

# 物性物理学 II

野村 清英

2023年10月13日



# 目次

<b>第0章 序</b>	<b>1</b>
0.1 諸定数	1
0.2 文献紹介	1
0.3 金属, 絶縁体, 半導体	2
0.4 結晶と非結晶	3
0.4.1 結晶	3
0.4.2 非結晶	4
<b>第1章 金属の自由電子論 (古典)</b>	<b>5</b>
1.1 Drude モデルの仮定	5
1.2 緩和時間と運動方程式	5
1.3 直流伝導率	6
1.3.1 電子の平均自由行程	8
1.4 ホール (Hall) 効果	8
1.5 誘電関数, プラズマ振動	10
1.6 熱伝導率, Wiedemann-Franz の法則	11
1.7 熱起電力, Seebeck 効果	14
1.8 古典的自由電子論の問題	14
1.9 問題	16
<b>第2章 金属の自由電子論 (量子)</b>	<b>19</b>
2.1 絶対温度0での自由電子多体系	19
2.1.1 1電子状態	19
2.1.2 状態密度	22
2.1.3 絶対温度0での自由電子多体系, Pauli の排他律	22
2.2 有限温度の Fermi-Dirac 分布	25
2.2.1 電子比熱	26
2.2.2 自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性	28
2.2.3 電子比熱の Sommerfeld 展開	29

2.3	磁性	30
2.3.1	局在磁性	30
2.3.2	自由電子系の Pauli 常磁性 (paramagnetism)	31
2.3.3	Landau 反磁性 (diamagnetism)	32
2.4	輸送現象 (電気伝導, 熱伝導, 熱起電力)	32
2.4.1	電気伝導率	32
2.4.2	熱伝導率	33
2.4.3	平均自由行程	33
2.4.4	熱起電力	34
2.5	Drude-Sommerfeld モデルのまとめ	34
2.6	準粒子 (quasiparticle)	35
2.7	問題	37
<b>第3章</b>	<b>格子, 逆格子, ブリルアンゾーン</b>	<b>41</b>
3.1	結晶格子 (実空間)	41
3.1.1	格子並進操作, 基本並進ベクトル	41
3.1.2	単位格子, 基本単位格子	41
3.1.3	Wigner-Seitz cell	42
3.2	逆格子	42
3.2.1	フーリエ級数 (1次元)	42
3.2.2	結晶のフーリエ展開, 逆格子	43
3.2.3	2次元正方格子の逆格子	43
3.2.4	単純立方格子 (sc) の逆格子	44
3.2.5	体心立方格子 (bcc) の逆格子	44
3.2.6	面心立方格子 (fcc) の逆格子	45
3.3	ブリルアンゾーン	45
3.3.1	2次元正方格子のブリルアンゾーン	46
3.3.2	単純立方格子 (sc) のブリルアンゾーン	46
3.3.3	体心立方格子 (bcc) のブリルアンゾーン	47
3.3.4	面心立方格子 (fcc) のブリルアンゾーン	47
3.3.5	体心立方格子, 面心立方格子, ウィグナーザイツセル, ブリルアンゾーン相互の関係	48
3.3.6	還元ブリルアンゾーン	49
3.4	問題	50

<b>第4章</b>	<b>周期ポテンシャル中の電子状態</b>	<b>51</b>
4.1	エネルギーギャップ	51
4.2	ブロッホ (Bloch) の定理	53
4.3	クローニッヒ-ペニイ (Kronig-Penny) のモデル	54
4.4	周期的ポテンシャル中の電子の波動方程式	57
4.4.1	ブロッホの定理の再説	58
4.5	Bloch の定理の注意, 電子の結晶運動量	58
4.6	自由電子に近い電子	60
4.6.1	摂動の評価	60
4.6.2	1次元周期ポテンシャル	61
4.6.3	空格子近似	61
4.6.4	ゾーンの境界付近の近似解	61
4.7	まとめ	64
4.8	問題	65
<b>第5章</b>	<b>フェルミ面</b>	<b>67</b>
5.1	エネルギーバンドの表現形式	67
5.2	2次元正方格子のバンド構造とフェルミ面	68
5.2.1	バンド図	68
5.2.2	空格子近似	68
5.2.3	Harrison の方法	71
5.3	自由電子に近い電子モデル (Nearly free electron model)	73
5.4	状態密度, バンドギャップ	74
5.5	群速度, 有効質量	74
5.5.1	群速度	74
5.5.2	有効質量	74
5.6	金属と絶縁体	75
5.6.1		75
5.6.2		77
5.7	まとめ	78
5.8	問題	80
<b>第6章</b>	<b>強く束縛された方法</b>	<b>81</b>
6.1	Wannier 関数	81
6.2	Hubbard モデル	82

<b>付録 A Sommerfeld 展開</b>	<b>83</b>
A.1 Sommerfeld 展開 . . . . .	83
A.1.1 導出 1 . . . . .	83
A.1.2 導出 2 . . . . .	84
A.2 Riemann の $\zeta$ 関数の性質 . . . . .	86
<b>付録 B 有限 Fourier 級数に関する公式</b>	<b>87</b>
<b>付録 C 摂動論</b>	<b>89</b>
C.1 問題設定 . . . . .	89
C.2 縮退の無い準位の摂動 . . . . .	90
C.2.1 波動関数の繰り込み (再規格化) . . . . .	92
C.3 縮退がある準位の摂動 . . . . .	93
C.3.1 $\lambda$ のべき乗展開 . . . . .	95
C.3.2 1 次摂動 (状態ケットについては 0 次) . . . . .	95
C.3.3 2 次摂動 (状態ケットについては 1 次) . . . . .	96
C.4 問題 . . . . .	98
<b>付録 D 気体分子運動論の歴史</b>	<b>105</b>
D.1 平衡系の気体分子運動論 . . . . .	105
D.2 平均自由行程と輸送現象 (粘性, 熱伝導) . . . . .	108

# 第0章 序

## 0.1 諸定数

- アボガドロ (Avogadro) 定数:  $N_A = 6.022140857(74) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
- ボルツマン (Boltzmann) 定数:  $k_B = 1.38064852(79) \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg s}^{-1} \text{K}^{-1} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$
- 気体定数:  $R = N_A k_B = 8.3144598(48) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
- プランク (Planck) 定数:  $h = 6.626070040(81) \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg/s} (\text{J} \cdot \text{s})$ ,  $\hbar = h/(2\pi)$
- 電子の静止質量:  $m_e = 9.10938356(11) \times 10^{-31} \text{kg}$
- 電子の素電荷:  $-e = -1.6021766208(98) \times 10^{-19} \text{C}$
- 光速度:  $c = 299792458 \text{m/s}$

## 0.2 文献紹介

- 「固体物理学入門」, キittel著, 丸善出版  
“Introduction to Solid State Physics” by Charles Kittel  
コメント: 第8版までであるが, 古い版の方が良い. 原著を読むべき.
- 「固体物理学の基礎」, アッシュクロフト, マーミン著, 吉岡書店  
“Solid State Physics” by N. W. Ashcroft and N. D. Mermin,  
<https://www.pdfdrive.net/solid-state-physics-ashcroft-e34351270.html>  
コメント: Old, but still best, 導出は丁寧だが, 初学者が読むには  
詳しすぎるかも. 英語版は安い.

- 「固体物性論の基礎」, ザイマン, 丸善  
“Principles of the Theory of Solids”, by J. M. Ziman,
- “Quantum Theory of Many-Particle Systems”, by A. L. Fetter and J. D. Walecka, (Dover Books on Physics)  
誤植が恐ろしく少なく、式のフォローもしやすい。

## 0.3 金属, 絶縁体, 半導体

### 1. 金属の特徴

- (a) 高い電気伝導率と熱伝導率 (伝導電子による)。
- (b) 温度が上がると電気伝導率が低下
- (c) 金属光沢 (可視光での反射率が高いため)。
- (d) 展延性 (延性: 針金, 展性: 板, 金箔, アルミ箔)

### 2. 絶縁体

- (a) 電気伝導率は極めて小さい。
- (b) 熱伝導率は通常低いが, ダイヤモンド等は例外的に高い。  
フォノン (格子振動) による熱伝導
- (c) 結晶 (NaCl, 水晶 (SiO<sub>2</sub>), ダイヤモンド), 非結晶 (プラスチック, ガラス)

### 3. 半導体

- (a) 電気伝導率は金属と絶縁体の中間
- (b) IV 族半導体 (シリコン (Si), Ge), 化合物半導体 (GaAs, GaN, SiC)
- (c) 微量不純物により特性が大きく変化 (ドーピング, doping)
  - i. n 型半導体 (negative semiconductor)  
自由電子が電荷キャリア。例えば 4 価元素 (Si, Ge) の真性半導体に、微量の 5 価元素 (燐 (P), 砒素 (As) 等)
  - ii. p 型半導体 (positive semiconductor)  
正孔 (ホール) が電荷キャリア。例えば 4 価元素の真性半導体に、微量の 3 価元素 (ホウ素 (B), アルミニウム (Al) 等)
- (d) 温度が上がると電気伝導率が上昇



## 0.4 結晶と非結晶

### 0.4.1 結晶

1. 原子の配列に周期性
2. 分類

(a) 金属結晶

普通の金属材料では結晶粒の大きさは  $10 - 100\mu\text{m}$  だが、ゆっくり冷却されると大きな結晶になる。

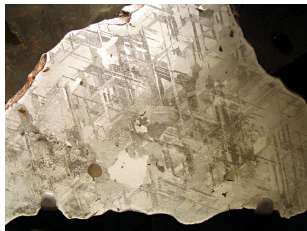


図 1: ウィドマンシュテッテン構造 (鉄隕石中の金属ニッケルの結晶)

- (b) イオン結晶 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$ )
  - (c) 共有結合結晶 (ダイヤモンド, シリコン (半導体), 水晶)
  - (d) 分子結晶 (氷, ドライアイス, ヨウ素)
3. 結晶は X 線回折や電子線回折で特徴的なパターンを示す。

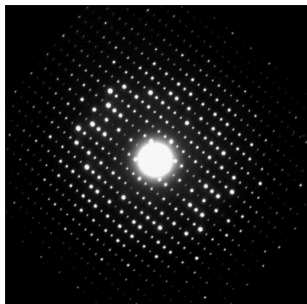


図 2: 酸化タンタルの電子線回折

## 0.4.2 非結晶

1. 液体
2. ガラス
3. アモルファス
4. 準結晶 (quasi crystal)

Al-Cu-Fe など, 非周期性だが方向秩序あり (5 回対称や正 20 面体など)

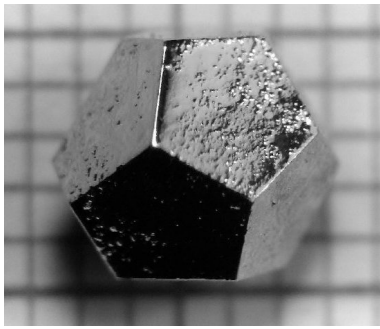


図 3: ホルミウム・マグネシウム・亜鉛 (Ho-Mg-Zn) 準結晶による正 12 面体

- (a) 電気抵抗は高い (通常の金属の 10 万倍)
- (b) 温度が低くなると抵抗が上昇する (通常の金属の示す性質と逆)
- (c) 欠陥が存在する場合の方が抵抗が低い (これも通常の金属の性質と逆)

# 第1章 金属の自由電子論 (古典)

この章では、「金属=正電荷の重い金属イオン+自由電子」として、自由電子の系に気体分子運動論 (古典統計力学) を適用し、様々な結果を導く (Drude<sup>1</sup> モデル (1900)). またその限界についても議論する。

## 1.1 Drude モデルの仮定

1. 金属は、正イオンと自由電子からなる。
  - (a) 原子番号  $Z$  の元素の1個の原子は、電荷  $Ze$  の原子核と、それを取り巻く  $Z$  個の電子からなる。
  - (b) 1個の原子の電子のうち、 $Z_v$  個は比較的弱く束縛された価電子 (valence electron), 残りの  $Z - Z_v$  個の電子は強く原子核に束縛されている。
  - (c) 原子が集まって金属を作ると、価電子は自由に動くことができる (伝導電子)。残りの原子核と束縛電子は正イオンとなる。
2. 電子とイオン、電子同士の間働く長距離相互作用は無視する。
3. 自由電子はイオンと衝突する一瞬だけ相互作用する。1個の電子は、単位時間あたり確率  $1/\tau$  ( $\tau$ : 緩和時間) でイオンと衝突する。
4. 散乱された直後は電子の速度はバラバラで、平均すると0になる。

## 1.2 緩和時間と運動方程式

外場による力  $f$  の中を運動する自由電子の運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{f}(t) - \frac{m}{\tau} \mathbf{v} \quad (1.1)$$

---

<sup>1</sup>P. K. Drude, (1863-1906) ドイツの物理学者

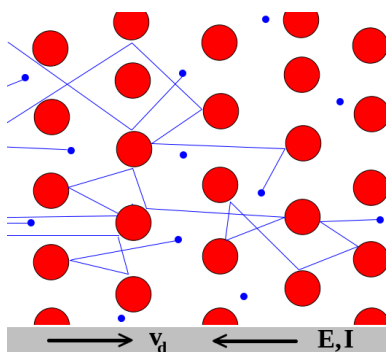


図 1.1: Drude モデルにおける電子 (青点) は, 重い結晶イオン (赤点) の間で衝突を繰り返す。

である。

(1.1) 式の導出: ある1個の電子の運動量を時刻  $t$  で  $m\mathbf{v}(t)$  として, 無限小の時間  $dt$  だけ後の電子の運動量  $m\mathbf{v}(t+dt)$  を求めよう。この電子は時刻  $t$  から  $t+dt$  の間に確率  $dt/\tau$  で衝突するので, 衝突せずに時刻  $t+dt$  まで生き残る確率は  $(1 - dt/\tau)$  である。ところで衝突しない電子にも外場による力  $\mathbf{f}(t)$  がかかるので, 付加的な運動量  $\mathbf{f}(t)dt + O(dt^2)$  がかかる。これらの関係を運動方程式の形であらわすと,

$$\begin{aligned} m\mathbf{v}(t+dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [m\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt^2)] \\ &= m\mathbf{v}(t) - \frac{dt}{\tau}m\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt^2) \end{aligned} \quad (1.2)$$

したがって,

$$m\mathbf{v}(t+dt) - m\mathbf{v}(t) = -\frac{dt}{\tau}m\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt^2) \quad (1.3)$$

これを  $dt$  で割って,  $dt \rightarrow 0$  の極限をとれば, (1.1) が得られる。

[注意] 以上の議論は, 散乱された電子からの寄与が十分小さいことを仮定している。まず  $dt$  の間に散乱される割合は  $dt/\tau$  である。次に散乱直後は電子の平均速度は0である。散乱されて  $dt$  後には  $\mathbf{f}dt$  程度の運動量の寄与がある。結局散乱された電子の寄与は  $O(dt^2)$ 。

### 1.3 直流伝導率

針金を電圧をかけて電流が流れる現象を考察する。以下では, 電子密度 (単位体積あたりの電子数) を  $n$  個とする。外場として一様な静電場  $\mathbf{E}$

を考え, (1.1) で  $\mathbf{f} = -e\mathbf{E}$  とする。電子の平均速度  $\langle \mathbf{v} \rangle$  は, 定常状態では  $d\langle \mathbf{v} \rangle / dt = 0$  なので, (1.1) より

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{e\mathbf{E}}{m}\tau \quad (1.4)$$

となる。ところで電流密度と電子の平均速度との関係は

$$\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle \quad (1.5)$$

である。式 (1.4) と組み合わせると

$$\mathbf{j} = n(-e)\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{ne^2\mathbf{E}}{m}\tau \quad (1.6)$$

となる。オームの法則  $\mathbf{E} = \rho\mathbf{j}$  ( $\rho$ : 抵抗率) との対応から,

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (1.7)$$

また, 電気伝導率  $\sigma$  (ここで  $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ ) を使って表すと,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.8)$$

となる。

金属	77 K	273 K	373 K
Li	7.3	0.88	0.61
Na	17	3.2	
K	18	4.1	
Cu	21	2.7	1.9
Ag	20	4.0	2.8
Au	12	3.0	2.1
Be		0.51	0.27
Mg	6.7	1.1	0.74
Ca		2.2	1.5
Al	6.5	0.8	0.55
Sn	1.1	0.23	0.15

表 1.1: さまざまな金属の Drude の緩和時間 ( $10^{-14}$  sec の単位)

逆に緩和時間を  $\tau = m/(\rho ne^2)$  から見積もると, 室温で  $10^{-14} - 10^{-15}$ s (0.01 - 0.001ps) である (表 1.1 参照). 緩和時間は低温では長くなる. 例えば 銅 (Cu) の緩和時間は, 約 10K 以下の温度で  $\tau$  は 10ps 程度である.

