

量子力学

第5回目 (5/16)

2AM 前期木曜2限

先進工学部マテリアル創成工学科 田村隆治

tamura☺rs.tus.ac.jp

認証コード: ****

今回の授業で理解できること

金属中の自由電子の速度を計算できるようになる。

結晶中の電子に名前を付けられるようになる。

結晶中の一電子固有状態の作り方を学ぶ。

第5回目で学ぶ内容

一粒子の並進運動の応用として、金属の自由電子モデル、次いで、周期ポテンシャル中の一電子固有状態 (Bloch関数) について学習する。

完全に自由な粒子(3次元)

ハミルトニアン $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

時間に依存しないSchrödinger方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$

基本解: $\Psi = e^{ik \cdot r} = e^{i(k_x, k_y, k_z)(x, y, z)} = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad k_i: \text{実数}$

証明:
$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (-k_x^2 - k_y^2 - k_z^2) e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi \end{aligned}$$

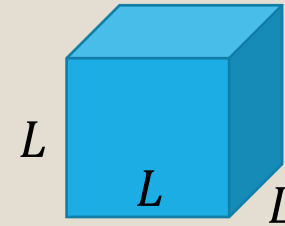
※ $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ である。

※ $\hat{H}\Psi = (\text{定数}) \times \Psi$ の形をしているのでS.E.を満足していることがわかる。

エネルギー固有関数: $\Psi = e^{ik \cdot r}$

エネルギー固有値: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

一辺 L の立方体中の自由電子



周期的境界条件を適用

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L)$$

※一般解を考える必要はない。以下に示すように L の並進によって関数形は全く変わらない(基本解に数因子がかかるだけである)。基本解はすべて独立なので、周期的境界条件を満足するにはこの数因子が1となる必要がある。

x 方向の L だけの並進を考える。

$$\Psi(x, y, z) = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = \Psi(x + L, y, z) = e^{ik_x(x+L)} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$$

y, z 方向も同様に考えて、 $\therefore e^{ik_x L} = 1, e^{ik_y L} = 1, e^{ik_z L} = 1$ $\left(\begin{array}{l} e^{i\varphi} = 1 \text{ とき} \\ \varphi = 2n\pi \end{array} \right)$

$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L}, k_y = \frac{2n_y \pi}{L}, k_z = \frac{2n_z \pi}{L} \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

基本解: $\Psi = e^{ik \cdot r}$

エネルギー固有値: $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$

$$\text{ただし、} k_x = \frac{2n_x \pi}{L}, k_y = \frac{2n_y \pi}{L}, k_z = \frac{2n_z \pi}{L} \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

今回学習する3つの重要な概念

スピン自由度 (1925年)

電子にはスピン自由度があり、電子は上向きスピンと下向きスピンの2つの状態をとる。

パウリの排他原理 (1925年)

