヘルムホルツの自由エネルギーは、

$$F = \begin{cases} F_n & (T \ge T_c) \\ F_n - \frac{\alpha_0^2}{2\beta} (T_c - T)^2 \equiv F_s & (T < T_c) \end{cases}$$
(8-17-13)

となる (F_s は超伝導相の自由エネルギーという意味)。自由エネルギーは $T = T_c$ でなめらかに (傾きが連続

に) 接続しているので1次の相転移は見られない。比熱を計算すると、

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$= \frac{\partial (F+TS)}{\partial T}$$

$$= -S + S + T \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

$$= \begin{cases} 0 & (T \ge T_c) \\ \frac{\alpha_0^2 T}{\beta} & (T < T_c) \end{cases}$$
(8-17-14)

となり、2次相転移特有の比熱の飛びが見られる。

次に、磁場をかけた場合を考える。 $F_s - F_n$ は対称性を破って常伝導から超伝導に転移したことにより獲得したエネルギーの利得分にあたり、徐々に磁場をかけていっても磁場のエネルギー $B^2/2\mu$ がこの利得を食いつぶさない限りは超伝導相が保たれるが、利得を越えてしまうと超伝導相より常伝導相の方が安定になるので相転移し常伝導に戻ってしまう。その転移するときの磁場を B_c とすれば、

$$F_s - F_n = -\frac{B_c^2}{2\mu} \tag{8-17-15}$$

となり、式 (8-17-13) の F_s と F_n の表式を式 (8-17-15) に代入すると、

$$B_c(T) = \sqrt{\frac{\mu}{\beta}} \alpha_0 (T_c - T) \tag{8-17-16}$$

このように臨界磁場 B_c が表された上で、式 (8-17-15)の両辺を温度で微分し T をかけると、

$$T(S_s - S_n) = -\frac{B_c T}{\mu} \frac{\partial B_c}{\partial T}$$

$$\Delta Q = \frac{\alpha_0^2}{\beta} T(T_c - T)$$
(8-17-17)

式 (8-17-17) の左辺 ΔQ はこの磁場をかけた時の相転移の際に生ずる潜熱を表し、 $T = T_c$ のときは磁場下で も 0 で 2 次相転移だが、 $T < T_c$ のときは 0 でない有限の潜熱が生ずるということなので 1 次相転移になる ことがわかる。図 103 は、相図の概略である。

参考文献

 P. G. DE GENNES, "SUPERCONDUCTIVITY OF METALS AND ALLOYS", W. A. BENJAMIN, INC. NEW YORK AMSTERDAM, 1966.

B4SB2017 今井涉平 (shohei.imai.s3@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (17/01/19)

問題 9-1. (ショットキー接合)非オーミック伝導として、金属と半導体の接合であるショットキー接合がある。 ショットキー接合での電流電圧特性を求めよ。 答:

今回は、仕事関数 $e\phi_M$ の金属と、仕事関数 $e\phi_S$ の n 型半導体との接合を考えてみる。ここで、下図に示す ように $e\phi_M$ は $e\phi_S$ より大きいものとする。図 104(a) は金属と n 型半導体を接合する前、(b) は接合後のエ ネルギー準位をしめす。金属と半導体とが接触して熱平衡状態になっているときには、両者のフェルミ準位 は一致するはずである。すなわち金属と半導体の接合時、高いエネルギーを有する半導体側の電子は、フェ



図 103: 超伝導 (SC) と常伝導 (NC) の相図 破線が臨界磁場の温度変化式 (8-17-16) を表し、青の矢印の方向への 変化は 2 次相転移で、破線領域から緑の矢印方向への変化は 1 次相転移になる。

ルミ準位が一致するまで金属側へと流入し続ける。電子が移動することに伴い、半導体側では(伝導帯およびドナー準位にあった)電子が減少し、金属側では電子が多くなり負に帯電する。よって、金属側の負電荷による反発力および、半導体側のドナー原子の正イオン化によりポテンシャル障壁が形成され、流れていた電子はその移動を妨げられるようになる。ちょうどつり合ったときのエネルギー準位が図 104(b) である。このようなショットキー接合で構成されている素子を、ショットキーダイオードと呼ぶ。



図 104: ショットキー接合 (a) 接合前のエネルギー準位 (b) 接合後のエネルギー準位

図中の $\Delta \phi$ は、

$$\Delta \phi = \phi_M - \phi_S \tag{9-1-1}$$

を示している。次にショットキーダイオードに順電圧、または逆電圧をかけたときの障壁の形と高さの変化 を図 105 に示す。今回は金属に n 型半導体を接合した場合について考えてみる。金属側の電子から見た障壁 の高さは、印加電圧 V とは無関係で、常に $e(\phi_M - \chi)$ で一定であることがわかる。ここで、 χ は半導体の 伝導帯の底と外部の真空準位との電位差を表す。したがって、金属側から半導体側に流れる電子数は、電圧 を変えても変わらないのに対して、半導体側から金属側へ流れる電子数は電圧によって変わると言える。図 105 からわかるように、半導体側の伝導電子からみたポテンシャル障壁の高さは $e(\Delta \phi - V)$ であって、順電 圧では低く、逆電圧では高くなるので、順電圧では逆電圧よりも大きな電流が流れる。


図 105: 電圧を印加した際のエネルギー準位 (a) 順電圧 V > 0 (b) 逆電圧 V = -V_r < 0

$$n(v_x)dv_x = n\sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2kT}\right) dv_x$$
(9-1-2)

で表されるとする。ここで、 m^* は電子の有効質量、nは電子密度である。 半導体から金属へ流れる電子による電流 J_{SM} は

$$J_{SM} = -en\sqrt{\frac{m^*}{2\pi kT}} \int_{-v_c}^{-\infty} v_x \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2kT}\right) dv_x$$
$$= en\sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \exp\left(-\frac{m^* v_c^2}{2kT}\right)$$
(9-1-3)

となる。ここで v_c は障壁を越えるために最低限必要な速度であって

$$v_c = \sqrt{\frac{2e}{m^*}(\Delta\phi - V)} \tag{9-1-4}$$

である。フェルミの分布関数によれば、電子密度 n は

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right) \tag{9-1-5}$$

で与えられる。ただし、N_cは伝導帯の有効状態密度であって、

$$N_c = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \tag{9-1-6}$$

で表される(この式の導出自体は割愛する)。今回、図105(a)より

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F = \phi_S - \chi \tag{9-1-7}$$

であることが分かるので、(9-1-5)式は、

$$n = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-e\frac{\phi_S - \chi}{kT}\right)$$
(9-1-8)

と書き直せる。これらを (9-1-3) 式に代入すれば

$$J_{SM} = \frac{4\pi em^* k^2}{h^3} T^2 \exp\left(-e\frac{\phi_M - \chi - V}{kT}\right)$$
(9-1-9)

が得られる。さらに、ショットキーダイオードでは、金属から半導体へ流れる電子が、印加される電圧 V に 無関係であるが、その電流 J_{MS} は V = 0 のとき J_{SM} をちょうど打ち消していなければならない。したがっ て、電圧 V をかけたショットキーダイオードの電流は

$$J = J_S(e^{eV/kT} - 1) \tag{9-1-10}$$

という形で表される。ここで *J_S* は

$$J_{S} = \frac{4\pi em^{*}k^{2}}{h^{3}}T^{2}\exp\left(-e\frac{\phi_{M}-\chi-V}{kT}\right)$$
(9-1-11)

である。概略図を図 106 に示す。



図 106: ショットキー接合の電流電圧特性

A8SB2501 石黒恵奨 (kaiketsugirizin@hotmail.co.jp) 作成 (11/5/18)

問題 9-2.4 端子法で計測した電圧と電流の値とサンプルの形状から抵抗率を求める手順を説明せよ。サンプルの抵抗値(接触抵抗値)と電圧計の内部抵抗の値の比がのとき、抵抗率の相対誤差を評価せよ。

答:4端子法とは、電流を測定する端子と電圧を測定する端子を分けてサンプルに接続することによって、接 触抵抗や配線抵抗による影響を取り除き、高精度な測定値を得る方法である。

図 101 に (a)4 端子法による測定系と (b) その等価回路を示す。(a) において試料の断面積 W、試料の厚さ t、 試料の長さ L とした。(b) において R_C は接触抵抗、r は電圧計の内部抵抗、 R_{AB} と R_{CD} は端子 A-B, 端子 C-D 間の抵抗、 R_{BC} は今回測定したいサンプルの抵抗を示す。電圧計の内部抵抗 r は一般に大きな値を 持つ。

まず、図 101(a) のような回路で計測した電圧と電流の値とサンプルの形状から、抵抗率を求める手順を説明 する。電圧計の指示値を V, 電流計の指示値を I とする。図 101 において、

$$R = r + 2R_C \tag{9-2-1}$$

とおく。もし $r >> 2R_C$ ならば

$$V_r = \frac{r}{2R_C + r} V_{R_{BC}} \simeq V_{R_{BC}}$$
(9-2-2)

