

# 物性デバイス基礎論

# 目次

第 1 章	量子力学の基礎	2
1.1	はじめに . . . . .	2
1.2	Bohr の原子 P.1-4 . . . . .	2
1.3	量子数 P.4-10 . . . . .	3
1.4	Pauli の排他原理・原子の電子構造 . . . . .	5
1.5	光の粒子性と物質の波動性 . . . . .	5
1.6	波動方程式 . . . . .	5
1.7	波動方程式の利用 . . . . .	6
1.8	波動関数の吟味の諸項目 . . . . .	12
第 2 章	統計力学	14
2.1	占有確率・状態密度・分布関数 . . . . .	14
2.2	古典統計-マクスセル・ボルツマン統計 . . . . .	15
2.3	準古典統計-ボーズ・アインシュタイン統計 . . . . .	16
2.4	量子統計-フェルミ・ディラック統計 . . . . .	18
第 3 章	結晶の状態	21
3.1	結晶を扱う準備 . . . . .	21
3.2	原子間力と化学結合 . . . . .	22
3.3	X 線と結晶 . . . . .	22
3.4	格子振動 . . . . .	24

## 第 1 章

# 量子力学の基礎

### 1.1 はじめに

「物性」とは固体の物理的性質を意味し、「デバイス (device)」とは特に固体材料を使って作成されたある機能を示すものを意味する。また、ここでの材料は電子材料を指している。

例えば、電子材料は導体、絶縁体、半導体の 3 つに分類されるがどれほど思いつくだろうか。またそれらには有効な規則性が一見すると見えない\*1。つまり物質の構造に対し一定の理解が必要だということだ。

### 1.2 Bohr の原子 P.1-4

#### 1.2.1 水素原子

水素原子は原子核に電荷  $e$  の正電荷、その周りに電荷  $e$  の電子が回っている。この原子のエネルギーを原子核の周りをまわる電子の持つエネルギーとして\*2計算する。ここでは原子核と電子のクーロン力と、遠心力が釣り合っていることを用いる。

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} &= \frac{mv^2}{r} \\ \Leftrightarrow mv^2 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \therefore E &= \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}\end{aligned}\tag{1.1}$$

と、このようになる。

---

\*1 初回ノート参照

\*2 原子核は静止していると考ええる。

## 1.2.2 Bohr の量子条件

いきなり Bohr が提唱した量子に対する条件式。

$$\begin{aligned} mvr &= n \frac{h}{2\pi} \\ &= n\hbar \end{aligned} \quad (1.2)$$

を導入する。この式 (1.2) を式 (1.1) に代入することで

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \\ &\simeq 13.6 \frac{1}{n^2} \end{aligned} \quad (1.3)$$

となり、 $E_n \propto n^{-2}$  であることがわかる。さらに、

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} \cdot n^2 \quad (1.4)$$

であるから、 $r_n \propto n^2$  ということまでわかる。

ここでの  $n$  を主量子数<sup>\*3</sup>という。この量子数の変化させると  $E_n, r_n$  が飛び飛びの値で変化する。図はエネルギーについてのものである。電子についてもその存在する場所はエネルギー同様に飛び飛びに分布する。

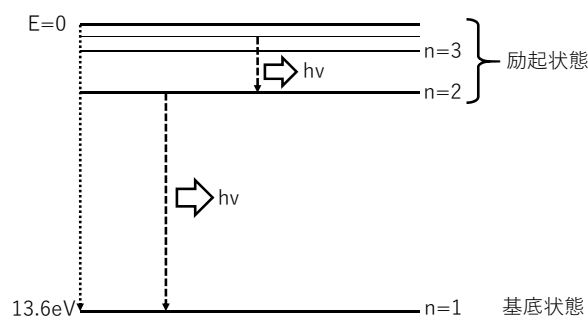


図 1.1  $E_n$  の様子

## 1.3 量子数 P.4-10

難解であるため教科書をよく読むこと

### 1.3.1 主量子数

前節で扱った  $n$  のことである。原子核の周りをまわる電子の持つエネルギーの大きさや、その電子の軌道の大きさを示している。

---

<sup>\*3</sup> 自然数をとる数

### 1.3.2 角運動量子定数

Bohr の理論は Sommerfeld が拡張して、”周回運動をする粒子においては、その運動量をそれに対応する座標について積分した位相積分が  $h$  の整数倍に等しい”となった。運動量を  $p$ 、座標を  $q$  とすると

$$\oint p dq = nh \quad (1.5)$$

と書ける。円軌道の場合は運動量は一定で、これを円周に沿って  $q$  について積分をすると、

$$\begin{aligned} \oint m_e v dq &= 2\pi m_e v r \\ &= nh \\ \therefore m_e v r &= n\hbar \end{aligned}$$

このようにして式 (1.2) が得られる。

クーロン力による電子の運動は楕円運動であると考えてよいが Sommerfeld は Bohr の理論を楕円に拡張した。ここでその電子の軌道の楕円の半長軸と半短軸を  $a, b$  とする。そして式 (1.5) を用いて計算する\*4と

$$\left. \begin{aligned} \oint p_\varphi d\varphi &= kh \\ \oint p_r dr &= gh \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

となり、いろいろあって

$$\begin{aligned} a &= \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} n^2 = r_1 n^2 \\ b &= \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} k n = r_1 k n \end{aligned} \quad (1.7)$$

ここでの  $r_1$  は Bohr の半径\*5である。また  $k, n$  は計算の過程で与えられた自然数である。そして全エネルギーは式 (1.3) で同じく与えられる。

以上の計算で主量子数  $n$  は電子の楕円軌道の半長軸を Bohr 半径の値として決定する数だとわかり、それに対し  $k$  は半短軸のみを決定しエネルギーに関係はない。しかし、式 (1.6) から  $k$  は角運動量に対応していることがわかる。実験結果の兼ね合いから  $l = k - 1$  を置く。これを角運動量子定数という。

この角運動量子定数は  $n - 1$  以下の自然数を取り、電子の角運動量と電子の軌道を示してる。

### 1.3.3 磁気量子定数

3 次元的な電子の運動を決定するには 3 つの量子数が必要である。前述の  $n, l$  は電子の軌道の大きさ、形状の 2 次元的な要素を決定してきたため 3 つ目の量子数は軌道面の傾きを決定するものである。出所は磁界に対する傾きが特定のものであるという量子条件で軌道角運動量  $p_\varphi$  の磁界方向成分  $p_{\varphi H}$  が

$$p_{\varphi H} = m\hbar$$

となるというものである。ここから、

$$m = l, l - 1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -(l - 1), -l$$