スピン自由度も含めて電子は同じ固有状態を占めることはできない。

※自由電子の固有状態は k_x, k_y, k_z の組で指定されるが、これにスピン up/down の自由度が加わる。

※この排他原理により、絶対零度では、電子はエネルギー最低の固有状態から2個ずつ占めることになる。

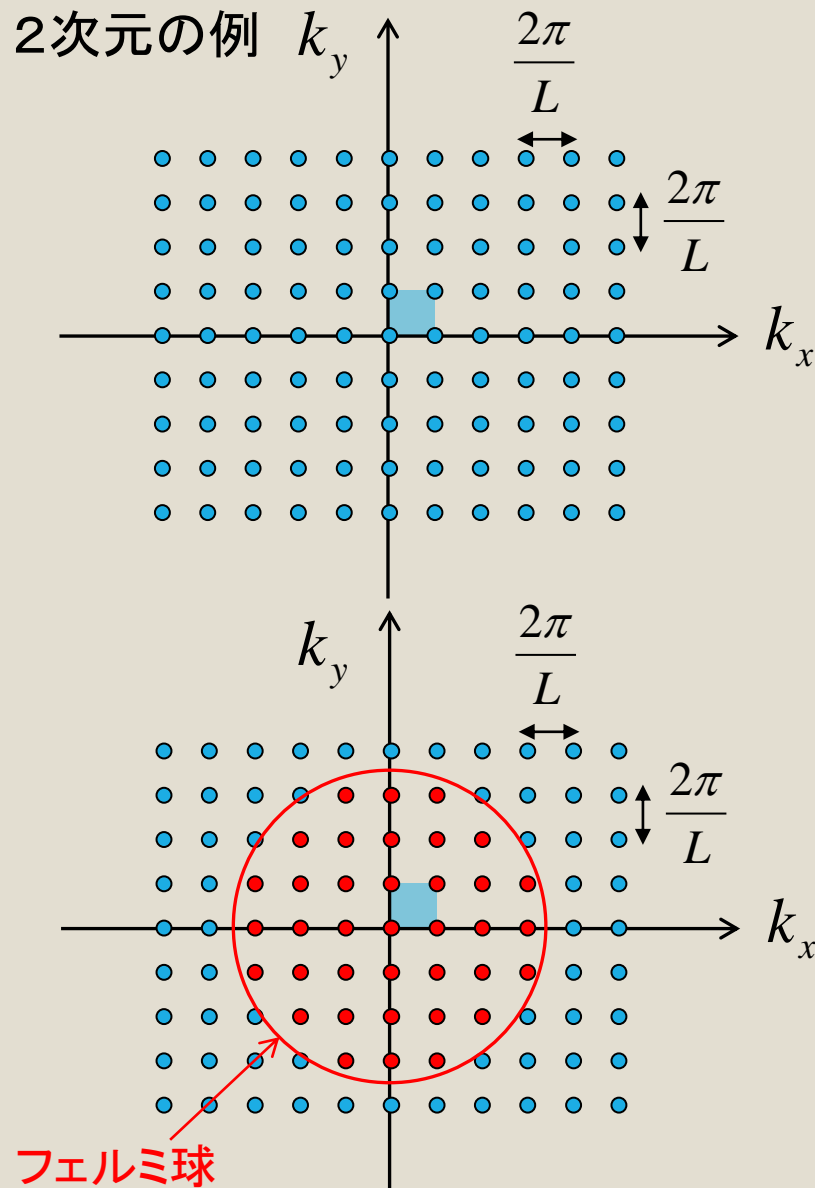
Blochの定理 (1928年)

周期ポテンシャル中のエネルギー固有状態は以下の形で書ける。

$$\Psi_{nk} = u_{nk}(x)e^{ikx}$$

金属の自由電子モデル

※このモデルは理想フェルミ気体とよばれる。



2次元の場合

$$k_x = \frac{2n_x\pi}{L}, k_y = \frac{2n_y\pi}{L} \quad n_x, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

自由電子の総数を N として電子がとり得る最大の波数 k_F (フェルミ波数とよぶ) を求めよう。

電子が詰まっている最大の波数

3次元の場合は体積素片 $(\frac{2\pi}{L})^3$ あたり、ひとつの許される k が存在 (ひとつの k には上向きと下向きスピンの2つの状態が存在)

自由電子の総数 N は波数空間で半径 k_F の球 (フェルミ球とよぶ) に含まれるすべての状態の数に等しいので、 $V=L^3$ として、

$$N = \frac{4}{3}\pi k_F^3 \times 2 = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}$$

$$\therefore k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{フェルミ波数}$$

金属の自由電子モデル

フェルミ波数 $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$

フェルミエネルギー $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$

フェルミ速度 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$

$\frac{N}{V}$: 電子密度
(electron concentration)

※自由電子のエネルギーの最大値をフェルミエネルギー (Fermi energy) とよぶ。
また、フェルミエネルギーを有する電子の速度をフェルミ速度 (Fermi velocity) とよぶ。

例題: 金属ナトリウム (1価金属) のフェルミエネルギーとフェルミ速度を求めよ。(15分)

密度 (室温): 0.968 g/cm^3 原子量: 23.0

電子の質量: $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$

例題：金属ナトリウム（1価金属）のフェルミエネルギーとフェルミ速度を求めよ。

フェルミエネルギー $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$

フェルミ波数 $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$ フェルミ速度 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$

$$\frac{N}{V} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.968}{23.0} = 2.53 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 2.53 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$E_F = \frac{(1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} (3\pi^2 \times 2.53 \times 10^{28})^{2/3} = 4.99 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.12 \text{ eV}$$

$$T_F \equiv \frac{E_F}{k_B} = \frac{4.99 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}} = 3.61 \times 10^4 \text{ K} \quad \text{フェルミ温度とよぶ}$$

ボルツマン
定数

フェルミエネルギーは約3.6万度の熱エネルギーに相当する。

$$k_F = (3\pi^2 \times 2.53 \times 10^{28})^{1/3} = 9.08 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