さらに、 $R >> R_{BC}$ ならば、 R_{BC} に流れる電流を $I_{R_{BC}}$ とおくと

$$I_{R_{BC}} = \frac{R}{R + R_{BC}} V_{R_{BC}} \simeq I \tag{9-2-3}$$

ここで、図 101(b) における R_{AB} と R_{CD} は電圧計の指示値に影響を与えないので考えなくて良い。したがって、r >> Rのとき、求めたいサンプルの抵抗値 R_{BC} は

$$R_{BC} = \frac{V}{I} \tag{9-2-4}$$

体積抵抗率 ρ はその定義から

$$\rho = R_{BC} \frac{Wt}{L} = \frac{V}{I} \frac{Wt}{L} \tag{9-2-5}$$

と求められる。

次に、サンプルの抵抗抗値 (接触抵抗値) と電圧計の内部抵抗の値の比がのときの、抵抗率の相対誤差 $|\Delta|$ を評価する。いま、測定値は電流と電圧の2つであるので、この2つの測定誤差が伝搬される。今回の場合、実際に R_{BC} を流れる電流値は電流計の指示値 I ではなく図 101(b) に示した I_1 である。この I_1 は分流の式から次のように求められる。

$$I_1 = \frac{R}{R_{BC} + R}I\tag{9-2-6}$$

上で求めた I_1 を用いて、電流測定値の誤差 ΔI を求める。

$$\Delta I = ($$
電流計の指示値 $) - ($ 実際に抵抗 R_{BC} を流れる電流値 $) = I - I_1 = \frac{R_{BC}}{R_{BC} + R}I$ (9-2-7)

電圧測定値の誤差 ΔV も求める。図 101 より

$$\Delta V = ($$
電圧計の指示値 $) - ($ 実際の R_{BC} の電圧降下 $) = rI_2 - RI_2 = -2R_CI_2$ (9-2-8)

ここで I_2 は $I = I_1 + I_2$ を満たす。測定値の商の誤差を 1 次近似すると各誤差の差になるから、抵抗率の相対誤差が次のように求められる。

$$\frac{|\Delta\rho|}{\rho} = \frac{1}{V/I} \left(\frac{|V + \Delta V|}{|I + \Delta I|} - \frac{|V|}{|I|} \right)$$

$$\simeq \left(1 + \frac{|\Delta V|}{V} \right) \left(1 - \frac{|\Delta I|}{I} \right) - 1$$

$$\simeq \frac{|\Delta V|}{V} - \frac{|\Delta I|}{I}$$

$$= \frac{2R_C - R_{BC}}{2R_C + r}$$
(9-2-9)

したがって

$$\frac{|\Delta\rho|}{\rho} = \frac{2R_C - R_{BC}}{2R_C + R_{BC}}$$
(9-2-10)

ここでサンプルの抵抗値 R_{BC} と電圧計の内部抵抗 r の値の比が であることを用いた。(9-2-10) 式の値を、 接触抵抗 R_C と電圧計の内部抵抗 r との大小関係について場合分けして考える。ここでは 4 端子法が使える とき、つまり $R_{BC} << r$ が成り立つときのみを考える。もし $R_{BC} >> r$ ならそもそも 4 端子法は使えない。 (1) $R_C << r$ のとき:(9-2-10) 式は次のように近似できる。

$$\frac{|\Delta\rho|}{\rho} \simeq \frac{R_{BC}}{r} \ll 1 \tag{9-2-11}$$

したがって (9-2-10) 式の値は小さく、抵抗率の相対誤差は小さい。 (2) $R_C >> r$ のとき:(9-2-10) 式は次のように近似できる。

$$\frac{\mid \Delta \rho \mid}{\rho} \simeq \frac{2R_C}{2R_C} = 1 \tag{9-2-12}$$

このとき、測定値は意味を持たず抵抗率を正しく測れない。

B3SB2502 亀田麻衣 (mai.kameda.p3@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (16/1/08)





(b)

図 101: 測定系とその等価回路 (a) 4 端子法による測定系 (b) 等価回路



図 102: 電極を大きくすると電極を通って電流が流れる (下の図) ため、試料の抵抗が小さく見える



図 103:4 端針による測定 (http://www.napson.co.jp/technique/より引用)

問題 9-4. (4 端子法での誤差) 4 端子法で接触抵抗を小さくするために電極を大きくしたところ、実験の測定値 に誤りが生じた。この原因を考えよ。電極を点にした 4 端針にした場合、測定値の補正として考えないとい けないことを説明せよ。

答: 4 端子法で抵抗を測るとき、電極を大きくすれば試料と端子の接触面積が大きくなり、接触抵抗が小さく なる。しかし、あまり電極を大きくしてしまうと、電流の大部分が試料ではなく電極の方を通ってしまう。 この様子を図 102 に示す。

図 102 では、電流が電極を通って流れるために見た目の電流値が増え、電流計の指示値が不正確になるので 試料の抵抗を正しく測定できない。このようになる理由は、多くの場合、電極の抵抗値が試料の抵抗値に比 べて非常に小さいからである。実際、たとえばシリコンウエハを金でできた電極で測定した場合、両者の抵 抗値のオーダーは 10⁹ 倍程度異なる。このように、電極を大きくして抵抗値を測ると測定値に誤りが生じる。 では図 103 のように、電極を点にした、針電極で測定したらどうなるか。図中の d、S はそれぞれ電圧を測 る電極間距離、試料の直径であり、端子 B と C で電圧を、端子 A と D で電流を測定する。この場合、抵抗 率補正係数 RCF という係数をかけて測定値を補正する必要がある。

普通の4端子法で測定する試料は図102のような棒状のものに限られ、試料表面にあらかじめ電極を形成し



図 104: 端子を正負の単位電荷に見立てたときの電場 (上から)(https://hy.wikipedia.org/wiki/より引用)

てから測定する。こうすると電流端子間にできる電場を一様にすることができる。このとき電流用の電極-試 料-電極はコンデンサのような構成になるからである。一方、図 103 の 4 端針による測定では、普通の 4 端 子法に比べて試料のサイズと測定位置を任意に指定できるため、試料の大きさや電極をつける位置によって 試料内部に広がる電場が変化する。これは電流測定用の端子が針状のため、両側の電極部分に正負の単位電 荷が並んでいるのと同じ構造になるからである。

このような構造に見立てると電流端子間の電場は図 104 のようになる。図 104 のように、端子間の電場は棒 状試料のときのように一様ではなくなる。電場の大きさは単位長さあたりの電圧なので、端子の位置によっ て電圧の測定値が変化すれば当然測定される抵抗値も変化してしまう。

この電場の変化分を補正するための係数が、補正係数 RCF である。以下、この係数の導出を行う。導出法 は試料の形状によらないので今回は図 105 の試料を例に考える。

図 105 において端針 B、C は電圧端子、A、D は電流端子である。B、C の電位をそれぞれ ϕ_B 、 ϕ_C とする と電位差 V は

$$V = \phi_B - \phi_C \tag{9-4-1}$$

である。したがって電位差を求めるには ϕ_B 、 ϕ_C を求めればよい。試料中における任意の点の電位は Poisson 方程式に従うので、 ϕ_B 、 ϕ_C は ρ を電荷密度、 ε を誘電率とすると

$$\nabla^2 \phi(\overrightarrow{r}) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{9-4-2}$$

を満たす。とくに図 105 において電荷がある場所、すなわち電流端子のある位置 $\overrightarrow{r_A} = (x_A, y_A, t)^T$ 、 $\overrightarrow{r_D} = (x_D, y_D, t)^T$ では Poisson 方程式は

$$\nabla^2 \phi(\overrightarrow{r}) = -\frac{Q}{\varepsilon} \tag{9-4-3}$$

となる。ここで Gauss の法則を用いると電荷 Q と電流 I は

$$E = \frac{Q}{\varepsilon S} \tag{9-4-4}$$



図 105: 抵抗率補正係数を求める試料と座標の取り方 (http://utomir.lib.utoyama.ac.jp/dspace/bitstream/10110/2718/1/0721450004.pdfより改変)

Q

を変形して

$$= \varepsilon \rho j S$$
$$= \varepsilon \rho I$$

(9-4-5)

と結び付けられる。電荷鏡像法を用い、図 105 のような試料の上に全く同じ試料を重ねたモデルを考える。 このようにしても本来の試料内部の電場は乱されないので、以下このモデルの電位を求める。電荷があるの は $\overrightarrow{r_A}$ と $\overrightarrow{r_D}$ のみなので、Poisson 方程式は次のようになる。

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 2I\rho \{ \delta(\vec{r} - \vec{r_D}) - \delta(\vec{r} - \vec{r_A}) \}$$
(9-4-6)

ここで、試料を図 105 に示す 3 つの領域

(領域 1)
$$y_A < y \le \frac{b}{2}$$

(領域 2) $y_D \le y \le y_A$
(領域 3) $-\frac{b}{2} \le y < y_D$

に分ける。図 105 において各領域は一点鎖線で仕切られている。各領域では電荷がないので、結局、領域ご とに Laplace 方程式

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 0 \tag{9-4-7}$$

を解けばよい。境界条件は次の(1)から(3)である。

(1)抵抗率を測定するとき、試料は電気的に絶縁されているので、試料の外では電場が0である。すなわち 試料表面での電場が0である。したがって次式が成り立つ。

$$\operatorname{grad}_n \phi(\overrightarrow{r})|_s = 0 \tag{9-4-8}$$

ここで grad_n は試料の表面 s に対する法線方向の傾きを意味する。 (2) 各領域における電位はその境界において連続である。したがって次式を満たす。

$$\phi_1(x, y_A, z) = \phi_2(x, y_A, z) \tag{9-4-9}$$

$$\phi_2(x, y_D, z) = \phi_3(x, y_D, z) \tag{9-4-10}$$

(3) 電流端針 A および D が試料と接する点 (x_A, y_A, t) 、 (x_D, y_D, t) に電荷 +Q および -Q が存在するとして、 これらの点を中心とする微小体積要素に対して Gauss の法則を適用すると次式を得る。

