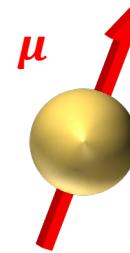


電子物性2 第5回目

2-6 伝導電子の常磁性磁化率

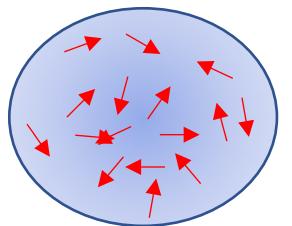
電子はスピンの自由度を持っているので
スピンの角運動量に付随した磁気モーメントを持つ
⇒磁気的な性質を持つ



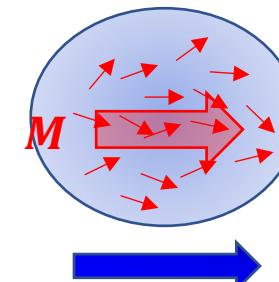
伝導電子の古典力学的な取り扱い

まず、伝導電子を古典力学に従う古典粒子としての取り扱ってみる。

電子の磁気モーメント μ ベクトルとする。



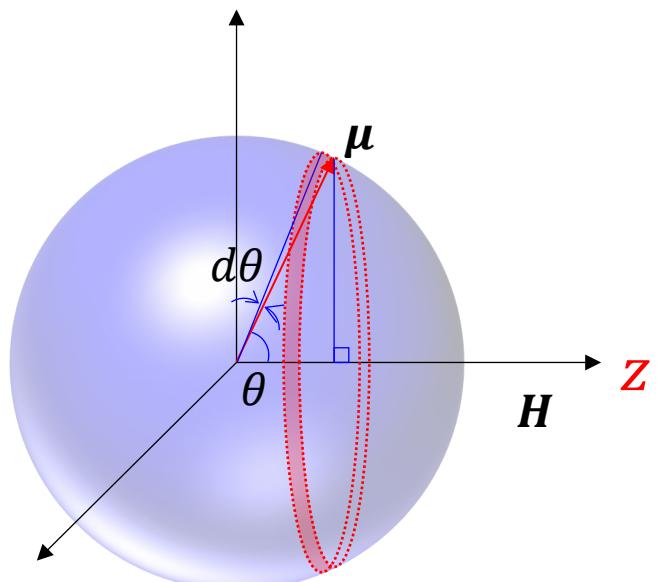
$$\mathbf{H} = \mathbf{0}$$



$$\mathbf{H} \neq \mathbf{0}$$

温度 T において磁気モーメントは熱振動のため向きはランダムである。

磁場 \mathbf{H} を z 方向にかける。
一つの電子に注目すると $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos\theta$ だけエネルギーを下げ \mathbf{H} 方向へ磁気モーメントを向けようとする。（この時、古典粒子である）伝導電子の磁気モーメント $\mu_z = \mu \cos\theta$ は連続の値をとる。



多数存在する伝導電子の磁気モーメントは様々な方向(θ)を取るが、古典的体系の場合、磁気モーメントが θ 方向を取る確率はボルツマン因子に比例するので

$$\propto \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}\right)$$

ボルツマン因子

磁気モーメントが θ と $\theta + d\theta$ の角度に入る割合は図の斜線の面積に比例する

斜線の面積は $|\mu| = \mu$ として、

$$2\pi\mu \sin\theta d\theta$$

よって確率 $p(\theta)d\theta$ は、

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi\mu \exp\left(\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta}{2\pi\mu \int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta} \quad (2.29)$$

磁気モーメント μ の \mathbf{H} 方向の成分は $\mu H \cos\theta$ より

単位体積に含まれる磁気モーメントによる磁化の強さ M は

単位体積当たりの

電子数

$$M = N\mu \langle \cos\theta \rangle = N\mu \int_0^\pi \cos\theta p(\theta) d\theta = N\mu \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}\right) \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta} \quad (2.30)$$

↑ 確率の重みをつけた平均値

ここで $\alpha = \frac{\mu H}{k_B T}$, $x = \cos\theta$ とおくと $\left(\frac{dx}{d\theta} = -\sin\theta\right)$

$$\begin{aligned} M &= N\mu \frac{\int_{-1}^1 \exp(\alpha x) dx}{\int_{-1}^1 \exp(\alpha x) dx} = N\mu \frac{\left[\frac{1}{\alpha} \exp(\alpha x) \right]_{-1}^1 - \frac{1}{\alpha} \int_{-1}^1 \exp(\alpha x) dx}{\left[\frac{1}{\alpha} \exp(\alpha x) \right]_{-1}^1} \\ &= N\mu \frac{\frac{1}{\alpha} (e^\alpha + e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha^2} (e^\alpha - e^{-\alpha})}{\frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha})} = N\mu \left[\left(\frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) - \frac{1}{\alpha} \right] = N\mu \left(\coth\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (2.31) \end{aligned}$$

