平成１７年度　大学院博士前期課程　入学試験問題

選択科目：　物　性

平成１６年８月２４日（火）　13：00～16：00

問題１　次の文章を読んで以下の問に答えよ。（４０点）

ただし、電子の質量を m、$\hbar = h/2\pi$（h はプランク定数）とする。なお、解答に際して、文中で使用されていない文字を用いる場合は、必ず定義して使用すること。

格子間隔 a の１次元格子における電子について考える。ポテンシャルを $V(x)$ とすれば、任意の整数 n に対して、$V(x+na)=V(x)$ となる。このような周期ポテンシャル中の電子のエネルギーを議論しよう。電子の波動関数を $\Psi(x)$、そのエネルギー固有値を E とすると、

（　㋐　）方程式と呼ばれる微分方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\Psi(x)=E\Psi(x) \tag{1}$$

が満たされる。ここで $\Psi(x)$ について、周期 L の周期的境界条件を適用すると、

$$(\quad ① \quad) \tag{2}$$

が成立する。(a)<u>電子に対するハミルトニアンは、x から x＋a への変換に対し不変である</u>ので、$\Psi(x)$ が式 (1) の解であれば、$\Psi(x+a)$ も式 (1) の解となる。これより、$\Psi(x+a)=C\Psi(x)$ となることが示される（C は x に依存しない定数）。この関係式より、$\Psi(x+na)$ を $\Psi(x)$、C と n を用いて表すと、

$$\Psi(x+na) = (\quad ② \quad) \tag{3}$$

となる。今、$L=Na$（N は自然数）とすれば、式 (2) 及び (3) より、適当な整数 l $(1 \le l \le N)$ を用いて C が表せ、$C=$（　③　）が得られる。さらに、(b)<u>一般に、許された波数 k に対して、周期 a の周期関数 $u(x)$ を用い、$\Psi(x)=e^{ikx}u(x)$ と表せる</u>ことが示される。下線部 (b) は、

（　㋑　）の定理と呼ばれている。

次に、(c)<u>「ほとんど自由な電子による近似」</u>を用いて、式 (1) を近似的に解いてみよう。ここでは、

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{i(k-G)x} \tag{4}$$

と表せる場合について考える。但し、A 及び B は定数、k は適当な波数を表し、$G=2\pi/a$ である。まず、式 (4) を式 (1) に代入し、e^{ikx} 及び $e^{i(k-G)x}$ について整理すると、

$$Ae^{ikx}\left[\ (\quad ④ \quad)\ \right]+Be^{i(k-G)x}\left[\ (\quad ⑤ \quad)\ \right]=0 \tag{5}$$

が得られる。

そこで、式 (5) の両辺に e^{-ikx} をかけ、x について 0 から a まで積分しよう。ここで簡単のた

め、$V_0=\dfrac{1}{a}\int_0^a V(x)\,\mathrm{d}x$ 、$V_1=\dfrac{1}{a}\int_0^a V(x)\,e^{iGx}\mathrm{d}x$ 及び $V_1^*=\dfrac{1}{a}\int_0^a V(x)\,e^{-iGx}\mathrm{d}x$ と置くことにする。

$\int_0^a e^{-iGx}\mathrm{d}x$ = (⑥) であるので、

$$(\quad ⑦ \quad) + B\,V_1^* = 0 \tag{6}$$

が得られる。

一方、式 (5) の両辺に $e^{-i(k-G)x}$ を掛け、同様にして得られる関係式は、

$$A\,V_1 + (\quad ⑧ \quad) = 0 \tag{7}$$

となる。

A と B に関する連立 1 次方程式 (6) 及び (7) は、同次方程式であるので、A 及び B が同時に 0 でない解(自明でない解)を持つためには、それらの係数に関する行列式 = 0 が成立しなければならない。これより、E に関する 2 次方程式が得られる。簡単のため、$V_0=0$ として解を求めると、

$$E = \frac{1}{2}\left[(E_k+E_{k-G})\pm\sqrt{(E_k-E_{k-G})^2+4|V_1|^2}\right] \tag{8}$$