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial y}\Big|_{y=y_A} - \frac{\partial \phi_1}{\partial y}\Big|_{y=y_A} = 2I\rho \ \delta(x-x_A) \ \delta(z-t) \tag{9-4-11}$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial y}\Big|_{y=y_D} - \frac{\partial \phi_3}{\partial y}\Big|_{y=y_D} = 2I\rho \ \delta(x-x_D) \ \delta(z-t) \tag{9-4-12}$$

これらの境界条件を満たすような (9-4-7) 式の解を求める。直交座標系で変数分離法を用いると、波数 $\vec{k} = 0$ の場合も含めて (9-4-7) 式の一般解は次式のようになる。

$$\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$
(9-4-13)

ただし

$$X(x) = A_x \cos k_x x + B_x \sin k_x x + C_x x + D_x$$
(9-4-14)

ここで A_x 、 B_x 、 C_x 、 D_x は任意定数であり、波数ベクトルの成分は

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 0 (9-4-15)$$

を満たす。一般解の形は Y(y)、Z(z) も (9-4-14) 式と同じであり、 $\phi(x, y, z)$ は X(x)、Y(y)、Z(z) をかけた ものになる。境界条件 (9-4-8) 式から (9-4-12) 式を満たすような解は次式で表される。

$$\phi_{1}(x, y, z) = \frac{\rho I y_{A}}{at} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\rho I}{at\xi \sinh(b\eta)} - \cos(\xi x) \cosh\left[\xi\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \times \left\{\cos(\xi x_{A}) \cosh\left[\xi\left(y_{A} + \frac{b}{2}\right)\right] \cos(\xi x_{D}) \cosh\left[\xi\left(y_{D} + \frac{b}{2}\right)\right]\right\}\right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\rho I(-1)^{n}}{at\eta \sinh(b\eta)} \cos(\eta z) \cosh\left[\eta\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \times \left\{\cosh\left[\xi\left(y_{A} + \frac{b}{2}\right)\right] - \cosh\left[\xi\left(y_{D} + \frac{b}{2}\right)\right]\right]\right\} + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\rho I(-1)^{n}}{at\zeta \sinh(b\zeta)} \cos(\xi x) \cosh\left[\xi\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \cos(\eta z) \times \left\{\cos(\xi x_{A}) \cosh\left[\zeta\left(y_{A} + \frac{b}{2}\right)\right] - \cos(\xi x_{D}) \cosh\left[\zeta\left(y_{D} + \frac{b}{2}\right)\right]\right\}\right\}$$

$$(9-4-16)$$

$$\begin{split} \phi_{2}(x,y,z) &= \frac{\rho I y}{at} \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\rho I}{at\xi \sinh(b\eta)} \cos(\xi x) \times \\ &\left\{ \cos(\xi x_{A}) \cosh\left[\xi\left(y_{A} - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\xi\left(y + \frac{b}{2}\right)\right] \right] \right\} \\ &- \cos(\xi x_{D}) \cosh\left[\xi\left(y_{D} + \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\xi\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \right\} \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\rho I(-1)^{n}}{at\eta \sinh(b\eta)} \cos(\eta z) \times \\ &\left\{ \cosh\left[\eta\left(y + \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\eta\left(y_{A} - \frac{b}{2}\right)\right] - \cosh\left[\eta\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\eta\left(y_{D} + \frac{b}{2}\right)\right] \right\} \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\rho I(-1)^{n}}{at\zeta \sinh(b\zeta)} \cos(\xi x) \cos(\eta z) \times \\ &\left\{ \cos(\xi x_{A})) \cosh\left[\zeta\left(y_{A} - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y + \frac{b}{2}\right)\right] \\ &- \cos(\zeta x_{D}) \cosh\left[\zeta\left(y_{D} + \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \right] \right\} \end{split}$$

$$(9.4-17)$$

$$\phi_{3}(x, y, z) = \frac{\rho I y_{D}}{at} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\rho I}{at\xi \sinh(b\eta)} \cos(\xi x) \cosh\left[\xi\left(y + \frac{b}{2}\right)\right] \times \left\{\cos(\xi x_{A}) \cosh\left[\xi\left(y_{A} - \frac{b}{2}\right)\right] - \cos(\xi x_{D}) \cosh\left[\xi\left(y_{D} - \frac{b}{2}\right)\right]\right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\rho I(-1)^{n}}{at\eta \sinh(b\eta)} \cos(\eta z) \cosh\left[\eta\left(y + \frac{b}{2}\right)\right]\right\} \times \left\{\cosh\left[\xi\left(y_{A} - \frac{b}{2}\right)\right] - \cosh\left[\xi\left(y_{D} - \frac{b}{2}\right)\right]\right\} + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\rho I(-1)^{n}}{at\zeta \sinh(b\zeta)} \cos(\xi x) \cosh\left[\zeta\left(y - \frac{b}{2}\right)\right] \cos(\eta z) \times \left\{\cos(\xi x_{A}) \cosh\left[\zeta\left(y_{A} - \frac{b}{2}\right)\right] - \cos(\xi x_{D}) \cosh\left[\zeta\left(y_{D} - \frac{b}{2}\right)\right]\right\} \right\}$$

$$(9-4-18)$$

ここで $\xi = \frac{m\pi}{2}$ 、 $\eta = \frac{n\pi}{t}$ 、 $\zeta^2 = \xi^2 + \eta^2$ である。体積抵抗率 ρ は試料の厚さ t、抵抗率補正係数 RCF を用いて、

$$\rho = \frac{V}{I}t \times RCF = \frac{\phi_B - \phi_C}{I}t \times RCF \tag{9-4-19}$$

と求められる。

いま、電圧端子はどちらも領域 2 に存在するので、電位差 $V = \phi_B - \phi_C = \phi_2(x_B, y_B, t) - \phi_2(x_C, y_C, t)$ である。 (9-4-17) 式中の第 n 項目の $(-1)^n \cos(\eta z)$ は z = t を代入すると $(-1)^n \cos(\eta t) = 1$ となる。したがっ

て (9-4-17) 式と (9-4-19) 式より補正係数 RCF の逆数は

$$RCF^{-1} = \frac{y_B - y_C}{a} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{a\xi \sinh(b\xi)} \times \left\{ \cos(\xi x_A) \cos(\xi x_B) \cosh\left[\xi\left(y_A - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\xi\left(y_B + \frac{b}{2}\right)\right] \\ -\cos(\xi x_B) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\xi\left(y_B - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\xi\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ -\cos(\xi x_A) \cos(\xi x_C) \cosh\left[\xi\left(y_A - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\xi\left(y_C + \frac{b}{2}\right)\right] \\ +\cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\xi\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\xi\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \right\} \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{a\eta \sinh(b\eta)} \times \left\{ \cosh\left[\eta\left(y_A - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\eta\left(y_B + \frac{b}{2}\right)\right] - \cosh\left[\eta\left(y_B - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\eta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ -\cosh\left[\eta\left(y_A - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\eta\left(y_C + \frac{b}{2}\right)\right] + \cosh\left[\eta\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\eta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \right\} \\ + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a\zeta \sinh(b\zeta)} \times \left\{ \cos(\xi x_A) \cos(\xi x_B) \cosh\left[\zeta\left(y_A - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_B + \frac{b}{2}\right)\right] \\ -\cos(\xi x_A) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_B - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ -\cos(\xi x_A) \cos(\xi x_C) \cosh\left[\zeta\left(y_B - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ + \cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_A - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ + \cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ + \cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ + \cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ + \cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \\ + \cos(\xi x_C) \cos(\xi x_D) \cosh\left[\zeta\left(y_C - \frac{b}{2}\right)\right] \cosh\left[\zeta\left(y_D + \frac{b}{2}\right)\right] \right\}$$

$$(94-20)$$

と表される。 抵抗率は、問題 9-2 では試料の縦方向の長さ W、横方向の長さ L、厚さ t として、試料の抵抗率が

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{Wt}{L} \tag{9-4-21}$$

であったのに対し、いまは

$$\rho = \frac{V}{I}t \times RCF \tag{9-4-22}$$

である。なお、シリコンウエハの抵抗率を四端針法で測定する方法が JIS K 7194 規格として規格化されて いる。この規格によると、この計算方法が適用できる試料の厚さ t はおよそ 10⁻⁶cm から 2cm の間である。 (参考文献)山下正人 (1994) 「四探針法の抵抗率補正係数」、

 $http://utomir.lib.u-toyama.ac.jp/dspace/bitstream/10110/2718/1/0721450004.pdf \label{eq:lib} where the state of the stat$

2016年3月11日アクセス

B3SB2502 亀田麻衣 (mai.kameda.p3@dc.tohoku.ac.jp) 作成 (16/3/11)

