# 量子力学

第5回目(5/18)

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:8562

# 第5回目で学ぶ内容

一粒子の並進運動の応用として、多数の自由電子からなる金属の自由電子モデルについて学習する。次に、結晶中の一電子固有状態(Bloch関数)について理解を深める。最後にブラケット記法について学ぶ。

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

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

- ※  $\mathbf{k}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  である。
- $\Re \widehat{H}\Psi = (定数) \times \Psi$ 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: 
$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

## 一辺Lの立方体中の自由電子

#### 周期的境界条件を適用

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

- ※周期的境界条件は、物質の性質が表面の状態によらないことにより正当化される。
- ※一般解を考える必要があると思うかもしれないが、以下に示すようにLの並進によって個々の基本解に数因子がかかることに注意する。基本解はすべて互いに独立なため、この数因子が1とならない限り境界条件を満足しない。

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、 $:: e^{ik_xL} = 1, e^{ik_yL} = 1, e^{ik_zL} = 1$ 

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

基本解:  $\Psi = e^{ik \cdot r}$ 

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

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

## 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)

スピンの向きを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。

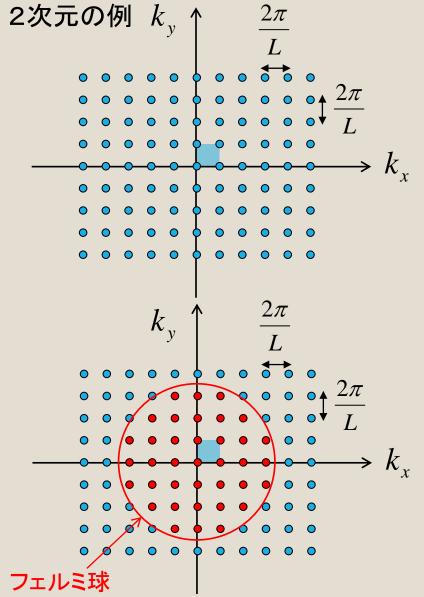
## Blochの定理(1928年)

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

※この模型は理想フェルミ気体とよばれる。



#### 2次元の場合

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

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<sub>F</sub>(フェルミ波数とよぶ)を求めよう。

3次元の場合は体積素片(½π)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)

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times 2 = \frac{Vk_F^3}{3\pi^2}$$

$$\therefore k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

フェルミ波数

# 金属の自由電子モデル

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

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

※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、フェルミ波数を持った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):0.968g/cm<sup>3</sup> 原子量:23.0

電子の質量:  $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$  kg  $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$  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 
$$E_F=rac{\hbar^2}{2m}igg(rac{3\pi^2N}{V}igg)^{2/3}$$
 フェルミ波数  $k_F=igg(rac{3\pi^2N}{V}igg)^{1/3}$  フェルミ速度  $v_F=rac{\hbar k_F}{m}$ 

$$\frac{N}{V} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.968}{23.0} = 2.53 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 2.53 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$
 $E_F = \frac{\left(1.05 \times 10^{-34}\right)^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} (3\pi^2 \times 2.53 \times 10^{28})^{2/3} = 4.99 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.12 \text{ eV}$ 
 $T_F \equiv \frac{E_F}{k_B} = \frac{4.99 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}} = 3.61 \times 10^4 \text{ K}$  フェルミ温度とよぶ

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。

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

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

※フェルミ速度は光速(3.0 × 10<sup>8</sup> 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、 $k_BT/2$ 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<sub>B</sub>T/2だけ比熱に寄与する筈である。また原子に束縛されている電子はどうなっているのか。
- ※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。

#### ※ややアドバンスな内容

## 結晶中の一電子固有状態

#### 一次元の周期的な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 
$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

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

変数変換 
$$x' = x - a$$
  $\therefore x = x' + a$   $\frac{d}{dx} = \frac{dx'}{dx} \frac{d}{dx'} = \frac{d}{dx'}$   $\frac{\hat{H}(x' + a)\Psi(x' + a) = E\Psi(x' + a)}{\hat{H}(x')\Psi(x' + a) = E\Psi(x' + a)}$   $\frac{d^2}{dx^2} = \frac{dx'}{dx} \frac{d^2}{dx'^2} = \frac{d^2}{dx'^2}$   $Y(x') = V(x' + a)$   $Y(x') = V(x' + a)$ 

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

 $\Psi(x + a)$ が $\Psi(x)$ と同一の固有関数である場合は、ただちに以下のように書ける。

$$\Psi(x + a) = C\Psi(x)$$
 C: 複素数 (1)

 $\Psi(x + a)$ が $\Psi(x)$ と同一の固有関数でない場合もこのように書くことができる。

## 結晶中の一電子固有状態

 $%\Psi(x+a)$ が $\Psi(x)$ と同一の固有関数でない場合は、同じ固有値をもつ別の固有関数が存在する。このように一つのエネルギーに対して、複数の固有状態が存在することを縮退しているという。