$\left(L(\alpha) = \coth\alpha - \frac{1}{\alpha} : \text{ランジュバン関数} \right)$

ここで \mathbf{H} を大きくすると、 $\alpha \rightarrow \infty$ のとき $L(\alpha) = \frac{1+e^{-2\alpha}}{1-e^{-2\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \rightarrow \frac{1+0}{1-0} - 0 = 1$

すなわち、 $M = N\mu$ となり磁気モーメントが全部磁場の方向を向く

次に、弱い磁場 or 高温の時 $\alpha \ll 1$

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (2.32)$$

第1項のみ取ると

$$M = \frac{N\mu\alpha}{3} = \left(\frac{\mu^2 N}{3k_B T} \right) H \quad (2.33)$$

磁化はこの場合 H に比例する。

磁化率

$$\chi \equiv \frac{M}{H} = \frac{\mu^2 N}{3k_B T} \left(\chi \propto \frac{1}{T} \right) \quad (2.34)$$

：キュリーの法則

（ここまで話は、 $\mu_z = \mu \cos \theta$ は連続の値をとる古典粒子として扱った。）

伝導電子の量子力学的な取り扱い

スピンに付随する磁気モーメントは連続な値を取るとした。

↓ 実際には

磁気モーメントの磁場方向の成分は量子化される。

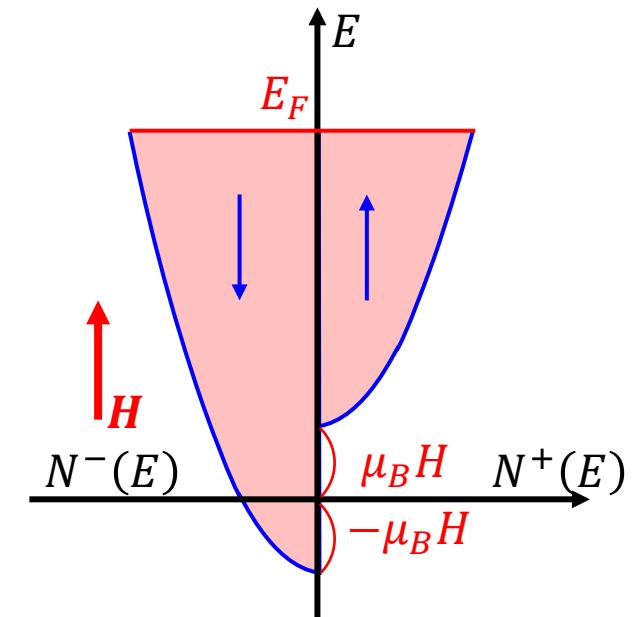
§1.5では、伝導電子の状態密度 $N(E)$ を $N(E) \propto \sqrt{E}$ （自由電子モデル）としたが
スピン↑↓の区別をしなかった。

k 空間の各量子点に 上向きスピン $\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$
 下向きスpin $\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$ を配置

上向きスピンと下向きスpinでは磁場に対して異なる相互作用エネルギーを持つ

磁場と平行なすべての 上向きスpin → $+ \mu_B H$
 ↓
 下向きスpin → $- \mu_B H$

$2\mu_B H$ の差 (スpinの向きを
反転させるのに $2\mu_B H$)



スピンの磁気モーメント
の磁場方向成分 μ_z

$$\mu_z = -g m_s \mu_B \quad (g = 2)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (\text{ボーア磁子})$$

$2\mu_B H$ のエネルギーをもらえるのは E_F 付近の $k_B T$ の幅

$$(2.34) の数 N は、 $N(E_F)k_B T$ に置き換えると、 $\chi \equiv \frac{M}{H} = \frac{\mu^2 \mathbf{N}}{3k_B T} = \frac{\mu^2 \mathbf{N}(E_F)k_B T}{3k_B T} = \frac{\mu^2 N(E_F)}{3}$ (2.35)$$

χ は温度変化せず $N(E_F)$ に比例 (古典論とは異なる結果)