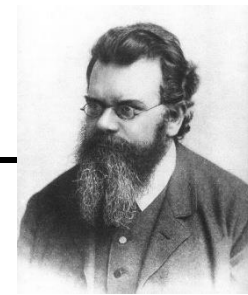
$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e} = \frac{1.05 \times 10^{-34} \times 9.08 \times 10^9}{9.11 \times 10^{-31}} = 1.05 \times 10^6 \text{ m/s} \quad \text{1000km/秒}$$

※フェルミ速度は光速($3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$)の約1/100

エネルギー等分配則(再考)

エネルギー等分配則(1871年)

自由度ひとつあたり、 $k_B T/2$ のエネルギーが配分される。



※ **自由度**: エネルギーの表式に含まれる変数の数

例えば、気体原子1個の運動エネルギーは、 p_x, p_y, p_z の3つの変数で表される。従って自由度は3で、配分されるエネルギーは $k_B T/2 \times 3 = 3k_B T/2$ 。

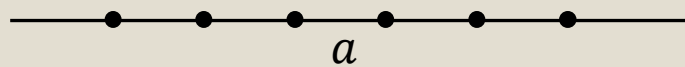
※ **エネルギー等分配則は粒子の種類を一切問うていない**。このことは次の疑問を生む。金属の場合、**自由電子**が存在する。自由電子の3次元運動は当然、一電子あたり $3k_B T/2$ だけ比熱に寄与する筈である。

※ 金属Naのフェルミエネルギーは約3.6万度であり、絶対零度では自由電子がフェルミエネルギーまでびっしり詰まっていることがわかった。室温で、300度の熱エネルギーを受け取ることができる電子は、**パウリの排他原理**のために、フェルミエネルギー以下300度程度の範囲の電子に限られる。

※ 自由電子に対してエネルギー等分配則が成り立たないのは、**パウリの排他原理**のためであることがわかった。

結晶中の一電子固有状態

一次元周期ポテンシャル中の電子



ポテンシャル $V(x) = V(x + a)$

ハミルトニアン $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$

Schrödinger方程式 $\hat{H}(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$

変数変換 $x' = x - a \quad \therefore x = x' + a$

$$\hat{H}(x' + a)\Psi(x' + a) = E\Psi(x' + a)$$

$$\hat{H}(x')\Psi(x' + a) = E\Psi(x' + a)$$

$$\frac{d}{dx} = \frac{dx'}{dx} \frac{d}{dx'} = \frac{d}{dx'}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{dx'}{dx} \frac{d^2}{dx'^2} = \frac{d^2}{dx'^2}$$

$$V(x') = V(x' + a)$$

x' を x にもどして、 $\hat{H}(x)\Psi(x + a) = E\Psi(x + a)$

$\Psi(x)$ が固有関数なら $\Psi(x + a)$ も固有関数。しかも同じ固有値をもつ。

$\Psi(x + a)$ が $\Psi(x)$ と同一の固有関数である場合はただちに以下の式が成り立つ。

$$\Psi(x + a) = C\Psi(x) \quad C : \text{複素数} \quad (1)$$

※ $\Psi(x + a)$ が $\Psi(x)$ と同一の固有関数でない場合でも、同じ固有値をもつ独立な固有関数の一次結合をつくることで(1)式を満足する固有関数を作ることができる。

$\Psi(x+a)$ が $\Psi(x)$ と同一の固有関数でない場合

同じ固有値を有する独立な固有関数を $\psi_1(x)$ 、 $\psi_2(x)$ とする。また、 a だけの並進を表す演算子を \hat{T} とする。

$$\hat{T}\psi_1(x) = \psi_1(x+a) = c_{11}\psi_1(x) + c_{12}\psi_2(x) \quad c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1$$

$$\hat{T}\psi_2(x) = \psi_2(x+a) = c_{21}\psi_1(x) + c_{22}\psi_2(x) \quad c_{21}^2 + c_{22}^2 = 1$$

$$\therefore \hat{T} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \equiv Q \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \text{※ 上の2式を書き換えたもの}$$

$\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ の一次結合を考える。

$$\begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \therefore \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = P^{-1} \begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}P \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = P\hat{T} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = PQ \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = PQP^{-1} \begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \end{pmatrix}$$

$$\therefore \hat{T} \begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \end{pmatrix} = PQP^{-1} \begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \end{pmatrix}$$

※ PQP^{-1} が対角化されるような P を採用すれば、 ψ_1' 、 ψ_2' は(1)式を満足する。

※結局、つねに、(1)式を満足する固有関数を選ぶことができる。

結晶中の一電子固有状態：Blochの定理(1928年)