※ここでは二重に縮退したケースを考え、縮退した固有関数を $\psi_1(x)$ 、 $\psi_2(x)$ とする。また、 $\alpha$ だけの並進を表す演算子を $\hat{T}$ としよう。このとき、うまく $\psi_1(x)$ 、 $\psi_2(x)$ の一次結合をとることで、以下に示すように(1)式を満たすようにすることができる。

$$\hat{T}\psi_{1}(x) = \psi_{1}(x+a) = c_{11}\psi_{1}(x) + c_{12}\psi_{2}(x) \qquad c_{11}^{2} + c_{12}^{2} = 1$$

$$\hat{T}\psi_{2}(x) = \psi_{2}(x+a) = c_{21}\psi_{1}(x) + c_{22}\psi_{2}(x) \qquad c_{21}^{2} + c_{22}^{2} = 1$$

$$\therefore \hat{T}\begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} \equiv Q\begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} \otimes \text{Lo2式を書き換えたもの}$$

ここで、次のような $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ の一次結合を考える。

$$\begin{pmatrix} \psi_{1}' \\ \psi_{2}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} \quad \therefore \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} = P^{-1} \begin{pmatrix} \psi_{1}' \\ \psi_{2}' \end{pmatrix}$$

$$\widehat{T}P \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} = P\widehat{T} \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} = PQ \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix} = PQP^{-1} \begin{pmatrix} \psi_{1}' \\ \psi_{2}' \end{pmatrix}$$

$$\therefore \widehat{T} \begin{pmatrix} \psi_{1}' \\ \psi_{2}' \end{pmatrix} = PQP^{-1} \begin{pmatrix} \psi_{1}' \\ \psi_{2}' \end{pmatrix}$$

 $% PQP^{-1}$ が対角化されるようなPに対して、 $\psi_1'$ 、 $\psi_2'$ が上式を満足することがわかる。

## 結晶中の一電子固有状態

周期ポテンシャル中の固有関数Ψ(x)は次のように書くことができる。

$$\Psi(x + a) = C\Psi(x)$$
 C: 複素数

ここで、両辺の複素二乗をとる。

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

$$||\Psi(x + na)||^2 = |C|^{2n} |\Psi(x)|^2$$

無限に続く結晶を考えよう。このとき  $|C|^2 = 1$ でなければならない。

※ まず、 $|C|^2 > 1$ の場合を考えよう。nが大きくなると、粒子の存在確率が発散する。次に、 $|C|^2 < 1$ としよう。nが負で大きくなると、粒子の存在確率が発散する。従って、いずれも不合理である。

$$|\Psi(x + na)|^2 = |\Psi(x)|^2$$

※ 粒子の存在確率はポテンシャルと同じ周期をもつ。

【重要な結論】周期ポテンシャル中の固有状態は系全体に拡がった状態をとる。

## 結晶中の一電子固有状態:Blochの定理(1928年)

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

$$\Psi(x+a) = C\Psi(x)$$
 \$\mathcal{L}\mathcal{V}\$,  $\Psi(x+Na) = C^N\Psi(x)$ 

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

$$:: C = \exp\left(\frac{2n\pi i}{N}\right) \quad n = 0,1,2,3,\cdots,N-1 \qquad \begin{array}{c} \texttt{10}原始N乗根 \\ \texttt{(根はN個ある)} \end{array}$$

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

以上より、  $\Psi(x+a) = e^{ika}\Psi(x)$  Blochの定理

※Blochの定理の別表現も導いておこう。

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 $\alpha$ 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。 
$$: u(x+a) = u(x)$$

Blochの定理の別表現

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$$
 Blochの定理  $k = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \frac{6\pi}{L}, \cdots, \frac{2(N-1)\pi}{L}$ 

※Blochの定理は、結晶中の一電子定常状態(エネルギー固有状態)が有限個の波数k で指定できることを示している。

#### ※ややアドバンスな内容

## Bloch電子が従う固有値方程式

結晶中の一電子固有関数 
$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$$

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

※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。

バミルトニアン 
$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_x^2}{2m} + V(x)$$
  $V(x) = V(x+a)$   $\widehat{p}_x \Psi = -i\hbar \frac{d}{dx} u(x) e^{ikx} = \hbar k u(x) e^{ikx} + e^{ikx} \widehat{p}_x u(x)$   $= e^{ikx} (\hbar k + \widehat{p}_x) u(x)$   $\widehat{p}_x^2 \Psi = -i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx} (\hbar k u(x) + \widehat{p}_x u(x))$   $= \hbar k e^{ikx} (\hbar k u(x) + \widehat{p}_x u(x)) + e^{ikx} (\hbar k \widehat{p}_x u(x) + \widehat{p}_x^2 u(x))$   $= e^{ikx} (\hbar^2 k^2 + 2\hbar k \widehat{p}_x + \widehat{p}_x^2) u(x) = e^{ikx} (\widehat{p}_x + \hbar k)^2 u(x)$   $\therefore \frac{1}{2m} e^{ikx} (\widehat{p}_x + \hbar k)^2 u(x) + V(x) u(x) e^{ikx} = Eu(x) e^{ikx}$   $\therefore \frac{1}{2m} (\widehat{p}_x + \hbar k)^2 u(x) + V(x) u(x) = Eu(x)$ 