これを磁気量子数とする。

---

\*4 教科書 P.5 を参照

\*5 式 (1.4) で  $n = 1$

### 1.3.4 スピン量子数

実験事実との兼ね合いから以下のように与えられている。

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

## 1.4 Pauli の排他原理・原子の電子構造

### 1.4.1 Pauli の排他原理とは

原子における電子の配置に関する原理。 $n, l, m, s$  の 4 つの量子数で規定される 1 つの量子状態に、電子は 1 個しかないというもの。ここで  $n = 1, 2, 3, \dots$  に対し殻の名前を K, L, M... と対応させると各殻に収まる電子の数\*6がわかる。

## 1.5 光の粒子性と物質の波動性

教科書 P.15-18 を参照

## 1.6 波動方程式

### 1.6.1 公式とその解釈

シュレディンガーの波動方程式\*7は以下のとおりである。

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + (E - V) \varphi = 0 \quad (1.8)$$

この式において  $\varphi$  は波動関数、 $E$  は全エネルギー、 $V(x, y, z)$  はポテンシャルエネルギーを表している。したがって、 $E - V$  は運動エネルギーを表し、 $m$  は粒子の質量である。以下のハミルトン演算子を波動関数（式 (1.8)）に作用させたものと考えてもよい。

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V = E \quad (1.9)$$

また、さらに詳しく述べると全エネルギーを表す  $E$  は波長の逆数である波数  $k$  の関数としてあらわされるものであり、波動関数は複素数を返す関数であるが、その大きさの 2 乗である  $|\varphi|^2$  は粒子の存在確率を表す。波動関数が何の関数かは波動方程式の利用法とともに述べる。

話は変わるが波動関数は粒子の存在確率を表す確率を表す関数であるため、以下の規格化条件がある。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi dt = 1 \quad (1.10)$$

---

\*6  $2n^2$  個

\*7 詳しくは教科書 P.18-25 をよく読むこと。ここでは表面的な解釈のみを扱う。

### 1.6.2 一次元の波動方程式の導出

弦の振動を表す方程式は変位を  $u$  とする以下のように書ける。

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

さらに  $u$  は正弦波の解をもつことが明らかなので

$$u = \varphi e^{i\omega t}$$

とおくと、時間が消去されて以下の微分方程式になる。

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + k^2 \varphi = 0, \quad k = \frac{\omega}{c}$$

さらに、 $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ 、 $\lambda = \frac{h}{p}$ 、 $p = \sqrt{2m(E - V)}$  より以下のようなになる。

$$\frac{\hbar^2}{2m} \varphi + (E - V) \varphi = 0 \quad (1.11)$$

これが一次元での波動方程式でこれを三次元に拡張したら式 (1.8) になる。

### 1.6.3 波動方程式の解について

式 (1.8) を式変形すると、

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \varphi = 0$$

になり、さらに

$$k^2 = \frac{2m(E - V)}{\hbar^2}$$

をおくことで

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + k^2 \varphi = 0 \quad (1.12)$$

このような 2 階の同次微分方程式となる。これを解くと、

$$\phi = Ae^{jkx} + Be^{-jkx} \quad (1.13)$$

になる。

## 1.7 波動方程式の利用

式 (1.13) と  $k$  の値を考えるが多くの場合  $\varphi$  は解くことができない。そのため解の中にある 2 つの任意定数を使って知りたい数値を得る。また、ポテンシャルが変化するところを境界とみなし領域ごとに場合を分け計算した後、境界条件を導入して計算を進める。

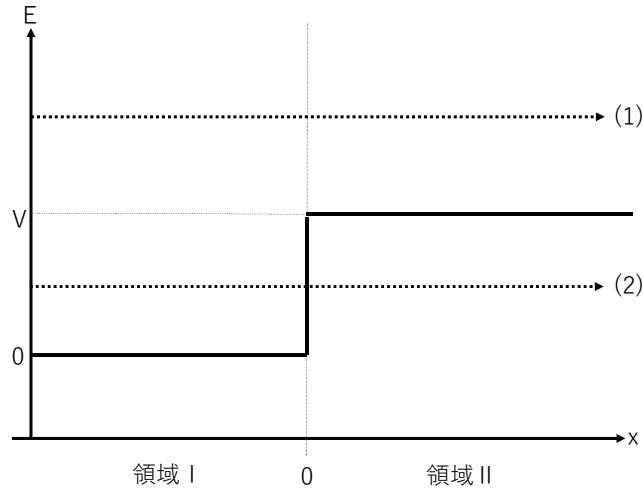


図 1.2 階段状のポテンシャル

### 1.7.1 階段状ポテンシャル中の粒子

図 1.2 のような状態を考える。まずは場合 (1) の粒子のエネルギーが階段状のポテンシャルより高い位置を進む場合を考える。粒子のエネルギーが十分に大きいことから、何事もないように粒子は直進することが予想される。領域 1、領域 2 において  $k_1, k_2$  は、

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$$

となる。このことを念頭に式 (1.13) から波動関数を算出すると、

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= A_1 e^{jk_1 x} + B_1 e^{-jk_1 x} \\ \varphi_2(x) &= A_2 e^{jk_2 x} + B_2 e^{-jk_2 x} \end{aligned}$$

ここで境界条件を以下のように与える。

$$\begin{aligned} \varphi_1(0) &= \varphi_2(0) \\ \varphi_1'(0) &= \varphi_2'(0) \end{aligned}$$

さらに現実に即した条件として、領域 2 は  $x$  を大きくしたとき粒子を反射させるものがあるわけではない。したがって  $B_2 = 0$  (footnote  $B_2$  を含む項が領域 2 の粒子のうち  $x$  軸負の方向に進むものを示している。である。これらの条件から任意定数は以下のような関係となる。

$$A_1 + B_1 = A_2, \quad jk_1 A_1 - jk_1 B_1 = jk_2 A_2$$

この場合 (1) で知りたいのは領域の境界で粒子が反射するの否か。反射率  $R$  は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} R &= \frac{B_1^* B_1}{A_1^* A_1} = \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) \\ &= \left( \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E-V}}{\sqrt{E} + \sqrt{E-V}} \right) \neq 0 \end{aligned}$$



意外な結果が出た。

続いて考えるのは場合 (2) で、ここでは粒子のものより大きいポテンシャル障壁を前にどのようなふるまいを見せるかである。場合 (1) との違いは  $k_2$  の値であり、以下のように虚数となる。

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}j \quad (\because V > E)$$

よってここで  $k_2 = jk$  と置いて計算を進めると、

$$\begin{aligned}\varphi_1(x) &= A_1 e^{jk_1 x} + B_1 e^{-jk_1 x} \\ \varphi_2(x) &= A_2 e^{-k}\end{aligned}$$