### 1.3.1 電子の平均自由行程

平均自由行程  $l$  と、緩和時間  $\tau$  との関係は  $l = v_0\tau$  ( $v_0 = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  は電子の平均2乗速度の平方根) である。古典統計力学のエネルギー等分配則

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

から、室温では電子については  $v_0 \approx 10^5 \text{m/s}$  である。したがって室温では、平均自由行程は  $l \approx 0.1 - 1 \text{nm}$  (nm: ナノメートル,  $1 \text{nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-6} \text{mm} = 10^{-9} \text{m}$ ) となり、原子間距離と同程度でもっともらしく思える。

緩和時間  $\tau$  はモデルの詳細や温度によるので、これ以降  $\tau$  によらない物理量について考察しよう。

## 1.4 ホール (Hall) 効果

図 1.2 のように試料の  $x$  方向に電流を流し、 $z$  方向に磁場を加えると、 $y$  方向に電場が現れる (Hall<sup>2</sup> 効果 (1879))。

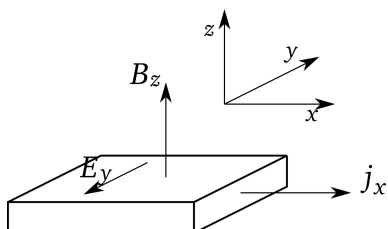


図 1.2: Hall 効果

[ホール効果の導出] 電場  $\mathbf{E}$ , 磁束密度  $\mathbf{B}$  の空間中を運動する電子に作用するローレンツ (Lorentz<sup>3</sup>) 力は

$$\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (1.9)$$

これを (1.1) に当てはめると運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{m\mathbf{v}}{\tau} \quad (1.10)$$

<sup>2</sup>E. H. Hall, (1855-1938), アメリカの物理学者

<sup>3</sup>H. A. Lorentz, (1853-1928), オランダの物理学者, 1902年ノーベル物理学賞

金属	原子価	$-1/(R_H ne)$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3

表 1.2: さまざまな金属のホール係数

である。定常状態では  $d\langle \mathbf{v} \rangle / dt = 0$  なので、

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - e\langle v_y \rangle B_z - \frac{m\langle v_x \rangle}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + e\langle v_x \rangle B_z - \frac{m\langle v_y \rangle}{\tau} \end{aligned} \quad (1.11)$$

$j_y = 0$  としたので (1.5) より  $\langle v_y \rangle = 0$  で、したがって (1.11) の第 2 式は

$$E_y - \langle v_x \rangle B_z = 0 \quad (1.12)$$

となる。ところで電流密度は  $\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle$  (1.5) なので、

$$E_y = \langle v_x \rangle B_z = -\frac{j_x B_z}{ne} = R_H j_x B_z \quad (1.13)$$

ここで  $R_H$  はホール (Hall) 係数で、

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (1.14)$$

従って  $R_H$  は電子密度のみによる (一般にはキャリアの種類と密度による)。□

実際の金属でのホール係数を表 1.2 に示す。原子価が 1 の金属 (アルカリ金属, 銅, 銀, 金) ではもっともらしい結果になっているが, 原子価が 1 より大きい金属では符号が違う (理論の限界)。

## 1.5 誘電関数, プラズマ振動

多くの金属は可視光を反射するが、これはプラズマ振動による。

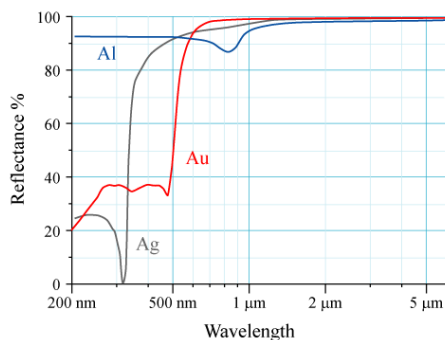


図 1.3: 様々な金属 (Au, Ag, Al) の反射率の波長依存性

Drude モデルの誘電関数を扱おう。まず物質中の電束密度は

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} \quad (1.15)$$

( $\mathbf{D}$ : 電束密度,  $\mathbf{P}$ : 電気分極,  $\epsilon$ : 誘電率) である。

交流電場  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$  による外力  $\mathbf{f} = -e\mathbf{E}$  で、電子が  $\langle \mathbf{x} \rangle = \mathbf{x}_0 \exp(-i\omega t)$  と振動するとし、(1.1) 式に代入して、

$$-m\omega^2 \mathbf{x}_0 = -e\mathbf{E}_0 + i\omega \frac{m}{\tau} \mathbf{x}_0, \quad \therefore \mathbf{x}_0 = \frac{e}{m\omega(\omega + i/\tau)} \mathbf{E}_0 \quad (1.16)$$

一方、分極は  $\mathbf{P} = -ne\langle \mathbf{x} \rangle$  であることを使って、(1.15) に (1.16) を代入すると

$$\epsilon(\omega) = \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{E}} = \epsilon_0 + \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \epsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \right) \quad (1.17)$$

をえる。ここで  $\omega_P$  はプラズマ角振動数：

$$\omega_P \equiv \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (1.18)$$

である。

振動数が充分大きい場合 ( $\omega\tau \gg 1$ )、誘電率 (1.17) は  $\epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 - \omega_P^2/\omega^2)$  となる。



金属	$\lambda_P$ の理論値 (nm)	$\lambda_P$ の実験値 (nm)
Li	150	200
Na	200	210
K	280	310
Rb	310	360
Cs	350	440

表 1.3: アルカリ金属が透明になる上限の波長の  $\lambda_P$  の理論値と実測値

- $\epsilon < 0 (\omega < \omega_P)$  の時は, 電磁波は金属中を伝搬できない (金属内部に入る空間方向に指数関数的減衰).

電磁気学で真空と物質の境界条件を考慮すると, 垂直入射の反射率  $R$  は真空の誘電率  $\epsilon_0$ , 物質の誘電率  $\epsilon$  にたいして

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon/\epsilon_0} - 1}{\sqrt{\epsilon/\epsilon_0} + 1} \right|^2 \quad (1.19)$$

と振る舞う (物質の比透磁率は 1 とした).

$\epsilon < 0$  の時,  $\sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$  は純虚数なので  $R = 1$

- $\epsilon > 0$  の時は, 電磁波は金属を通過可能 (透明)

$\omega_P$  に対応する波長は

$$\lambda_P = 2\pi \frac{c}{\omega_P}$$

(注, プラズモン (プラズマ振動を量子化したもの), 金属薄膜を電子が通過するとき,  $\hbar\omega_P$  の整数倍だけエネルギーが失われる)

## 1.6 熱伝導率, Wiedemann-Franz の法則

熱流束密度 (単位面積を単位時間に通過する熱エネルギー) を  $j_U$  とし, 温度を  $T$  とすると, 温度勾配が小さい場合は

$$j_U = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (1.20)$$

となる (Fourier<sup>4</sup>の法則). 比例係数  $\kappa$  は熱伝導率と呼ばれる.

Drude モデルについては, 気体運動論の類推から熱伝導率は

$$\kappa = \frac{1}{3}c_V\langle v^2 \rangle \tau \quad (1.21)$$

( $c_V$ : (単位体積あたりの) 定積比熱,  $\langle v^2 \rangle$ : 平均2乗速度,  $\tau$ : 緩和時間,  $l$ : 平均自由行程) となる.

(1.21) 式の導出: 温度  $T$  で平衡状態の1電子あたりの熱エネルギーを  $\mathcal{E}(T)$  とする. まず, 温度降下が正の  $x$  方向に一様に起こる場合を考える. 高温側から  $x$  に到着する電子は平均して  $x - v\tau$  (ここで  $v \equiv \sqrt{\langle v_x^2 \rangle}$ ) で最後の衝突をしたと考えられるので, 1電子あたり  $\mathcal{E}(T[x - v\tau])$  程度の熱エネルギーを運ぶ. 従って  $x$  点での熱流束密度への寄与は,  $n/2$  と速度  $v$  とエネルギーの積  $(n/2)v\mathcal{E}(T[x - v\tau])$  となる. 同様に低温側から  $x$  に到着する電子の寄与は  $(n/2)(-v)[\mathcal{E}(T[x + v\tau])]$  である. まとめると

$$j_U = \frac{1}{2}nv[\mathcal{E}(T[x - v\tau]) - \mathcal{E}(T[x + v\tau])] \quad (1.22)$$

平均自由行程程度の温度変化が十分小さい場合は Taylor 展開できて,

$$j_U = nv^2\tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left( -\frac{dT}{dx} \right) = n\langle v_x^2 \rangle \tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left( -\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.23)$$

3次元では  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$  ということと,  $nd\mathcal{E}/dT = (N/V)d\mathcal{E}/dT = (dE/dT)/V = c_V$  ( $c_V$ : (単位体積あたりの) 定積比熱) を使うと

$$\mathbf{j}_U = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle \tau c_V (-\nabla T) \quad (1.24)$$

□

次に熱伝導率と電気伝導率の比をとると, (1.8), (1.21) から

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{c_V m \langle v^2 \rangle}{3ne^2} \quad (1.25)$$

と緩和時間  $\tau$  が消去される. 自由電子を古典的な理想気体とすると

$$c_V = \frac{3}{2}nk_B, \quad \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (1.26)$$

<sup>4</sup>J. B. J. Fourier, (1768-1830) フランスの数学者, 物理学者

金属	273K		373K	
	$\kappa$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\kappa/(\sigma T)$ ( $10^{-8}\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ )	$\kappa$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\kappa/(\sigma T)$ ( $10^{-8}\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ )
Li	71	2.22	73	2.43
Na	138	2.12		
K	100	2.23		
Rb	60	2.42		
Cu	385	2.10	382	2.29
Ag	418	2.31	417	2.38
Au	310	2.32	310	2.36
Be	230	2.36	170	2.42
Mg	150	2.14	150	2.25
Nb	52	2.90	54	2.78
Fe	80	2.61	73	2.88
Zn	113	2.28	110	2.30
Al	238	2.14	230	2.19

表 1.4: 様々な金属の熱伝導率とローレンツ数

したがって

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (1.27)$$

Wiedemann<sup>5</sup> と Franz<sup>6</sup> は、同じ温度では多くの金属で  $\kappa/\sigma$  がほぼ同じという実験事実を報告した (Wiedemann-Franz の法則, 1853). Lorenz<sup>7</sup> は、 $\kappa/\sigma$  が温度に比例することを発見した (1872). 比例定数は Lorenz 数

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} \quad (1.28)$$

とよばれ、金属の種類にあまりよらない (表 1.4 参照, 代表的な値  $2.2 \times 10^{-8}\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ ). これに対し, (1.27) からの理論値は  $1.11 \times 10^{-8}\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$  である.

<sup>5</sup>G. H. Wiedemann, (1826-1899) ドイツの物理学者

<sup>6</sup>R. Franz, (1826- 1902) ドイツの物理学者

<sup>7</sup>L. V. Lorenz, (1829-1891) デンマークの数学者, 物理学者

## 1.7 熱起電力, Seebeck 効果

温度勾配があると, 電子の平均2乗速度が場所により異なる. → 低温側への電子の平均速度が有限 → 逆向きの電場の発生 (熱起電力, Seebeck<sup>8</sup> 効果 (1821))

$$E = Q\nabla T \quad (1.29)$$

Q: 熱起電力

両端の温度差を  $\Delta T$ , 電子の比熱を  $c_V$  とすると, 電子1個あたりのエネルギー差は  $c_V \Delta T/n$  である. この時生じる電圧を  $V$  とすれば,

$$-eV = \frac{c_V \Delta T}{n} \quad (1.30)$$

であり,

$$Q = \frac{V}{\Delta T} = -\frac{c_V}{ne} \quad (1.31)$$

もう少し正確な計算では, 係数  $1/3$ . 古典論では  $c_V = (3nk_B)/2$  なので,

$$Q = -\frac{c_V}{3ne} = -\frac{k_B}{2e} \quad (1.32)$$

これは  $10^{-4} \text{V/K}$  程度だが, 通常の金属では  $Q$  はこの  $1/100$  程度である.

## 1.8 古典的自由電子論の問題

### 1. 比熱

自由電子の電子気体の比熱 (1 モルあたり) は, エネルギー等分配則から単原子分子理想気体と同じ  $3R/2$  のはず.

ところが, 室温での金属の定積モル比熱は, 格子比熱による  $3R$  程度 (デュロン=プティの法則 (Dulong<sup>9</sup>-Petit<sup>10</sup> law)) で絶縁体結晶とほぼ同じ (図 1.4 参照) で, 電子気体の比熱の寄与はほとんどない.

<sup>8</sup>T. J. Seebeck, (1770-1831) ドイツの物理学者

<sup>9</sup>P. L. Dulong, (1785-1838) フランスの物理学者, 化学者

<sup>10</sup>A. T. Petit, (1791-1820) フランスの物理学者

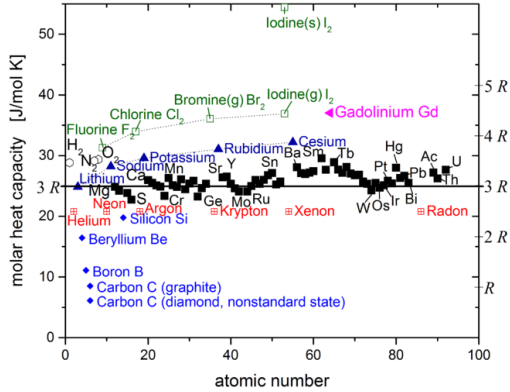


図 1.4: モル比熱 (摂氏 25 度), 横軸は原子番号

## 2. 磁性

古典電磁気学と古典統計力学では、熱平衡にある物質の磁化や帯磁率は 0 (Bohr<sup>11</sup>-van Leeuwen<sup>12</sup> の定理).

したがって、古典物理学では常磁性 (paramagnetism)、強磁性 (ferromagnetism)、反磁性 (diamagnetism) などを説明できない。

## 3. 熱起電力

実測値は、Drude の理論値より 2 桁小さい

## 4. 1 価以外の金属の定性的、定量的不一致

たとえばホール係数が負

## 5. 注意

金属中の電子の平均速度  $\langle v \rangle$  と、平均 2 乗速度の平方根  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  は大きく違う。例えば 1mm 直径の銅線に 10A の電流を流したときの電子の平均速度は秒速 1 mm 程度。

したがって Drude モデルで平均速度を充分小さいとするのは妥当である。

<sup>11</sup>Niels H. D. Bohr, (1885-1962) デンマークの物理学者, 1922 年ノーベル物理学賞

<sup>12</sup>H. J. van Leeuwen, (1887-1974) オランダの物理学者

## 1.9 問題

レポートのコピーは認めない. 類似の表現があっても混乱を招かないように, 文献(書籍または Web など)を参考にしたり, 教員や大学院生と相談した場合は, 明示的に記すこと. レポート内容は自分で理解している事が重要だが, 納得できない部分や難しかった部分があれば記すこと.

1. ナトリウム (Na) は, 原子量 ( $A_r$ ):  $22.99 \text{ gmol}^{-1}$ , 密度 ( $D$ ):  $0.968 \text{ g/cm}^3$  で1価の金属である. これらから Na の自由電子の密度を計算しなさい ( $10^{27} - 10^{30} \text{ 個 m}^{-3}$  程度). さらに (1.18) を使ってプラズマ角振動数を計算しなさい.
2. Bohr-van Leeuwen の定理

古典電磁場と古典統計力学に従う体系では, 磁化や帯磁率が厳密に0であること (Bohr-van Leeuwen の定理) を示そう.

電場  $\mathbf{E}$ , 磁場  $\mathbf{B}$  中の荷電粒子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2m_j} (\mathbf{p}_j - q_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2 + q_j \phi(\mathbf{r}_j) \right] \quad (1.33)$$

( $\mathbf{A}$  はベクトルポテンシャル ( $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ),  $\phi$  はスカラーポテンシャル ( $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \partial\mathbf{A}/\partial t$ ),  $m_j, q_j$  は各粒子の質量と電荷) である.

- (a) ハミルトニアン (1.33) を使って分配関数を表しなさい. 次に正準運動量について積分して Bohr-van Leeuwen の定理を証明しなさい.
  - (b) ハミルトニアン (1.33) に粒子同士の相互作用  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  を加えたとき, Bohr-van Leeuwen の定理を証明しなさい.
3. 電磁場中の荷電粒子のハミルトニアンとローレンツ力

- (a) 質量  $m$ , 電荷  $q$  の荷電粒子が, ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(t, \mathbf{r})$ , スカラーポテンシャル  $\phi(t, \mathbf{r})$  中にある場合のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \quad (1.34)$$

である. これから, ハミルトンの運動方程式 (正準方程式) を立てなさい.

- (b) ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(t, \mathbf{r})$ , スカラーポテンシャル  $\phi(t, \mathbf{r})$  と電場  $\mathbf{E}$ , 磁束密度  $\mathbf{B}$  の関係は

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \partial\mathbf{A}/\partial t \quad (1.35)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.36)$$

である.

これらと, 前問の結果を使って,

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = qE_i + q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \left( \frac{\partial A_j}{\partial r_i} - \frac{\partial A_i}{\partial r_j} \right) \quad (1.37)$$

を導きなさい.

- (c) 最後に Lorentz 力の運動方程式

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = qE_i + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i \quad (1.38)$$

を導きなさい.

ヒント: レヴィ=チヴィタの完全反対称テンソル

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & (i, j, k) \text{ が } (1, 2, 3), (2, 3, 1), (3, 1, 2) \text{ のどれかの時} \\ -1 & (i, j, k) \text{ が } (3, 2, 1), (1, 3, 2), (2, 1, 3) \text{ のどれかの時} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (1.39)$$

をつかうと, ベクトル積は  $(\mathbf{X} \times \mathbf{Y})_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} X_j Y_k$  と表される.

また, 公式

$$\sum_{k=1}^3 \varepsilon_{kij} \varepsilon_{klm} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl} \quad (1.40)$$

が成り立つ.

#### 4. ポアソン (Poisson) 分布

Drude モデルでは, 無限小の時間  $dt$  の間に電子が衝突を受ける確率は  $dt/\tau$  である.

- (a) 与えられた瞬間にランダムに取り上げた1個の電子がそれに先立つ  $t$  秒間1回も衝突をしなかった確率は  $\exp(-t/\tau)$  であることを示せ. 続く次の  $t$  秒間に衝突が起こらない確率も同じであることを示せ.

[ヒント]

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n; \quad \exp(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n \quad (1.41)$$

- (b) 1個の電子の相続く2回の衝突の瞬間間隔が  $t$  と  $t + dt$  の間に落ちる確率は  $(dt/\tau) \exp(-t/\tau)$  であることを示せ.
- (c) (a) の結果として任意の瞬間において, 最後の衝突から今までの時間の全ての電子についての平均は  $\tau$  であることを示せ.
- (d) (b) の結果として, 1個の電子の相続く衝突の間の平均時間は  $\tau$  であることを示せ.
- (e) (c) は任意の瞬間について, 最後の衝突と次の衝突の間の時間  $T$  を全ての電子について平均したものは  $2\tau$  であることを示している. なぜこれが (d) の結果と矛盾し無いのか説明せよ.