任意の温度における磁化率の計算

$$\text{磁化} M = (\text{上向きスピンの数}) - (\text{下向きスピンの数})$$

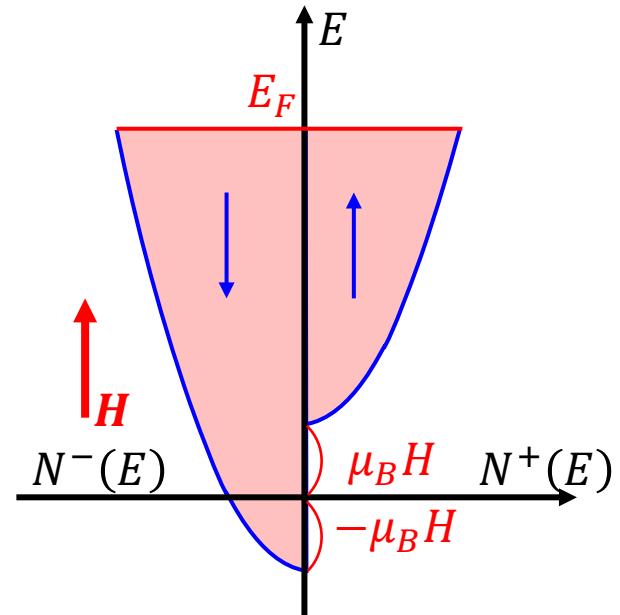
外部磁場 H が小さいとして[]を級数展開すると

$$M = \frac{\mu_B}{2} \int_0^\infty \left[\left(N(E) + \mu_B H \frac{dN(E)}{dE} + \dots \right) - \left(N(E) - \mu_B H \frac{dN(E)}{dE} + \dots \right) \right] f(E, T) dE$$

$$= \mu_B^2 H \int_0^\infty \left(\frac{dN(E)}{dE} \right) f(E, T) dE \quad (2.37)$$

ここで、 $F(E) = \int_0^E \left(\frac{dN(E)}{dE} \right) dE$ とおくと(2.8)より、

$$I = \int_0^\infty \left(\frac{dN(E)}{dE} \right) f(E, T) dE = N(E_F(T)) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d^2 N(E)}{dE^2} \right)_{E=E_F(T)} + \dots \text{となる。}$$



(2.37)に代入すると、磁化率 $\chi = \frac{M}{H}$ は、

$$\chi = \mu_B^2 N(E_F(0)) + \dots \quad (2.38) \text{ パウリの常磁性}$$

電子比熱係数と同様に状態密度に比例

自由電子近似では、 $N(E_F(0)) = \frac{3N}{2k_B T_F}$ となるから、

$$\chi = \frac{3\mu_B^2 N}{2k_B T_F} \quad (2.39) \text{ ほとんど温度依存性なし}$$

フェルミ・ディラック統計に従う伝導電子の磁化率と古典粒子として扱った場合との比較

$$\frac{\chi_{el}^{FD.}}{\chi_{el}^{classical}} = \frac{\frac{3\mu_B^2 N}{2k_B T_F}}{\frac{\mu^2 N}{3k_B T}} = \frac{9}{2} \frac{\mu_B^2}{\mu^2} \left(\frac{T}{T_F}\right) \approx \frac{9}{2} \left(\frac{T}{T_F}\right)$$

実際の金属の磁化率

- ・パウリの常磁性
- ・ランダウの反磁性（磁場によって伝導電子がらせん運動することによる円電流のため生じる）
　　パウリの常磁性の-1/3の大きさ
- ・イオンの磁化（反磁性）温度依存性がほとんどない。