このようになる。ここではすでに  $B_2 = 0$  としてしまっている。ここからさらに境界条件を適用し、

$$A_1 + B_1 = A_2, \quad jk_1 A_1 - jk_1 B_1 = -k A_2$$

したがって、反射率  $R = 1$ 、透過率  $T = 0$  となる\*8。しかし透過率が 0 だからと言って全く  $x > 0$  に粒子が存在しないわけではない。浸潤関数というものがあり、これは波動関数の 2 乗比例する。

$$w(x) = |\varphi(x)|^2 = A_2^2 e^{-2kx} > 0$$

微量ではあるが浸潤が認められる。

## 1.7.2 ポテンシャルの障壁

図 1.3 の状況を考える。3 つの領域に分かれていてそれぞれ  $k_1, k_2, k_3$  の値は以下の通り。

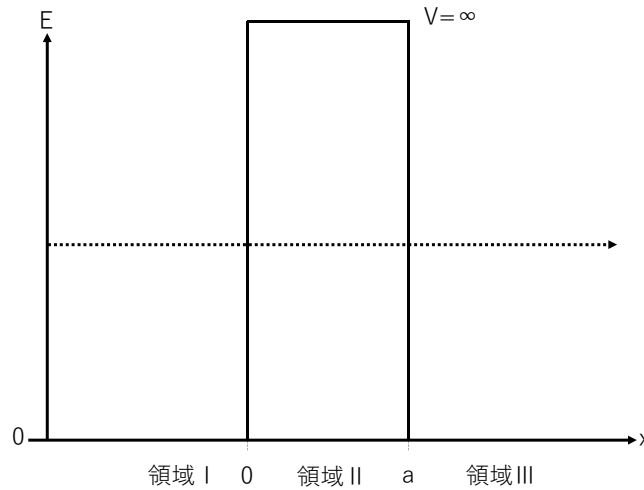


図 1.3 ポテンシャル障壁

$$\begin{aligned}k_1 &= k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ k_2 &= \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}j (= jk)\end{aligned}$$

\*8 詳し計算は後で説明する。

式 (1.2) を用いると各領域の波動関数は

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= A_1 e^{jk_1 x} + B_1 e^{-jk_1 x} \\ \varphi_2 &= A_2 e^{-kx} + B_2 e^{kx} \\ \varphi_3 &= A_3 e^{jk_1 x}\end{aligned}$$

このように解ける。 $B_3 = 0$  は先の階段上ポテンシャルを考えた時と同じ理由で省いている。そしてここから  $x = 0, a$  における境界条件を適応すると、

$$\begin{aligned}A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 \\ jk_1 A_1 - jk_2 B_2 &= -kA_2 + kB_2 \\ A_2 e^{-ka} + B_2 e^{ka} &= A_3 e^{jk_1 a} \\ -kA_2 e^{-ka} + kB_2 e^{ka} &= jk_1 A_3 e^{jk_1 a}\end{aligned}$$

ここまで来たら目的の透過率を計算する。

$$\begin{aligned}T &= \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \\ &= (\text{教科書 P.31 の近似計算}) \\ &\simeq \frac{4}{e^{2ka} + 4}\end{aligned}$$

さらに指数関数の項に比べ 4 は無視できると仮定すると、

$$T \simeq A e^{-2ka} = A e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}a} \quad (A \text{ は定数})$$

この結果から障壁の幅  $a$  が小さいまたは障壁のポテンシャル  $V$  が小さい時、多くの粒子が投下することがわかる。

### 1.7.3 ポテンシャル箱の中の粒子

図 1.4 の状況を考える。基本的には行うことは変わらない。まずは 3 つの領域での  $k$  の値をもとめる。以下

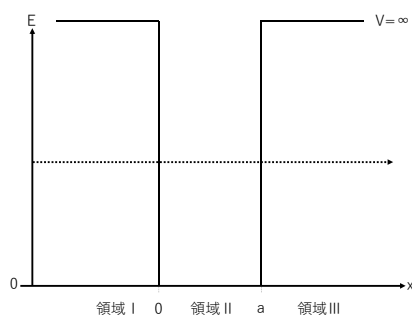


図 1.4 ポテンシャル箱

の通りである。

$$\begin{aligned}k_1 = k_3 &= jk \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)} \\ k_2 &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}\end{aligned}$$

結局のところは

$$k_1 = k_3 \rightarrow \infty$$

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

この状況は  $V \rightarrow \infty$  であるため、そしてここから 3 つの領域の波動関数を計算すると以下の通り\*<sup>9</sup>。

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 0 \\ \varphi_2 &= A_2 e^{jk_2 x} + B_2 e^{-jk_2 x} \\ \varphi_3 &= 0\end{aligned}$$

最後に境界条件から

$$\begin{aligned}A + B &= 0 \\ A_2 e^{jk_2 a} + B_2 e^{-jk_2 a} &= 0\end{aligned}$$

このようになる。これはすなわち領域 1,3 には電子が存在しえないということである。また、初期条件を行列で表現すると、

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{jk_2 a} & e^{-jk_2 a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = 0$$

ここから

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{jk_2 a} & e^{-jk_2 a} \end{pmatrix} = \mathbf{M}$$

とおくと、任意の定数の縦ベクトルは  $\text{Ker}(\mathbf{M})$  であることが分かる。さらにその存在条件は  $\det(\mathbf{M}) = 0$  であるので実際に計算する。

$$\begin{aligned}\det(\mathbf{M}) &= e^{-jk_2 a} - e^{jk_2 a} = 0 \\ \Leftrightarrow e^{2jk_2 a} &= 1 \\ \therefore k &= \frac{n\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (k \text{ は波数})\end{aligned}$$

話はずいぶんとそれているようにも見えるが、計算はさらに粒子のエネルギーの計算に移る。

$$\begin{aligned}E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} \\ &= \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}\end{aligned}$$

次に波動関数の大きさを計算。

$$\begin{aligned}|\varphi| &= A(e^{jka} - e^{-jka}) \\ &= 2jA \sin \frac{n\pi}{a} x\end{aligned}$$

ここまでくると式 (1.10) の条件を使って任意定数を算出できそうである。計算は割愛するが、規格化条件より、

$$2A_2 = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

---

\*<sup>9</sup> 実際極限を飛ばしたところで  $\varphi_1 \varphi_3 = 0$  とはならない。これは極限を飛ばした後の値を考えたときに  $B_1 = B_3 = 0$  でなければ辻褄が合わないという理由からその式を採用している。

