物性物理学

寺崎一郎

2024 年 10 月 31 日

1　第 3 回

前回の復習から、考える。

1. 自由電子は e^{ikx} でエネルギーは、$\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$ 運動量は $\hbar k$ となる。
2. PBCC では $L = Na$ となり、
$$\varphi(x) = \varphi(x+L) = \varphi(x+Na)$$
となり、$k = \dfrac{2\pi}{Na}$ の整数 $\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ となる、
3. 第一 BZ については、
$$-\frac{\tau}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$
となる。独立な k のセットである。
4. a の並進対称性としては、
$$\hat{T}\varphi(x) = \varphi(x+a) = \varphi(x)$$
$$\hat{T}\varphi(k) = e^{ika}\varphi(k)$$
となる。同じ固有値 e^{ika} をもつ k の組
$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$
ととると、
$$k = k_0 + k_m$$
$$k_m = \frac{2\pi}{a}m$$
となる。

1.0.1　二次元の自由電子

二次元の自由電子では、
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\varphi(x.y) = \varepsilon\varphi(x,y)$$
となり、$\varphi(x,y) = X(x)Y(y)$ と仮定する。すると、
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}Y(y) - \frac{\hbar^2}{2m}X(x)\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = \varepsilon X(x)Y(y)$$
となることから、辺々を XY で割ると、
$$X \propto e^{ik_x x}, Y \propto e^{ik_y y}$$
となることから、$\varepsilon_x = \dfrac{\hbar^2k^2}{2m}, \varepsilon_y = \dfrac{\hbar^2k^2}{2m}, \varepsilon_y$ となる。

ここから、
$$\exp\left(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\Gamma}\right) = \exp\left(k_x x + k_y y\right)$$

となる。エネルギーとしては、

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$$

となる。さらに、運動量は、

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k} = (\hbar k_x, \hbar k_y)$$

となる。さらに、PBC は、

$$\varphi(x, y) = \varphi(x + L, y) = \varphi(x, y + L)$$

となることがわかる。$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = 1$ となる。ことから、規格化されて、

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

となり、規格化して、$\displaystyle\int_0^L \int_0^L \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y |\varphi|^2 = 1$ となることから、$A = \dfrac{1}{L}$ をとり、

$$\varphi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L^2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

となるために、第一 BZ は、$-\dfrac{\pi}{a} \leq k_x \leq \dfrac{\pi}{a}, -\dfrac{\pi}{a} \leq k_y \leq \dfrac{\pi}{a}$ となる。

1.0.2　a の並進対称性

a の並進対称性は、

$$\begin{aligned}
\hat{T}_x \varphi(x, y) &= \varphi(x + a, y) = \varphi(x, y) \\
\varphi(x, y) &= \frac{1}{L} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \\
\hat{T}_x \varphi(x, y) &= e^{ik_x a} \varphi(x, y) \\
\varphi(x + a, y) &= \frac{1}{L} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \\
&= e^{ik_x a} \varphi(x, y)
\end{aligned}$$

となることから、第一 BZ 内の k_x に対して、

$$k_x + k_{m_x}$$

は、$\hat{T}_x$ に対して、同じ固有値 $e^{ik_x a}$ を与える。

$$K_{m_x} = \frac{2\pi}{a} m_x$$

ただし、m_x は整数である。どうように $k_{m_y} = \dfrac{2\pi}{a} m_y$ が定義できる。

1.0.3　逆格子

実格子は a ずつの点であるが、逆格子は $\dfrac{2\pi}{a}$ ずつの点のことである。

二次元の場合には、逆格子は $-\dfrac{\pi}{a} \leq k_x \leq \dfrac{\pi}{a}, -\dfrac{\pi}{a} \leq k_y \leq \dfrac{\pi}{a}$ が第一 BZ になり、次は、$k_x = \pm\dfrac{2\pi}{a}, k_y = \pm\dfrac{2\pi}{a}$ wそれぞれ結んだひし形から第一 BZ を引いた値である。

さてもう少し抽象的なことをいおう。まずは実格子に必要なベクトルのことを

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{e}_x \\ \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{e}_y \end{cases}$$

となる。そして、逆格子は

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{e}_x = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{e}_{k_x} \\ \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{e}_y = \frac{2\pi}{a}\boldsymbol{e}_{k_y} \end{cases}$$