第3章 周期ポテンシャル場の伝導電子

これまでの議論→ ポテンシャルが場所によらず一定($V = 0$)のもとで伝導電子が満たす
シュレディンガーアルゴリズムを解き自由電子模型の電子論を開発

実際には、

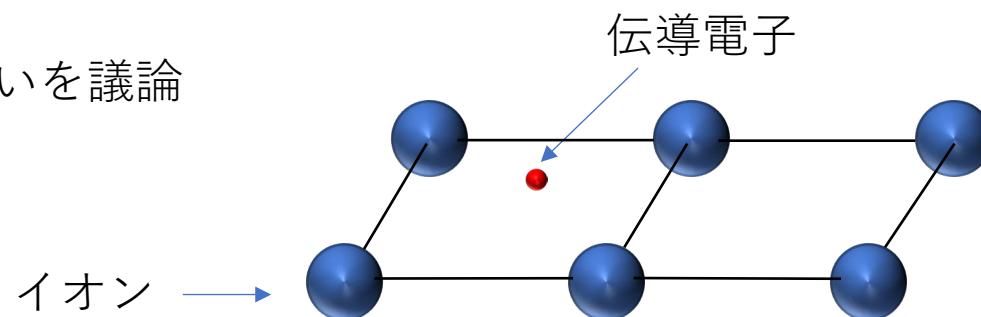
イオンが各々の金属に特有な結晶構造を組んで周期的に並んでいる。



結晶面群は、逆格子空間に 1 対 1 に対応する逆格子ベクトルを生み出す。

周期ポテンシャル場の中の伝導電子の振る舞いを議論

ここで学ぶこと



周期ポテンシャル場は、逆格子ベクトルの垂直 2 等分面上にエネルギーギャップを作り出す。

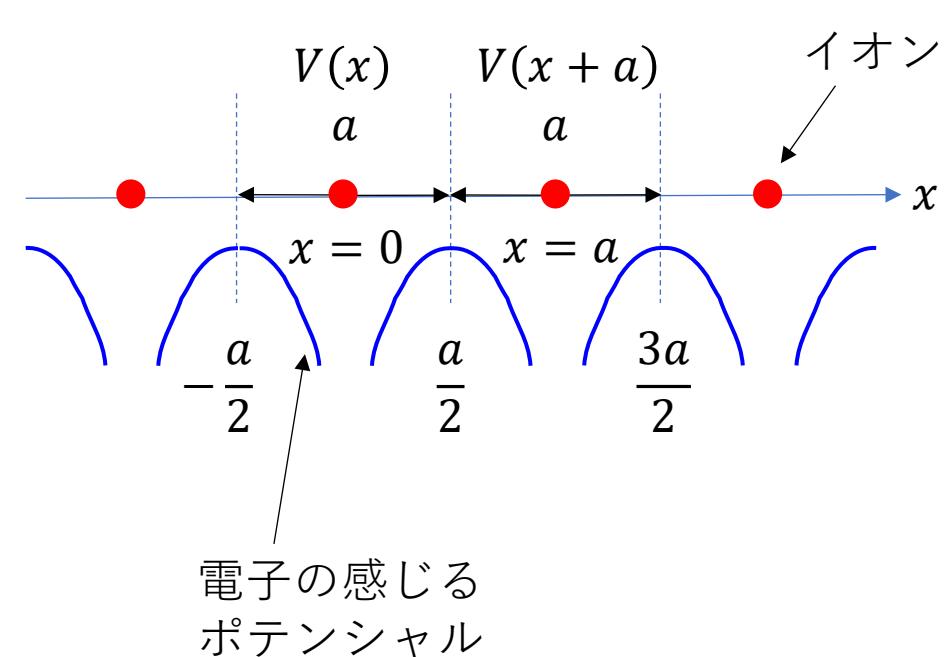
ブリルアン・ゾーンの近傍では、周期ポテンシャル場がフェルミ面の形状に強い影響を与える。

3-1 ブロッホの定理

周期ポテンシャル場の中を運動する伝導電子の性質

1次元

N 個のイオンが格子定数 a で整列



$x = 0$ に置いたイオンのポテンシャル $V(x)$: $-\frac{a}{2} < x \leq \frac{a}{2}$ の範囲で定義
 $x = a$ に置いたイオンのポテンシャル $V(x + a)$: $\frac{a}{2} < x \leq \frac{3a}{2}$

$$\vdots$$

よって $V(x) = V(x + a) = V(x + 2a) = \dots = V(x + na) \quad (3.1)$
 $(n = 0, 1, 2, \dots, N-1)$
 $\underbrace{\text{N個}}$

ここで $n = 0$ と $n = N$ を一致するように周期的境界条件を定めると、

$$V(x) = V(x + Na) \quad (3.2)$$

したがって伝導電子が満たすシュレーディンガー方程式は

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) &= E\psi(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x+a)}{dx^2} + V(x+a)\psi(x+a) &= E\psi(x+a) \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

$V(x) = V(x + a)$ であるから $\psi(x)$ と $\psi(x + a)$ は同じ固有値をとる固有関数となるから両者は

$$\psi(x + a) = \lambda\psi(x) \quad |\lambda| = 1 \text{ を満たす。} \quad (3.4)$$

N 回繰り返すと

$$\begin{aligned}\psi(x + 2a) &= \lambda\psi(x + a) = \lambda^2\psi(x) \\ &\vdots \\ \psi(x + Na) &= \lambda^N\psi(x)\end{aligned}\quad (3.5)$$