問題 9-5. 電子とホールが共存する半金属がある。電子とホールの数密度 n_e, n_h ,緩和時間 τ_e, τ_h ,有効質量 m_e, m_h とおくとき、この系のホール効果の係数を求めよ。n 型、 $(p \ D)$ 半導体の場合 $(n_e \ll n_p, \texttt{tct} n_p \ll n_e)$ の場合のホール係数も求めよ。



図 112: 半金属中の電場・磁場の様子 x 軸方向に外部電場 E_x を、z 軸方向に磁場 B をかけたとする。

外部電圧 E_x があるとき、緩和時間 τ_e 、 τ_h の電子とホールの平均速度は、それぞれ

$$\bar{v}_e = -\frac{eE_x\tau_e}{m_e} \tag{9-5-1}$$

$$\bar{v}_h = \frac{eE_x\tau_h}{m_h} \tag{9-5-2}$$

となる。電子によるホール電場を E_{ye} 、ホールによるホール電場を E_{yh} 、とすると磁場から受ける力を打ち消すようにホール電場ができるので、

$$(-e)E_{ye} - (-e)\bar{v}_e B = 0 \tag{9-5-3}$$

$$E_{ye} = \bar{v}_e B = -\frac{eE_x \tau_e}{2m_e} \tag{9-5-4}$$

$$eE_{yh} - e\bar{v}_h B = 0 \tag{9-5-5}$$

$$E_{yh} = -e\bar{v}_h B = \frac{eE_x\tau_h}{2m_h} \tag{9-5-6}$$

(9-5-7)

さらに全体のホール電場 E_{ytot} は、電子によるものとホールによるものの合計になるので、

$$E_{ytot} = E_{ye} + E_{yh} = \frac{eE_xB}{2} (\frac{\tau_h}{m_h} - \frac{\tau_e}{m_e})$$
(9-5-8)

ここでホール係数 R_H は

$$R_H \equiv \frac{E_y}{j_x B} \tag{9-5-9}$$

と定義される。また x 軸方向に流れる電流は、

$$j_x = \frac{n_e e^2 \tau_e}{2m_e} E_x + \frac{n_h e^2 \tau_h}{2m_h} E_x$$
$$= \frac{e^2 E_x}{2} \left(\frac{n_e \tau_e}{m_e} + \frac{n_h \tau_h}{m_h}\right)$$
(9-5-10)

と書けるので、

$$R_{H} = \frac{\frac{eE_{x}B}{2}\left(\frac{\tau_{h}}{m_{h}} - \frac{\tau_{e}}{m_{e}}\right)}{\frac{e^{2}E_{x}B}{2}\left(\frac{n_{h}\tau_{h}}{m_{h}} + \frac{n_{e}\tau_{e}}{m_{e}}\right)}$$

$$= \frac{\frac{\tau_{h}}{m_{h}} - \frac{\tau_{e}}{m_{e}}}{e\left(\frac{n_{h}\tau_{h}}{m_{h}} + \frac{n_{e}\tau_{e}}{m_{e}}\right)}$$

$$= \frac{m_{e}\tau_{h} - m_{h}\tau_{e}}{e\left(m_{e}n_{h}\tau_{h} + m_{h}n_{e}\tau_{e}\right)}$$
(9-5-11)

p型半導体の場合、 $n_h \ll n_e$ なので、

$$R_H \sim \frac{m_e \tau_h - m_h \tau_e}{e m_e n_h \tau_h} = \frac{1}{e n_h} (1 - \frac{m_h \tau_e}{n_e \tau_h})$$
(9-5-12)

同様に、n型半導体の場合 $n_e \ll n_h$ なので、

$$R_H \sim \frac{m_e \tau_h - m_h \tau_e}{e m_h n_e \tau_e}$$

= $\frac{1}{e n_e} (-1 + \frac{m_e \tau_h}{n_h \tau_e})$ (9-5-13)

となる。

A8SM2043 七條彩子 (shichijo@lambda.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (2008 年 8 月 18 日)

問題 9-6. 銅の移動度の値を自由電子模型をもちいて評価せよ。ただし銅の抵抗率の値は、 $1.5 \times 10^{-8} \Omega m(0)$ とせよ。

答: 自由電子模型では金属イオンは規則正しく並んでいると考えることができ、伝導電子は自由に動き回る ことができる。電子が欠陥に衝突せずに進める時間を τ とし、ある衝突後の速度を v_0 次におこる衝突前の 速度を v_1 とすると、電場 E の中では加速度が eE/m となることから

$$v_1 = v_0 - \frac{eE\tau}{m} \tag{9-6-1}$$

となる。衝突後の散乱方向はランダムであるから、衝突直後の速度 v_0 の時間平均は 0 である。つまり、衝突前の速度 v_1 の時間平均 v は

$$v = \frac{eE\tau}{m} \tag{9-6-2}$$

となる。この v を用いると、電流密度は下のようにかける。

$$J = n_c ev = \frac{n_c e^2 \tau E}{m} \tag{9-6-3}$$

ここで、 n_c は単位体積あたりのキャリアー数で、銅の場合は単位体積あたりの電子数。密度 ρ (g/cm³)、価数 Z、アボガドロ数 N_A , 原子量 ω (g) を用いて

$$n_c = \frac{N_A Z \rho}{\omega} \tag{9-6-4}$$

と求めることができ、銅の密度 $8.29g/cm^3$ 、価数 1、原子量 63.5 として計算すると、 $8.45 \times 10^{22}(cm^{-3})$ を得る。また、 $J = \sigma E$ の関係があるので (9-6-3) から伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{n_c e^2 \tau E}{m} \tag{9-6-5}$$

で与えらる。移動度は伝導度 σ を用いて

$$\sigma = -n_c e\mu \tag{9-6-6}$$

と表せ、 $\sigma = 1/\rho$ であることから

$$\mu = \frac{e\tau}{m} = \frac{1}{n_c e\rho} \tag{9-6-7}$$

となる。ここで μ (cm²/V·s) は銅の移動度である。 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ (C)、 $n_c = 8.45 \times 10^{22}$ (cm⁻³)、 $\rho = 1.5 \times 10^{-8}$ (Ωm) を、それぞれ (9-6-7) に代入することによって銅の移動度は

$$\mu = 49 \ (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}) = 4.9 \times 10^{-3} \ (\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{S})$$
(9-6-8)

と求めることができる。実験値として、室温(抵抗率 $1.7 \times 10^{-8} \Omega m$)において銅の移動度が $43.44 (cm^2/V \cdot S)$ を得られているので、この値は妥当であると考える。

A8SM2032 久米直人 (kume@he4.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (08/8/1)

問題 9-7. 半導体の電子の移動度が 10²[m²/Vs](Si)、10³[m²/Vs](GaAs) の平均自由行程を評価したい。ホールの 移動度は無視し、また電子の有効質量の値は 1.0(Si)、 0.066(GaAs) とせよ。(フェルミ面の形状が回転楕円 体のため、Si の有効質量は 2 つの値を持つ)

二つの半導体の場合について適当な電子密度を仮定してフェルミ速度を評価せよ。

答: はじめにフェルミ速度 v_F を求める。自由電子近似の範囲内で電子の群速度 v は

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m_e^*} \tag{9-7-1}$$

であり、伝導に寄与するフェルミ面近傍でのフェルミ速度は以下のように表せる。

$$v = \frac{\hbar k_{\rm F}}{m_e^*} = v_{\rm F} \tag{9-7-2}$$

ただし、*m*^{*} は電子の有効質量である。自由電子の状態数 *N* は以下のように表せる。

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k_{\rm F}^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times 2 = \frac{V}{3\pi^2} k_{\rm F}^3 \tag{9-7-3}$$

よって

$$= v_{\rm F}\tau = \frac{\hbar}{m_e^*} \left(3\pi^2 n\right)^{1/3} \times \frac{m_e^* \mu}{q} = \frac{\hbar\mu}{q} \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$$
(9-7-4)

ただし、n は電子密度で $n = \frac{N}{V}$ である。Siの電子密度について、電子の状態密度 $D(\epsilon)$ は、エネルギー原点を伝導帯の下端 E_c とおくと以下のように表せる。

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon - E_c}$$
(9-7-5)

室温程度では $\epsilon - \mu \gg k_{\rm B}T$ としてよい。したがって、フェルミディラック関数はボルツマン分布関数に近似できて以下のように表される。

$$n = \frac{N}{V} = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon - E_c} e^{-(\epsilon - E_F)/k_B T} d\epsilon$$
(9-7-6)

この積分は $x^2 = (\epsilon - E_c)/k_{\rm B}T$ と変数変換すると

l

$$n = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{2m_e^* k_{\rm B} T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx \, e^{-(E_c - E_{\rm F})/k_{\rm B} T}$$
$$= \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_{\rm B} T}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{-(E_C - E_{\rm F})/k_{\rm B} T}$$
(9-7-7)

を得る。この式と類似の関係はホールについても成り立つ。価電子帯の上端のエネルギー *E_v、ホールの*有 効質量 *m^{*}_h* を用いれば、ホール濃度 *p* は以下のように表せる。

$$p = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* k_{\rm B} T}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{-(E_{\rm F} - E_v)/k_{\rm B} T}$$
(9-7-8)

それら同士の積 np はバンドギャップ $E_g = E_c - E_v$ を用いて

$$np = \frac{1}{16} \left(\frac{2\sqrt{m_e^* m_h^* k_{\rm B} T}}{\hbar^2 \pi} \right)^3 e^{-E_g/k_{\rm B} T}$$
(9-7-9)