周期ポテンシャル中の固有関数 $\Psi(x)$ は次の形に選ぶことができる。

$$\boxed{\Psi(x + a) = C\Psi(x)} \quad C : \text{複素数}$$

ここで、両辺の複素二乗をとる。

$$\therefore |\Psi(x + a)|^2 = |C|^2 |\Psi(x)|^2$$

$\Psi(x)$ は規格化されているものとする。 $\Psi(x + a)$ の規格化条件より、

$$\therefore |C|^2 = 1$$

$$\therefore \boxed{|\Psi(x + na)|^2 = |\Psi(x)|^2}$$

※周期ポテンシャル中の一電子固有状態は系全体に広がった状態をとる。

長さを $L(= Na)$ として周期的境界条件を適用。 $\Psi(x + Na) = \Psi(x)$

$$\Psi(x + a) = C\Psi(x) \text{より、} \Psi(x + Na) = C^N \Psi(x)$$

$$\therefore C^N \Psi(x) = \Psi(x) \quad \therefore C^N = 1$$

$$\therefore C = \exp\left(\frac{2n\pi i}{N}\right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad 1 \text{の原始}N\text{乗根(根は}N\text{個ある)}$$

結晶中の一電子固有状態: Blochの定理 (1928年)

$$\therefore C = \exp\left(\frac{2n\pi i}{L}a\right) = e^{ika} \quad \text{ただし、} k \equiv \frac{2n\pi}{L} \quad \text{許される} k \text{の値}$$
$$n = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$$

以上より、

$$\Psi(x+a) = e^{ika}\Psi(x) \quad \text{Blochの定理}$$

※この定理により、 $x=0$ における波動関数が既知であれば、 $x=na$ における波動関数をすべて作りだすことができる。

※Blochの定理の別表現を導く。

両辺に $e^{-ik(x+a)}$ を掛けると、 $\Psi(x+a)e^{-ik(x+a)} = \Psi(x)e^{-ikx}$

これは、 $\Psi(x)e^{-ikx}$ が周期 a の周期関数であることを表している。

この周期関数を $u(x)$ で表す。 $\therefore u(x+a) = u(x)$

周期ポテンシャル中の一電子固有状態

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$$

Blochの定理

$$k = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{2(N-1)\pi}{L}$$

※Blochの定理は、一電子固有状態が周期 a の周期関数と平面波の積で書けることを保証する。また、固有状態が有限個(N 個)の波数 k で指定できることも示している。

$u_k(x)$ の満たす微分方程式

※補足資料

結晶中の一電子固有関数 $\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$

$$k = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2(N-1)\pi}{L}$$

※時間に依存しないS.E.に代入して、 $u(x)$ の満たすべき式を導こう。

$$\text{ハミルトニアン} \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x) \quad V(x) = V(x+a)$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi &= -i\hbar \frac{d}{dx} u(x)e^{ikx} = \hbar k u(x)e^{ikx} + e^{ikx} \hat{p}_x u(x) \\ &= e^{ikx} (\hbar k + \hat{p}_x) u(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_x^2 \Psi &= -i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx} (\hbar k u(x) + \hat{p}_x u(x)) \\ &= \hbar k e^{ikx} (\hbar k u(x) + \hat{p}_x u(x)) + e^{ikx} (\hbar k \hat{p}_x u(x) + \hat{p}_x^2 u(x)) \\ &= e^{ikx} (\hbar^2 k^2 + 2\hbar k \hat{p}_x + \hat{p}_x^2) u(x) = e^{ikx} (\hat{p}_x + \hbar k)^2 u(x) \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{1}{2m} e^{ikx} (\hat{p}_x + \hbar k)^2 u(x) + V(x) u(x) e^{ikx} = E u(x) e^{ikx}$$

$$\therefore \frac{1}{2m} (\hat{p}_x + \hbar k)^2 u(x) + V(x) u(x) = E u(x)$$

※ $u(x)$ の満たす微分方程式。方程式が k を含むことから $u(x)$ と E は k に依存する。そこで $u_k(x)$ 、 E_k と書くことにする。

$u_k(x)$ の満たす微分方程式

$$\hat{H}_k \equiv \frac{1}{2m} (\hat{p}_x + \hbar k)^2 + V(x) \quad \text{とおくと、}$$

$$\boxed{\hat{H}_k u_k(x) = E_k u_k(x)} \quad k = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2(N-1)\pi}{L}$$

※これは固有値方程式である。従って、 $u_k(x)$ と E_k の組を求めることになる。固有値 E_k の小さなものから $n = 1, 2, 3, \dots$ とラベル付けして E_{nk} と表す。この n を**バンド指標**とよぶ。