周期的境界条件より、

$$\psi(x + Na) = \psi(x) \text{ だから}$$

$$\lambda^N = 1 \Rightarrow \lambda = e^{\frac{2\pi n}{N}i}$$

周期ポテンシャル場の中を運動する伝導電子の波動関数 $\psi(x)$ は

$$\boxed{\psi(x) = \exp\left(\frac{2\pi nx}{Na}i\right)u(x)} \quad (3.6)$$

$$\text{と書ける。ただし、 } u(x + ma) = u(x) \quad (3.7)$$

を満たす任意関数(m : 任意の整数)

(3.6)式が周期 a の周期ポテンシャル場の中を運動する伝導電子の波動関数 $\psi(x)$ であるのか？

(3.6)が成り立っているとすると、

$$\begin{aligned}\psi(x + ma) &= \exp\left\{\frac{2\pi in(x + ma)}{Na}\right\} u(x + ma) \\ &= \exp\left(\frac{2\pi inx}{Na}\right) \exp\left(\frac{2\pi imna}{Na}\right) u(x + ma) \\ &= \lambda^m \exp\left(\frac{2\pi inx}{Na}\right) \underline{u(x + ma)} \quad (3.8)\end{aligned}$$

$\lambda^m = e^{\frac{2\pi m n}{N} i}$

さらに $\psi(x)$ に対して(3.5)を m 回繰り返して適用すると

$$\begin{aligned}\psi(x + ma) &= \lambda^m \psi(x) \\ &\text{を得る。}\end{aligned}$$

ここに、(3.6)を代入する。

$$\psi(x + ma) = \lambda^m \psi(x) = \lambda^m \exp\left(\frac{2\pi inx}{Na}\right) \underline{u(x)} \quad (3.9)$$

(3.8)と(3.9)を比べると、任意関数 $u(x)$ は(3.7)を満たしている。

$$k = \frac{2\pi n}{Na} \text{ と置くと(3.6)は}$$

$$\psi(x) = \exp(ikx)u(x) \quad (3.10)$$

ここで、 $L = Na$ と置くと $k = \frac{2\pi}{L}n$ (n は整数)と書ける。

3次元に拡張すると

格子ベクトル $\mathbf{l} = l_x \mathbf{a}_x + l_y \mathbf{a}_y + l_z \mathbf{a}_z$ (l_x, l_y, l_z は整数) でイオンの位置が表せる周期ポテンシャル場の中を運動する伝導電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は一般に、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