### 5. ジュール加熱

一様な静電場  $E$  の中で一様な温度にある金属を考える. 1個の電子がある衝突を経験し, それから時間  $t$  の後に第2の衝突を経験した.

- (a) 時間  $t$  をへだてる2回の衝突の第2のときにイオンに失われる平均のエネルギーは  $(eEt)^2/(2m)$  であることを示せ (平均は電子が第1の衝突から出てくる全ての方向についてとる).
- (b) 問3の (b) の結果を使って, 1電子あたり衝突に際してイオンに失われる平均のエネルギーは  $(eE\tau)^2/(m)$  ということを示しなさい. したがって単位時間あたり, 単位体積あたりの平均エネルギー損失は  $(ne^2\tau/m)E^2 = \sigma E^2$  であることを示しなさい.



## 第2章 金属の自由電子論 (量子)

Sommerfeld<sup>1</sup> が Drude の自由電子の理論に量子力学を応用, Drude-Sommerfeld モデル (1928) とも言われる. Pauli<sup>2</sup> の排他律 (1925), Fermi<sup>3</sup> -Dirac<sup>4</sup> 分布 (1926) を電子ガスへ適用し, 体積弾性率, 電子比熱やパウリ常磁性などの現象を説明した.

### 2.1 絶対温度 0 での自由電子多体系

#### 2.1.1 1 電子状態

1 個の電子に対する Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \mathcal{E} \psi \quad (2.1)$$

ここで周期的境界条件

$$\begin{aligned} \psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z), \end{aligned} \quad (2.2)$$

をとる.

#### 1 次元

まず 1 次元量子系を考える. この時 (2.1) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \mathcal{E} \psi \quad (2.3)$$

<sup>1</sup>A. J. Sommerfeld, (1868- 1951) ドイツの物理学者

<sup>2</sup>W. E. Pauli, (1900-1958) オーストリア生まれのスイスの物理学者, ノーベル物理学賞 (1945 年)

<sup>3</sup>E. Fermi, (1901-1954) イタリア, アメリカの物理学者, ノーベル物理学賞 (1938)

<sup>4</sup>P. A. M. Dirac, (1902-1984) イギリスの理論物理学者, ノーベル物理学賞 (1933)

この常微分方程式の解として  $\psi(x) = \alpha \exp(ikx)$  ( $\alpha$ : 規格化定数,  $k$ : 波数) を仮定する. するとエネルギー固有値は

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.4)$$

さらに  $\psi$  は周期的境界条件  $\psi(x+L) = \psi(x)$  を満たさなければならない. つまり,

$$\exp(ik(x+L)) = \exp(ikx) \quad (2.5)$$

より,  $kL = 2n\pi$  ( $n$ : 整数) で, 波数は

$$k = \frac{2n\pi}{L}, \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.6)$$

となる.

さらに規格化条件

$$\int_x^{x+L} \psi^* \psi dx = 1$$

より

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{L}}, \quad \therefore \psi(x) = \sqrt{\frac{1}{L}} \exp(ikx) \quad (2.7)$$

ところで運動量演算子

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.8)$$

にたいして

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = \hbar k \psi \quad (2.9)$$

なので,  $\psi$  は運動量演算子の固有関数で, 固有値は  $\hbar k$  である.

### 3次元

次に式 (2.1) を

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z \quad (2.10)$$

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z) \quad (2.11)$$

のように変数分離すると、独立な 3 つの方程式

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_x(x)}{\partial x^2} &= \mathcal{E}_x \psi_x(x), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_y(y)}{\partial y^2} &= \mathcal{E}_y \psi_y(y), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_z(z)}{\partial z^2} &= \mathcal{E}_z \psi_z(z), \end{aligned} \quad (2.12)$$

を解く問題に帰着する。

電子は  $L \times L \times L (= V)$  の立方体に閉じ込められているものとし、周期的境界条件

$$\begin{aligned} \psi_x(x + L) &= \psi_x(x), \\ \psi_y(y + L) &= \psi_y(y), \\ \psi_z(z + L) &= \psi_z(z), \end{aligned} \quad (2.13)$$

を課す。

規格化も含めて、まとめると

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z) \\ &= \sqrt{\frac{1}{L^3}} \exp(ik_x x) \exp(ik_y y) \exp(ik_z z) \\ &= \sqrt{\frac{1}{L^3}} \exp(i(k_x x + k_y y + k_z z)) \\ &= \sqrt{\frac{1}{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

ただし、波数は周期的境界条件から

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= (k_x, k_y, k_z) \\ &= \left( \frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (2.15)$$

である。エネルギー固有値は

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (2.16)$$

### 2.1.2 状態密度

エネルギーが  $\mathcal{E} \sim \mathcal{E} + d\mathcal{E}$  の範囲内の単位体積当たりの1粒子状態の数が  $D(\mathcal{E})d\mathcal{E}$  として, 状態密度 (Density of state) を定義する.

エネルギーが  $\mathcal{E}$  以下の可能な波数の数  $G(\mathcal{E})$  を数える. 3次元の波数空間  $\mathbf{k}$  で半径  $K$  の球の体積は  $4\pi K^3/3$  である. また,  $\mathbf{k}$  空間では,  $\Delta k = 2\pi/L$  おきに, 可能な  $k_x, k_y, k_z$  がある (図 2.1 参照). すると,

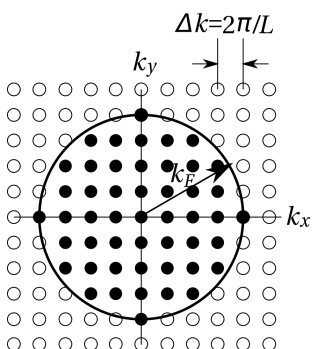


図 2.1: 波数  $k$  空間の  $k_z = 0$  の断面

$$G(\mathcal{E}) = \frac{4\pi K^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{6\pi^2} K^3 = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.17)$$

なおエネルギーと波数の関係  $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / 2m$  から,  $K \equiv \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar^2}$  としている.

これを使うと, 3次元の状態密度は次のようになる.

$$D(\mathcal{E}) = \frac{1}{V} \frac{dG(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}. \quad (2.18)$$

となり, 状態密度  $D(\mathcal{E})$  は  $\sqrt{\mathcal{E}}$  に比例する.

### 2.1.3 絶対温度0での自由電子多体系, Pauli の排他律

*Pauli* の排他律:

「2個以上の電子は, 全ての量子数について同じ値はとれない」

「2つ以上のフェルミ粒子は同一の量子状態を占めることはできない」

電子の量子数

1. 波数ベクトル： $\mathbf{k}$
2. スピン<sup>5</sup>(角運動量)： $z$  軸方向に  $\pm\hbar/2$

フェルミ (Fermi) 波数, フェルミエネルギー

絶対温度 0 度で  $N$  個の自由電子を最低のエネルギー準位から順番に詰める. この時、電子によって占められている最大の波数を**フェルミ波数**  $k_F$ , その時のエネルギーを**フェルミエネルギー**  $\mathcal{E}_F$  と呼ぶ.

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad k_F = \hbar^{-1}(2m\mathcal{E}_F)^{1/2} \quad (2.19)$$

波数  $\mathbf{k}$  空間の半径  $k$  の球面上はすべて等しいエネルギー, 半径  $k_F$  の球内にある状態はすべて電子によって占有 (図 2.2 参照).

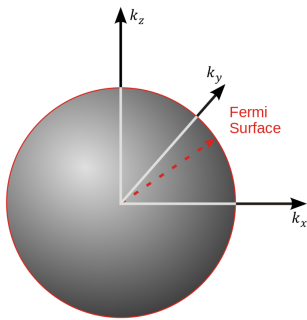


図 2.2: フェルミ球

半径  $k_F$  の球の内部で, 電子が取り得る状態の数  $N$  は

$$N = 2 \times \frac{4}{3}\pi k_F^3 \times (2\pi/L)^{-3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mathcal{E}_F^{3/2} \quad (2.20)$$

(係数 2 はスピン自由度による). したがって, 電子密度  $n = N/V$  をつかって, フェルミ波数, フェルミエネルギーを表すと,

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.21)$$

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2.22)$$

<sup>5</sup>粒子が持つ固有の角運動量, ボソンではスピンは  $\hbar$  の整数倍  $(0, 1, 2, \dots)$ , フェルミオンでは半整数倍  $(1/2, 3/2, \dots)$  である. スピン統計定理は相対論的場の量子論から導かれるが, 結果自体は非相対論的な場の量子論や多粒子系の量子力学にも応用される.

また、以下のフェルミ速度  $v_F$  やフェルミ温度  $T_F$  を導入すると便利である.

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B} \quad (2.23)$$

代表的な金属では,

- $\mathcal{E}_F \approx 1 - 10\text{eV}$
- $T_F \approx 10^4 - 10^5\text{K}$
- $k_F \approx 10^9 - 10^{10}\text{m}^{-1}$
- $v_F \approx 10^6\text{m/s}$

金属	原子価	原子量 ( $A_r$ ) g mol <sup>-1</sup>	密度 ( $D$ ) g cm <sup>-3</sup>	$\mathcal{E}_F$ (実測値) (eV)
Cu	1	63.55	8.96	6.5
Zn	2	65.38	7.14	11.0
Al	3	26.98	2.70	11.8

表 2.1: さまざまな金属のフェルミエネルギー

### 1. 単位体積あたりの内部エネルギー

$$u = \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E} 2D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{3}{5} n \mathcal{E}_F \quad (2.24)$$

### 2. 圧力

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} u = \frac{2}{5} n \mathcal{E}_F \quad (2.25)$$

ここで,  $U \equiv uV$

### 3. 体積弾性率

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{5}{3} P = \frac{10}{9} u = \frac{2}{3} n \mathcal{E}_F \quad (2.26)$$

金属	自由電子の $B$	$B$ の測定値
Li	23.9	11.5
Na	9.23	6.3
K	3.19	2.81
Cu	63.8	140.0
Ag	34.5	100.0
Al	228	76.0

表 2.2: 代表的な金属の体積弾性率  $B$  (単位 G Pa )

## 2.2 有限温度の Fermi-Dirac 分布

温度  $T$  で電子が  $\mathcal{E}$  のエネルギーを占める確率  $f$  は, フェルミ・ディラック分布関数

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp((\mathcal{E} - \mu)/k_B T) + 1} \quad (2.27)$$

に従う. ここで,  $\mu$ : 化学ポテンシャルで,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \mathcal{E}_F \quad (2.28)$$

### 1. $T = 0$

$$f = \begin{cases} 1 & (\mathcal{E} < \mu) \\ 0 & (\mathcal{E} > \mu) \end{cases} \quad (2.29)$$

### 2. 有限温度

室温では金属のフェルミ温度よりずっと低いので, **フェルミ縮退**して温度 0 の分布に近い.

熱的な励起で電子は  $k_B T$  程度のエネルギー変化するが, フェルミエネルギーより十分低エネルギーの電子では行き先の状態が他の電子によって占有されているため, Pauli 原理によって励起されない. フェルミエネルギーより十分高エネルギーでは電子がほとんど無い. したがって励起される電子は, フェルミエネルギーから  $k_B T$  程度の幅の電子に限定される (図 2.3 参照).

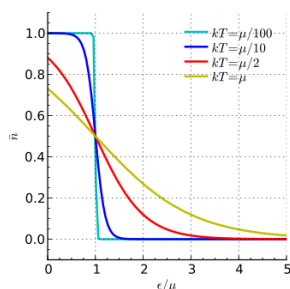


図 2.3: フェルミ分布

### 2.2.1 電子比熱

- 大雑把な見積り

励起される電子はフェルミエネルギー  $\mathcal{E}_F$  から  $k_B T$  程度の幅に限定され、その数は  $2D(\mathcal{E}_F) \times k_B T$  程度 (図 2.4 参照).

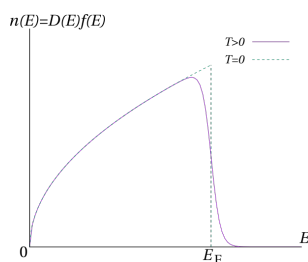


図 2.4: 3次元の自由電子の電子分布

また、電子 1 個当たりの励起エネルギーは  $k_B T$  程度.

したがって温度上昇による内部エネルギー (単位体積当たり) の増加は

$$\Delta u = (2D(\mathcal{E}_F) \times k_B T) \times k_B T = 2D(\mathcal{E}_F) k_B^2 T^2 \quad (2.30)$$

と見積もられる. よって電子からの比熱の寄与は

$$c_{el} = \frac{d\Delta u}{dT} = 4D(\mathcal{E}_F) k_B^2 T \quad (2.31)$$

程度で、電子比熱は温度  $T$  に比例し、 $D(\mathcal{E}_F)$  に比例する.



- より正確な計算 (後で述べる Sommerfeld 展開) では

$$c_{el} = \frac{2}{3}\pi^2 D(\mathcal{E}_F) k_B^2 T \quad (2.32)$$

3次元の場合、(2.18) から

$$D(\mathcal{E}_F) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \mathcal{E}_F^{1/2} = \frac{3n}{4\mathcal{E}_F} = \frac{3n}{4k_B T_F} \quad (2.33)$$

これを用いると、電子比熱 (単位体積あたり) は

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (2.34)$$

通常の金属では常温で  $T/T_F \ll 1$  なので、電子比熱は格子振動の比熱 ( $c_{phonon} = 3nk_B$ ) に比べ十分小さい (1/100 程度).

- 金属の低温比熱 = 格子比熱 + 電子比熱

デバイ温度  $\Theta_D$  より十分低温では格子比熱は急速に小さくなる, したがって金属の比熱は

$$c = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.35)$$

と表される. ここで  $\gamma$  (電子比熱係数) は

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 D(\mathcal{E}_F) k_B^2 \quad (2.36)$$

$\beta$  は主に格子比熱からの寄与で, デバイ関数の低温近似から

$$\beta = \frac{12}{5}\pi^4 \frac{n k_B}{\Theta_D^3} \quad (2.37)$$

(これに比べ, 電子比熱の Sommerfeld 展開からの  $T^3$  への寄与は十分小さい).

式(2.35) を  $T$  で割ると

$$\frac{c}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (2.38)$$

なので,  $c/T$  を  $T^2$  でプロットすると直線に乗る (図 2.5).

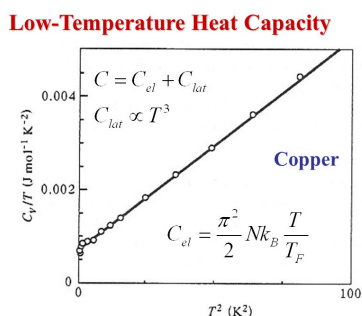


図 2.5: 銅の低温比熱

### 2.2.2 自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性

電子比熱をきちんと求めるために、まず自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性を調べる。

有限温度での体積当たりの電子数  $n$  (図 2.4 参照) は、状態密度 (2.18) とスピンの自由度 2 を考慮して

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} 2D(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad (2.39)$$

で与えられる。これに対して Sommerfeld 展開 (A.2) の 2 次までとると

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\mu} 2D(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 2D'(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} 2D(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \int_{\mathcal{E}_F}^{\mu} 2D(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 2D'(\mu) \end{aligned} \quad (2.40)$$

ところで、温度  $T = 0$  で  $\mu = \mathcal{E}_F$  なので、体積当たりの電子数  $n$  は

$$n = \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} 2D(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad (2.41)$$

である。したがって (2.40) は

$$\int_{\mathcal{E}_F}^{\mu} D(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\mu) = 0 \quad (2.42)$$

となる。フェルミ縮退している領域では  $\mu \approx \mathcal{E}_F$  で、 $D(\mathcal{E})$  が  $\mathcal{E}_F$  付近でなめらかとすると、第 1 項の積分は  $\int_{\mathcal{E}_F}^{\mu} D(\mathcal{E})d\mathcal{E} \approx (\mu - \mathcal{E}_F)D(\mathcal{E}_F)$  と近似

できる。第2項の  $\mu$  は  $\mathcal{E}_F$  で置き換えることができる。したがって、

$$\begin{aligned} (\mu - \mathcal{E}_F)D(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\mathcal{E}_F) &= 0, \\ \therefore \mu &= \mathcal{E}_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(\mathcal{E}_F)}{D(\mathcal{E}_F)} + \mathcal{E}_F O\left(\left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^4\right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

3次元では  $D(\mathcal{E}) \propto \mathcal{E}^{1/2}$  であるので、 $D'(\mathcal{E}_F)/D(\mathcal{E}_F) = 1/(2\mathcal{E}_F)$  である。

$$\mu = \mathcal{E}_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^2 + O\left(\left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^4\right) \right) \quad (2.44)$$

### 2.2.3 電子比熱の Sommerfeld 展開

有限温度での単位体積当たりの内部エネルギー  $u$  は、状態密度とスピンの自由度2から

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E} 2D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (2.45)$$

で与えられる。これに Sommerfeld 展開 (A.2) を当てはめると、

$$\begin{aligned} u &\approx \int_{-\infty}^{\mu} \mathcal{E} 2D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 (2D(\mu) + \mu 2D'(\mu)) \\ &= u_0 + \int_{\mathcal{E}_F}^{\mu} \mathcal{E} 2D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 (2D(\mathcal{E}_F) + \mathcal{E}_F 2D'(\mathcal{E}_F)) \end{aligned} \quad (2.46)$$

ここで、 $u_0 \equiv \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E} 2D(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$  は、 $T = 0$  での体積あたりの内部エネルギーであり、 $T$  には依存しない。

さらに、 $\mu \approx \mathcal{E}_F$  と、 $D(\mathcal{E})$  が  $\mathcal{E}_F$  近くでなめらかということを使うと

$$u \approx u_0 + \mathcal{E}_F 2D(\mathcal{E}_F)(\mu - \mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 (2D(\mathcal{E}_F) + \mathcal{E}_F 2D'(\mathcal{E}_F)) \quad (2.47)$$

最後に (2.43) を使うと、

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 2D(\mathcal{E}_F) + \mathcal{E}_F O\left(\left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^4\right) \quad (2.48)$$

単位体積当たりの電子比熱は

$$c_{el} = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D(\mathcal{E}_F) T = \gamma T, \quad \gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D(\mathcal{E}_F) \quad (2.49)$$

で与えられる。

## 2.3 磁性

- 真空の透磁率を  $\mu_0$ , 磁束密度  $B$  での磁化を  $M$  とすると, 帯磁率は

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (2.50)$$

- 電子のスピンによる磁気モーメントは

$$\mathbf{m}_s = -\frac{2\mu_B \mathbf{s}}{\hbar} \quad (2.51)$$

ここで,  $\mathbf{s}$  は電子のスピン ( $\pm\hbar/2$ ),  $\mu_B$  はボーア磁子

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e} = 927.4009994(57) \times 10^{-26} \text{JT}^{-1} \quad (2.52)$$

である. 磁気モーメントの磁場方向成分は, 上向きスピンの場合  $+\mu_B$ , 下向きスピンの場合  $-\mu_B$  である.