※通常、 k の範囲として $k = -\frac{N\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L} - \frac{2\pi}{L}$ を採用する。Blochの定理により、 $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ の領域で一電子のエネルギーを表すことができる。この領域を**ブリルアン・ゾーン** (Brillouin zone)とよぶ。一電子のエネルギー E_{nk} をB.Z.内の波数 k に対して表示したものが**バンド図**である。

※Blochの定理より、結晶中の一電子固有状態は以下の式で書けることがわかった。**Bloch電子は、波数 k とバンド指標 n で完全に指定される**。また、波数 k とバンド指標 n を**量子数**とよぶ。

Bloch関数

$$\boxed{\Psi_{nk}(x) = u_{nk}(x)e^{ikx}} \quad n: \text{バンド指標、} k: \text{波数}$$

※ $u_{nk}(x)$ は周期 a の周期関数なので、すべての空間にわたって解を知る必要がなく、ごく狭い区間 a の関数形が分かれば事足りることになる。

エネルギーバンド図

※補足資料

$$\Psi_{nk}(x) = u_{nk}(x)e^{ikx} \quad G = \frac{2\pi}{a} \text{として、} -\frac{G}{2} \leq k < \frac{G}{2}$$

※Gを逆格子ベクトルとよぶ。

Blochの定理は、結晶中の一電子エネルギー E_{nk} をすべて、 $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ の k を用いて表せることを保証する。

例) 自由電子もBloch関数で表すことができる。 $\because V(x+a) = V(x)$
エネルギー固有関数はすでに求めている。

$$\textcircled{1} \quad \Psi(x) = e^{ikx} \quad \because u(x) = 1 \quad -\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$$

$$E_{1k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

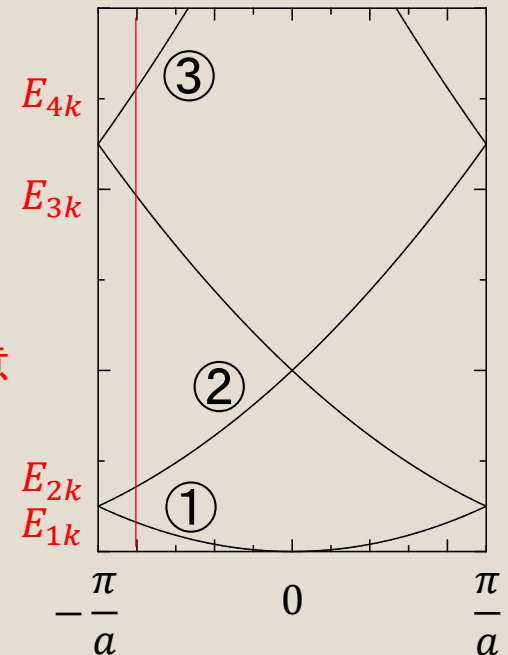
$$\textcircled{2} \quad \Psi(x) = e^{i(k+G)x} = \boxed{e^{iGx}} e^{ikx} \quad \because u(x) = e^{iGx}$$

$$E_{2k} = \frac{\hbar^2 (k+G)^2}{2m}$$

$$\textcircled{3} \quad \Psi(x) = e^{i(k+2G)x} = \boxed{e^{2iGx}} e^{ikx} \quad \because u(x) = e^{2iGx}$$

$$E_{3k} = \frac{\hbar^2 (k+2G)^2}{2m}$$

周期 a の周期関数となっていることに注意



第5回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、人に説明できるようにしましょう。

周期ポテンシャル中の電子 ($V(x + a) = V(x)$)

エネルギー固有関数は以下の形で表される。(Blochの定理)

$$\Psi_{nk} = u_{nk}(x)e^{ikx} \quad k = \frac{2n\pi}{L} \quad -\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$$

$$\text{ただし、} u_{nk}(x + a) = u_{nk}(x) \quad n: \text{バンド指標}$$

エネルギー固有値: E_{nk}

※Blochの定理により、結晶中の一電子固有状態は、ブリルアン・ゾーン内の波数 k とバンド指標 n によって完全に指定される。このため、エネルギー固有値 E_{nk} はバンド図を用いて表すことができる。

レポート課題(30分)

自由電子モデルを銅に適用して、Fermi波数 k_F 、Fermi速度 v_F 、Fermiエネルギー E_F 、Fermi温度 T_F を求めよ。
ただし、銅の電子密度は $8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

※切:5/22(水)

提出先:LETUS

フォーマット:手書き・ワープロいずれも可

ファイル形式:PDF ファイル名書式:"82xxxxx材料太郎.pdf"