と表される。ただし、$E_k=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$ 、$E_{k-G}=\dfrac{\hbar^2(k-G)^2}{2m}$ 及び $|V_1|^2=V_1V_1^*$ である。特に、k が (㋒) ゾーンの境界にある場合、即ち、$k=G/2$ の場合は、

$$E = (\quad ⑨ \quad) \tag{9}$$

となる。従って、 (d) <u>式 (8) より、$k \neq G/2$ では、E は k に対して連続的に変化するのに対し、式 (9) より、 $k = G/2$ ではエネルギーの飛びが生じる</u>ことが示される。

問 1　文中の ① ～ ⑨ に適当な数式を入れよ。

問 2　文中の ㋐ ～ ㋒ に適当な語句を入れよ。

問 3　下線部 (a) が成立することを、適当な式を用いて示せ。

問 4　式 (4) で表される波動関数 $\Psi(x)$ が、下線部 (b) の定理を満たしていることを示せ。

問 5　下線部 (c) の場合に用いた波動関数を参考にして、自由電子に対する、周期 L の周期的境界条件を満たす波動関数 $\Psi_{fe}(x)$ を記せ。($\Psi_{fe}(x)$ は規格化しなくてよい。)

問 6　下線部 (d) から電子状態について何が言えるか。また、 式 (8) で表される $E(k)$ の概要を、$0\le k\le G$ について、図示せよ。

問題 2　次の文章を読んで以下の問に答えよ。(４０点)

(a) <u>金属ではフェルミ準位 ε_F が伝導帯中に存在しており、その電気伝導にはフェルミ準位付近のエネルギーをもつ電子のみが寄与する</u>。このような電子はフェルミ速度 $\boldsymbol{v}_F$ 程度をもって金属中を

H-05-…

乱雑に（　㋐　）運動しているが、熱平衡状態ではこの運動による速度の平均値は 0 である。この金属に電流を流すためには、電子に外力として電界 $\boldsymbol{E}$ を作用させる必要があり、この電界の作用により平均として電界と反対方向の速度が現れる。このような電子の有効質量を m^*、電荷を $-e$、時刻 t における速度を $\boldsymbol{v}(t)$ とすると、電界 $\boldsymbol{E}$ のもとでは電子の運動方程式として

（　①　）

が得られる。よって、$t=0$（速度 $\boldsymbol{v}(0)$）において電界 $\boldsymbol{E}$ が印加されたものとすると

$$\boldsymbol{v}(t) - \boldsymbol{v}(0) = (\quad ② \quad)\, t$$

となる。この式は、時間とともに電子は加速されて、やがて無限大の大きさの速度をもつことを表わしている。しかし、(b)実際の伝導電子は種々の散乱相手と衝突し、電界からもらった運動量を失う。多数の電子からなる系におけるこの衝突と衝突の間の平均の散乱時間を τ とすると、伝導電子の平均速度 $\langle \boldsymbol{v} \rangle$ として

$$\langle \boldsymbol{v} \rangle = -(\quad ③ \quad)\boldsymbol{E} = -\mu_e \boldsymbol{E} \quad (\text{ただし、}\langle \boldsymbol{v}(0) \rangle = 0)$$

が得られる。ここに μ_e は移動度とよばれ、単位電界が印加されたときの電子の平均速度を与える。このように衝突をくり返しながら平均的に電界と反対方向に流されていく電子の運動を（　㋑　）運動という。このとき金属の単位体積中に n 個の伝導電子があれば、電流密度 $\boldsymbol{J}$ は