### 2.3.1 局在磁性

- 常磁性

磁束密度  $B$  の下での, 互いに相互作用をしない局在磁気モーメントによる, 単位体積当たりの磁化は

$$\begin{aligned} M &= \frac{N}{V} \mu_B \frac{\exp(\mu_B B/k_B T) - \exp(-\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)} \\ &= n \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \approx \frac{n \mu_B^2 B}{k_B T} \end{aligned} \quad (2.53)$$

である. したがって, 帯磁率は

$$\chi_C = \mu_0 \frac{n \mu_B^2}{k_B T} \quad (2.54)$$

と低温で  $1/T$  で発散 (Curie<sup>6</sup> の法則 (1895)).

- 強磁性, 反強磁性

局在磁気モーメントが相互作用する場合は, 強磁性や反強磁性が現れる. (ハイゼンベルクモデル, イジングモデル)

- しかしこれでは電子が非局在な (自由電子系に近い) 通常の金属の磁性を説明できない.

<sup>6</sup>Pierre Curie, (1859-1906) フランスの物理学者, ノーベル物理学賞 (1903)

### 2.3.2 自由電子系の Pauli 常磁性 (paramagnetism)

- Pauli 常磁性

自由電子系に磁場をかけると、下向きスピンのバンドから上向きスピンのバンドへ電子が移動する。上向きスピンの電子の数を  $n_+$ 、下

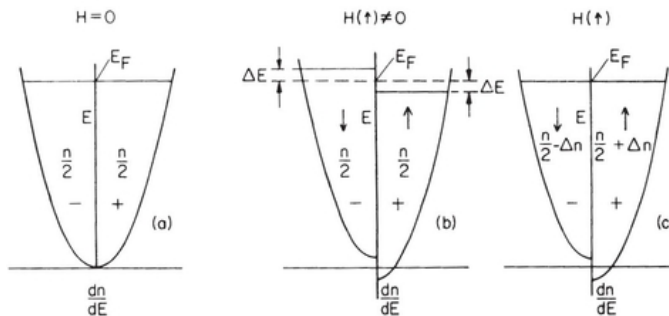


図 2.6: Pauli 常磁性

向きスピンの電子の数を  $n_-$  とすると、

$$M = (n_+ - n_-)\mu_B \quad (2.55)$$

外部磁束密度  $B$  が弱いときは、図 2.6 より、

$$(n_+ - n_-) \approx 2D(\mathcal{E}_F)\mu_B B \quad (2.56)$$

したがって、

$$\chi_P = 2\mu_0 D(\mathcal{E}_F)\mu_B^2 \quad (2.57)$$

(Pauli 常磁性, もっと詳しい導出は問題参照).

通常金属は常磁性で、磁化率の温度変化は小さいという実験事実を良く説明する。

- バンド強磁性 (遍歴電子強磁性)

Pauli 常磁性では帯磁率はフェルミエネルギーでの状態密度  $D(\mathcal{E}_F)$  に比例している。

フェルミエネルギー近傍の状態密度が非常に大きい場合、帯磁率が非常に大きくなるので、僅かな磁場でも磁化が生じる。これが金属のバンド強磁性 (遍歴電子強磁性) であり、鉄、コバルト、ニッケルの強磁性を説明する (遍歴電子強磁性の理論はきちんと定式化しようとする、案外面倒)。

### 2.3.3 Landau 反磁性 (diamagnetism)

金属中の電子が磁場によりサイクロトロン運動し、それによって生じる反磁性.

ランダウ (Landau<sup>7</sup>) 準位 (サイクロトロン運動の量子化)

$$\chi_L = -\mu_0 \frac{n\mu_B^2}{2\mathcal{E}_F} = -\mu_0 \frac{e^2 k_F}{12\pi^2 m} \quad (2.58)$$

自由電子気体では, Pauli 常磁性磁化率の  $-1/3$  の大きさである.

## 2.4 輸送現象 (電気伝導, 熱伝導, 熱起電力)

### 2.4.1 電気伝導率

$x$  方向に電場  $E_x$  がかったとき, 電場による平均速度の変化は

$$\Delta v_x = -\frac{eE_x}{m}\tau \quad (2.59)$$

これは波数が

$$\Delta k_x = -\frac{eE_x}{\hbar}\tau \quad (2.60)$$

だけ変化したことに対応  $\rightarrow$  フェルミ球が  $x$  方向にずれる (Pauli の排他律により, フェルミ球の深部の電子は散乱されず, フェルミ面近傍の電子のみが散乱される).

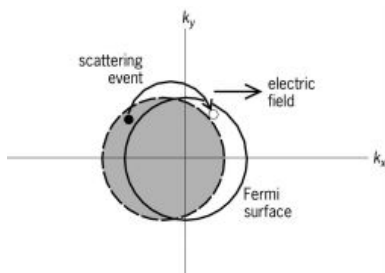


図 2.7: 電気伝導率とフェルミ球

<sup>7</sup>L. D. Landau, (1908- 1968) ロシアの物理学者, ノーベル物理学賞 (1962)

### 2.4.2 熱伝導率

自由電子気体の単位体積辺りの比熱は

$$c_{el} = \frac{2}{3}\pi^2 D(\mathcal{E}_F)k_B^2 T = \frac{\pi^2 n}{2\mathcal{E}_F} k_B^2 T \quad (2.61)$$

と書き直すことができる.  $\mathcal{E}_F = \frac{1}{2}mv_F^2$  を用いると,

$$c_{el} = \frac{\pi^2 n}{mv_F^2} k_B^2 T \quad (2.62)$$

この式と,  $v = v_F$  を (1.21) に代入すると, 電子による熱伝導率は

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m} \quad (2.63)$$

となる. さらに電気伝導率  $\sigma$  (1.8) との比をとると

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (2.64)$$

が得られる.

この様にして得られた Lorenz 数

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2} \quad (2.65)$$

は実験値を良く説明する (表 1.4 参照).

### 2.4.3 平均自由行程

緩和時間  $\tau$  の推定値は古典的な Drude モデルと変わらないが, 平均自由行程は古典論とは (特に低温で) 大きく異なる.

平均自由行程  $l$  は  $l \approx v_F \tau$  であり, さらに抵抗率  $\rho$  と緩和時間  $\tau$  の関係 (1.7) を使って

$$l = \frac{mv_F}{\rho ne^2} \quad (2.66)$$

で電気伝導率と関連付けられる. Cu の場合, 室温 (300K) で  $l \approx 3.0 \times 10^{-8} \text{m} = 30 \text{nm}$  (格子定数の約 100 倍), 低温 (4K) では  $l \approx 3.0 \times 10^{-3} \text{m}$  (格子定数の約 1000 万倍).

### 2.4.4 熱起電力

熱起電力  $Q$  は式 (1.32) で電子比熱  $c_{el}$  と関連付けられた. これにほぼフェルミ縮退している場合の電子比熱の式 (2.61) を代入すると

$$Q = -\frac{c_{el}}{3ne} = -\frac{\pi^2 k_B}{6e} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) \quad (2.67)$$

がえられる. これは通常の金属で  $10^{-6} \text{V/K}$  程度で, 実験値のオーダーである.

## 2.5 Drude-Sommerfeld モデルのまとめ

量子論, 量子統計の適用, フェルミ縮退

- 説明できたこと

1. 金属の体積弾性率を説明

2. 金属の比熱を説明

常温では自由電子による比熱への寄与は十分小さく, 低温では電子比熱は温度に比例

3. 金属の常磁性や反磁性の説明

4. 熱伝導率, Lorenz 数の説明

古典論では, 金属比熱で2桁, 電子速度の2乗で2桁間違えていて, たまたまそれらしい値になっていた.

5. 熱起電力の説明

- 残された問題

1. 金属, 絶縁体, 半導体の区別

2. 電子の平均自由行程が, 格子間隔よりずっと大きいのはなぜか? またその温度変化はどう説明されるのか?

3. 1価以外の金属の定性的, 定量的不一致

たとえばホール係数が負

4. 輸送係数の温度変化, 磁場変化



- 自由電子理論の基本的な前提と問題点, 及び改良法

1. (金属イオンの) 格子構造を無視

衝突時間には反映しているが, 格子の周期性など無視

改良法

- (a) 格子の静的性質

電子は波動の性質を持つが, 金属中ではイオンが周期格子を作っているため, 電子を周期ポテンシャル中の波動として記述しなければならない.

→ 結晶による X 線回折との類似性

→ Bloch の定理, バンド理論

- (b) 格子の動的性質 (フォノン)

電子-フォノン散乱

(フォノン: 格子振動を量子化したもの, 集団励起)

2. 電子同士の相互作用を無視

改良法: ハートリーフォック近似, ダイアグラム展開, 第1原理計算

## 2.6 準粒子 (quasiparticle)

Drude-Sommerfeld モデルでは, 金属中の電子を自由なフェルミ粒子系として扱うことで, かなり良く現象を説明できた. その理由は多数の粒子が相互作用した結果, ほぼ自由な**準粒子 (quasiparticle)** の系として扱えることにある (Landau の Fermi 流体論).

電子準粒子 (electron quasiparticle) と, 素粒子としての電子の共通点:

1. フェルミオン
2. 電荷
3. スピン 1/2

相違点:

1. 質量 (有効質量)

2. 遮蔽 (electric field screening) による短距離相互作用 (cf. クーロン相互作用は長距離)
3. 有限の緩和時間(寿命), ただし, Fermi 面に十分近い励起エネルギーの準粒子の寿命は非常に長くなる.

物性論での準粒子と, 量子電磁力学 (QED) での「裸の電子の回りに, 仮想的に電子と陽電子の対生成で真空偏極が起こり, 観測される質量と結合定数と波動関数は, 裸の粒子のものとは異なっている」という概念は対応する.

## 2.7 問題

1. 表 2.1 のデータを使って、銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), アルミニウム (Al) の電子の密度を計算しなさい ( $10^{28} - 10^{30}$ 個  $\text{m}^{-3}$  程度). これらを使って, 絶対温度 0 度でのフェルミエネルギーを求めなさい. さらに対応するフェルミ温度も求めなさい.
2. 1 次元, 2 次元の自由電子の状態密度  $D(\mathcal{E})$  を求めなさい
3. 絶対温度 0 度での 3 次元の自由電子気体を考える.
  - (a) 内部エネルギーが (2.24) で表されることを導きなさい.
  - (b) 圧力が (2.25) となることを導きなさい.
  - (c) 体積弾性率が (2.26) となることを導きなさい.
4. (a) 太陽の質量は  $M_{\odot} = 2.0 \times 10^{30}$ kg, 半径は  $R_{\odot} = 7.0 \times 10^8$ m である. 主成分は水素で, ほとんど電離している.
  - i. 太陽に存在する電子の総数を推定しなさい.
  - ii. 太陽の電子のフェルミエネルギーとフェルミ温度を (2.22) を用いて推定し, 太陽温度 (表面  $5800\text{K}$ , 中心  $1.6 \times 10^7\text{K}$ ) と比較しなさい.
- (b) Procyon B (白色矮星) の質量は  $0.60M_{\odot}$ , 半径は  $0.012R_{\odot}$  である. 主成分は炭素や酸素で, ほとんど電離している.
  - i. Procyon B の電子のフェルミエネルギーを (2.22) を用いて見積りなさい.
  - ii. Procyon B の電子のフェルミ縮退圧を見積りなさい.
5. (やや難)
  - (a) Sommerfeld 展開 (A.2) の  $T^4$  までの展開を使って, 化学ポテンシャル  $\mu$  の温度変化を求めなさい.
  - (b) 自由電子の比熱を  $T^3$  の項まで計算しなさい.
6. 相対論的極限 ( $\mathcal{E} \gg mc^2$ ) での, 電子のエネルギーと波数ベクトルは  $\mathcal{E} \approx cp = \hbar k$  という関係である.
  - (a) この場合の状態密度を求めなさい

- (b) フェルミエネルギーが  $\mathcal{E}_F \propto n^{1/3}$  となることを導き, 比例係数も求めなさい.
7. 太陽質量程度で半径 10 km の天体で電子がすべて電離しているとした場合のフェルミエネルギーが数百 MeV となることを示しなさい.  $n \rightarrow p + e + \bar{\nu} + 0.8\text{MeV}$  という反応と比較すると, 陽子が電子捕獲により中性子に変わった方が熱力学的に安定となる.
8. 2次元の自由電子気体について
- (a) Sommerfeld 展開 (A.2) を使って, 化学ポテンシャル  $\mu$  の温度変化を求めなさい.
- (b) 比熱を計算しなさい.
9. Pauli 常磁性: 一様な磁束密度  $\mathbf{B}$  と電子のスピン磁気モーメントとの相互作用は  $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$  である. 磁気モーメントは  $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{s}/\hbar$  ( $\mathbf{s}$ : スピン演算子,  $g$ :  $g$  因子と呼ばれる無次元量 (電子スピンでは  $g = 2.002$ , 電子軌道では  $g = 1$ )) で表される. 量子化軸  $z$  を磁場の方向にとったとき,  $s_z = \pm\hbar/2$  の電子のエネルギーは

$$\mathcal{E}_{\pm} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \pm \frac{g\mu_B B}{2} \quad (2.68)$$

で与えられる.

- (a) 上向きスピンと下向きスピンの単位体積当たりの電子数はそれぞれ

$$n_{\pm} = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} D \left( \mathcal{E} \mp \frac{1}{2} g\mu_B B \right) f(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} D(\mathcal{E}) f \left( \mathcal{E} \pm \frac{1}{2} g\mu_B B \right) \quad (2.69)$$

で与えられる事を示しなさい. ここで  $D(\mathcal{E})$  は磁場が無いときの状態密度である.

- (b) 磁化 (単位体積あたりの磁気モーメント)  $m = -(n_+ - n_-)g\mu_B/2$  を求めなさい. これから磁化率が

$$\chi_P = -\mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} D(\mathcal{E}) f'(\mathcal{E}) = \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} D'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) \quad (2.70)$$

で与えられる事を示しなさい. なお, ゼーマンエネルギーはフェルミエネルギーに比べ十分小さい ( $\mu_B B \ll \mathcal{E}_F$ ) ことを使う.

(c)  $T = 0$  での磁化率は

$$\chi_P = \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2 D(\mathcal{E}_F)}{2} \quad (2.71)$$

となる事を示しなさい.

10. Sommerfeld 展開を用いて, 自由な電子系の Pauli 常磁性を温度の 2 次まで求めなさい.



## 第3章 格子，逆格子，ブリルアンゾーン

### 3.1 結晶格子 (実空間)

#### 3.1.1 格子並進操作, 基本並進ベクトル

格子並進操作 (lattice translation operation) は、結晶並進ベクトル:

$$\mathbf{T} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

( $l_1, l_2, l_3$ : 整数) による結晶の平行移動として定義される.

ここで  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  は**基本並進ベクトル (primitive translation vector)** と呼ばれる.

結晶は、格子並進操作にたいして不変である.

#### 3.1.2 単位格子, 基本単位格子

##### 単位格子

単位格子 (unit cell):

適当な並進操作で、隙間無くかつ重なり合うこと無く空間を埋め尽くせるもの

##### 基本単位格子

基本単位格子 (primitive unit cell): 体積最小の単位格子

基本単位格子は1個の格子点のみを含む.

上記の定義による基本単位格子は複数あるが、例えば基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  によって定義された平行六面体は基本単位格子の一つである.