ここで $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は

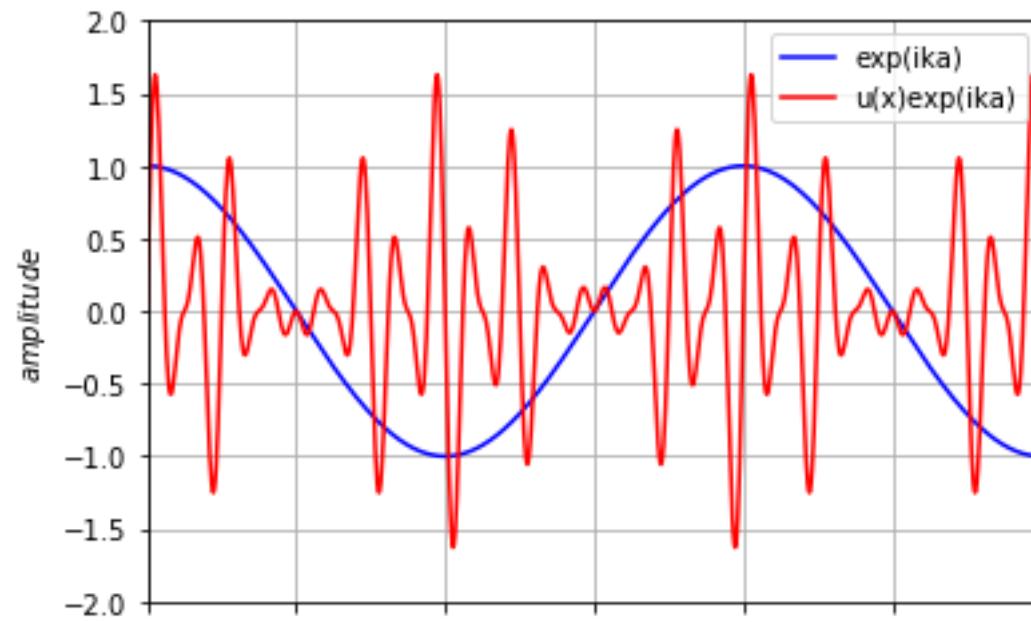
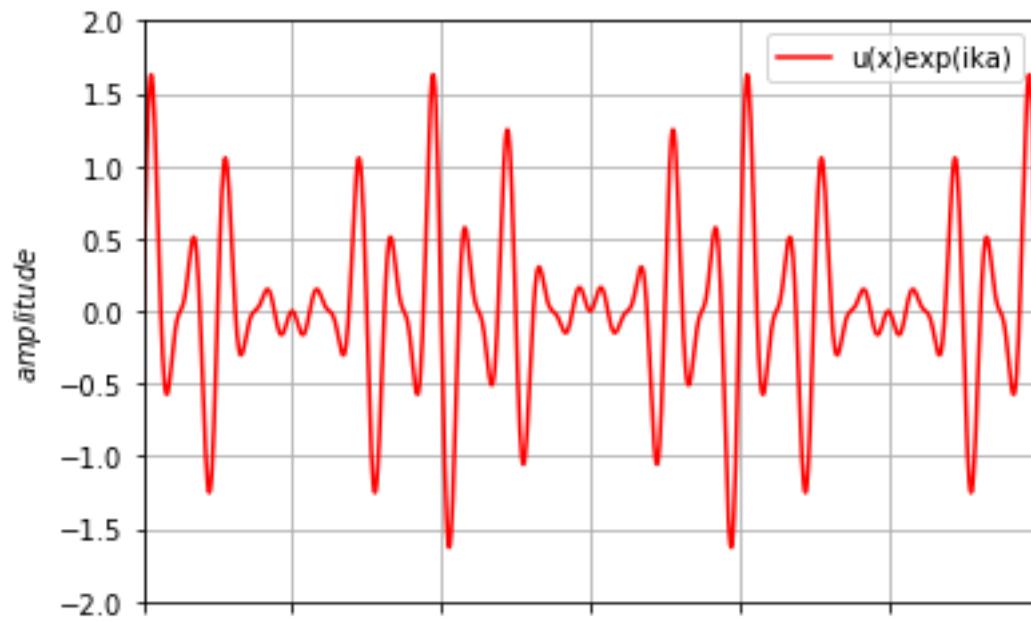
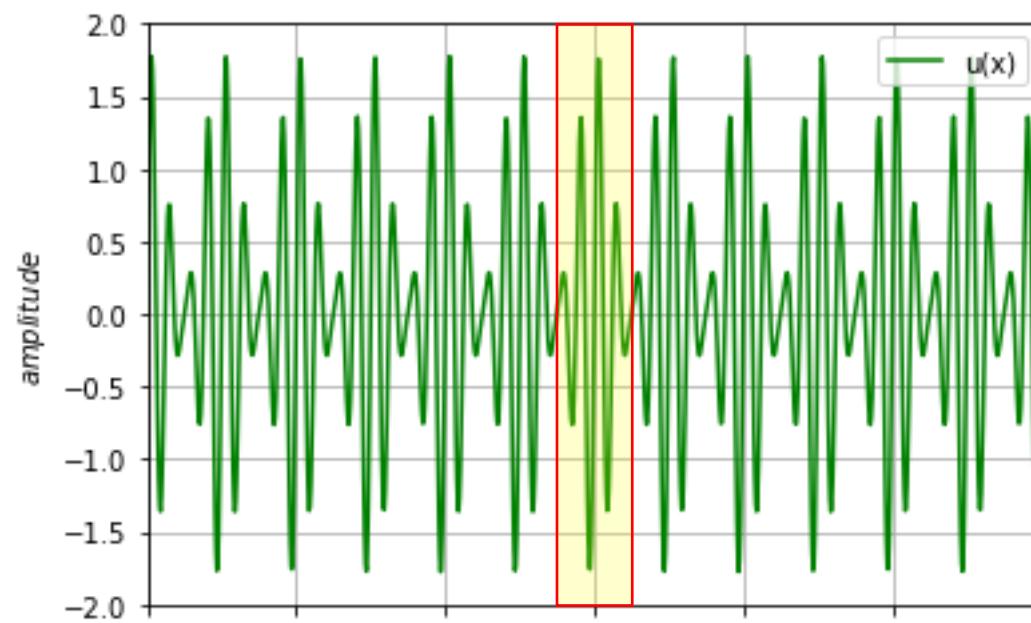
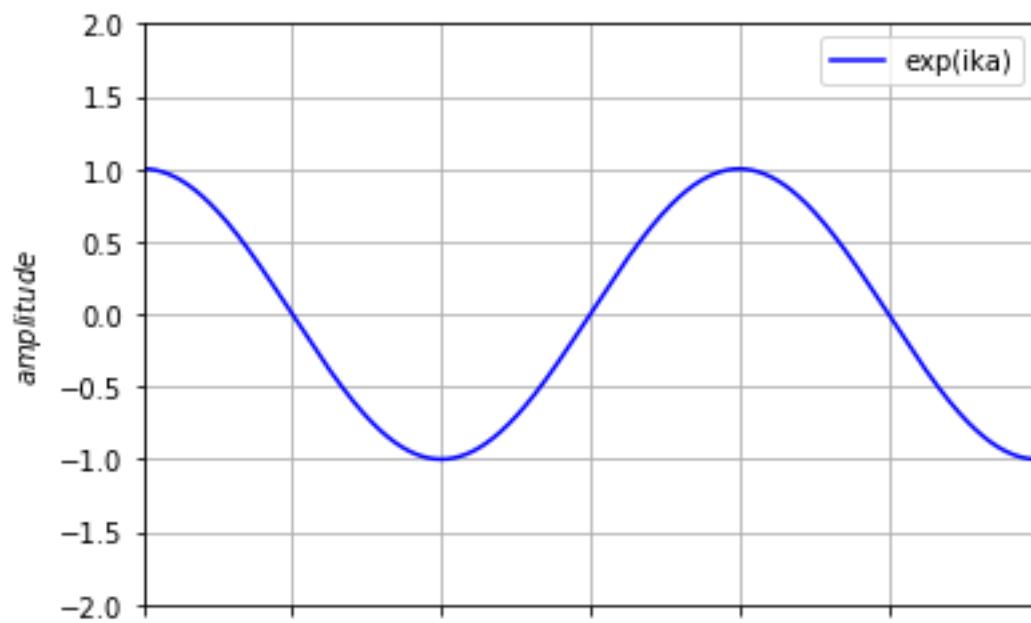
$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