※u(x)の満たすべき式。微分方程式が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。

## Bloch電子が従う固有値方程式

$$\widehat{H}_k \equiv \frac{1}{2m}(\widehat{p}_x + \hbar k)^2 + V(x) \quad \succeq \sharp < \succeq ,$$

$$\widehat{H}_k u_k(x) = E_k u_k(x)$$
  $u_k(x)$  の満たすべき式

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

- ※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 $E_k$ は多数存在するので、エネルギーの低いものから  $n=1,2,3,\cdots$ とラベル付けしてエネルギーを  $E_{nk}$ と表す。このnをバンド指標とよぶ。
- ※通常、kの範囲は $k = -\frac{N\pi}{L}$ ,…,  $\frac{N\pi}{L} \frac{2\pi}{L}$ にとる。このとき、 $-\frac{\pi}{a} \le k < \frac{\pi}{a}$ の領域で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。結晶中の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とよばれるものである。
- ※Blochの定理より、結晶中の一電子エネルギー固有状態は以下の式で完全に表されることがわかった。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

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

n:バンド指標、k:波数

## エネルギーバンド図

#### ※ややアドバンスな内容

$$\Psi_{nk}(x) = u_{nk}(x)e^{ikx}$$
  $G = \frac{2\pi}{a}$ として、 $-\frac{G}{2} \le k < \frac{G}{2}$  ※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。 : V(x + a) = V(x)エネルギー固有関数はすでに求めている。

① 
$$\Psi(x) = e^{ikx}$$
  $\therefore u(x) = 1$   $-\frac{\pi}{a} \le k < \frac{\pi}{a}$ 

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

② 
$$\Psi(x) = e^{i(k+G)x} = e^{iGx}e^{ikx}$$

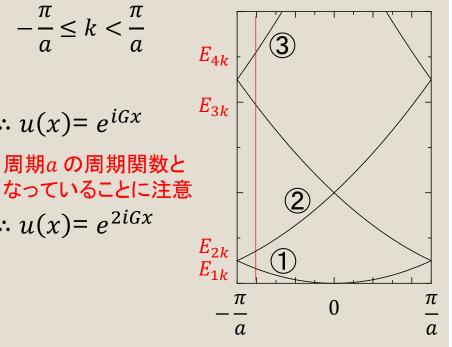
$$E_{2k} = \frac{\hbar^2(k+G)^2}{2m}$$

3 
$$\Psi(x) = e^{i(k+2G)x} = e^{2iGx}e^{ikx}$$

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

 $u(x) = e^{iGx}$ 周期a の周期関数と

 $u(x) = e^{2iGx}$ 



## 量子力学の基本体系

ブラ・ケット表記 ():ブラケット

⟨*m*|: ブラベクトル

|n>: ケットベクトル



これまでは、エネルギー固有状態を位置xの関数 $\Psi_n(x)$ として表した。

しかし、固有状態は位置xの関数である必要はない。実は、変数は何でもよい(例えば波数kなど)。変数を指定しない方が理論としてより一般的である。これを可能にするのがブラ・ケット表記である。

特に変数を指定せず、エネルギー固有状態 $\Psi_n(x)$ を単に $|n\rangle$ と表すことにする。

- ※このようにすると、位置*x*の関数として表せない状態も取り込むことができる。 (スピンなど)
- ※ |*n*⟩はケットベクトルと呼ばれ、ベクトルの性質を有するが、これについては 後で説明する。

# ブラ・ケット表記

#### 対応関係

例題1:  $\langle m|n\rangle^* = \langle n|m\rangle$ となることを示せ。

$$\langle m|n\rangle^* = \left(\int \Psi_m^* \Psi_n dx\right)^* = \int \Psi_m \Psi_n^* dx = \int \Psi_n^* \Psi_m dx = \langle n|m\rangle$$

例題2:  $\langle m|\widehat{\Omega}|n\rangle = \langle m|\widehat{\Omega}n\rangle$  となることを示せ。  $\langle m|\widehat{\Omega}|n\rangle = \int \Psi_m^* \widehat{\Omega} \Psi_n dx = \int \Psi_m^* (\widehat{\Omega} \Psi_n) dx = \langle m|\widehat{\Omega}n\rangle$ 

# 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粒子(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)  $\Psi_{nk}=u_{nk}(x)e^{ikx}$   $k=\frac{2n\pi}{L}$   $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ ただし、 $u_{nk}(x+a)=u_{nk}(x)$ エネルギー固有値:  $E_{nk}$ 

※Blochの定理により、結晶中の一電子の定常状態(エネルギー固有状態)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Enk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

〆切:5/24(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"