### 3.1.3 Wigner-Seitz cell

基本単位格子は必ずしも結晶の対称性を反映していない。例えば，体心立方格子で，基本並進ベクトルにより定義される基本単位格子は平行6面体で格子の対称性の全てを反映しているわけではない。

ウィグナーザイツセル (Wigner-Seitz cell) とは，ある格子点と，その周りの格子点との間の垂直二等分面で囲まれた領域における最小のセルのことである，ウィグナーザイツセルは，自動的にその結晶の基本単位格子となる。ウィグナーザイツセルは格子の対称性を反映している。

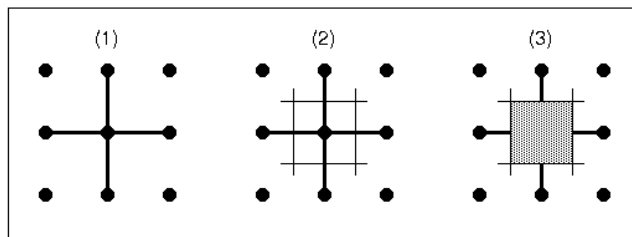


図 3.1: 正方格子の場合のウィグナーザイツセル (Wigner-Seitz cell) (1) まず隣り合う格子点に直線を引く (2) 各直線の垂直二等分線 (面) を引く (3) それらの垂直二等分線 (面) で囲まれる領域がウィグナーザイツセル

## 3.2 逆格子

### 3.2.1 フーリエ級数 (1次元)

区間  $[0, l]$  で周期的な関数  $f(x)$  は

$$f(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} c_p \exp(2\pi i p x / l) \quad (3.2)$$

と展開可能。ここで  $p$  は整数で，係数  $c_p$  は

$$c_p = \frac{1}{l} \int_0^l \exp(-2\pi i p x / l) f(x) dx \quad (3.3)$$



### 3.2.2 結晶のフーリエ展開，逆格子

1次元のフーリエ展開を，2次元，3次元に拡張して，結晶の周期性を扱う．結晶の任意の周期関数  $f(\mathbf{r})$  を

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.4)$$

のように展開できるものとする．このとき  $\mathbf{G}$  は結晶周期を反映した格子(逆格子 (reciprocal lattice)) を形成する． $\mathbf{G}$  と  $\mathbf{T}$  の関係は

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) \quad (3.5)$$

より，

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = 1 \quad (3.6)$$

でなければならない．これを満たす  $\mathbf{G}$  を探すために，逆格子空間の基本並進ベクトルとして  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  を以下のように定義する．

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

実空間格子の基本ベクトル  $\mathbf{a}_i$  と逆格子空間の基本ベクトル  $\mathbf{b}_j$  との関係は

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad (3.8)$$

となることが示される．すると

$$\mathbf{G} = \nu_1 \mathbf{b}_1 + \nu_2 \mathbf{b}_2 + \nu_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.9)$$

( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  : 整数) で表される  $\mathbf{G}$  は，(3.6) を満たす．

### 3.2.3 2次元正方格子の逆格子

$x$  軸方向の単位ベクトルを  $\mathbf{i}$ ,  $y$  軸方向の単位ベクトルを  $\mathbf{j}$ , 格子定数を  $a$  とすると，実空間の基本並進ベクトルは

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}, \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{j} \quad (3.10)$$

逆格子の基本並進ベクトルは

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j} \quad (3.11)$$

逆格子も正方格子

### 3.2.4 単純立方格子 (sc) の逆格子

$x$  軸方向の単位ベクトルを  $\mathbf{i}$ ,  $y$  軸方向の単位ベクトルを  $\mathbf{j}$ ,  $z$  軸方向の単位ベクトルを  $\mathbf{k}$ , 格子定数を  $a$  とすると, 実空間の基本並進ベクトルは

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}, \mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}, \mathbf{a}_3 = a\mathbf{k} \quad (3.12)$$

逆格子の基本並進ベクトルは

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{k} \quad (3.13)$$

逆格子も単純立方格子

### 3.2.5 体心立方格子 (bcc) の逆格子

実空間の基本並進ベクトルは

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}), \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}), \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

逆格子の基本並進ベクトルは

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

逆格子は面心立方格子

### 3.2.6 面心立方格子 (fcc) の逆格子

実空間の基本並進ベクトルは

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}), \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{k}), \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j})\end{aligned}\quad (3.16)$$

逆格子の基本並進ベクトルは

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{j} + \mathbf{k} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})\end{aligned}\quad (3.17)$$

逆格子は体心立方格子

## 3.3 ブリルアンゾーン

原点と逆格子点の垂直 2 等分面で囲まれた多面体で逆格子空間を分割

- 第 1 ブリルアンゾーン (Brillouin zone) :

逆格子のウィグナー・サイツ・セル (原点から引いた逆格子ベクトルを垂直 2 等分する平面だけで囲まれた最小の空間)

- 第 2 ブリルアン・ゾーン:

第 1 ブリルアン・ゾーンに辺で接し原点に次に近い領域を集めたもの

ブリルアンゾーンの境界は回折条件  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$  を満たす.

[証明] 入射波と散乱波の波数ベクトルを  $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{k}'$  とすると, 回折条件は

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (3.18)$$

であるが, 弾性散乱の条件  $(\mathbf{k})^2 = (\mathbf{k}')^2$  を加えると,

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = (\mathbf{k})^2, \quad \therefore 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0 \quad (3.19)$$

ここで  $\mathbf{G}$  の代わりに  $-\mathbf{G}$  を用いても同じなので,  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$ . この式の両辺を 4 で割ると

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (3.20)$$

この条件を満たす  $\mathbf{k}$  が張る平面は逆格子のウィグナー・サイツ・セルの境界面である (図 3.2 参照).

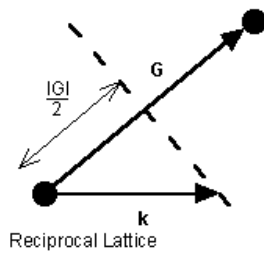


図 3.2: 回折条件とブリルアンゾーン

### 3.3.1 2次元正方格子のブリルアンゾーン

2次元正方格子の第1ブリルアンゾーンは正方格子. 第  $n$  ゾーンの任意の点と原点を結んだ直線は途中  $n-1$  回ゾーン境界を横切る.

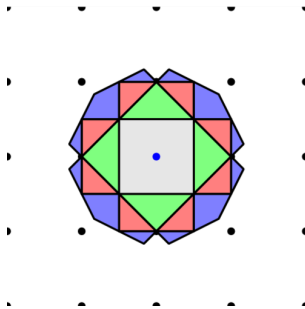
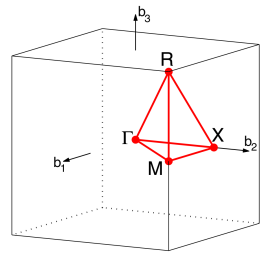


図 3.3: 2次元正方格子の第1, 第2, 第3ブリルアンゾーン

### 3.3.2 単純立方格子 (sc) のブリルアンゾーン

第1ブリルアンゾーンは単純立方格子. ブリルアンゾーンの体積は



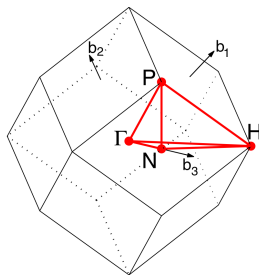
CUB path:  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R-X|M-R  
 [Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

図 3.4: 単純立方格子 (sc) のブリルアンゾーン

$$\Omega_{BZ} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \quad (3.21)$$

### 3.3.3 体心立方格子 (bcc) のブリルアンゾーン

第1ブリルアンゾーンは12個の最近接逆格子点に対する垂直2等分面で構成される斜方12面体。ブリルアンゾーンの体積は



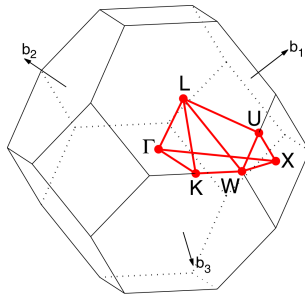
BCC path:  $\Gamma$ -H-N- $\Gamma$ -P-H|P-N  
 [Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

図 3.5: 体心立方格子 (bcc) のブリルアンゾーン

$$\Omega_{BZ} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{16\pi^3}{a^3} = 2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \quad (3.22)$$

### 3.3.4 面心立方格子 (fcc) のブリルアンゾーン

第1ブリルアンゾーンは8個の最近接逆格子点に対する垂直2等分面と、6個の第2近接逆格子点に対する垂直2等分面で構成される。ブリル



FCC path:  $\Gamma$ -X-W-K- $\Gamma$ -L-U-W-L-K|U-X  
 [Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

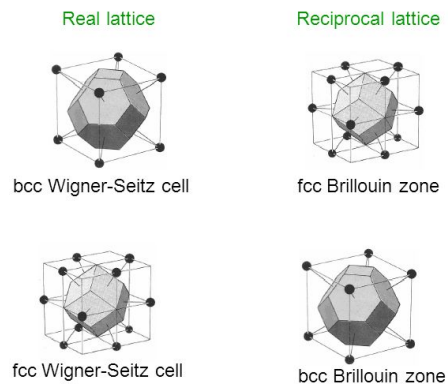
図 3.6: 面心立方格子 (fcc) のブリルアンゾーン

アンゾーンの体積は

$$\Omega_{BZ} = 4 \left( \frac{2\pi}{a} \right)^3 \quad (3.23)$$

### 3.3.5 体心立方格子, 面心立方格子, ウィグナーザイツセル, ブリルアンゾーン相互の関係

#### Wigner-Seitz Cell and Brillouin Zone



**fcc and bcc lattices are reciprocal to each other.**

図 3.7:

### 3.3.6 還元ブリルアンゾーン

逆格子の逆格子点は全て等価. 波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は逆格子ベクトルだけ移動させて, いつも第1ブリルアンゾーンの中にあるように選ぶことができる.

→

第2以降のブリルアンゾーンはすべて第1ブリルアンゾーンに還元することができる: 還元ゾーン形式 (reduced zone scheme).

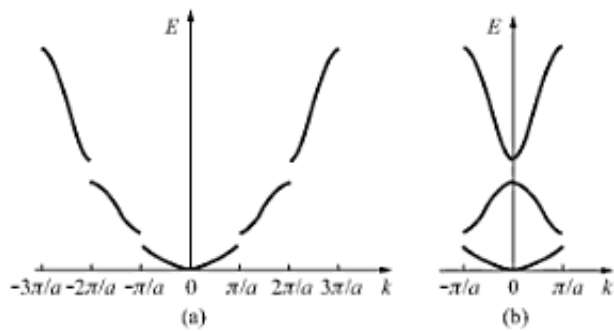


図 3.8: 1次元格子でのエネルギースペクトル, (a) 拡大ゾーン形式, (b) 還元ゾーン形式

どのブリルアンゾーンの面積も第1ブリルアンゾーンのそれに等しい.

### 3.4 問題

1. (a) 直交条件 (3.8) を確かめなさい.  
 (b) (3.7) で定義される逆格子の基本ベクトルが

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (3.24)$$

を満たすことを示しなさい (ヒント:  $\mathbf{b}_1$  だけを  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  で表して, 前問の直交条件を使いなさい. またベクトル解析の公式  $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$  ).

- (c) 逆格子の基本ベクトルに対し, (3.7) と同様な操作をすると, 元の格子の基本ベクトル  $\mathbf{a}_i$  が得られること, つまり

$$2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)} = \mathbf{a}_1, \quad \text{等} \quad (3.25)$$

を示しなさい.

2. 結晶面の面間隔  
 逆格子ベクトル

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (3.26)$$

( $h, k, l$  は整数で, 最大公約数は 1) に垂直な平面をミラー指数 ( $hkl$ ) の結晶面と呼ぶ.

- (a) 格子の平行な 2 枚の隣り合った面 (格子点を通る面) の間の距離は,

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (3.27)$$

となることを示しなさい.

- (b) 単純立方格子では  $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$  を示しなさい.

3. 式 (3.20)  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = |\mathbf{G}|^2$  と, 前問の  $d(hkl) = 2\pi/|\mathbf{G}|$  から, ブラッグの回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n : \text{整数}) \quad (3.28)$$

を導きなさい. ここで  $\theta$  は入射波と結晶面との角度である.



## 第4章 周期ポテンシャル中の電子状態

自由電子の理論を改良するのに、まず金属イオンが格子を組んでいることによる影響、つまり周期ポテンシャル中の電子状態を考える。ポテンシャルが弱い場合でも周期ポテンシャルによる回折でブリルアン・ゾーン境界でエネルギーギャップが生じたりするので、金属と絶縁体の区別がつく。エネルギーバンドがエネルギーギャップまで占有されて、さらに上のエネルギーバンドは空の場合、電子は移動できない(絶縁体)。エネルギーバンドの一部が電子によって占有されている場合は電子が容易に移動できる(金属)。

また、ブリルアン・ゾーン内部では、格子の周期ポテンシャルを考慮しても自由な電子の波動関数の性質がほとんど保たれる (Bloch の定理)。

### 4.1 エネルギーギャップ

電子は波として結晶中を伝わるので、結晶面で回折(ブラッグ反射)が起きる。

回折条件  $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = \mathbf{k}^2$  は、1次元格子(格子定数  $a$ )で次のようになる

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm \frac{n\pi}{a} \quad (4.1)$$

( $G = 2\pi n/a$  は逆格子ベクトル,  $n$  は整数)。

その結果、2つの定在波ができる。

$$\begin{aligned} \psi_+(x) &= \exp(i\pi x/a) + \exp(-i\pi x/a) = 2 \cos(\pi x/a) \\ \psi_-(x) &= \exp(i\pi x/a) - \exp(-i\pi x/a) = 2i \sin(\pi x/a) \end{aligned} \quad (4.2)$$

空間反転  $x \leftrightarrow -x$  によって符号が変わらない波動関数を  $\psi_+$ 、逆符号になる波動関数を  $\psi_-$  とした。

電子の電荷密度は波動関数の存在確率に比例する。例えば  $\psi_+$  は

$$|\psi_+(x)|^2 \propto \cos^2(\pi x/a) \quad (4.3)$$

であるが、これは負の電荷密度が  $x = 0, \pm a, \pm 2a, \dots$  で高くなることを意味する。同様に

$$|\psi_-(x)|^2 \propto \sin^2(\pi x/a) \quad (4.4)$$

で、負の電荷密度が  $x = \pm a/2, \pm 3a/2, \dots$  で高くなる。ところで、正イオンは格子点  $x = 0, \pm a, \pm 2a, \dots$  に位置しているので、 $\psi_+$  のポテンシャルエネルギーは  $\psi_-$  より低い。

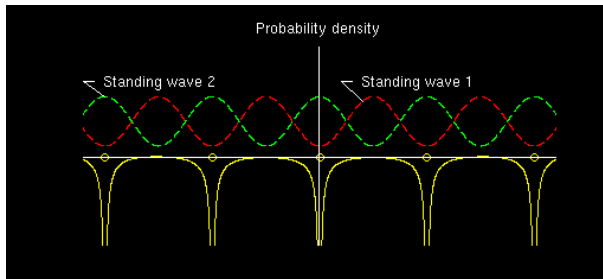


図 4.1: 1次元の周期的ポテンシャルと、波動関数

$k = \pm\pi/a$  では電子のエネルギーが異なる2つの状態が存在するので、エネルギーギャップ (禁止帯) が存在することになる。

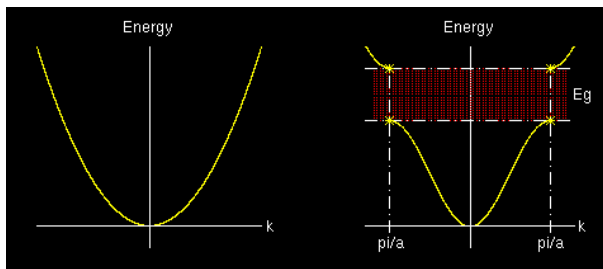


図 4.2: 1次元のエネルギーバンド, 左: 自由電子, 右: 周期的ポテンシャルのある場合

## 4.2 ブロッホ (Bloch) の定理

結晶格子中の電子伝導を記述するのに大事な概念としてブロッホ (Bloch<sup>1</sup>) の定理 (1928) がある. これは周期的な常微分方程式での Floquet<sup>2</sup> の理論 (1883) とも関連する.

ポテンシャルが周期的である場合の波動関数  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は次のような形を持つ

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (4.5)$$

ここで  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$  ( $\mathbf{T}$  は式 (3.1) の結晶並進ベクトル) と言う関係を満足する関数である.