$$\boldsymbol{J} = (\quad ④ \quad)\boldsymbol{E}$$

となり、この関係からオームの法則が導かれる。

これに対し、ある種の金属や合金および金属間化合物を極低温まで冷やしていくと、各試料に固有の臨界温度 T_C 以下で抵抗 R が突然 0 になる超伝導現象が現れる。この超伝導の微視的理論については（　㋒　）理論によって詳しく論じられている。これによると、フェルミ面近傍の伝導電子間に（　㋓　）を媒介とする引力が働き、これがクーロン斥力に打ち勝ち、電子の束縛状態いわゆる（　㋔　）対（電子対）が形成される。このような電子対はボーズ粒子的に振舞い、全ての電子対が超伝導基底状態という同一のエネルギー凝縮レベルに落ち込むため、全てが同じ運動量をもって運動する。これが超伝導における巨視的量子状態を特徴付ける重要な因子となっている。この場合の電子対を表わす波動関数をその運動量 $\boldsymbol{p}$、平均位置 $\boldsymbol{r}$ を用いて表わすと、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \Psi_0 \exp\left(i\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{\hbar}\right)$$

（ただし、Ψ_0 は電子対波動関数の振幅、$h=2\pi\hbar$ はプランク定数）

となり、この場合電子対波動関数の位相は位置のみの関数となるため、ある場所での位相がわかれば他の任意の場所における位相も知ることができる。このような状態を電子対波がコヒーレントな状態にあるといい、ボーズ粒子であるフォトンがコヒーレントな状態にある（　㋕　）と同じような状態といえる。

この T_C 以下の超伝導状態では、$R=0$ の完全導電性の性質以外にも、臨界磁界 H_C 以下の適当な外部磁界のもとでは完全反磁性の性質も示すことが知られており、このような磁気的効果を発見者の名前にちなんで（　㋖　）効果という。以下にこの磁気的性質について述べる。

超伝導体の円筒形試料をその軸方向が外部磁界と平行になるようにおき、T_C 以下の温度に保っ

て外部磁界を増していくと、臨界磁界 H_C 以下では（　㋖　）効果により超伝導体内部の磁束は0となる。よって、一般に磁束 $\boldsymbol{B}$ と磁界 $\boldsymbol{H}$ および磁化 $\boldsymbol{M}$ の間には真空の透磁率を μ_0 として

$$\frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0} = (\quad ⑤ \quad)$$

の関係があるため、完全反磁性状態の超伝導体では外部磁界 $\boldsymbol{H}$ と磁化 $\boldsymbol{M}$ との間には

$$(\quad ⑤ \quad) = 0$$

の関係が成立する。このような超伝導体を第一種超伝導体といい、元素超伝導体の多くはこの種の超伝導体に属する。この臨界磁界は超伝導と常伝導状態の自由エネルギー密度差 $\mu_0 H_C{}^2/2$ を与える重要な熱力学的パラメータでもあり、多くの場合 $\mu_0 H_C = 10^{-2}$ ～10^{-1} T（テスラ）程度である。

一方、Nb や V などの元素超伝導体、NbTi や Nb_3Sn などの金属間化合物超伝導体などは第二種超伝導体とよばれ、熱力学的臨界磁界 H_C よりも低い第一臨界磁界 H_{C1} から磁束が試料内に浸入しはじめ、H_C よりも高い第二臨界磁界 H_{C2} で磁界が完全に試料内に浸入し超伝導状態が壊れる。H_{C1} と H_{C2} の間の磁界で超伝導体内に浸入する磁束は、電子対波のコヒーレンスのために $\Phi_0 = h/2e$ を単位として取り込まれる。この単位となる磁束のことを（　㋗　）という。この第二種超伝導体における $\mu_0 H_{C2}$ の値は試料によっては数 10 T 以上にもなるので、この種の超伝導体材料はリニアモーターカーや MRI などの高磁界発生用マグネット線材として使用されている。