これで波動関数は

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

波動関数が最後まで求まる数少ない問題であるため、テストに出やすい問題であるといえる。

しかし、ポテンシャル箱の障壁が無限大である状況は現実的なものではない。よって有限で粒子のエネルギーよりは大きい場合のポテンシャル箱についても考える。毎回のことであるが  $k$  の値から

$$k_1 = k_3 = jk \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV - E}$$

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

これにより各領域での波動関数は

$$\varphi_1 = A_1 e^{-kx}$$

$$\varphi_2 = A_2 e^{jk_2 x} + B_2 e^{-jk_2 x}$$

$$\varphi_3 = B_3 e^{-kx}$$

かなり複雑になってしまった。境界における各波動関数の関数値の一致と、微分による値の一致で境界条件を与えるが書くだけ面倒なのでここも割愛する。

結果だけ述べると、障壁が有限の場合のポテンシャル箱の粒子は若干障壁の外側への染み出しが起こる。また、障壁の高さが低いほど箱の中の粒子の量が染み出しによって少なくなるといえる。

#### 1.7.4 調和振動子

いきなり調和振動子を扱う前に、力学で学んだ振動の式についておさらいする。まず基本式は以下の通りである。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -fx \quad \omega^2 = \frac{f}{m}$$

この2式を合わせることで

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

このような2回の微分方程式が立ち、これは容易に解け、

$$x = A \cos \omega t \quad f = m\omega^2$$

この振子の動きだけでなくその振子が持つエネルギーに注目すると

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}fx^2$$

$$= \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$$

とここまで悩むことなく計算は進み、正直簡単である。しかしこのような計算は量子に対しては通用せず難解を極める。実際に量子論で立式すると以下の式になる。

$$\frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \frac{2m}{\hbar} \left( E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \varphi$$

当然であるがこの微分方程式は解けない。それでの得るものが無いわけではなく、解の存在条件はわかる。以下の式である。

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

解の存在はすなわち粒子の存在となるわけだがこれでは粒子が等間隔に存在するというようにとれる。

後からではあるがこの式を考える状況について少々説明が必要であろう。これは主に結晶中の分子、原子がその平衡状態を離れる時、その離れる幅が小さいときは元の平行に戻ろうとする復元力が働くと考えられ導かれた式である<sup>\*10</sup>。その背景を知ると粒子が等間隔に存在するという結果も当然のことと理解できるだろう。

### 1.7.5 球対称ポテンシャル

そもそも球対称ポテンシャルがどのような状態であるのかを示さなければ始まらない。ここで扱うポテンシャルは対象の中心からの距離を  $r$ <sup>\*11</sup>として与えると以下の式<sup>\*12</sup>で表される。

$$V = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ここから式 (1.8) を使いたい、今は極形式で考えているため  $\nabla^2$  演算子が少し様子を変える。

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

これを式 (1.8) に代入することで波動方程式が立つ。覚えることはまずできないが一応解の存在条件について言及する。解は 1.3 節で説明した量子数がスピン量子数を除き 3 つすべて定まるとき存在する。

### 1.7.6 周期的ポテンシャル

詳しい計算はもはやできないので図によるイメージで理解されたし。

### 1.7.7 水素分子

これも基本的には図による理解で何とかしたい。

## 1.8 波動関数の吟味の諸項目

波動関数の運用の間に粒子に関する様々な指標といえるものが表れたでここでまとめる。

### 1.8.1 位相速度

波動関数が何らかの形で以下のように解けたとする。

$$\varphi(x) = Ae^{jkx} + Be^{-jkx}$$

<sup>\*10</sup> 詳しくは教科書 P.35

<sup>\*11</sup> 球対称を考える場合は極座標が便利である。  $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$

<sup>\*12</sup> 暗に電子を考えていることが分かる

これは言わば停止している瞬間<sup>\*13</sup>を扱っているのでここに時間の要素を加える、つまり  $e^{-j\omega t}$  をかける<sup>\*14</sup>。

$$\varphi(x, t) = Ae^{j(kx - \omega t)} + Be^{-j(kx + \omega t)}$$

位相速度は位相の位置  $x$  の時間微分で求められる。ここで位相速度の条件は  $kx - \omega t$  が一定であることなので

$$x = \frac{\omega}{k}t + C \quad (C \text{ は定数})$$
$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}$$

このように算出できる。もう一方も同様の計算で算出できる。

## 1.8.2 群速度

物質を波であるにとらえたときその所在は波動関数で表すことができるが、これには幅があるため速度を考える時はその広がった波全体について考えなければならない。ここで現れるのが群速度というもので広がっている波の平均の速度を採用しそれを群速度と呼んで扱う。群速度は以下の式で定義される。

$$V = \frac{d\omega}{dk} \quad (1.14)$$

この定義を使って実際に計算を進めてみる。

$$\omega = \frac{\pi mv^2}{h}, \quad k = \frac{2\pi mv}{h} \text{ より}$$
$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{d\omega}{dv} \cdot \frac{dv}{dk} = v$$

結果だけ見ると落ち着けるものになっている。

## 1.8.3 反射率・透過率

これは波動関数の任意定数の理解から自ずと出てくる。これまででよく扱った 1 次元の波動関数の解には 2 つの任意定数があったがこれは進行方向に対する粒子の存在する量を表している。ここから反射率、透過率の式は出てくるだろう。

---

<sup>\*13</sup> 時間  $t$  によらないという意味

<sup>\*14</sup> なぜマイナスなのかは位相速度を出した時の整合性であると考えられる。 $Ae^{jkx}$  は  $x$  軸性の方向に進む粒子を表していて位相速度も正であることが望ましいからである。

## 第 2 章

# 統計力学

この章では粒子を扱う上での基本的な統計の方法を紹介する。紹介する統計の方法は 3 つと多くないのですべて覚えることが望ましい。

### 2.1 占有確率・状態密度・分布関数

ここでは統計で現れる 3 つの関数について説明をする。まずは分布関数である。

漠然と分布関数といっても一体何の分布関数か分かったものではない。この章で扱うのは速さの分布関数とエネルギーの分布関数である。これらは別々の関数  $f, g$  によって書き分けられるが本質的には何ら違いはない。

では次にいかにして分布関数を算出するのか。これに関しては以下の式の成立<sup>\*1</sup>を覚えてもらいたい。

$$(\text{分布関数}) = (\text{占有確率}) \times (\text{状態密度})$$

この道理を理解するだけで大方は理解したようなものである。

では次は占有確率の説明であるがこれは正直説明しがたく、基本的に自らの力での証明は不可能であり、与えられた状態からの出発となる。

最後に状態密度の説明に移る。これは分布関数の規格化条件を適応して導出するもので後出しな印象を受ける。この式を最初から分かっていたいなくてもあまり問題はない。以下さらに詳しく述べる。