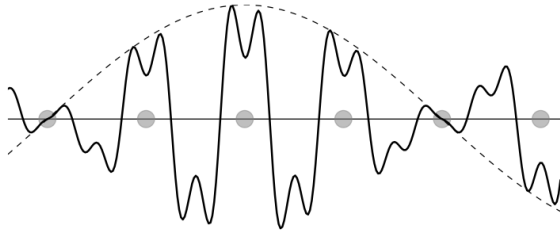


図 4.3: 1次元のブロッホ関数のイメージ. 薄い点は原子を表している. 点線は, 平面波  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  の実数部分

[証明]

$N$  個の原子からなるリング上の1次元格子 (格子間隔  $a$ ) を考える. ポテンシャルは

$$V(x) = V(x + sa), \quad s = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.6)$$

$s = 0$  と  $1$  の場合のシュレディンガー方程式は,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) &= \mathcal{E} \psi(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x+a) + V(x+a) \psi(x+a) &= \mathcal{E} \psi(x+a) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$\psi(x)$  と  $\psi(x+a)$  が同じ固有値に属するので, 縮退が無ければ

$$\psi(x+a) = \lambda \psi(x) \quad (4.8)$$

<sup>1</sup>F. Bloch (1905-1983) スイスの物理学者, ノーベル物理学賞 (1952)

<sup>2</sup>G. Floquet (1847-1920) フランスの数学者

ただし  $\lambda$  は  $|\lambda| = 1$  の複素数である。リングを1周すると、周期境界条件から  $\psi(x + Na) = \psi(x)$  であり、また

$$\psi(x + Na) = \lambda\psi(x + Na - a) = \lambda^2\psi(x + Na - 2a) = \cdots = \lambda^N\psi(x) \quad (4.9)$$

であるから、 $\lambda$  は1の  $N$  乗根で、

$$\lambda = \exp\left(2\pi i \frac{s}{N}\right), \quad s = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.10)$$

よって、

$$\psi(x + a) = \exp\left(2\pi i \frac{s}{N}\right) \psi(x) \quad (4.11)$$

ここで、

$$u_k(x) \equiv \psi(x) \exp\left(-\frac{2\pi i s x}{Na}\right) \quad (4.12)$$

とおく。(4.11) を使うと

$$\begin{aligned} u_k(x + a) &= \psi_k(x + a) \exp\left(-\frac{2\pi i s(x + a)}{Na}\right) \\ &= \exp\left(2\pi i \frac{s}{N}\right) \psi_k(x) \exp\left(-\frac{2\pi i s(x + a)}{Na}\right) \\ &= \psi(x) \exp\left(-\frac{2\pi i s x}{Na}\right) = u_k(x) \end{aligned} \quad (4.13)$$

したがって(4.12)で  $k = 2\pi s/(Na)$  とすると、Bloch 関数になる。3次元への一般化は容易である。

縮退がある場合も、固有関数の適切な1次結合をとると証明できる。

なお、(4.5)は

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T})} \quad (4.14)$$

と表しても同等である。

### 4.3 クローニツヒ-ペニイ (Kronig-Penny) のモデル

1次元のシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = \mathcal{E}\psi \quad (4.15)$$

で周期的な井戸型ポテンシャルを考える

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (-b \leq x \leq 0) \\ 0 & (0 \leq x \leq a) \end{cases} \quad (4.16)$$

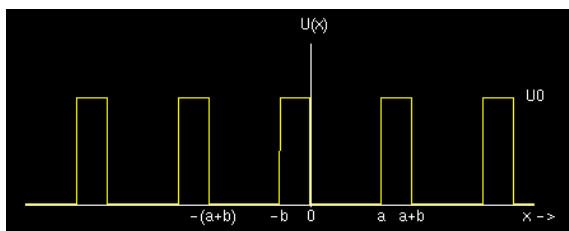


図 4.4: クローニッヒペニーの周期的ポテンシャル

$0 \leq x \leq a$  で固有関数は

$$\psi = A \exp(iKx) + B \exp(-iKx) \quad (4.17)$$

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (4.18)$$

$-b \leq x \leq 0$  では

$$\psi = C \exp(Qx) + D \exp(-Qx) \quad (4.19)$$

$$V_0 - \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \quad (4.20)$$

ブロッホ関数の性質から

$$\psi(a \leq x \leq a+b) = \psi(-b \leq x \leq 0) \exp(ik(a+b)) \quad (4.21)$$

係数  $A, B, C, D$  は  $\psi$  と  $d\psi/dx$  が連続になるように選ぶ.  $x=0$  では

$$A + B = C + D \quad (4.22)$$

$$iKA - iKB = QC - QD \quad (4.23)$$

同様に  $x=a$  では

$$A \exp(iKa) + B \exp(-iKa) = (C \exp(-Qb) + D \exp(Qb)) \exp(ik(a+b)) \quad (4.24)$$

$$iKA \exp(iKa) - iKB \exp(-iKa) = Q(C \exp(-Qb) - D \exp(Qb)) \exp(ik(a+b)) \quad (4.25)$$

係数  $A, B, C, D$  がすべて0でないためには、係数行列式が0、つまり

$$\frac{Q^2 - K^2}{2QK} \sinh(Qb) \sin(Ka) + \cosh(Qb) \cos(Ka) = \cos(k(a+b)) \quad (4.26)$$

でなければならない。

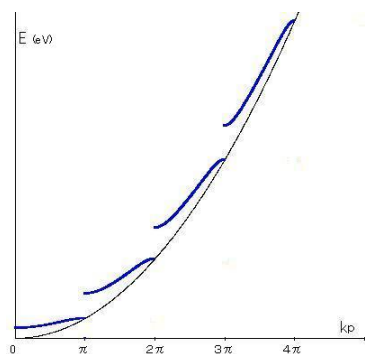


図 4.5: クローニツヒペニーのポテンシャルでのエネルギーと波数の関係

さらに問題を簡単化するため、 $bV_0$  を一定で、 $b \rightarrow 0$ ,  $V_0 = (V_0b)/b \rightarrow \infty$  とする極限を考える (デルタ関数のポテンシャル). この極限では (4.20) より、 $Q \approx \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m(V_0b)}{\hbar^2 b}}$  なので

$$Q \propto 1/\sqrt{b} \rightarrow \infty, \quad Qb \propto \sqrt{b} \rightarrow 0 \quad (4.27)$$

したがって

$$\sinh(Qb) \approx Qb \rightarrow 0, \quad \cosh(Qb) \rightarrow 1, \quad (4.28)$$

$$\frac{Q^2 - K^2}{2QK} \sinh(Qb) \approx \frac{Q^2}{2QK} \sinh(Qb) \approx \frac{Q^2 b}{2K} = \frac{m}{\hbar^2 K} \times (V_0 b) \quad (4.29)$$

となるので、

$$P = \frac{Q^2 ab}{2} = \frac{ma(V_0 b)}{\hbar^2} \quad (4.30)$$

と置くと、式 (4.26) は

$$\frac{P}{Ka} \sin(Ka) + \cos(Ka) = \cos(ka) \quad (4.31)$$

となる。これが波数  $k$  と、エネルギー  $\mathcal{E}$  (式 (4.18) で、 $\mathcal{E}$  と  $K$  は結びつけられているので) の関係を与える式である。

## 4.4 周期的ポテンシャル中の電子の波動方程式

格子の周期を持つポテンシャル  $V(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{x})$  は、次のように逆格子のフーリエ級数で展開できる。

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \quad (4.32)$$

この時、結晶内の電子の波動方程式は

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{x}) \quad (4.33)$$

である。

まず波動関数をフーリエ級数で展開する

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \quad (4.34)$$

波動方程式を解くために (4.34) を (4.33) に代入すると、フーリエ級数に関する代数方程式を得る。運動エネルギーの項は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \quad (4.35)$$

となり、ポテンシャルエネルギーの項は

$$\sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \quad (4.36)$$

まとめると波動方程式は

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) + \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}) \\ & = \mathcal{E} \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (4.37)$$

各フーリエ成分は方程式の両辺において、同じ係数を持たねばならない。したがって

$$\boxed{\left( \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \mathcal{E} \right) C(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) = 0}, \quad (4.38)$$

### 4.4.1 ブロッホの定理の再説

関係式 (4.38) は、逆格子ベクトルだけ異なる波数の係数  $C(\mathbf{k}), C(\mathbf{k} + \mathbf{G}), C(\mathbf{k} + \mathbf{G}'), \dots$  を互いに結びつけているが、それ以外の波数成分の係数は独立である。

このことを考慮して波動関数 (4.34) の波数  $\mathbf{k}$  に関連する成分を、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}) \quad (4.39)$$

と表そう。これは次のようにも書き換えられる。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \left( \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \right) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (4.40)$$

ここで  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  は

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \equiv \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \quad (4.41)$$

で定義されている。  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  は結晶格子の並進  $\mathbf{T}$  にたいして不変であることが以下のように示される

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{T}) &= \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{T})) \\ &= \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}) \\ &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \\ (\because \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) &= 1) \end{aligned} \quad (4.42)$$

これはブロッホの定理の、4.2 節とは別の証明である。

## 4.5 Bloch の定理の注意、電子の結晶運動量

### 1. ポテンシャルが0の場合

波動関数は  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$  で、自由電子の場合と一致する。 $\hbar\mathbf{k}$  は自由空間の運動量の自然な拡張と考えられる。

この理由から  $\hbar\mathbf{k}$  を結晶運動量 (crystal momentum) と呼ぶ。



## 2. ポテンシャルが定数の場合

$V_{\mathbf{G}} = V_0 \delta_{\mathbf{G},0}$  なので, ポテンシャルが 0 の場合と同様に波動関数は自由電子の場合と一致する.

## 3. ポテンシャルが周期的であっても定数ではない場合

Bloch 関数に表れる  $\mathbf{k}$  は, 実は自由空間の電子の運動量には比例していない.

周期的ポテンシャルが定数でないとき, ハミルトニアンは完全な並進対称性を持っていない. そのためハミルトニアンの固有状態は同時に運動量演算子の固有状態になりえない. 実際,

$$\begin{aligned} -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= -i\hbar\nabla(\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})) \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) - i\hbar\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (4.43)$$

## 4. 結晶運動量の選択則, Umklapp 過程

## (a) 電子とフォノンの散乱

波数  $\mathbf{k}$  の電子が波数  $\mathbf{q}$  のフォノンが衝突して, フォノンが吸収され電子が波数  $\mathbf{k}'$  に散乱される場合の選択則は

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}' + \mathbf{G} \quad (\mathbf{G}: \text{逆格子ベクトル}) \quad (4.44)$$

## (b) 電子同士の散乱

波数  $\mathbf{k}_1$  の電子と波数  $\mathbf{k}_2$  の電子が衝突して, 波数  $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$  に散乱される場合の選択則は

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 + \mathbf{G} \quad (4.45)$$

## (c) 外部の波動との散乱

電磁場 (X 線など) や中性子線等との散乱も同様の選択則にしたがう.

## (d) Umklapp 過程

上記の散乱過程で,  $\mathbf{G} \neq 0$  の場合を Umklapp 過程という. 電気伝導や熱伝導において Umklapp 過程は重要である. (全運動量が保存する場合, 伝導率は 0 か無限大. 有限の伝導率は不純物や Umklapp 過程がある場合のみ)

5. 第 1 ブリルアン・ゾーン内の波数  $\mathbf{k}$  にたいして, 複数のエネルギー固有値解がある.

## 4.6 自由電子に近い電子

周期ポテンシャルが定数に近く、自由電子にちかい場合を考える。

### 4.6.1 摂動の評価

自由電子の状態から出発して、摂動計算を行うとエネルギーは

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{E}^0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2}{\mathcal{E}^0(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^0(\mathbf{k}')} \quad (4.46)$$

となる。ただし

$$\mathcal{E}^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (4.47)$$

である。

さらにポテンシャルが格子の周期を持つことを考慮すると、 $V$  の行列要素は  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$  が逆格子ベクトルに等しくない限り 0 であるので、

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{E}^0(\mathbf{k}) + V_0 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{\mathcal{E}^0(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^0(\mathbf{k} - \mathbf{G})} \quad (4.48)$$

となる。この式は、摂動の 1 次の項は全体のエネルギーを一様に変化させるだけということと、弱い摂動を受ける非縮退バンドは互いに反発することを意味している。

式 (4.48) の近似が良いためには、以下の前提がある。

1. フーリエ成分  $|V_{\mathbf{G}}|$  は  $|\mathbf{G}|$  が増加するとともに、速やかに減少
2. 無摂動状態の中には縮退が無いこと。周期的ポテンシャルの場合、結晶運動量を考慮して

$$\mathcal{E}^0(\mathbf{k}) = \mathcal{E}^0(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (4.49)$$

の縮退があってはならない。

前者の条件については後で考慮する。後者の例外条件は、

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \quad (4.50)$$

と同等で、ブリルアン・ゾーンの境界面を意味する。つまり、単純な摂動展開 (4.48) は、波数  $\mathbf{k}$  がブリルアン・ゾーンの境界面 (またはその近傍) にある時は正しくない。

### 4.6.2 1次元周期ポテンシャル

1次元の周期ポテンシャル中の電子を考える。ポテンシャルが緩やかに変化する場合、大きな  $G$  に対応する  $V_G$  は急激に小さくなる。  $V_0, V_1, V_{-1}$  のみが0でないとして、  $V_0$  はエネルギーの定数だけ変えるので無視しよう。さらにポテンシャルが空間反転対称性を持つ場合は  $V_1 = V_{-1} (= V)$  である (実空間では  $2V \cos Gx$  というポテンシャルに対応)。すると非自明な波動関数の解を持つ条件は

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-2\mathbf{G})^2}{2m} - \mathcal{E} & V & 0 & 0 & 0 \\ V & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{G})^2}{2m} - \mathcal{E} & V & 0 & 0 \\ 0 & V & \frac{\hbar^2(\mathbf{k})^2}{2m} - \mathcal{E} & V & 0 \\ 0 & 0 & V & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2m} - \mathcal{E} & V \\ 0 & 0 & 0 & V & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+2\mathbf{G})^2}{2m} - \mathcal{E} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.51)$$

である。

### 4.6.3 空格子近似

すべての  $V_G \rightarrow 0$  の場合 (空格子近似 (empty lattice approximation))。

1次元空格子近似では

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2, \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \frac{\hbar^2}{2m} \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2, \dots \quad (4.52)$$

### 4.6.4 ゾーンの境界付近の近似解

1次元の周期ポテンシャル中の電子を考える。最初に、正確にゾーンの境界上にある波動ベクトル  $(1/2)G$ ，すなわち  $\pi/a$  に対する波動関数を考察する。

$$k^2 = \left( \frac{1}{2}G \right)^2, (k - G)^2 = \left( \frac{1}{2}G - G \right)^2 = \left( \frac{1}{2}G \right)^2 \quad (4.53)$$

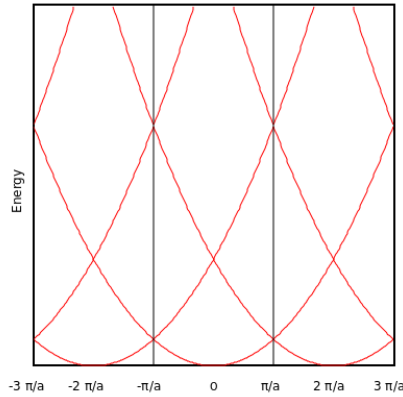


図 4.6: 1次元空格子近似のエネルギーバンド

であるので、ゾーン上で2つの成分波、 $k = \pm \frac{1}{2}G$  の運動エネルギーは等しい。

基本方程式 (4.38) で係数  $C(\frac{1}{2}G)$  と  $C(-\frac{1}{2}G)$  とを含むものだけを残し、他の全ての係数は無視する。すると、(4.38) は

$$\begin{aligned} (\lambda - \mathcal{E})C\left(\frac{1}{2}G\right) + VC\left(-\frac{1}{2}G\right) &= 0 \\ (\lambda - \mathcal{E})C\left(-\frac{1}{2}G\right) + VC\left(\frac{1}{2}G\right) &= 0 \end{aligned} \quad (4.54)$$

ただし  $K = \frac{1}{2}G$ ,  $\lambda \equiv \hbar^2(\frac{1}{2}G)^2/(2m)$  である。これら2つの方程式の非自明な解 ( $C(\pm\frac{1}{2}G) \neq 0$ ) が可能なのは、

$$\det \begin{pmatrix} \lambda - \mathcal{E} & V \\ V & \lambda - \mathcal{E} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.55)$$

つまり、

$$(\lambda - \mathcal{E})^2 = V^2, \quad \mathcal{E} = \lambda \pm V = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \pm V \quad (4.56)$$

の時である。エネルギーは2つの根を持ち、1つは自由電子の運動エネルギーよりも  $V$  だけ高く、他の1つは  $V$  だけ低い。つまりゾーン境界で  $2V$  のエネルギーギャップがある。

係数  $C$  の比は

$$\frac{C(-\frac{1}{2}G)}{C(\frac{1}{2}G)} = \frac{\lambda - \mathcal{E}}{V} = \pm 1 \quad (4.57)$$

したがって  $\psi(x)$  の2つの解は

$$\psi(x) = \exp(iGx/2) \pm \exp(-iGx/2) \quad (4.58)$$

これらの軌道関数は (4.2) と同じである.

次にゾーンの境界に近い波動ベクトル  $k$  を持つ軌道関数を求める. 前と同じ2成分近似を用いる. 波動関数は次の形を持つ.

$$\psi(x) = C(k) \exp(ikx) + C(k-G) \exp(i(k-G)x) \quad (4.59)$$

基本方程式 (4.38) から示されるように, 次の2つの方程式を解くことになる.

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \mathcal{E})C(k) + VC(k-G) &= 0 \\ (\lambda_{k-G} - \mathcal{E})C(k-G) + VC(k) &= 0 \end{aligned} \quad (4.60)$$

(ここで  $\lambda_k \equiv \hbar^2 k^2 / 2m$ ). これが非自明な解を持つのは,

$$\det \begin{pmatrix} \lambda_k - \mathcal{E} & V \\ V & \lambda_{k-G} - \mathcal{E} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.61)$$

の時で, すなわち  $\mathcal{E}^2 - \mathcal{E}(\lambda_k + \lambda_{k-G}) + \lambda_k \lambda_{k-G} - V^2 = 0$ .

エネルギーは2つの根をもつ

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2}(\lambda_k + \lambda_{k-G}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\lambda_{k-G} + \lambda_k)^2 - 4(\lambda_k \lambda_{k-G} - V^2)} \\ &= \frac{1}{2}(\lambda_k + \lambda_{k-G}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + V^2} \end{aligned} \quad (4.62)$$

各根は, 1つのエネルギーバンドを記述する. さらに  $k$  とゾーンの境界との波数ベクトルの差を与える量  $\tilde{K} \equiv k - (1/2)G$  ( $k = (1/2)G + \tilde{K}$ ) を用いてエネルギーを展開すると便利である.

$$\lambda_k + \lambda_{k-G} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{1}{2}G + \tilde{K} \right)^2 + \left( -\frac{1}{2}G + \tilde{K} \right)^2 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} 2 \left( \frac{1}{4}G^2 + \tilde{K}^2 \right) \quad (4.63)$$

$$\lambda_k - \lambda_{k-G} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{1}{2}G + \tilde{K} \right)^2 - \left( -\frac{1}{2}G + \tilde{K} \right)^2 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} 2G\tilde{K} \quad (4.64)$$

を使うと,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\tilde{K}) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{4}G^2 + \tilde{K}^2 \right) \pm \left( 4\lambda_{G/2} \frac{\hbar^2 \tilde{K}^2}{2m} + V^2 \right)^{1/2} \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{4}G^2 + \tilde{K}^2 \right) \pm V \left( 1 + \frac{2\lambda_{G/2} \hbar^2 \tilde{K}^2}{V^2} \right)\end{aligned}\quad (4.65)$$

ただし, この式が成立するのは  $\hbar^2|G\tilde{K}|/2m \ll |V|$  の領域である.

$$\mathcal{E}_{\pm}(\tilde{K}) = \mathcal{E}_{\pm} + \frac{\hbar^2 \tilde{K}^2}{2m} \left( 1 \pm \frac{2\lambda_{G/2}}{V} \right) \quad (4.66)$$

これは波数ベクトルがゾーンの境界  $(1/2)G$  に非常に近いときのエネルギーの根である.