問１　文中の ㋐ ～ ㋗ に適当な語句を入れよ。

問２　文中の ① ～ ⑤ に適当な数式を入れよ。

問３　下線部 (a) について、電気伝導に寄与する電子がどうしてフェルミ準位付近のエネルギーをもつ電子のみであるのか説明せよ。

問４　下線部 (b) について、運動量を失う散乱要因を２つ示せ。

問５　フェルミエネルギーが 5.0 eV の金属のフェルミ速度と、この金属に－100 V/m の電界を印加したときの電子の平均速度をそれぞれ有効数字２桁で求めよ。ただし、$\tau = 4.0 \times 10^{-14}$ s、$m^* = 9.0 \times 10^{-31}$ kg、$e = 1.60 \times 10^{-19}$ C とする。

問６　第一種および第二種超伝導体において、それぞれ外部磁界を 0 から H_C 以上および 0 から H_{C2} 以上まで印加した場合の外部磁界と磁化の関係をグラフで示せ。ただし、常伝導状態での磁化は 0 とする。

問題３　次の文章を読んで以下の問に答えよ。（４０点）

p 型半導体内において、過剰少数キャリヤが x 方向に密度こう配（$\partial n/\partial x$）を持ったとする。このとき、拡散係数を D_e として、x 方向に垂直な単位面積を通って x 方向に単位時間あたり $-D_e(\partial n/\partial x)$ のキャリヤが流れる。電界 E_x が同時に存在する場合に流れる電流密度 $\boldsymbol{J}_e$ の x 方向成

分 J_{ex} は、電子の移動度を μ_e 、x における少数キャリヤ密度を n として

$$J_{ex} = (\quad ① \quad) E_x + (\quad ② \quad) \frac{\partial n}{\partial x} \tag{1}$$

と記述できる。外部から電界を印加されていない場合、最終的な定常状態で電流が流れていないことを考慮すると、E_x は誘起された内部電界で、拡散電流に抗している。この誘起電界に付随したポテンシャルを ϕ 、電子の電荷を $-e$ とすると、電子のポテンシャルは $-e\phi$ であるので、ボルツマン統計から、

$$n = n_0 (\quad ③ \quad) \tag{2}$$

となる。ただし、n_0 は熱平衡状態における電子密度で、x によらない一定値である。これらの関係から、定常状態では、$J_{ex} = 0$ であるので、

$$\frac{D_e}{\mu_e} = (\quad ④ \quad) \tag{3}$$

が成り立つ。これを（　⑤　）の関係式と呼ぶ。

次に、上記半導体の一端（$x=0$）から常に一定の量の過剰少数キャリヤが供給され、それが x の正の方向に向かって再結合により減衰しながら拡散している場合を考える。再結合時間を τ_n として、ある地点における少数キャリヤ密度 n の時間変化は、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n - n_0}{\tau_n} - \frac{\operatorname{div} \boldsymbol{J}_e}{-e} \tag{4}$$

と記述でき、式 (1) より、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n - n_0}{\tau_n} + (\quad ⑥ \quad) \frac{\partial n}{\partial x} + (\quad ⑦ \quad) \frac{\partial E_x}{\partial x} + (\quad ⑧ \quad) \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{5}$$

となる。ここで、拡散電流の項が支配的であるとして、$\dfrac{\partial n}{\partial x}$ と $\dfrac{\partial E_x}{\partial x}$ の項を無視すると、定常状態の少数キャリヤ分布を与える拡散方程式は

$$-\frac{n - n_0}{\tau_n} + (\quad ⑧ \quad) \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \tag{6}$$

とかける。この解は容易に求められ、積分定数 A を用いて

$$n - n_0 = A \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right) \tag{7}$$

となる。ここで、L_e は電子の（　⑨　）と呼ばれ

$$L_e = (\quad ⑩ \quad) \tag{8}$$

なる関係が得られる。

問1　文中の ① 〜 ⑩ に適当な語句または式を入れよ。
ただし、記号として、温度 T 、電子の静止質量 m、ボルツマン定数 k_B、プランク定数 h も用いてよい。