となる。今、真性半導体については n = p であるので、最終的な電子密度は以下のように見積もられる。

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{2\sqrt{m_e^* m_h^* k_{\rm B} T}}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_{\rm B} T}$$
(9-7-10)

| | Si | GaAs |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|
| キャリア濃度 n[cm ⁻³] | 1.03×10^{10} | 1.89×10^{6} |
| フェルミ速度 $v_{ m F}[{ m m/s}]$ | 78.1 | 67.1 |

表 4: キャリア濃度とフェルミ速度

ここに、T = 300[K]、 $E_g = 1.12[eV] = 1.76 \times 10^{-19}[J]$ (Si)、 $1.43[eV] = 2.29 \times 10^{-19}[J]$ (GaAs)、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}[J/K]$ 、 $m^* = 1.0m_e$ (Si)、 $0.066m_e$ (GaAs)、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}[J \cdot s]$ を代入すると、キャリア濃度が得られる。これを用いてフェルミ速度も求めると、それぞれ以下のようになる。

以下に平均自由行程を求める。この際、銅のフェルミ速度が 1.57×10⁶ [m/s] であることを考えると真性半導体のフェルミ速度はきわめて小さいこと、キャリア濃度も銅などの遷移金属で 10²³ [cm⁻³] 程度であるのに対してきわめて小さいことを考えると、この系を量子統計の低密度、高温極限である古典統計で扱うとよい近似が得られると考えられる。従って以下では、古典統計を用いて平均自由行程を求める。平均自由行程 *l* は以下のように表せる。

$$l = v\tau \tag{9-7-11}$$

ただしvは電子の速度である。また、 τ は緩和時間で

$$\tau = \frac{\langle lv \rangle}{\langle v^2 \rangle} \tag{9-7-12}$$

と表される。ここで $\langle \rangle$ は統計平均を表し、任意の物理量 g(v) について $\langle g(v) \rangle$ は以下のように表せる。

$$\langle g(v) \rangle = \frac{\int_0^\infty v^2 g(v) \, e^{-m_e^* v^2 / 2k_{\rm B}T}}{\int_0^\infty v^2 e^{-m_e^* v^2 / 2k_{\rm B}T}} \tag{9-7-13}$$

この表式を得るにあたって、状態数 N' は以下のように表されることと、6 次元位相空間での状態密度 D' (p) が以下のように表せることを用いた。

$$N'(p) = \frac{\frac{4}{3}\pi p^3}{h}V'$$
(9-7-14)

$$D'(p) = \frac{dN'}{dp} = \frac{4\pi p^2}{h} V'$$
(9-7-15)

ただし、hはプランク定数で V' は位相空間の座標成分の積分から得られる系の体積である。これらを用いると、任意の物理量の統計平均はカノニカル分布を用いて積分で表せて、以下の式を得る。

$$\langle g(v) \rangle = \frac{\sum_{j} g(v) e^{-E_{j}/k_{\rm B}T}}{\sum_{j} e^{-E_{j}/k_{\rm B}T}} = \frac{\int_{0}^{\infty} p^{2}g(v) e^{-p^{2}/2m_{e}^{*}k_{\rm B}T}}{\int_{0}^{\infty} p^{2}e^{-p^{2}/2m_{e}^{*}k_{\rm B}T}}$$
(9-7-16)

この運動量を $p = \frac{1}{2}mv^2$ を用いて速度に変換することで式 (9-7-13) が得られる。式 (9-7-12) を具体的に計算すると以下の結果を得る。

$$\tau = \frac{\langle lv \rangle}{\langle v^2 \rangle} = \frac{4l}{\sqrt{2\pi k_{\rm B} T/m_e^*}} \tag{9-7-17}$$

$$\Rightarrow l = \frac{\sqrt{2\pi m_e^* k_{\rm B} T} \mu}{4e} \tag{9-7-18}$$

最後の変形には移動度 µの定義式

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*} \tag{9-7-19}$$

を用いた。ここで e は電気素量である。これより式 (9-7-18) に問題で与えられた m_e^* の値を代入して平均自由行程を得た結果は以下のようになった (温度は 300K として計算した)。

$$l(Si) = 7.20 \times 10^{-6} [cm] \tag{9-7-20}$$

$$l(\text{GaAs}) = 1.85 \times 10^{-2} [\text{cm}]$$
 (9-7-21)

Si の結合距離は 1.11[Å] であるので、Si 中の電子は単位胞の大きさを超えて数 10[nm] 程度の範囲でバリス ティック伝導を行う。GaAs 中の電子も 100[µm] 程度の平均自由行程を持つためにそれ自体を用いてバリス ティック伝導を実現するデバイスの作成が可能である。簡単な例としては、量子ポイントコンタクト、量子 ドットの設計では伝導に寄与する二次元電子ガスの用意には GaAs-AlGaAs 界面を用いて 10[nm] 程度のデ バイスを作ることでほぼバリスティック領域とみなせる状態を作ることが知られている。このような状態で は散乱に起因する電気抵抗は無く、量子化した接触抵抗が観測される。(朝倉書店 基礎固体物性 齋藤理一 郎著 P158 参照)

参考文献:半導体物理学(上) ショックレイ著 吉岡書店

B2SB2099 日置 友智 (ocean.of.europe1552y@gmail.com) 作成 (14/12/21)

- 問題 9-8. ホール効果の実験で、nとpのキャリアー濃度を測定する方法を調べよ。電流を流すための電場の大きさとホール電圧の電場の大きさからなる角度をホール角という。ホール角を調べ、ホール角の式を導出せよ。
 - 答: 図 113 はホール効果の図である。x 方向の長さがl、y 方向の長さがd の試料の +x 方向に電圧 V_x を



図 113: ホール効果の実験図。x、y方向の長さがそれぞれl、dの試料の+x方向に定電圧源により V_x の電圧をかける。また、+z方向に電磁石を用いて磁束密度 B_z の磁場をかける。発生したホール電圧 V_y を電圧計で測定する。

かけると、電場 E_x が現れ、電流密度 j_x の電流が流れる。+z 方向に磁束密度 B_z の磁場がかかっているため、試料中のホールと電子はどちらも -y 方向に偏り、その結果ホール電圧 V_y 、電場 E_y が発生する。そのため、ホールと電子をまとめて電荷 q とする。試料の +x 方向に電場 E_x をかけたとき、電荷 q は

$$F_x = qE_x \tag{9-8-1}$$

の力を受け動く。また、このときの x 方向の電流密度 j_x は、正負のキャリアー濃度をまとめて n とし、電荷の速度を v_x とすると、

$$j_x = nqv_x \tag{9-8-2}$$

である。さらに +z 方向に磁場 B_z がかかっているため、電荷は -y 方向へ

$$F_y = qv_x B_z \tag{9-8-3}$$

の力を受ける。電荷が-y方向へ偏ることにより、電荷がホールなら+y方向に、電子なら-y方向へ電場 E_y が現れ、定常状態では F_y と E_y による力がつりあい、

$$E_y = v_x B_z \tag{9-8-4}$$

となる。よって式 (9-8-2) より、*E_y* は

$$E_y = \frac{j_x B_z}{nq} \tag{9-8-5}$$

となる。 E_y は j_x と B_z に比例し、その比例係数R

$$R = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{1}{nq} \tag{9-8-6}$$

をホール係数という。 試料の y 方向の長さが d なので、ホール電圧 V_y は

$$V_y = E_y d \tag{9-8-7}$$

と表すことができる。よって式 (9-8-6) は

$$\frac{V_y}{dj_x B_z} = \frac{1}{nq} \tag{9-8-8}$$

となり、ホール電圧を測定することで、その符号からキャリアーの正負、絶対値からキャリアー濃度を求めることができる。ここで、電流密度 j_x と電場 E_x は電気伝導度 σ により

$$j_x = \sigma E_x \tag{9-8-9}$$

という関係がある。よって式 (9-8-5) に式 (9-8-9) を代入し、

$$E_y = \frac{\sigma E_x B_z}{nq} \tag{9-8-10}$$

となる。したがって、 $E_y \ge E_x$ の比は

$$\frac{E_y}{E_x} = \frac{\sigma B_z}{nq} = \sigma R B_z = \tan \theta \tag{9-8-11}$$

となる。式 (9-8-11) の θ をホール角という。ホール角 θ は式 (9-8-11) で表されるように、キャリアが電子なら 負の角度に、ホールなら正の角度になる。図 114 はホール角の図で、ホール角が試料中の電場 E と電流のな



図 114: キャリアが電子の場合のホール角の図。E は E_x と E_y の合成電場、 j_x は電流が流れる方向を表す。

す角であることを示している。また、式(9-8-6)から明らかなようにホール係数 R は純物質であれば物質の種

類により固有の値である。例えば銅の場合、ホール係数 $R=-7.4\times10^{-11}$ m³/C、電気伝導度 $\sigma=6.0\times10^{7}$ S/m であるため、 $B_z=10$ T とすると、ホール角 θ は

$$\theta = -2.5$$
 ° (9-8-12)

となる。この場合、試料のx、y方向の長さが同じであるならば、 $V_x=1V$ とすると、ホール電圧 V_y は

$$V_u = -44 [\text{mV}] \tag{9-8-13}$$

と測定される。

A9SB2049 佐藤貴裕 (a9sb2049@s.tohoku.ac.jp) 作成 (11/8/12)