を満たす、任意の関数である。

ブロッホの定理、またこの波動関数をブロッホ波という。

この定理の意味は

1つの単位胞の中のシュレディンガー方程式の解 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ さえ求めればアボガドロ数ほどの単位胞を含むマクロなサイズの結晶全体の波動関数が求まる。



プロッホ波の波数ベクトル \mathbf{k} と自由電子に対する波数ベクトルの対応関係

◎自由電子が満たす波動関数 $\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L} \right) (n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k})$$

運動量 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ の固有値 $\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{V}} \times (-i\hbar)\nabla \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{1}{V}} \times (-i\hbar \times i\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi(\mathbf{r}) \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k} \end{aligned}$$

◎周期ポテンシャル場中の電子（プロッホ電子）の波動関数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

運動量 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ の固有値 $\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}) = (-i\hbar)\nabla \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} &= (-i\hbar) \{ i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \} \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi(\mathbf{r}) - \underline{i\hbar \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を通じて電子が
ポテンシャル場より外力を受ける

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \text{ にならない}$$

プロッホ波に現れる $\hbar\mathbf{k}$ の性質とブラッグ散乱の関係

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) &= \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \\
 &= \exp\{(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \cdot \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

と書き換えられる。

逆格子ベクトル \mathbf{g} は $\mathbf{g} \cdot \mathbf{l} = 2\pi N$ (N は整数) より、 $\exp(\pm i\mathbf{g} \cdot \mathbf{l}) = 1$ を満たすので波数ベクトル \mathbf{k} を $\underline{\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{g}}$ におきかえると

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \cdot \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 &= \exp\{i(\mathbf{k}' \mp \mathbf{g}) \cdot \mathbf{l}\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 &= \exp(\mp i\mathbf{g} \cdot \mathbf{l}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 &= \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}) \cdot \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