問２　Ge における電子の移動度が温度 300 K で $0.39\,\mathrm{m^2/V\cdot s}$ であるとする。電子の再結合時間を 10^{-5} s としたとき、電子の D_e と L_e を求めよ。有効数字は２桁とする。必要ならば、次の値を用いてもよい。

$$h = 6.63\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s},\quad k_B = 1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}},\quad m = 9.11\times10^{-31}\ \mathrm{kg},\quad e = 1.60\times10^{-19}\ \mathrm{C}$$

問題４　次の文章を読んで以下の問に答えよ。（４０点）

誘電体に外部から電界 $\boldsymbol{E}$ を加えた場合、一般に誘電体の構成原子・分子にかかる電界は、$\boldsymbol{E}$ とは異なる（　㋐　）電界 $\boldsymbol{E}_l$ を考える必要がある。この電界は、真空の誘電率を ε_0、誘電体に誘起される分極を $\boldsymbol{P}$ とすれば、次式となる。

$$\boldsymbol{E}_l = \boldsymbol{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}$$

$\boldsymbol{E}_l$ により誘起される個々の分子の双極子モーメントを μ とすると、両者は分極率 α を用いて、μ＝（　①　）の関係があり、また、双極子モーメントの密度を N とすると、誘起される分極 $\boldsymbol{P}$ は、N、μ を用いて $\boldsymbol{P}$＝（　②　）と書ける。したがって、一般に多種類の分子が存在したり、何種類かの分極がある場合には、j 種の分極率を α_j、その密度を N_j とすると、$\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{E}_l$ の関係は、

$\boldsymbol{P}$＝（　③　）$\boldsymbol{E}_l$

となる。この関係式と、電気変位 $\boldsymbol{D}$ と $\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{P}$ との間に成り立つ関係式

$\boldsymbol{D}$＝（　④　）

から、比誘電率 κ を ε_0、α_j、N_j を用いて次のように表すことができる。

$\dfrac{\kappa-1}{\kappa+2}$＝（　⑤　）

この式は、原子・分子のミクロな分極率とマクロな比誘電率とを関係づけるもので（　㋑　）の式と呼ばれる。

物質の誘電率は一般に印加する交番電界の周波数に依存し、このことを誘電分散という。誘電率は、その発現機構によって分類することができるが、（　㋒　）分極は、10^{10} Hz 以下の比較的低い周波数で分散を示すことが多い。これは、物質を構成する分子の（　㋓　）が電界の極性反転に伴って向きを変える発現機構に起因するものである。一方、（　㋔　）分極は、10^{12} ～ 10^{14} Hz の周波数領域で分散を示すことが多く、また、（　㋕　）分極は、10^{15} Hz 以上の高い周波数領域まで電界に応答する。

周波数 ω の交番電界に対する（　㋒　）分極に起因する比誘電率の周波数依存性は、

$$\kappa(\omega) = \kappa_\infty + \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{1 - i\omega\tau_p}$$