問題 9-9. 市販の Si の n 型半導体で、カタログの n の値がいくらか調べよ。この値が正しいかどうかを調べるために、B=1T の磁場を出すことができる電磁石と 10V の定電圧源を用いて実験した。ホール電圧の値はいくらになるか。

答: As をドナーとする Si の n 型半導体において、キャリア密度 n は $n=1.5\times10^{22}$ /m³、電気伝導度 σ は $\sigma=3.6\times10^{2}$ S/m であった。図 115 はホール電圧 V_y を測定するための実験装置図である。定電圧源により、



図 115: n型半導体のホール効果。定電圧源により +x 方向に 10V の電圧を、電磁石により +z 方向に 1T の磁場 をかけている。試料は x、y 方向の長さがそれぞれ l、d である。発生したホール電圧 V_y を試料の y 方向に垂直な 面にとりつけた電圧計により測定する。

x 方向の長さがl、y 方向の長さがd の試料の+x 方向に $V_x=10V$ の電圧をかけており、このとき発生する 電場を E_x 、電流密度を j_x とする。電磁石により+z方向に磁束密度B=1Tの磁場がかかっているため、試 料である n 型半導体中の電子は-y方向に偏り、その結果ホール電圧 V_y 、電場 E_y が発生する。電圧と電場 の関係から、電流を流すための電場 E_x は

$$E_x = \frac{V_x}{l} \tag{9-9-1}$$

である。また、前問の結果から、ホール電圧 V_u は

$$V_y = \frac{dj_x B}{nq} \tag{9-9-2}$$

である。ここで、電流密度 j_x は電気伝導度を σ として、電場 E_x と

$$j_x = \sigma E_x \tag{9-9-3}$$

という関係がある。よって、ホール電圧 Vy は

$$V_y = \frac{\sigma dV_x B}{nql} \tag{9-9-4}$$

と表すことができる。電子の電荷の大きさは $q=-1.6 \times 10^{-19}$ C である。 設問より B=1T、 $V_x=10$ V なので、 試料の長さを d=l とすると、ホール電圧 V_y は

$$V_y = 1.5[V] \tag{9-9-5}$$

となる。

A9SB2049 佐藤貴裕 (a9sb2049@s.tohoku.ac.jp) 作成 (11/8/12)

問題 9-10. (散乱での位相シフト) 直径 a の球内のエネルギーが、 $-V_0$ だけ下がった井戸型ポテンシャルがある。エネルギーE > 0 の電子が弾性散乱されるときの、位相シフトを求めよ。

答: 半径 *a* の 3 次元井戸型ポテンシャルは、

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & (r \le a) \\ 0 & (r > a) \end{cases}$$
(9-10-1)

であり、電子のシュレーディンガー方程式は、球面極座標を用いると、

$$H\Psi = E\Psi \tag{9-10-2}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$
(9-10-3)

となる。ここで、 L^2 は角運動量演算子の2乗で、

$$L^{2} = -\hbar^{2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2}\theta} \frac{\partial^{2}}{\partial\phi^{2}} \right\}$$
(9-10-4)

である。ポテンシャルV(r)は球対称であるから、波動関数は球面調和関数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ と動径部分 $R_l(r)$ に分離でき、

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} R_l(r) Y_{lm}(\theta,\phi)$$
(9-10-5)

と表わされる。入射電子の平面はの進行方向に z をとると、散乱波は z 軸に関して対称となるから、(9-10-5) は m = 0 の項だけ残り、

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) Y_{l0}(\theta,\phi)$$
(9-10-6)

となる。 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ の L^2 に対する固有値は $\hbar^2 l(l+1)$ であるから、各lに対して $R_l(r)$ の満たすべき方程式は、(9-10-2)、(9-10-3)より、

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l(r) \right\} + V(r) R_l(r) = E R_l(r)$$
(9-10-7)

となる。よって、

$$\begin{pmatrix}
\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R_l = 0 \quad (r > a) \\
\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + \left(\kappa^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R_l = 0 \quad (r \le a)
\end{cases}$$
(9-10-8)

となる。ここで、
$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$
、 $\kappa = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$ である。 $r > a$ の領域では、 $\rho = kr$ とおくと (9-10-8) は、 $d^2 R$ 、2 dR 、(-1(l+1))

$$\frac{d^2 R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR_l}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) R_l = 0$$
(9-10-9)

となる。これは球ベッセル方程式であり、2つの独立解は球ベッセル関数 $j_l(\rho)$ と球ノイマン関数 $n_l(\rho)$ である。よって、一般解は、

$$R_l(r) = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr)$$
(9-10-10)

と表わされる。ただし、 A_l 、 B_l は定数である。 $r \leq a$ の領域では、 $k \in \kappa$ に変えれば上と全く同じ式が成立するので一般解は、

$$R_l(r) = C_l j_l(\kappa r) + D_l n_l(\kappa r) \tag{9-10-11}$$

となる。ただし、 C_l 、 D_l は定数である。このとき、 $n_l(\kappa r)$ は $r \to 0$ で発散するので、 $R_l(r)$ が $r \to 0$ で発散しないためには、 $D_l = 0$ でなければならない。 $r \to \infty$ では、 $j_l(kr)$ 、 $n_l(kr)$ はそれぞれ、

$$j_l(kr) \to \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), n_l(kr) \to -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)$$
 (9-10-12)

の形に漸近する。従って、 $r \to \infty$ では、

$$R_{l}(r) = \frac{A_{l}}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) - \frac{B_{l}}{kr} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)$$
$$= \frac{\sqrt{A_{l}^{2} + B_{l}^{2}}}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_{l}\right)$$
(9-10-13)

となる。ただし、

$$\delta_l = -\tan^{-1} \frac{B_l}{A_l} \tag{9-10-14}$$

である。一方、入射平面波 e^{ikz} はレイリーの公式より、

$$e^{ikz} = e^{ik\cos\theta} = \sum_{i=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l j_l(kr) Y_{l0}(\theta,\phi)$$
(9-10-15)

と展開される。よって、 $r \rightarrow \infty$ では、

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}i^l}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) Y_{l0}(\theta,\phi)$$
(9-10-16)

となる。入射波と散乱波のl波での位相差は、(9-10-13)、(9-10-16)より δ_l となる。即ち、この δ_l がポテンシャルでの散乱による位相シフトである。以下で δ_l を求める。

r = a での接続条件は、

$$A_{l}j_{l}(ka) + B_{l}n_{l}(ka) = C_{l}j_{l}(\kappa a)$$
(9-10-17)

$$A_{l}kj'_{l}(ka) + B_{l}kn'_{l}(ka) = C_{l}\kappa j'_{l}(\kappa a)$$
(9-10-18)

である。よって、

$$\frac{\kappa j'_{l}(\kappa a)}{j_{l}(\kappa a)} = \frac{A_{l}k j'_{l}(ka) + B_{l}k n'_{l}(ka)}{A_{l}j_{l}(ka) + B_{l}n_{l}(ka)} = \frac{k (j'_{l}(ka) - \tan \delta_{l}n'_{l}(ka))}{j_{l}(ka) - \tan \delta_{l}n_{l}(ka)}$$
(9-10-19)

であり、

$$\tan \delta_l = \frac{k j_l(\kappa a) j'_l(ka) - \kappa j'_l(\kappa a) j_l(ka)}{k j_l(\kappa a) n'_l(ka) - \kappa j'_l(\kappa a) n_l(ka)}$$
(9-10-20)

となる。よって、l波の3次元井戸型ポテンシャルによる位相シフト δ_l は、

$$\delta_l = \tan^{-1} \left(\frac{k j_l(\kappa a) j_l'(ka) - \kappa j_l'(\kappa a) j_l(ka)}{k j_l(\kappa a) n_l'(ka) - \kappa j_l'(\kappa a) n_l(ka)} \right)$$
(9-10-21)

となる。

A9SB2115 松村裕二 (st7310@stex.phys.tohoku.ac.jp) 作成 (11/8/2)

問題 9-12. 強磁性体の B(磁束密度) と外部磁場の大きさ (H) をグラフにしたものを B-H カーブという。強磁性体の磁場を+と に一周期分変化させたときの B-H カーブを図示し、保磁力や強磁性体の物理量を、図や式を用いて説明せよ。

答: 強磁性体の B-H カーブを図 116 に示す。自発磁化がゼロの強磁性体に外部磁場 H を印加すると、試料の磁束密度が曲線 1 に沿って点 O から点 c まで上がり、印加磁場を減少させると異なる曲線 2 に沿って下がる。印加磁場が H=0 のとき試料の磁束密度は $B_r \neq 0$ となり、これが残留磁束密度 (remanent induction) と呼ばれる。印加磁場 H を逆方向に増加させると,ある値 H_c のとき試料の磁束 B が初めてゼロとなる。この印加磁場の値を保磁力 (coercive force) という。



図 116: 強磁性体の B-H カーブ。曲線1:初期磁化曲線(Oa:可逆磁壁移動、ab:不可逆磁壁移動、bc:磁気モー メントの回転)。曲線2:反磁化曲線(c:磁気飽和、d:残留磁束、e:保磁力)。