となる。

1.0.4　一般の二次元格子と逆格子

一般の二次格子を拡張しておく。

$$|\boldsymbol{a}_1| = |\boldsymbol{a}_2|$$

となり、$\boldsymbol{a}_1$ と $\boldsymbol{a}_2$ は直交しない。対応する $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2$ はどう取ったらいいか？ 一次元の場合には、

$$\exp(ika) = \exp(i(k + k_m)a)$$

となり、$k_m = \frac{2\pi}{a}m$ となる、二次元正方格子の場合には、

$$\exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \to \exp(\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}))$$

となる。ここから、$\boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{a}$ が 2π の整数倍になるようにする。ここで、$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 = 2\pi, \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_1 = 0, \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_2 = 2\pi$ となることを用いて、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{k} &= n_1\boldsymbol{b}_1 + n_2\boldsymbol{b}_2 \\ \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{a} &= (m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2) \cdot (n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2) \\ &= m_1n_1\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{b}_1 + m_2n_2\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{b}_2 + m_1n_2\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{b}_2 + m_2n_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{b}_1 \\ &= 2\pi(m_1n_1 + m_2n_2) \end{aligned}$$

これから、これを拡張すると、一般の $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$ に対して、

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 = 2\pi \\ \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_1 = 0 \\ \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_2 = 2\pi \end{cases}$$

となるように $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2$ となるように決める。

第三回の画像を見ながら逆格子の世界には色がない。違う原子があったから撮って色が違うわけではない。色が互い違いにちがうときに、同じところに戻って来るのは $2a$ である。

逆格子の世界に種類はないので、最小になるように選ぶ。

$\boldsymbol{a}_i$ を基本並進ベクトルであり $\boldsymbol{b}_j$ は基本逆格子ベクトルであり、$\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ となる。

2　四回目

2.0.1　ブラケット記法

$|n\rangle$ 状態の n に対するケットベクトルは縦ベクトルであり、$\langle m|$ は、

$$\langle m|n\rangle = \int \mathrm{d}^3r\varphi_m^*(\boldsymbol{r})\varphi_n(\boldsymbol{r})$$

となり、

$$\left\langle m\middle|\hat{A}\middle|n\right\rangle = \int \mathrm{d}^3r\varphi_m^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi_n(\boldsymbol{r}) = A_{mn}$$

となり、行列要素となる。正規直交基底としては、

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

となり、完全系条件は、

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

となる。

2.0.2　変分法

変分法とは、

$$\hat{H}|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$$

としてあげると、$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ となる。

個々かから任意の状態 $|\varphi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$ とすると、

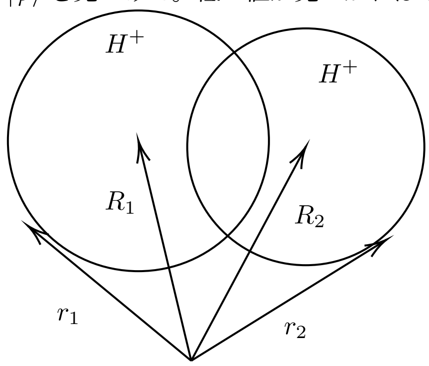
$$\begin{aligned}\left\langle\varphi\middle|\hat{H}\middle|\varphi\right\rangle &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \left\langle m\middle|\hat{H}\middle|n\right\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \varepsilon_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 \varepsilon_n \\ &= \sum_n \varepsilon_n |c_n|^2\end{aligned}$$

となる。ε_n を ε_0 に置き換えることである。すると、

$$\left\langle\varphi\middle|\hat{H}\middle|\varphi\right\rangle = \sum_n \varepsilon_n |c_n|^2 \geq \varepsilon_0 \sum_n |c_n|^2 = \varepsilon_0$$

となるので、近似の波動関数は基底状態よりも大きなエネルギー状態を持つということである。

$|\varphi\rangle$ を見つけて。低い値が見つかればそれは基底状態であることがわかる。



となり、画像の中の文字はすべてベクトルとして考える。ここで、水素原子のハミルトニアンを考えると、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}$$

となり、H^+ からの引力と電子同士の斥力の輪でわかる。$\boldsymbol{r}_1$ に注目し、$\boldsymbol{r}_2$ は平均値 $\langle\boldsymbol{r}_2\rangle$ でおきかえる。

すると、

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}_1|} + \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}_2|}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \langle\boldsymbol{r}_2\rangle|}$$

となる。

試行関数を使ってみる。

$$|\varphi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle$$

となる。ここで、$|c_1\rangle$ は原子 1 の 1s 軌道であり、$|c_2\rangle$ は原子 2 の 1s 軌道である。水素分子の変分法としては、電子 1 は原子 1 の 1s 軌道であるか？ 原子 2 の 1s 軌道のどりかということである。