となり、この式を（　㋖　）と呼ぶ。ここで、κ_0、κ_∞ はそれぞれ、静電界および（　㋗　）

M 05 ... 6/8

分極の応答しない十分に高い周波数の電界に対する比誘電率であり、τ_pは（　㋗　）時間である。

問１　文中の ㋐ ～ ㋗ に適当な語句を入れよ。

問２　文中の ① ～ ⑤ に適当な式を入れよ。

問３　（ ㋒ ）分極、（ ㋔ ）分極、（ ㋕ ）分極のそれぞれの原理を図を併用して簡潔に説明せよ。

問４　（ ㋒ ）分極、（ ㋔ ）分極、（ ㋕ ）分極に基づく誘電率の実数部と虚数部の周波数依存性を、周波数を横軸としたグラフを描いて、簡潔に説明せよ。

問題５　次の文章を読んで以下の問に答えよ。（４０点）

（１）　ある１個の原子の中の電子系がもつ磁気双極子モーメントを求めるには、全電子の軌道角運動量 L、全スピン角運動量 S と全角運動量 J を知らなければならない。パウリの排他律によれば、主量子数 n、方位量子数 l、磁気量子数 m_z、およびスピン量子数 m_s で決まる量子状態 (n, l, m_z, m_s) には１個の電子しか入りえない。たとえば、$l = 1$ の場合を考えると磁界方向の角運動量成分は（　①　）、（　②　）、（　③　）の３つの値をとる。この３つの状態にそれぞれ$\pm\hbar/2$ のスピン状態があるから６個の電子を収容すれば、角運動量の合成したものも、スピンの合成したものも（　④　）となる。ただし、$\hbar = h/2\pi$（h はプランク定数）である。この電子系の磁気モーメントは、磁界が 0 であれば（　④　）となってしまう。つまり、閉殻構造をもつ原子の磁気モーメントは、$B = 0$ では（　④　）となり、磁界を印加してもわずかの（　⑤　）磁性を示すだけである。これに対して、不完全殻をもつ原子の磁気モーメントは大きくなることが予想される。例えば、3d 軌道が不完全な（　⑥　）族や不完全 4f 殻をもつ（　⑦　）類は、磁性材料として多く用いられている。このような不完全殻をもつ原子において、基底状態の電子軌道を決めるには、次のフント（**Hund**）の規則を適用すればよい。

フントの規則は

［１］パウリの排他律を満たし、かつ全スピン角運動量 S が（　⑧　）になるようにする。

［２］全軌道角運動量 L の最大値が［１］の条件と矛盾しないこと。

［３］全角運動量 J は、

不完全殻内の電子数が閉殻時の半分以下のとき　$J =$（　⑨　）

不完全殻内の電子数が閉殻時の半分以上のとき　$J =$（　⑩　）

となる。また、電子数が閉殻時のちょうど半分のときには、［１］の条件より $L =$（　⑪　）、$J =$（　⑫　）となる。

たとえば、（　⑥　）族の２価のイオンの 3d 軌道はフントの規則に従った電子配置を

示す。原子番号24のクロム（Cr）では4s軌道を電子が1個占めるので、Crが2個の電子を失った Cr^{2+} イオンでは、3d 軌道を（　⑬　）個の電子が占有することになる。また、原子番号27のコバルト（Co）は4s軌道を2個の電子が占めるので、Co^{2+}イオンでは、3d軌道を（　⑭　）個の電子が占有することになる。

問1　文中の ① ～ ⑭ に適当な語句あるいは数式を入れよ。

問2　Cr^{2+} と Co^{2+}の 3d 軌道のスピン配置を図示せよ。

問3　Cr^{2+} と Co^{2+}の全スピン角運動量 S、全軌道角運動量 L、全角運動量 J を求めよ。

（2）常磁性体（正磁性体）の磁化率は正の符号をもち温度の関数である。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_m$ を磁界 $\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}$ （μ_0は真空の透磁率）の中におくと、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_m$ が磁界により配向しようとすることによって磁化が発生する。このときの磁気モーメントのポテンシャルエネルギーは

$$U = -\boldsymbol{\mu}_m \cdot \boldsymbol{B}$$

で与えられる。単位体積中に N 個の大きさ μ_m $(=|\boldsymbol{\mu}_m|)$ の磁気モーメントが存在するものとすれば、熱平衡状態における磁化の大きさ M は、$x=\mu_m B/k_B T$ 　($B=|\boldsymbol{B}|$、k_B はボルツマン定数、T は絶対温度）を用いて、

$$M = N\mu_m L(x)$$

で与えられる。ここで、$L(x)$ は（　①　）関数であり、$x \ll 1$ であれば $L(x) \fallingdotseq x/3$ と近似できる。この近似を用いて磁化率を求めると

$$\chi_m = (\quad ② \quad)$$

となる。この関係は（　③　）の法則と呼ばれる。

問4　文中の ① ～ ③ に適当な語句あるいは数式を入れよ。

問5　常磁性体の例を２つ、元素記号を用いて表せ。