このような振る舞いは強磁性体の構造に由来する。強磁性体中では、磁気モーメントが平行にそろっている 微小な領域が存在する。これは磁区 (magnetic domain) と呼ばれる。一つの磁区における磁気モーメントの 方向は異方性エネルギーで決まる。即ち、強磁性体において磁気モーメントがある決まった結晶軸の方向に そろうとエネルギーが得である。このエネルギーはスピン軌道相互作用に関係する。

強磁性体はこのような磁区の多数から成り立っており、初期状態ではそれぞれの磁区の磁気モーメントが あらゆる方向を向いているので自発磁化は全体でゼロである。例えば、図 117 の (a) のようになっている。 この配列が B-H カープ図 116 の点 O に相当する。これに外部磁場 H を印加させると、磁場 H と磁気モーメ ント μ の相互作用エネルギー $E = -\mu \cdot$ H が最小となるのは、磁気モーメントが印加磁場と平行にそろって いるときである。従って、磁気モーメントの方向が印加磁場 H の方向に近い磁区が拡張し、磁気モーメント が反平行な磁区の体積が減少する (図 117(a) ~ (c))。これが、磁区の間の磁壁が移動すると考えられる。こ れによって、磁化曲線 (図 116) が初期状態 O から線 1 に沿って上がる。印加磁場が小さいとき磁化が可逆 的である (曲線 1 の O a 部)。磁区の拡張がある程度の大きさになったとき、異方性エネルギ・が得となる新 しい秩序が定まるので、磁壁の移動が不可逆となる (図 116、曲線 1 の ab 部)。印加磁場が更に強くなる と、磁束密度の変化はゆっくりとなる (図 116、曲線 1 の bc 部)。この領域において、磁気モーメントが磁 場の方向におおよそ平行なか反平行なものが全部磁場の方向にそろっており、残っているのは磁場 H にお およそ垂直なものである。これらの磁気モーメントが異方性エネルギーに反して磁場の方向に回転し始める (図 117、(c)-(e))。回転を実現するのに必要な H の変化が大きいから、磁化曲線の傾きが小さくなる。全て の磁気モーメントが印加磁場と平行な方向にそろったとき、H を上げても試料の磁化がそれ以上増加しない (図 116 の点 c)。このとき、試料の磁束密度は $\mu_0H + M_s$ となり、ここで M_s は試料の飽和磁化である。



図 117:外部磁場 H における磁区の振る舞い。(a)-(c):磁区の拡張、(c)-(e):磁気モーメントの回転。



図 118: 順バイアス時のキャリア濃度。(a) ホール濃度分布。(b) 電子濃度分布。

印加磁場 H を減少させると、H=0 における試料の磁束密度は $B_r \neq 0$ となり、試料は自発磁化を示す(図 116、点 d)。印加磁場を更に 方向で増加させると、 H_c のとき外部磁場は自発磁化を消し、試料の磁束密 度が $B = B_r - \mu_0 H_c = 0$ に従ってゼロとなる(図 116、点 e)。印加磁場を 方向で増やし、磁気モーメント は 方向の磁気飽和が実現されるまで再配列する。磁場 H を再び減少させて、以上記述した現象が逆方向で 起こる。その以降、試料の磁束密度は図 116 のような B-H カーブに沿って変化し、初期状態(点 O)には 戻らない。つまり、磁化の強さが磁場の強さだけで決まらず、試料の "磁気歴"に関係する。このことを 磁気ヒステレシス (magnetic hysteresis) と呼ぶ。

B0SB2120 Jana Lustikova (lustikova-at-gmx.net) 作成 (2012/07/28)

問題 9-13.半導体の pn 接合における順方向の電流が、 $I = I_0(\exp(eV/k_{\mathrm{B}}T)-1)$ で表せることを示せ。

答: 順方向の電流を求めるので、P 形に正、N 形に負の電圧を印加する場合、すなわち順バイアス V を印加 した場合における拡散電流を考える。半導体の pn 接合では、p 領域とn 領域の間に空乏層がある。pn 接合 においては、p 領域とn 領域の抵抗率が小さく、外部からの印加電圧はすべて空乏層に加わって接合面の電 位差を下げ、空乏層の幅を狭めるものとすれば、ホールや電子による電流はそれらのキャリア濃度勾配によ る拡散電流と考えられる。図 118 のように、pn 接合面に垂直に x 軸を取り、p 領域と空乏層、及び n 領域 と空乏層の境界面をそれぞれ x = 0 とし、空乏層では x の値を考えないことにする。x 軸の正方向を p 領域 から n 領域に向かう向きとする。pn 接合のバリアの高さを V_d 、p 領域におけるホール濃度を p_n 、p 領域か ら n 領域に拡散するホール濃度を p'_n 、n 領域における電子濃度を p_n 、n 領域から p 領域に拡散する電子濃 度を n'_p 、ホールの拡散定数を D_p 、電子の拡散定数を D_n 、ホールの拡散距離を L_p 、電子の拡散距離を L_n 、 ホールが n 領域を順方向に流す電流を I_p 、電子が p 領域を順方向に流す電流を I_n 、ホールの寿命時間を τ_p 、 電子の寿命時間を τ_n とする。図 118 は、順バイアス印加時のキャリア濃度の図である。図 118(b) では、順 バイアスが印加されることにより N 形のフェルミ準位は P 形のフェルミ準位よりも eV だけ上がり、それに 伴って N 形のエネルギーバンド全体も eV だけ上がることになる。そのためバリアの高さは $e(V_d - V)$ と低 くなり、N 形の伝導体の電子は P 形へ拡散する。図 118(a) では同様に順バイアスが印加されることにより P 形のホールに対してバリアは低くなり、P 形の伝導体のホールは N 形へ拡散する。まず、空乏層と n 領域 の境界面 x = 0 から +x 方向 (n 領域) を考える。空乏層と n 領域の境界面 x = 0 でのホール濃度 p'_n は、

$$p'_{n} = p_{p} \exp\left(-\frac{e(V_{d} - V)}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$
(9-13-1)

$$= p_n \exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) \tag{9-13-2}$$
(9-13-3)

であり、 $x = \infty$ でのホール濃度 p'_n は最小値 p_n になる。そのため、 $p'_n \ge p_n$ の濃度差による拡散でホール が移動する。x 点のホール濃度を p とすると、拡散方程式は、

$$\frac{dp}{dt} = D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - p_n}{\tau_p}$$
(9-13-4)

定常状態では、dp/dt = 0であるから、

$$\frac{d^2p}{dx^2} = \frac{p - p_n}{D_p \tau_p} = \frac{p - p_n}{L_p^2}$$
(9-13-5)

ただし、 $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ である。この解は、

$$p - p_n = A \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) + B \exp\left(\frac{x}{L_p}\right)$$
(9-13-6)

である。境界条件より、x = 0 で、 $p = p_n$ であり、B = 0 $x = \infty$ で、 $p = p'_n$ であり、 $A = p - p_n = p'_n - p_n$ なので、

$$p - p_n = (p'_n - p_n) \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right)$$
(9-13-7)

$$= p_n \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right) \left(\exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \right)$$
(9-13-8)

となる。ゆえに、ホールが n 領域を順方向に流す電流は、

$$I_p = -eD_p \frac{\partial p}{\partial x} \tag{9-13-9}$$

$$= \frac{eD_p p_n}{L_p} \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right) \left(\exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \right)$$
(9-13-10)

となる。この式においてx = 0では、

$$I_p = I_{p1} = \frac{eD_p p_n}{L_p} \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right)$$
(9-13-11)

となる。電子が p 領域を順方向に流す電流は、 $x \in -x$ にし、p 領域と空乏層の境界面 x = 0 から -x 方向 (p 領域) を考える。 $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ とすると、上と同様にして、

$$n - n_p = n_p \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right) \left(\exp\left(\frac{x}{L_n}\right) \right)$$
(9-13-12)

$$I_n = -eD_n \frac{\partial n}{\partial x} \tag{9-13-13}$$

したがって、

$$I_n = \frac{eD_n n_p}{L_n} \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right) \left(\exp\left(\frac{x}{L_n}\right) \right)$$
(9-13-14)

となる。この式においてx = 0では、

$$I_n = I_{n1} = \frac{eD_n n_p}{L_n} \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right)$$
(9-13-15)



図 119: 半導体の pn 接合における整流特性。

となる。以上より、接合部を流れる順方向の全電流 I は、

$$I = I_{p1} + I_{n1} (9-13-16)$$

$$= \left(\frac{eD_pp_n}{L_p} + \frac{eD_nn_p}{L_n}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1\right)$$
(9-13-17)

$$= I_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \right) \tag{9-13-18}$$

ただし、

$$I_0 = \frac{eD_p p_n}{L_p} + \frac{eD_n n_p}{L_n}$$
(9-13-19)

である。

A7SB2067 須藤香奈美 (a7sb2067@cs.he.tohoku.ac.jp) 作成 (2009/08/06)

問題 9-14. (MOS 構造)金属 - 絶縁体 - 半導体 (MOS)構造において、界面に強い電場をかけると半導体側に 反転層と呼ばれる2次元構造が発生する。このことを、図を書いて説明せよ。また、反転層での電荷密度を 適当なパラメータを用いて表せ。