変分法の肝は trial function として、求まったもので基底状態のエネルギーを求めることである。

この時、$|1\rangle$ を $|\varphi\rangle$ にかける

$$\begin{aligned}\left\langle 1\middle|\hat{H}_2\middle|\varphi\right\rangle &= \left\langle 1\middle|\hat{H}_2\middle|1\right\rangle c_1 + \left\langle 1\middle|\hat{H}_2\middle|2\right\rangle c_2 \\ &= \varepsilon c_1 + s\varepsilon c_2\end{aligned}$$

となるはずである。ここで、。$\left\langle 1\middle|\hat{H}\middle|2\right\rangle = t$ である。

この時に、

$$\begin{aligned}\left\langle\varphi\middle|\hat{H}_2\middle|\varphi\right\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r\phi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R_1}|}\right)\varphi + \int \mathrm{d}^3 r\phi^* \left(\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R_2}|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \langle\boldsymbol{r_2}\rangle|}\right)\varphi \\ &\simeq \int \mathrm{d}^3 r\phi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R_1}|}\right)\varphi + 0\end{aligned}$$

電子の位置に対して対称なハミルトニアンであるために、電子 1 が原子 1 にいてさらに電子 2 モ電子 2 にいるような確率はほとんど 0 としてよい。すると、$\langle\boldsymbol{r}_2\rangle \simeq \boldsymbol{R}_2$ であるから、第二項は 0 としてもよい。そして第一項は ε_{1s} と同じ。ここから、まったく同様に $|2\rangle$ を使うと、

$$\begin{cases} c_1\varepsilon_{1s} + c_2 t = c_1\varepsilon + c_2\varepsilon s \\ c_1 t + c_2\varepsilon_{1s} = c_1\varepsilon s + c_2\varepsilon \end{cases}$$

この解の非自明なものを考えると、

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{1s} \pm t}{1 \pm s}$$

となる。$t = \left\langle 1\middle|\hat{H}_2\middle|2\right\rangle$1s 軌道の場合ならマイナスである。

重なった時の波動関数の＋とマイナスについて考える。簡単のために、$s = 0$ とすると。$\varepsilon_{12} + t$ に対して、$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ であり $\varepsilon_{12} - t$ に対して $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ となることがw耀。第一励起状態は、$\varepsilon_{12} + t$ となり、

$$\begin{cases} \varepsilon_{12} + t & \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\rangle + |2\rangle\right) \text{結合軌道} \\ \varepsilon_{12} - t & \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\rangle - |2\rangle\right) \text{反結合軌道} \end{cases}$$

2.0.3 水素の一次元結合

格子間隔は a としよう。

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - n\boldsymbol{a}|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \langle\boldsymbol{r}_2\rangle|}$$

となる。

$$\hat{H}|\varphi\rangle = \varepsilon|\varphi\rangle$$

となり、$|\varphi\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_n |n\rangle$ となり、左から $\langle m|$ を書けると、前回とまったく同じ議論をすれば、

$$\left\langle n \middle| \hat{H}_N \middle| n \right\rangle = \varepsilon_{1s}$$
$$\langle m|n\rangle = 1$$
$$\left\langle m \middle| \hat{H}_N \middle| n \right\rangle = t(m = n \pm 1)$$
$$\langle m|n\rangle = s(m = n \pm 1)$$
$$\left\langle m \middle| \hat{H}_N \middle| n \right\rangle = \langle m|\varepsilon|\varphi\rangle$$

となる。ここから、

$$\sum_{n=1}^{N} c_n \left\langle m \middle| \hat{H} \middle| n \right\rangle = \varepsilon \sum_{n=1}^{N} c_n \langle m|n\rangle$$

となることから

$$tc_{m-1} + \varepsilon_{1s} c_m + tc_{m+1} = \varepsilon c_m + \varepsilon s c_{m-1} + \varepsilon s c_{m+1}$$

となり、連戦振動の回と波動の解を持つ。ここで数理物理学で考えたことを考えると、

$$c_m = e^{ikam}$$

を代入してあげると、

$$te^{-ika} + \varepsilon_{1s} + te^{ika} = \varepsilon + \varepsilon s e^{-ika} + \varepsilon s e^{ika}$$

からエネルギーを求めることは簡単で、実数部分をとってあげると

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{12} + 2t\cos(ka)}{1 + 2s\cos(ka)}$$

となる。

ここから、$s \simeq 0$ とすると、

$$\varepsilon \simeq \varepsilon_{12} + 2t\cos(ka)$$

となる。