#### 2.1.1 分布関数の対象とは

分布関数といっても一体何の分布関数なのかはいまだ明らかではない。具体的に例を挙げる。理解の一助になればいい。

まず初めは内部エネルギーの分布関数を扱う。粒子の総数  $N$  に対し内部エネルギーが  $E_m$  である粒子の数を  $N_m$  とすればその粒子の存在する確率は

$$P(E_m) = \frac{N_m}{N}$$

---

<sup>\*1</sup> もちろんすべての分布関数に成立する式ではあるが、注目するのはエネルギーの分布関数に対する式である。その時この形は変数を  $E$  のみにしたときに成立する。

となり、とても簡単な話であるのだが、この  $P(E_m)$  が内部エネルギーの分布関数<sup>\*2</sup>となっているのである。では平均はどうなるのか。察しが良ければここは期待値であることが想像できる。

$$\langle E_i \rangle = \sum_{m=1}^n E_m P(E_m)$$

## 2.2 古典統計-マクスウェル・ボルツマン統計

### 2.2.1 対象とする粒子・占有確率

互いに区別ができ、粒子間の相互作用が小さい粒子が対象。例として理想気体が挙げられる<sup>\*3</sup>。証明は抜きに以下に占有確率  $a(E)$  を与える。

$$a(E) = e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.1)$$

証明は教科書を参照されたい。また補足として、ここでの  $E$  は粒子の運動エネルギーを指していることを覚えてほしい。

### 2.2.2 分布関数

第一の目標として速度の分布関数を導出したい。とりあえずは分布関数の因数である占有確率に注目し  $E$  を計算する。

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

ここから状態密度を  $C$  と置いておけば

$$f(v_x, v_y, v_z) = C e^{-\frac{1}{2k_B T} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

という形になる。ここで規格化条件を使い  $C$  を決定する。まずは両辺に  $dv_x dv_y dv_z$  をかけ積分の準備<sup>\*4</sup>をするが、ここで

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$$

の置き換えを使うと多少計算ができ、なおかつ  $v$  の式に戻すことができる。ここからは常人ではできない計算を進めた結果  $C$  は判明し、

$$f(v)dv = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2k_B T} mv^2} dv \quad (2.2)$$

速度の分布関数が分かったので、次はエネルギーの分布関数を導出する。式 (2.2) に対し  $mv^2/2 = E$  を代入する形で得られる。計算はノートを見ることにして、結果を以下に与えると

$$g(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{k_B} \left( \frac{E}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (2.3)$$

となる。

<sup>\*2</sup> 以下分布関数という表現を繰り返すが、これは確率論の授業における (確率) 密度関数である。従って規格化条件は積分が 1 になるというものである。

<sup>\*3</sup> この節は実際に理想気体の想定で話が進む。

<sup>\*4</sup>  $dv = dv_x dv_y dv_z$  という意味である。



## 2.2.3 状態密度

式 (2.3) からエネルギーに関する状態密度が判明する。

$$(\text{状態密度}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{k_B} \left( \frac{E}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

このようになるがここから

$$(\text{状態密度}) \propto \sqrt{E}$$

であることが分かる。同様に占有確率は  $\exp(-E/k_B T)$  に比例し、その積が分布関数であるので教科書 P.66 の図のようになる。このような図はこれから紹介する他の統計方法に対しても示されるが、正しく覚えておくとうい。

## 2.2.4 エネルギーの等分配則

$E$  は粒子の運動エネルギーであるとして計算を進めたが、当然運動には  $x, y, z$  の 3 方向が考えられるので分けて考えてみる。

$$E = E_x + E_y + E_z$$

これがどのように分配されるのかを明らかにしたいが等分されていると考えるのが自然である。実際に以下の  $x$  方向の速度の 2 乗の平均\*5を式を解くことで 1 方向に分配されたエネルギーの値が算出できる。

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= C \iiint v_x^2 f(v) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{k_B T}{m} \end{aligned}$$

もちろんそのほかの方向においても計算の結果は変わらないので

$$E_x = E_y = E_z = \frac{1}{2} k_B T \quad \therefore E = \frac{3}{2} k_B T$$

となる。

## 2.3 準古典統計-ボース・アインシュタイン統計

### 2.3.1 対象とする粒子・占有確率

互いに区別ができずパウリの排他原理\*6に従わない粒子が対象。具体例としてフォトン、フォノンが挙げられる。ここでも M-B 統計の時と同様に証明なしに占有確率を与える。

$$a(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} \quad (2.4)$$

この式 (2.4) で与えられる占有確率は  $E \gg k_B T$  であるときに

$$a(E) \simeq e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

---

\*5 確率論における期待値の計算である。

\*6 原子中の電子の配置に関する原理。4 つの量子数が決定したら電子はただ 1 つに定まる。

となるので  $E$  が十分に大きい場合は M-B 統計の場合に近づいてゆくことが想像できる。

ところで、ここでの  $E$  は光子のエネルギーであるのだから  $E = h\nu$  である。したがって先の M-B 統計では連続であった  $E$  もこの B-E 統計では離散的な値をとる。

### 2.3.2 状態密度

M-B 統計の時とは違い、先に状態密度を導出する。というのも今扱ってる光子や次に扱う電子は波数  $k$  を 3 次元でとった波数ベクトルの関数で与えることができる<sup>\*7</sup>。

では導出に移る。状態密度  $N(k)$  は波数  $k$  の粒子が単位体積中にどれほどあるのかというものだが、いきなりは波数は扱えない。よってまずは  $n$  についての状態密度を計算する。 $n$  が何なのかについても注目してほしい。

$x$  軸正方向に限定してその方向に進んでいる粒子の量は  $A \exp jkx$  で表すことができる<sup>\*8</sup>。さらに粒子の存在する領域  $x$  座標については  $x$   $xL$  であったとき、

$$Ae^{jkx} = Ae^{jk(x+L)}$$

この式が成立する。この式は  $x, x+L$  での位相が同じであることを示しているがこれがこの統計の条件である<sup>\*9</sup>と考えるのが良いだろう。すると位相が同じということには  $2\pi n$  の自由度が存在するので

$$\begin{aligned} k_x L_x &= 2\pi n_x \\ \therefore n_x &= \frac{k_x L_x}{2\pi} \end{aligned}$$

このように<sup>\*10</sup>なる。ここで導出に入る前に述べた  $n$  を以下の式で定義する。

$$\begin{aligned} n &:= n_x n_y n_z \\ &= \frac{k_x k_y k_z}{(2\pi)^3} \cdot L_x L_y L_z \\ &= \frac{k_x k_y k_z}{(2\pi)^3} \cdot V \\ \therefore \frac{n}{V} &= \frac{k_x k_y k_z}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