答: 半導体の表面に薄く酸化物の層をつくり、その上に金属をつけた接合は、金属 - 酸化物 - 半導体 (metaloxide-semiconductor)より、その頭文字をとって MOS 構造と呼ばれる (図 120)。基板として Si を用い、その 表面を酸化して SiO₂ の膜を作って用いる場合が多い。以下に、接合時のバンド構造の概形を示す (図 121)。



図 120: MOS 構造

ここで、 \mathcal{E}_F は接合時のフェルミ準位であり、 \mathcal{E}_C と \mathcal{E}_V はそれぞれ伝導帯と価電子帯のバンドギャップとの 境界を示している。また、 \mathcal{E}_i を真性フェルミ準位としている(詳細は後述)。今回は、半導体を p 型とし、金



図 121: MOS のバンド構造

属の仕事関数 ϕ_M と半導体の仕事関数 ϕ_S は等しいものと仮定している。この反転層ができる過程を、エネ ルギーバンドを用いて考察する。まず、図 120 にあるように、ゲート電極に負の電圧 ($V_G < 0$)を印加する と、静電誘導作用により、p型半導体中のホールが半導体表面に引き寄せられる。その結果、金属の表面に は負の電荷、金属の表面には正の電荷が現れて、絶縁体を挟んでコンデンサを形成する。この場合は反転層 は生じない。このときのエネルギーバンドの様子を図 122 に示す。



図 122: V_G < 0 の時のバンド構造 (図中の白丸はホールを示す)

逆に、ゲート電極に正の電圧 ($V_G > 0$) を印加すると、静電誘導作用により、半導体表面付近のホールは表面から遠ざけられ、そこに空乏層が生じる。このときのエネルギーバンドの様子を図 123 に示す。図 121 と比べて、金属側のポテンシャルが落ち込み、半導体側も引きずりこまれるようにして下方へ湾曲している。さらに大きな電圧 ($V_G \gg 0$) を印加すると、半導体中の少数キャリア (今回では電子) が半導体表面に引き寄せられて、表面に電子密度の高い層 (反転層) が形成される。この時のエネルギーバンドの様子 (図 124) を観察すると、バンドの下方への曲がりが顕著となっていることがわかる。特筆すべき箇所は、半導体表面付近で、 \mathcal{E}_F と \mathcal{E}_S が交差している点である (図 123P 点)。すなわち、接合されている半導体自体は p 型で、多数キャリアはホールであるにも関わらず、この交点よりも左側の領域では、電子が多量にドープされた状況になっており、半導体の特性が p 型から n 型に反転していることがかわかる。では次に、反転層の電荷密度を一次元モデルで導出する。 n_0 、 p_0 をそれぞれ半導体内部における電子とホールの熱平衡数密度とすれば、位置 x における半導体中のキャリア密度は

$$n(x) = n_0 \exp(\beta V(x))$$
 (9-14-1)

$$p(x) = p_0 \exp(\beta V(x))$$
 (9-14-2)

と書ける。ここで $\beta = q/kT$ である。また表面電位 V は、 $V(0) = V_S$ であるとする。このとき半導体中に 分布する電荷は電子 n およびホール p、そしてドナーイオン N_D およびアクセプタイオン N_A であり、全電



図 123: V_G > 0 の時のバンド構造



図 124: V_G ≫ 0 の時のバンド構造 (図中の黒丸は電子を示す)

荷Q(x)は

$$Q(x) = q\{N_D - N_A + p(x) - n(x)\}$$
(9-14-3)

と書くことができる。ただし、半導体内部では電気的中性条件が成立するため、

$$N_D - N_A = n_0 - p_0 \tag{9-14-4}$$

である。一方、半導体中の電位が満たすポアソン方程式は、 *κ*_S を半導体の誘電率として、

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = -\frac{Q(x)}{\kappa_S}
= -\frac{q}{\kappa_S} \{p(x) - p_0 - n(x) + n_0\}
= -\frac{q}{\kappa_S} \Big[p_0 \{ \exp(-\beta V(x)) - 1 \} - n_0 \{ \exp(\beta V(x)) - 1 \} \Big]$$
(9-14-5)

である。これを解くために両辺に dV/dx をかけて、半導体内部 W から位置 x まで積分する。実際に計算してみると、

$$\int_{W}^{x} \frac{dV}{dx} \left(\frac{d^{2}V}{dx^{2}}\right) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dx}\right)^{2}$$

$$= -\int_{W}^{x} \frac{qp_{0}}{\kappa_{S}} \left[\exp(-\beta V) - 1 - \frac{n_{0}}{p_{0}} \left\{\exp(\beta V) - 1\right\} \right] \frac{dV}{dx} dx$$

$$= \frac{qp_{0}}{\kappa_{S}\beta} \left[\exp(-\beta V) + \beta V - 1 + \frac{n_{0}}{p_{0}} \left\{\exp(\beta V) - \beta V - 1\right\} \right]$$
(9-14-6)

ただし W では、以下の境界条件

$$V(W) = 0 (9-14-7)$$

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=W} = 0 \tag{9-14-8}$$

が成立するものとしている。さらに、-dV/dx は電場であり、(9-14-10) 式を用いれば

$$E = -\frac{dV}{dx} = \pm \frac{2kT}{qL_D} F(V(x))$$
(9-14-9)

と書ける。ここで、

$$F(V) = \sqrt{\exp(-\beta V) + \beta V - 1 + \frac{n_0}{p_0} \{\exp(\beta V) - \beta V - 1\}}$$
(9-14-10)

とした。また、デバイ長

$$L_D = \sqrt{\frac{2\kappa_S kT}{q^2 p_0}} \tag{9-14-11}$$

を用いている。半導体 - 絶縁体界面における電界 E_S は、 $V = V_S$ とすれば求められる。界面に電界が存在 することは、界面から見て半導体中に電荷が存在することを示しており、その電荷 Q_S は、ガウスの法則に より次のように表される。

$$Q_S = -\kappa_S E_S = -\left(\pm \frac{2\kappa_S kT}{qL_D}\right) F(V_S) \tag{9-14-12}$$

実際にプロットすると、電荷密度 Q_C の表面電位 V_S に対する依存性は図 125 のようになる。 + 側と - 側の違



surface potential Vs

図 125: 表面電位 V_S に対する、電荷密度 Q_C の関係

いは、電荷を構成するキャリアの違いを示しており、+側では電子、 - 側ではホールとなっている。また、 -側の領域を蓄積層、 + 側の傾きがなだらかな領域を空乏層、傾きが急になっている層を反転層と呼ぶ。

A8SB2501 石黒恵奨 (kaiketsugirizin@hotmail.co.jp) 作成 (11/7/4)

問題 9-16. (ウィーデマン・フランツ則) 金属において、電気伝導率と熱伝導率は比例する。この比例係数が絶 対温度 *T* に比例することを、ウィーデマン・フランツ則という。この法則を調べ、式を用いて説明せよ。 答: ウィーデマン・フランツ則とは、金属において熱伝導度を κ、電気伝導度を σ とすると、その比例係数 が絶対温度 *T* に比例するという経験則で、式で表すと、

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \tag{9-16-1}$$

となる。このときの L はローレンツ数と呼ばれる。いま、電気伝導度 σ は教科書の (9.4) 式より

$$\sigma = \frac{ne^2}{m}\tau\tag{9-16-2}$$

である。また、熱伝導度 κ は、固体内に温度勾配があると、単位面積を単位時間に流れる熱流ベクトル q を 用いて、

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T \tag{9-16-3}$$

と書ける。ここで、まずナブラについて x 成分のみ考える。電子の平均自由行程の x 成分を $l_x = v_x \tau$ とする と、ある点 x に高温側から到達する電子は $x - l_x$ で最後の衝突をして、その場所でのエネルギー $U(T + \Delta T)$ を持っている。その電子数は $\frac{1}{2}nv_x$ である。電子 1 個あたりの熱エネルギーは U/n であるから。

$$q = \frac{1}{2}nv_x \frac{U(T + \Delta T) - U(T - \Delta T)}{n} = v_x \Delta T \frac{dU}{dT}$$
(9-16-4)

となる。この式に

$$\Delta T = -\frac{dT}{dx}l_x, \quad \frac{dU}{dT} = C, \quad l_x = v_x\tau \tag{9-16-5}$$

を代入して (C は自由電子の定積比熱)、 $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = v^2/3$ の関係を用いれば、

$$\kappa = \frac{1}{3}Cv^2\tau \tag{9-16-6}$$

となる。さらに、フェルミ速度と比熱の式

$$v = \left(\frac{2\epsilon_{\rm F}}{m}\right)^{1/2}, C = \frac{\pi^2}{2} \frac{nk_{\rm B}^2}{\epsilon_{\rm F}} T$$
(9-16-7)

を用いれば、

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_{\rm B}^2}{3m} n \tau T \tag{9-16-8}$$

と与えられるので、ローレンツ数は

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} (\frac{k_{\rm B}}{e})^2 = 2.4 \times 10^{-8} [W\Omega/K^2]$$
(9-16-9)

となる。この法則の重要なところは、κ と σ の比をとると、それぞれに含まれていた緩和時間 τ が消えるという点である。このことで、散乱機構の如何にかかわらずローレンツ数は定数となり、電気伝導度と熱伝導度の比例係数は絶対温度 T に比例する。

A8SB2093 福持裕之 (hirofukumochi@yahoo.co.jp) 作成 (10/07/18)