ブラッグの式を満たす入射波と散乱波の波数ベクトル

(3.13)と(3.14)は同一の関数だから波数ベクトル \mathbf{k} と \mathbf{k}' は同じ状態を示す量子数となっている。

$$\hbar\mathbf{k}' = \underline{\hbar\mathbf{k}} \pm \underline{\hbar\mathbf{g}} \tag{3.15}$$

結晶運動量

結晶全体から授受する運動量とみなせる
伝導電子系や格子振動に影響を及ぼすものではない

X線回折と同様に伝導電子も \mathbf{g} で決まる結晶面群とブラッグ散乱を起こす。

空格子近似（空の周期格子）

$V \rightarrow 0$ 周期性は残す

イオンポテンシャル

固有関数は自由電子近似と同様 $\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$= \exp\{i(\mathbf{k} \pm \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\} \exp(\mp i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$$

$$= \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) u_{\mp\mathbf{g}}(\mathbf{r})$$

ここで、 $u_{\mp\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \exp(\mp i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$ と置いた。

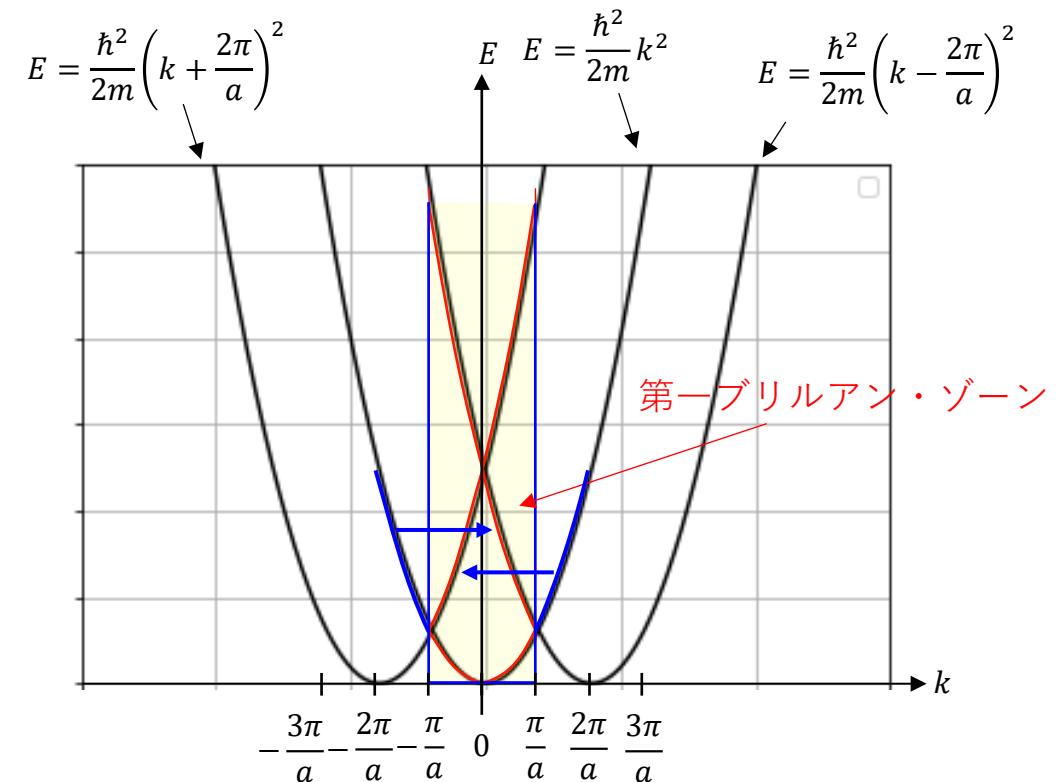
$$u_{\mp\mathbf{g}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \exp\{\mp i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})\}$$

$$= \exp(\mp i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \exp(\mp i\mathbf{g} \cdot \mathbf{l})$$

$$= u_{\mp\mathbf{g}}(\mathbf{r})$$

自由電子の波動関数はブロッホ波の条件を満たしている。

V を限りなく0に近づけた周期ポテンシャル場中のブロッホ波とみなせる。



周期場を運動する自由電子の $E - k$ 関係 (周期 a)

波数ベクトル \mathbf{k} と $\mathbf{k} \pm \mathbf{g}$ の等価性より
 \mathbf{g} の周期性を持つ。

\mathbf{k} と $\mathbf{k} \pm \mathbf{g}$ が等価なので \mathbf{g} の成分の整数倍だけずらすと常に第一BZに還元することができる。
(還元ゾーン形式)