ここまでの計算は理解が苦しく、結果だけ覚えるのでも構わない。さらに計算は進み、

$$\begin{aligned} N(k)dk &= d\left(\frac{n}{V}\right) \\ &= \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \quad (dv = dv_x dv_y dv_z \text{ と同様}) \\ &= \frac{k^2}{2\pi^2} dk \end{aligned}$$

<sup>\*7</sup> 確かに可能だが本書では厳密にはやらない。1 次元の話を経る形でその風を装う

<sup>\*8</sup> 波動関数を扱った章を読むとよい。また位置の情報が入っているがすぐには気にしない。ちなみに  $k$  が波数であることはくどいが確認しておく。

<sup>\*9</sup> どうしてそうなるかは考えないほうが良い。大事なことは状態密度を考えるうえで用意した空間内には波が切りよく入っているということへの理解である。

<sup>\*10</sup> 突然の添え字は単なる強調である。

完成形が見えたかに思える。しかし、実験結果との兼ね合いから、結局状態密度関数は

$$N(k)dk = \frac{k^2}{\pi^2} dk \quad (2.5)$$

さらにこの式 (2.5) を角振動数  $\omega$  の式に変数を変えたい。

$$\begin{aligned} k &:= \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \\ \rightarrow dk &= \frac{d\omega}{c} \end{aligned}$$

これを式 (2.5) に代入し

$$N(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (2.6)$$

### 2.3.3 分布関数

もう占有確率と状態密度をかけるだけであるが、エネルギー  $E$  が角振動数によって

$$E = \hbar\omega$$

で表されることを今一度思い出すと、最終的に以下の式 ( ) になる。これは角振動数の分布関数である。

$$f(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (2.7)$$

またエネルギーの分布関数は  $\hbar\omega f(\omega)$  で良い。

先にも述べたが、教科書 P.66 のようなグラフの理解は必ずしなければならない。

## 2.4 量子統計-フェルミ・ディラック統計

### 2.4.1 対象とする粒子・占有確率

互いに区別ができないが、パウリの排他原理にしたがう粒子が対象。正しくこれは電子のことである。そして占有確率を以下に与える。

$$a(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_f}{k_B T}} \quad (2.8)$$

この式 (2.8) には今までにない  $E_f$  という物理量が表れている。まずはこの物理量の理解から始める。これにはまず式 (2.8) に対し  $T = 0$  を仮定する。すると

$$a(E) = \begin{cases} 0 & (E \geq E_f) \\ 1 & (E < E_f) \end{cases}$$

となる。さらに  $T$  が一般の場合は、

$$a(E_f) = \frac{1}{2}$$

でありここからうっすらと  $E_f$  とは  $a(E) = 1/2$  を満たす  $E$  であるということが分かってくる。

## 2.4.2 状態密度

F-D 統計における状態密度は電子波のモード数というものから求めるが実際のところ B-E 統計で行った計算と全く同じである。 $x$  軸に限定し

$$e^{jkx} = e^{jk(x+L)}$$

からスタートするところから同じ<sup>\*11</sup>なのである。ここから波数  $k$  に対して B-E 統計の時と同様の計算を進める。

$$N(k)dk = \frac{k^2}{2\pi^2}dk$$

この式まで来ると B-E 統計では実験結果との兼ね合いから左辺のみ 2 倍したが、ここでは電子のスピンが 2 通りあることを理由に左辺を 2 倍する。したがって状態密度は

$$N(k) = \frac{k^2}{\pi^2}dk \quad (2.9)$$

である。

F-D 統計では  $E$  についての分布関数が欲しい。よって式 (2.9) の変数を変えたい。

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ より} \\ k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad dk = \frac{m}{\hbar^2 k} dE$$

この 2 式を式 (2.9) に代入し、

$$N(E)dE = 8\pi\sqrt{2} \left( \frac{m^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \right) \sqrt{E} dE \quad (2.10)$$

## 2.4.3 分布関数

F-D 統計におけるエネルギーの分布関数は

$$g(E)dE = 8\pi\sqrt{2} \left( \frac{m^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \right) \sqrt{E} a(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E-E_f}{k_B T}} dE \quad (2.11)$$

そして、式 (2.11) の積分は電子の総数を表している。

$$\int_0^\infty g(E)dE = N \quad (2.12)$$

## 2.4.4 $E_f$ の動き

$E_f$  は占有確率  $a(E)$  が  $1/2$  になるときの  $E$  であると説明したが、さらに詳しく扱いたい。考えるのは温度上昇時の  $E_f$  の動きでこの時電子の総数は一定であると仮定する。簡単な考え方は  $E_f$  が不変であると仮定して出てくる不都合な点を解消するように  $E_f$  の動く方向を決める方法だ。図 2.1 は  $E_f$  不変のまま温度を上昇させたときの分布関数のグラフである。

<sup>\*11</sup> 正確には係数  $A$  がなくなっているのだが計算という面では同じだということである。

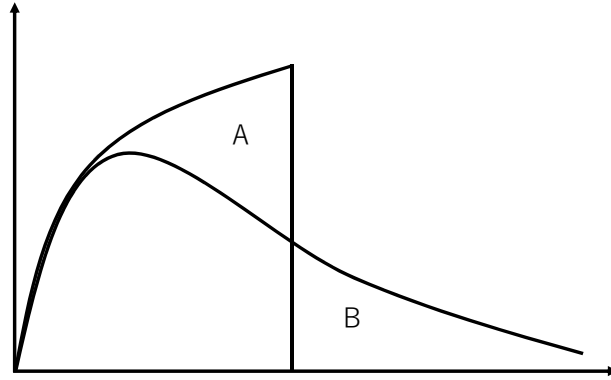


図 2.1  $E_f$  不変を仮定した占有確率

早速不都合が現れる。図 2.1 中の領域 A の面積と領域 B の面積では A のほうが大きくなってしまふのだ。これは電子の総数が一定であることに矛盾し、この矛盾を解消する  $E_f$  の動かし方は小さくするほうである。このことから温度上昇に伴い、 $E_f$  は小さくなると結論付けられる。

#### 2.4.5 電子の総数

電子の総数は式 (2.12) で計算できるが通常計算はできない。しかし、温度が 0K の場合は計算が可能で式 (2.12) は次の式になる。

$$\begin{aligned} N &= 8\pi\sqrt{2} \left( \frac{m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right) \int_0^{E_f} \sqrt{E} dE \\ &= 8\pi\sqrt{2} \left( \frac{m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right) \frac{2}{3} E_f^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