## 4.7 まとめ

- 説明できたこと

1. Bloch の定理より, 金属結晶中の電子の平均自由行程が格子間隔よりずっと大きいことが説明できた.
2. 有限の電気抵抗は, 格子の周期性が不完全なこと (不純物, 有限温度でのフォノン励起による格子の乱れ) による.
3. ブリルアンゾーンの境界では自由電子では縮退があるが, 摂動を入れるとこれが分離してバンドの間にエネルギーギャップが生じる.

あるバンドを電子がすべて占有する場合, エネルギーギャップ以上のエネルギーが無いと他の準位に移れないので絶縁体となる. これに対しバンドの一部しか電子が埋まってない場合は金属となる.

- 残された問題

1. 1次元では, 価数が奇数の場合は金属, 価数が偶数の場合は絶縁体となる. ところが3次元では2価の元素でも金属となる.
2. 1価以外の金属の定性的不一致, 例えば負のホール係数.

## 4.8 問題

1. ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値に縮退が無い場合に, 3次元でブロッホ(Bloch)の定理を示そう.

結晶並進ベクトルを

$$\mathbf{T} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 : \text{整数}) \quad (4.67)$$

とする. 基本格子ベクトル  $\mathbf{a}_1$  に対応する並進演算子  $\hat{T}_1$  を以下のように定義する. 座標の任意の関数  $f(\mathbf{r})$  にたいして,

$$\hat{T}_1 f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) \quad (4.68)$$

とする. 同様に 基本格子ベクトル  $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  に対応する格子の並進演算子  $\hat{T}_2, \hat{T}_3$  を

$$\begin{aligned} \hat{T}_2 f(\mathbf{r}) &= f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_2) \\ \hat{T}_3 f(\mathbf{r}) &= f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_3) \end{aligned} \quad (4.69)$$

で定義する.

- (a) 各方向の格子の並進演算子  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3$  が交換することを示しなさい.
- (b) ハミルトニアン  $\hat{H}$  が結晶並進ベクトルによる平行移動で不変な時, ハミルトニアンと並進演算子  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3$  が交換することを示しなさい.
- (c) 周期的境界条件のもとで, Bloch の定理を示しなさい.
2. ブロッホの定理で状態に縮退がある場合を考える.

- (a) まず2重縮退で証明しよう.

この場合, 同じエネルギーに2つの異なる状態  $\psi_1(x), \psi_2(x)$  がある. 並進操作すると

$$\begin{aligned} \psi_1(x+a) &= c_{11}\psi_1(x) + c_{12}\psi_2(x) \\ \psi_2(x+a) &= c_{21}\psi_1(x) + c_{22}\psi_2(x) \end{aligned} \quad (4.70)$$

のように2つの状態の線形結合で表すことができる. これを使ってブロッホの定理を示しなさい.

[ヒント] 正方行列  $\mathbf{A}$  の固有値を固有値方程式

$$\det(\lambda \mathbf{I} - \mathbf{A}) = 0 \quad (\mathbf{I} : \text{単位行列}) \quad (4.71)$$

で定義する. 2行2列の行列  $\mathbf{A}$  について以下のことが成り立つ.

- i.  $\mathbf{A}$  の固有値  $\lambda$  が異なる場合  
相似変換 (similarity transformation)  $\mathbf{B} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P}$  で対角化できる.
- ii.  $\mathbf{A}$  の固有値  $\lambda$  が同じ (縮退) している場合  
相似変換で上三角行列にできる, つまり

$$\mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P} = \begin{pmatrix} \lambda_3 & od \\ 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (4.72)$$

非対角成分  $od = 0$  なら対角化,  $od \neq 0$  では対角化不能.

(b) 一般の縮退度の場合について議論しなさい.

3. 2次元の正方格子において, 結晶ポテンシャルが

$$V(x, y) = -4V \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi y/a) \quad (4.73)$$

であるとする. 基本方程式 (4.38) をもちいて, ブリルアンゾーンの端の点  $(\pi/a, \pi/a)$  におけるエネルギーギャップを近似的に求めよ. 2行2列の行列式を解けば十分である.

4. ブロッホ関数  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  の関数  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は

$$\left( \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + \hbar \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{x}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar \nabla) \quad (4.74)$$

を満たすことを確かめなさい. これはゲージ変換と同等である.

(ヒント: 交換関係  $[\hat{\mathbf{p}}, \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}})] = \hbar \mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{x}})$  を確かめなさい.)



## 第5章 フェルミ面

フェルミ面 (Fermi surface) とは,  $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_F$  で定義される波数  $\mathbf{k}$  空間の等エネルギー面である ( $\mathcal{E}_F$ : フェルミエネルギー,  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ : 粒子の分散関係). 金属または半金属 (Bi, As, Sb) では重要な概念である.

### 5.1 エネルギーバンドの表現形式

#### 1. 拡張ゾーン形式 (extended zone scheme)

自由電子の2次曲線がポテンシャルによって修正されたように描く. エネルギーは1価関数.

#### 2. 還元ゾーン形式 (reduced zone scheme)

第2, 第3,.. ブリルアン・ゾーン内のエネルギーバンドを, 波数  $\mathbf{k}$  に適当な逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を加え第1ブリルアン・ゾーン内に持ってくる. エネルギーは多価関数.

#### 3. 周期ゾーン形式 (periodic zone scheme)

バンドを周期的に波数  $\mathbf{k}$  空間で ( $\mathbf{G}$  並進させて) 繰り返したもの. どのバンドも全てのゾーンに描かれる. エネルギーは多価関数.

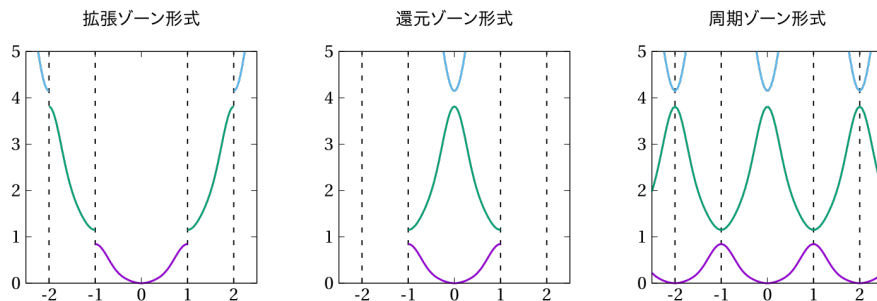


図 5.1: 各ゾーン形式

## 5.2 2次元正方格子のバンド構造とフェルミ面

### 5.2.1 バンド図

ブリルアンゾーンの対称軸に沿ってエネルギーと波数の曲線を図で示そう。例として、格子間隔  $a$  の2次元正方格子をとる。逆格子の主要な点と軸は、 $2\pi/a$  を単位として、図5.2のように表される。ここで、対称

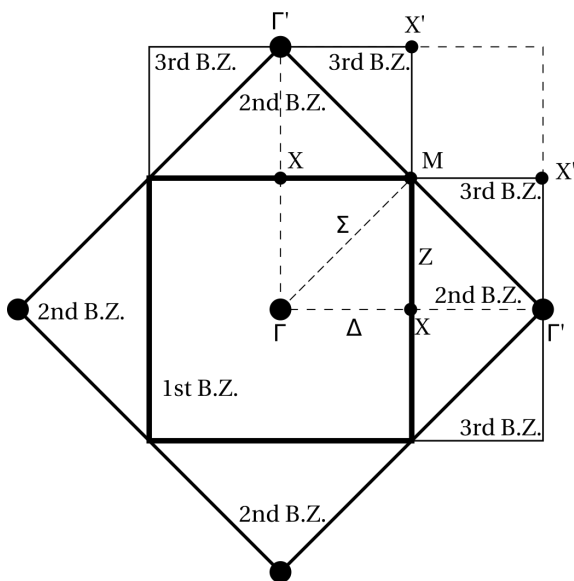


図 5.2: 2次元正方格子の逆格子の主要な点と軸の名称

性の高い波数点に  $\Gamma$  点  $(0,0)$ ,  $M$  点  $(1/2, 1/2)$ ,  $X$  点  $(1/2, 0)$  と名前をつけた。また  $\Delta$  軸  $(p, 0)$ ,  $\Sigma$  軸  $(p, p)$ ,  $Z$  軸  $(1/2, p)$  ( $0 < p < 1/2$ ) とした。

### 5.2.2 空格子近似

#### バンド図

図5.3は、正方格子の自由電子について、還元ゾーン形式で表した  $\Sigma, \Delta$  軸方向のバンド図である。第1バンドの  $X$  点のエネルギーを1とした。

- $\Delta$  方向の第2バンドは  $X \rightarrow \Gamma'$  の分散曲線
- $\Delta$  方向の第3バンドは  $\Gamma' \rightarrow X'$  の分散曲線

- $\Sigma$  方向の第2バンドは  $M \rightarrow \Gamma'$  の分散曲線
- $Z$  方向の第2バンドは  $M \rightarrow X'$  の分散曲線

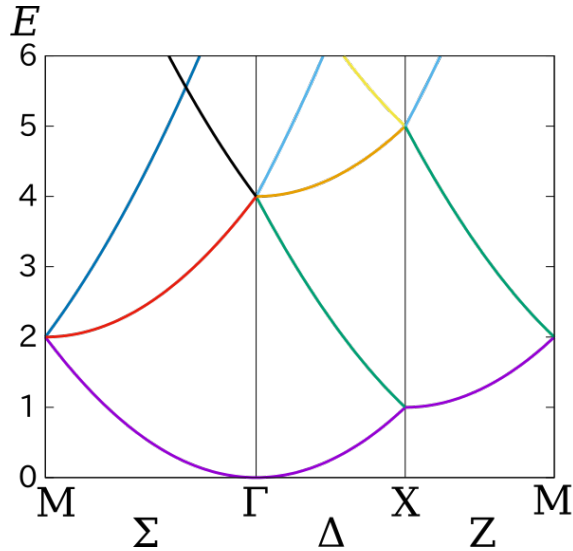


図 5.3: 2次元正方格子における自由電子のバンド図 (還元ゾーン形式)

### Fermi 面

1辺の長さ  $L$  の正方形で周期的境界条件をとる. 波数  $\mathbf{k}$  空間では,  $\Delta k = 2\pi/L$  おきに, 可能な  $k_x, k_y$  がある. つまり面積素片  $(2\pi/L)^2$  ごとに一つの量子状態が存在する. このことから, 半径  $k_F$  の円の内部で, 電子が取り得る状態の数  $N$  は, スピン自由度が2を考慮して,

$$N = 2 \times \pi k_F^2 \times (2\pi/L)^{-2} = \frac{L^2}{2\pi} k_F^2 \quad (5.1)$$

格子間隔  $a$  の正方格子で,  $n$  価の金属では, 全電子数は

$$N = (L/a)^2 n \quad (5.2)$$

したがって,

$$\frac{k_F^2}{2\pi} = \frac{n}{a^2}, \quad k_F = \frac{\sqrt{2\pi n}}{a} \quad (5.3)$$

- 1価の金属

フェルミ面は円で、その半径  $k_F$  は

$$k_F = \frac{\sqrt{2\pi}}{a} = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (5.4)$$

フェルミ面は第1ブリルアンゾーン内に収まっている (図 5.4).

- 2価の金属  $k_F = \frac{\sqrt{4\pi}}{a}$  フェルミ面は第1, 第2ブリルアンゾーン (図 5.4).
- 3価の金属  $k_F = \frac{\sqrt{6\pi}}{a}$  フェルミ面は第1, 第2ブリルアンゾーン (図 5.4)..
- 4価の金属  $k_F = \frac{\sqrt{8\pi}}{a} = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{8}{\pi}}$  第1ブリルアンゾーンは電子によって満たされている. 第2, 第3, 第4ブリルアンゾーンにフェルミ面がある (図 5.4).

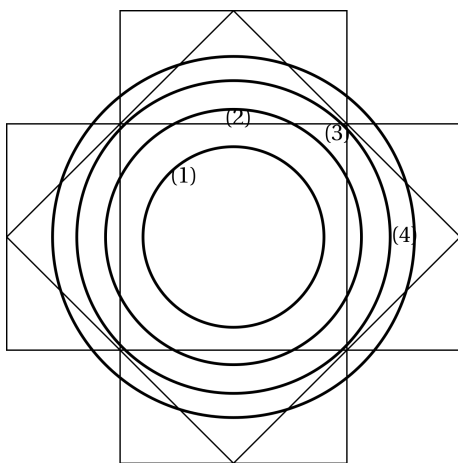


図 5.4: 2次元正方格子のフェルミ面 (拡張ゾーン形式). 数字は原子あたりの電子の数

### 逆格子の周期性と軌道

図 5.5 の実線のような等エネルギー面の場合、逆格子の周期性のために、B と B', C と C', D と D', A と A' もそれぞれ同等である. → 周期ゾーン形式では M 点を囲む閉曲線となる.

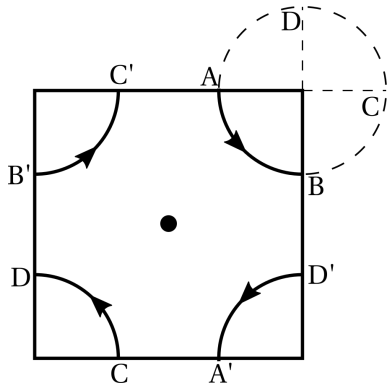


図 5.5: 2次元正方格子のエネルギー曲線とそれを平行移動した閉曲線

#### 4価の金属の Fermi 面 (還元ゾーン形式, ホールの Fermi 面)

図 5.7 の斜線部分は電子が入っている部分. 第1ゾーンは全て電子で埋まっている. 第2ゾーンは電子の入っていないところからみると, 閉曲線で, ホール (hole, 正孔) の Fermi 面である. 第3, 第4ゾーンは電子の Fermi 面である.

### 5.2.3 Harrison の方法

以下, 周期ゾーン形式で考える.

1. 逆格子の点を決定し, 電子の濃度に相当する半径の自由電子の球を各逆格子点を中心として描く.
2. 少なくとも1つの球の内部にある波数  $k$  空間の点は第1ゾーンによって占められている.
3. 少なくとも2つの球の内部にある波数  $k$  空間の点は第2ゾーンによって占められている.
4. 第3以上のゾーンについても同様の手続きを行う.

正方格子を例として, 空格子近似で説明する. まず, 周期ゾーン形式でのフェルミ球は図 5.6 となるでしょう. Harrison の方法の手順にしたがって第1, 第2, 第3, 第4ゾーンを表すと, 図 5.7 のようになる.

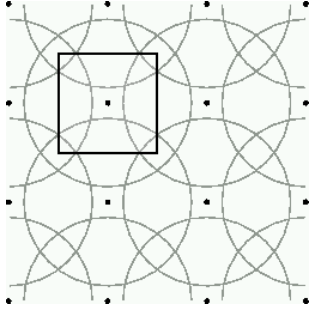


図 5.6: 正方格子での周期的ゾーン形式でのフェルミ球

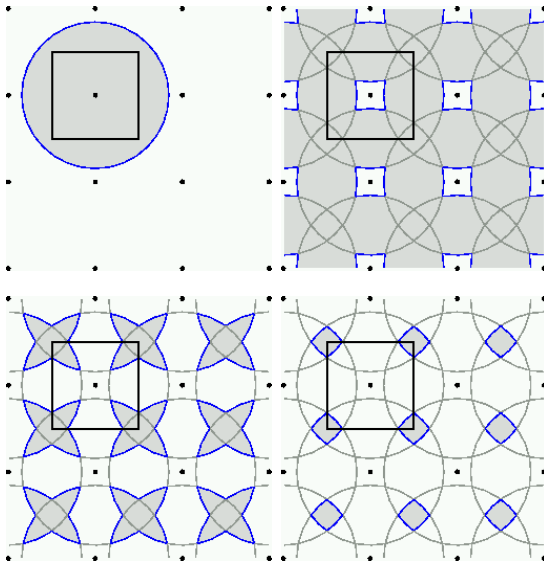


図 5.7: 第1(上左), 第2(上右), 第3(下左), 第4ゾーン(下右)

## 5.3 自由電子に近い電子モデル (Nearly free electron model)

弱い周期的ポテンシャルを考える．まず，摂動の1次の項は式 (4.48) のように，全体のエネルギーを一様に変化させるだけである．それ以外は縮退の有無によって異なる．

- 縮退したバンド：摂動の1次で縮退が解ける．
- 非縮退バンド：摂動は2次以上からで，ポテンシャルの影響は小さい．

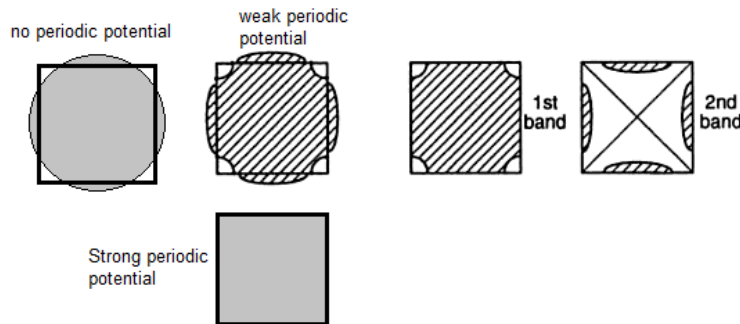


図 5.8: 2次元正方格子の弱い周期的ポテンシャルでの Fermi 面

ブリルアンゾーン境界面のバンドは必ず縮退しているので，一般に摂動で縮退が解ける．縮退度は対称性にも依存する．ブリルアンゾーン境界面以外でも縮退している部分は，やはり摂動で縮退が解ける．

空格子近似で見られた尖った部分は縮退があるため，一般に摂動でなめらかになる．これにより還元ゾーン内で等エネルギー面は，波数の関数としてなめらか (連続かつ微係数も連続) である．また，等エネルギー面はブリルアンゾーン境界に垂直に交わる．フェルミ面の囲む体積は，周期ポテンシャルによる摂動や電子間の相互作用を取り入れても変わらない (Luttinger の定理 (総和則))．

なお，結晶の対称性によっては，摂動の行列要素が0となって，高次まで摂動計算しても縮退が解けないものもある．hcp (六方最密充填) 構造の第1ブリルアンゾーンの六角面上の2重縮退がその例である．

## 5.4 状態密度, バンドギャップ

- ポテンシャルが十分弱い場合

1次元では状態密度にバンドギャップが生じるが, 2次元, 3次元では状態密度にバンドギャップは直ぐには生じない.