ここから  $E_f$  も計算できる

$$E_f = \left( \frac{3N}{16\pi\sqrt{2}} \frac{h^2}{m} \right)^{\frac{2}{3}}$$

#### 2.4.6 電子の平均エネルギー

これも温度が 0K であるときに計算が可能である。

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_0^\infty E g(E) dE}{\int_0^\infty g(E) dE} \\ &= \frac{\int_0^{E_f} E \sqrt{E} dE}{\int_0^{E_f} \sqrt{E} dE} \\ &= \frac{3}{5} E_f \end{aligned}$$

## 第 3 章

# 結晶の状態

### 3.1 結晶を扱う準備

結晶を扱う上での基本的な概念の定義のようなことを行っていく。

#### 3.1.1 基本並進ベクトル

結晶内での方向や位置を支持するためのものを定義する。まず、ある結晶中の原子を原点にとりそこから隣接する原子へのベクトルを 3 つ一次独立\*<sup>1</sup>となるようにとる。その 3 つのベクトルに対し右手系での  $x, y, z$  と同じ順番で番号を振る。このように与えられるベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  を基本並進ベクトルと呼ぶ。このようにベクトルを与えることで、原点とした原子からその他の原子の位置が基本並進ベクトルの線形結合で表すことができる。

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数})$$

3 つの基本並進ベクトルで作られる平行六面体\*<sup>2</sup>を単位格子という。単位格子の話ではすぐに体積密度が注目されるが、この単位格子の体積が基本並進ベクトルのスカラ三重積で与えられることは実用的ではなくとも覚えたい。また立方格子の一辺は大体 2~3Å であることは知識として知っておこう。

#### 3.1.2 ミラー指数

3 次元結晶を考えるとその格子点は種々の平行面の組み立ての結果であるといえる\*<sup>3</sup>。ではその平行面を扱う際の呼称について難儀してしまうのは必至である。そこで用いられるのがミラー指数である。では結晶を構成する平行面である結晶面に対しミラー指数による名前の付け方について説明する。

1. 単位格子のみを注目する。その内部、境界に存在する境界面とその単位格子で定義した基本並進ベクトルとの交点を 3 つ見つける。
2. 3 つの交点はそれぞれ基本並進ベクトルで

$$\mathbf{r}_i = t_i \mathbf{a}_i \quad (0 \leq t_i \leq 1)$$

と表せる。

---

\*<sup>1</sup> ここでは 3 次元結晶を考えている。

\*<sup>2</sup> 直方体や立方体であることも当然ある。立方体であるときは特別に単位格子は立方格子と呼ばれる。詳しくは教科書 P.93 参照。

\*<sup>3</sup> 理解が難しい文面であれば教科書 P.94-95 参照

3. 算出された  $t_1, t_2, t_3$  によって  $h, k, l$  を以下のように定義する。すると結晶面はミラー指数  $h, k, l$  によって  $(hkl)$  面 と呼ぶことができる。

$$h : k : l = \frac{1}{t_1} : \frac{1}{t_2} : \frac{1}{t_3}$$

これで結晶面を的確に指示することができる。

さらにミラー指数では結晶内の方向を表す使い方ができる。基本並進ベクトルによって結晶内の方向は

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$$

と表せるがここから  $[hkl]$  とすることで結晶内の方向、つまり結晶方位を表したことになる。足したことではないが負の数を扱うとき符号ではなく上部のドットで示すという表記上の決まりがある。

### 3.1.3 逆格子ベクトル

早速定義である。

$$\mathbf{b} = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{v_c} \quad (3.1)$$

数字の循環によって  $\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  も同様に定義する\*4。ここでの  $v_c$  は単位格子の体積である\*5。

単位格子に限定した話をすると

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1|} \cdot \frac{\mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1|}$$

この式からも  $\mathbf{b}_i$  の次元が  $\mathbf{a}_i$  の次元の逆数であるとわかり、ここから逆格子ベクトルという名前が与えられている。

逆格子ベクトルは結晶に関する様々な式を簡潔にするという有用性があるが詳しく紹介することは以降多くない。自ら調べるように。

## 3.2 原子間力と化学結合

原子の結合について 2 原子間の結合のみに焦点を絞る。2 原子間のポテンシャルが最小となるときの原子はその距離で結合することになる。2 原子間のポテンシャルを考えるうえで大きく引力を斥力を考える。教科書 P.102 の図を見ればよく分かる。斥力、引力によるポテンシャルの和をとり、最小となる距離が結合距離であるが、この時のポテンシャルが正である場合は結合しないという結論になる。当然ではあるが、結合距離におけるポテンシャルが結合エネルギーである。

## 3.3 X 線と結晶

結晶に対し X 線や電子線を照射すると結晶特有の反応を見せる。以下で紹介する。

\*4  $2\pi$  のない定義が教科書ではなされているが計算の簡潔化からここでは  $2\pi$  を含む形での定義を採用する。

\*5 単位格子の体積が基本並進ベクトルのスカラー三重積で与えられることは前述である。

### 3.3.1 フラッグの条件

高校で扱った X 線回折のことである。結晶面の間隔を  $d$ 、入射角<sup>\*6</sup>を  $\theta$  とする。すると式 (3.2) に示した条件式を満たす波長の出力 X 線が波の干渉を起こし強い反射となる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

この性質は主に結晶面の間隔の測定に応用される。

### 3.3.2 X 線の散乱

X 線を薄い結晶に透過させる場合の話である。結晶中の原子の周りをまわる電子によって X 線の軌道が変わることは容易に想像できるが、その時の入射角、散乱角と干渉の条件を考える。

1 次元の結晶を例にする。粒子間の距離を  $a_1$ 、入射角を  $\alpha_0$ 、散乱角を  $\alpha$  とすると、干渉の条件式は

$$a_1(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h_1 \lambda \quad (h_1 : \text{非負整数}) \quad (3.3)$$

この式で  $\alpha$  の値はほかの定数が決定したら直ちに定まるが、1 つの  $\alpha$  に対応する回折 X 線は円状に飛ぶ。従って、 $h_1$  の値が変わるごとに同心円となる。

さてこの式 (3.3) はベクトルで表現できる。

$$\alpha_i \cdot (S_1 - S_0) = h_i \lambda \quad (i = 1, 2, 3)$$

ここでの  $S_1$  は回折方向単位ベクトル、 $S_0$  は入射方向単位ベクトルである。

### 3.3.3 回折 X 線の強度

これまでの話で X 線の回折の方向についてはその条件が分かってきた。しかしその回折 X 線の強度の話についてはまだである。この回折 X 線の強度を考えるうえでまず与えられるのは原子散乱因子  $f_s$  である。この  $f_s$  は電子 1 つが持つ散乱能力に対する原子の散乱能力で与えられるのでこれはすなわち原子数に近似される。次に与えられるのは構造因子  $F$  である。これは 1 つの電子の散乱能力に対する単位格子内の原子による散乱能力である。言葉だけでは理解にかなり苦しさを感ずるので以下、式で説明。

$$\begin{aligned} f_s &= \frac{\text{原子 1 つの散乱能力}}{\text{電子 1 つの散乱能力}} \simeq (\text{原子数}) \\ F &= \frac{\text{単位格子内の原子の散乱能力}}{\text{電子 1 つの散乱能力}} \\ &= \sum_k f_{sk} \exp(j\varphi_k) \end{aligned}$$

---

<sup>\*6</sup> 通常入射角は入射する物体の面に対し垂直な方向を 0 度としたところから考えるが、この節で扱う入射角は入射する物体の面と入射する X 線とのなす角のことを指している。またこのことは反射角、散乱角も同様である。



ここでの  $k$  は単位格子内の原子数である。また位相差は単位格子内の位置で変わる。ここからさらに計算を進めたいのでまずは位相差に注目する。

$$\begin{aligned}\varphi_k &= \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\text{行路差}) \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)\end{aligned}$$

$\mathbf{u}$  は単位格子内の原子の位置を表す。

基本並進ベクトルの線形結合で表すことができる。

$$\therefore F = \sum_k Z_k \exp(2\pi j(u_1 h_1 + u_2 h_2 + u_3 h_3))$$

### 3.3.4 電子線回折

電圧  $V$  で加速された電子の波長はドブロイも物質波の式から、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

これ以外は X 線と変わらない議論ができる。しかし、全く同じというわけではなく電子は原子核自体でも散乱を起こすので電子線は結晶の表面のみで散乱を起こす。この性質は結晶の表面の状態を調べるのに役立つ。

## 3.4 格子振動

計算の簡単のためここでは主に一次元格子の格子振動を考える。またところどころで現れる  $q$  は波数  $k$  のことであり  $a$  は一次元格子の原子の間隔である。

### 3.4.1 単一原子の結晶の振動

質量  $m$  の原子が並んでいるときの格子振動を考える\*7。各原子に番号を振れば計算がやりやすいが、ここで振動の復元力定数を  $f$  で与える。すると、

$$\begin{aligned}m\ddot{x}_n &= -f(x_n - x_{n-1}) - f(x_n - x_{n+1}) \\ &= f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n)\end{aligned}$$

となるが、これでは計算が通常はできない。しかしこれは振動である。その解を以下のように仮定することで計算を進めることができる。

$$x_n = Ae^{-j(\omega t - qna)} \quad \ddot{x}_n = -\omega^2 x_n$$

---

\*7 疎密波を考えるとバネの考えが使いやすい。

$$\begin{aligned}
-m\omega^2 x_n &= f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) \\
\Leftrightarrow \omega^2 &= \frac{f}{m} \left( 2 - \frac{x_{n+1}}{x_n} - \frac{x_{n-1}}{x_n} \right) \\
&= \frac{2f}{m} (1 - \cos qa) \\
&= \frac{4f}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \\
\therefore |\omega| &= \sqrt{\frac{4f}{m}} \sin \frac{qa}{2}
\end{aligned}$$

これで角振動数の大きさの関数が与えられた。

さらに続けて群速度を計算する。

$$v_q = \frac{d\omega}{dq} \sqrt{\frac{f}{m}} a \cos \frac{qa}{2}$$

ここから波数が

$$|q| = \frac{\pi}{a}$$

の時、群速度が0であることが分かる。

### 3.4.2 2種の原子の結晶の振動

質量  $M, m$  の2種類の原子が交互に並んでいるときの格子振動と考える。単原子の時と同様に原子に番号を振るとよい。質量  $M$  には  $x_n$  質量  $m$  には  $y_n$  と独立して番号を与える。すると振動の復元力定数を  $f$  としたうえで立式すると、

$$\begin{aligned}
M\ddot{x}_n &= f(y_n + y_{n-1} - 2x_n) \\
M\ddot{x}_n &= f(x_{n+1} + x_n - 2y_n)
\end{aligned}$$

この2式を単原子の時と同じ仮定を立てて解くと以下の行列を用いた式になる。

$$\begin{vmatrix} 2f - M\omega^2 & -f(1 - e^{-jqa}) \\ -f(1 + e^{jqa}) & 2f - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

この行列式は  $\omega$  についての複二次式となるため、まずは  $\omega^2$  について解く。

$$\omega^2 = f \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm f \sqrt{\left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \frac{qa}{2}}{mM}}$$

このようになりかなり複雑な式になる。厄介な式ではあるが波数  $q$  が特定の値の時は  $\omega$  が確定する。

$$\begin{aligned}
q &= 0 \\
\Rightarrow \omega_+ &= \sqrt{2f \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)}, \quad \omega_- = 0 \\
q &= \pm \frac{\pi}{a} \\
\omega_+ &= \sqrt{\frac{2f}{m}}, \quad \omega_- = \sqrt{\frac{2f}{M}}
\end{aligned}$$

また以上の2つの場合ではどちらの場合でも群速度は  $v_q = 0$  である。

さて結局のところ完全に  $\omega$  を解くことはできないのでグラフを図3.1に与える。また図3.1にはエネルギーによる分布関数のグラフを並べて表している。グラフの見方であるが、 $h\nu = \hbar\omega$  であることに注意すると、波

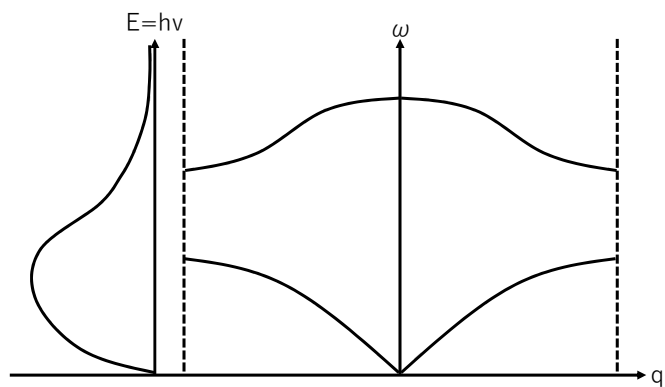


図 3.1 格子振動

長と角振動数の関係にさらにその粒子の存在数が分かる。また、見て明らかに分かることなのだが波長と角振動数の関係のグラフは2種類あり、下のほうが音響モード、上のほうが光学モードと呼ばれる。音響モードの方は多くの粒子が存在し、光学モードは少ない。これはエネルギーの小さい粒子のほうが多いという感覚的な解釈に一致している。