(注意, 1次元でちゃんと扱おうと, フェルミ液体ではなく朝永ラッティンジャー液体になる. 相互作用項が繰り込んで irrelevant なら, ギャップが無い)

- ポテンシャルが十分強い場合

状態密度にバンドギャップが生じる.

## 5.5 群速度, 有効質量

### 5.5.1 群速度

電子に外力  $F$  が作用した場合の運動方程式

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (5.5)$$

群速度は

$$\mathbf{v} = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{d\mathbf{k}} \quad (5.6)$$

これより

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{d\mathcal{E}}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathbf{k}}{dt} \frac{d^2\mathcal{E}}{d\mathbf{k}^2} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar^2} \frac{d^2\mathcal{E}}{d\mathbf{k}^2} \quad (5.7)$$

### 5.5.2 有効質量

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\mathcal{E}/d\mathbf{k}^2} \quad (5.8)$$

自由電子の  $\mathcal{E} - \mathbf{k}$  曲線の曲率は  $\hbar^2/2m$  で一定だが, 実際のバンドで  $\mathbf{k}$  に依存しては曲率は変化.



1. 上記のような定義の有効質量は負になることもある  
→ 反粒子 (ホール) と定義しなおすことで、質量が正の粒子として扱える. ホールでは, 運動量, スピン, 電荷は電子と逆
2. 有効質量は, 正確にはテンソル量である.

$$((m^*)^{-1})_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j} \quad (5.9)$$

通常は異方性がある (3つの固有値が異なる). 有効質量の固有値で正と負の両方の成分があることもある.

3. ゾーン境界でエネルギーギャップがある場合  
ゾーン境界近くで  $\mathcal{E} - \mathbf{k}$  曲線の曲率が負になる.  
ゾーン境界でブラッグ反射に接近するため速度が減少, つまり外力と逆方向に加速されるため.

## 5.6 金属と絶縁体

### 5.6.1

1. 金属  
バンドが部分的にしか埋まっていないもの. 微小なエネルギーで波数がやや違う他の状態に遷移できる.
2. 絶縁体  
バンドが完全に詰まっていて (**価電子帯** (*valence band*)), その上のバンド (**伝導帯** (*conduction band*)) との間にエネルギーギャップ.  
バンドギャップ中にフェルミ準位が存在する.
3. 半導体 (semiconductor)  
金属と絶縁体の中間的なもの. バンドギャップは 0.5-5 eV 程度. 微量の不純物により特性が大きく変わる.  
自由電子が非常に少ないので電気伝導度は低いが, 熱エネルギーで価電子帯の電子の一部が伝導帯に励起されるので, 温度が高くなると電気伝導度が高くなる.

## (a) 直接遷移 (direct bandgap) 半導体

伝導帯の底と価電子帯の頂上が、同一の波数ベクトルにあるもの (図 5.9).

フォトン (光子) によって、価電子帯の電子が伝導帯に直接励起される (フォトンエネルギーは大きいが波数は非常に小さいことに注意). その結果、価電子帯にホールが、伝導帯に電子が生成される.

逆に、伝導帯の電子と価電子帯のホールは再結合してフォトン放出する.

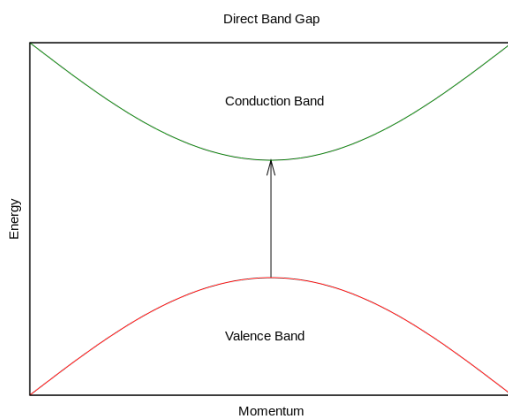


図 5.9: 直接遷移のバンド構造。縦軸はエネルギーで横軸は結晶運動量

物質: GaAs, GaN, GaSb, InP, InAs, AlGaAs, InGaAs

## (b) 間接遷移 (indirect bandgap) 半導体

伝導帯の底と価電子帯の頂上が、同一の波数ベクトルにないもの (図 5.10).

エネルギーと運動量関係を満たすにはフォトン (光子) に加えフォノン (格子振動の量子) の運動量が必要.

したがって、間接遷移半導体のフォトンの光吸収や発光効率は低い.

物質: Si, Ge, SiC, GaP

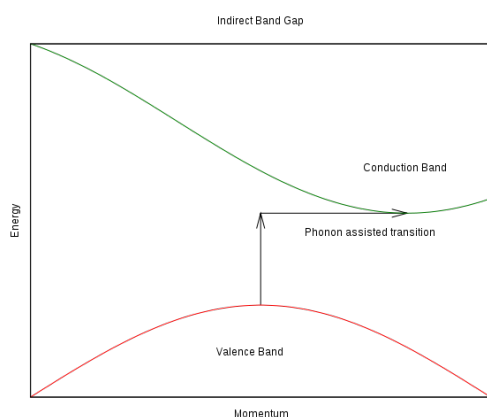


図 5.10: 間接遷移のバンド構造。

### 5.6.2

次に元素によって、金属になるものとそれ以外のものを分類してみる。

1. 基本単位格子あたり奇数個の電子がある場合は、常に金属。
  - 1 価の元素、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) と貴金属 (Cu, Ag, Au) これらはちょうど半分だけ満ちたバンドを持っている。
  - 3 価の元素 (Al, Ga, In, Tl) は金属。
  - As, Sb, Bi は、1 原子あたり 5 個の電子があるが、単位格子に 2 つの原子が入る結晶構造 (三方晶系) なので、上記のルールは当てはまらない。実際これらは半金属である。
2. 基本単位格子あたり偶数個の電子がある場合は絶縁体になることがある。
 

1 次元では絶縁体になるが、2 次元、3 次元では、バンドがエネルギー的に重なり合うことがあるため、下のバンドをすべて詰める前に上のバンドに電子が入り、金属になることがある。

  - 2 価の元素 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) は金属
  - 4 価の元素では、C はダイヤモンド構造の時は絶縁体 (バンドギャップが 5.47eV)。Si, Ge はダイヤモンド構造の半導体 (バンドギャップが 1eV 程度)。

おもしろいのは Sn で、金属 ( $\beta$  スズ, 正方晶) と半導体 ( $\alpha$  スズ, ダイヤモンド構造, ただしバンドギャップは非常に小さい) の両方 (同素体). Pb は金属 (面心立方格子, fcc).

3. 遷移金属元素 (transition metal) (Cr, Mn, Fe, Co, Ni など) は内部 d 殻があり, これらは部分的に満たされている. 外殻の s 電子は幅広い s-バンドを作り, 金属として振る舞う. d 電子は, 局在傾向を反映して幅の狭い d-バンドを形成する. s-バンドと d-バンドは強く混成している. したがってフェルミエネルギー近傍の状態密度が大きくなり, 遍歴磁性などに寄与する. 実際, Fe, Co, Ni は強磁性, Cr は反強磁性 (スピン密度波状態, SDW)

希土類金属 (ランタノイドやアクチノイド) グループでは, f 電子はほぼ局在しており, 非常に幅の狭いバンドを形成する (重い電子系).

## 5.7 まとめ

- 説明できたこと
  1. 2次元、3次元での偶数価数の元素で金属となる場合の説明
  2. 負のホール (Hall) 係数  
ホール (正孔)
- 取り入れてないこと
  1. 電子間相互作用
  2. フォノン (格子振動)
  3. スピン-軌道相互作用
- Fermi 面の観測方法
  1. ドハースファンアルフェン効果 (de Haas  $\blacksquare$  van Alphen effect)  
金属の磁化率 (帯磁率) が、(十分に低温では) 磁場の逆数に比例して振動する現象. 振動の周期は磁場に垂直なフェルミ面の断面積の極大値または極小値を与える.
  2. 角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES))

- 最近の研究のトピックス

1. 近藤効果

金属中の磁性不純物は高温では局在スピン, 低温ではフェルミ液体として振る舞う. 繰り込み群

2. 重い電子系 (heavy fermion)

希土類 (ランタノイドやアクチノイド) の化合物において、金属的な電気伝導を示すにもかかわらず、電気伝導を担う電子の有効質量が、自由電子の質量の数百倍~千倍も「重く」なっていると考えられる一連の物質群のことである.

3. 低次元電子系

- (a) 1次元系

物質: カーボンナノチューブ, 量子細線 (quantum wire)

現象: 朝永ラッティンジャー流体 (繰り込み)

- (b) 2次元系

物質: MOSFET, HEMT, グラフェン

現象: 量子ホール効果, Hofstadter's butterfly

4. トポロジカル物質

HgTe, Bi

## 5.8 問題

1. 単純な長方形の2次元格子 (格子定数は  $a$  と  $b = 3a$ ) の第1, 第2ブリルアンゾーンを描きなさい.
2. 格子定数  $a$  の2次元正方格子を考える.
  - (a)  $2\pi/a$  を単位にして, 基本格子あたり  $m$  個の自由電子を収容できる円の半径を書きなさい.  $m = 1, 2, \dots, 12$  にたいして正方格子の初めの7個のゾーンのどれが完全に詰まっていて, どれが一部空いていて, そしてどれがまったく空であるかを表しなさい.
  - (b)  $m = 1, 2, \dots, 7$  の場合について, 全てのフェルミ面の分岐の図を適当な基本格子に描きなさい.

## 第6章 強く束縛された方法

前章までは、結晶ポテンシャルが十分小さいとして、ほぼ自由な電子の近似 (Nearly free electron approximation) を扱ってきた。アルカリ金属などの単純金属では NFE が良い近似になっている。

この章では、対照的に価電子が原子に強く束縛されている場合から近似を進める。固体物理学において、強束縛近似 (tight-binding [TB] approximation) は電子バンド計算の際に用いられる近似の一つで、系の波動関数を各原子の場所に位置する孤立原子に対する波動関数の重ね合わせにより近似する手法である。強結合近似は、3d や 4f 遷移金属のような電子の局在化の傾向が強いものを扱うのに適している。

### 6.1 Wannier 関数

ブロッホ関数が結晶全体に広がった状態を記述するのに対し、ワニエ関数は局在化した状態を記述する。

完全結晶中のある一つのバンドを選んで、そのブロッホ状態を

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (6.1)$$

とあらわそう。このとき、ワニエ関数は以下のように定義される。

$$\phi_{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) \quad (6.2)$$

- $\mathbf{T}$ : 結晶並進ベクトル
- $N$ : 結晶中の基本単位格子 (primitive unit cell) の数

ワニエ関数の性質

- 

$$\phi_{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{T}+\mathbf{T}'}(\mathbf{r} + \mathbf{T}') \quad (6.3)$$

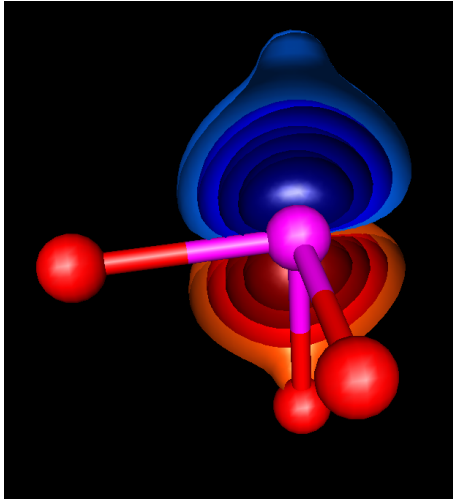


図 6.1: BaTiO<sub>3</sub> の局在したワニエ関数

•

$$\int \phi_{\mathbf{T}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{T}'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{T},\mathbf{T}'} \quad (6.4)$$

## 6.2 Hubbard モデル

$$\hat{H} = -t \sum_{i,\sigma} \left( \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+1,\sigma} + \hat{c}_{i+1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} \right) + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad (6.5)$$

ここで、 $\hat{n}_{i,\sigma} \equiv \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}$  は  $i$  サイトの  $\sigma$  スピンをもつ密度演算子である。第1項はホッピング項  $t$  による運動エネルギー、第2項は同じサイトにある異なるスピンの電子の斥力  $U$  による項である。

- 長岡強磁性
- 1次元 Hubbard モデルの厳密解； ベーテ仮説



## 付録A Sommerfeld 展開

強く縮退したフェルミ粒子の系の計算に役立つ積分公式として Sommerfeld 展開がある.

### A.1 Sommerfeld 展開

関数  $g(\mathcal{E})$  とフェルミ分布関数  $f(\mathcal{E})$  の間の積分を

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} g(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E}, \quad f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp((\mathcal{E} - \mu)/k_B T) + 1} \quad (\text{A.1})$$

とする. ここで,  $g(\mathcal{E})$  は  $\mathcal{E} \rightarrow -\infty$  で十分早く収束し,  $\mathcal{E} \rightarrow +\infty$  ではせいぜい  $\mathcal{E}$  の冪乗程度で発散する, なめらかな関数とする. すると,

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} g(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 g'''(\mu) + \dots \quad (\text{A.2})$$

#### A.1.1 導出 1

まず  $(\mathcal{E} - \mu)/(k_B T) = x$  と変数変換し,

$$I = k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx = I_+ + I_-,$$

$$I_- = k_B T \int_{-\infty}^0 \frac{g(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx, \quad I_+ = k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{A.3})$$

とする.  $I_-$  で  $x \rightarrow -x$  と変数変換すると

$$I_- = k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_B T x)}{\exp(-x) + 1} dx \quad (\text{A.4})$$

さらに  $\frac{1}{\exp(-x)+1} = 1 - \frac{1}{\exp(x)+1}$  ということを使うと,

$$I_- = k_B T \int_0^{\infty} g(\mu - k_B T x) dx - k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{A.5})$$

$I_-$  の第1項で  $\mathcal{E} = \mu - k_B T x$  と変数変換して,

$$I_- = \int_{-\infty}^{\mu} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} - k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{A.6})$$

したがって

$$I = I_+ + I_- = \int_{-\infty}^{\mu} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{A.7})$$

を得る. 関数  $g(\mathcal{E})$  が十分になめらかで,  $|\mu^{-1} k_B T x| \ll 1$  ならば

$$g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k_B T x)^{2n-1}}{(2n-1)!} g^{(2n-1)}(\mu) \quad (\text{A.8})$$

と展開できるので,

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^{(2n-1)}(\mu)}{(2n-1)!} 2(k_B T)^{2n} I_{2n} \quad (\text{A.9})$$

ここで,  $I_{2n}$  は

$$I_{2n} = \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{A.10})$$

である.

### A.1.2 導出 2

まず,

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) dz \quad (\text{A.11})$$

$$\zeta(x) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad (\text{A.12})$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} z^k = \frac{z}{1-z} \quad (\text{for } |z| < 1) \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned}
I_x &= \int_0^\infty \frac{z^{x-1}}{\exp(z) + 1} dz = \int_0^\infty z^{x-1} \exp(-z) \frac{1}{1 + \exp(-z)} dz \\
&= \int_0^\infty z^{x-1} \exp(-z) \sum_{n=0}^\infty (-\exp(-z))^n dz \\
&= \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty (-1)^n z^{x-1} \exp(-(1+n)z) dz \tag{A.14}
\end{aligned}$$

$z' = (n+1)z$  と変数変換すると

$$\begin{aligned}
I_x &= \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \left(\frac{z'}{n+1}\right)^{x-1} \exp(-z') \frac{1}{n+1} dz' \\
&= \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} z'^{x-1} \exp(-z') \frac{1}{n^x} dz' \\
&= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{1}{n^x} \Gamma(x) \\
&= \left(\frac{2^x - 2}{2^x}\right) \zeta(x) \Gamma(x) = (1 - 2^{1-x}) \zeta(x) \Gamma(x) \tag{A.15}
\end{aligned}$$

ここで (A.22)

$$\sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n}{(n+1)^p} = \frac{2^p - 2}{2^p} \zeta(p) \quad \text{for } p > 1$$

を使った。  
さらに

$$\Gamma(2n) = (2n-1)! \tag{A.16}$$

および

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \tag{A.17}$$

から (A.2) が得られた。

## A.2 Riemann の $\zeta$ 関数の性質

Riemann の  $\zeta$  関数は

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad (\text{A.18})$$

として定義される。まず、偶数のべきの和について

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^p} = \frac{1}{2^p} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^p} = \frac{1}{2^p} \zeta(p) \quad (\text{A.19})$$

つぎに、自然数のべきの和を奇数と偶数の冪の和に分解して

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^p} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+2)^p} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} + \frac{1}{2^p} \zeta(p) \quad (\text{A.20})$$

したがって、奇数の冪の和は

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} = (1 - 2^{-p}) \zeta(p) \quad (\text{A.21})$$

となる。これを使って

$$\begin{aligned} \frac{1}{1^p} - \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} - \frac{1}{4^p} + \cdots &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^p} \\ &= \left( \frac{2^p - 2}{2^p} \right) \zeta(p) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

## 付録B 有限 Fourier 級数に関する公式

$$\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k - k')la) = N\delta_{k,k'} \quad (\text{B.1})$$

ここで,  $k$  は

$$k = \frac{2\pi n}{Na}, \quad (n \text{ は整数で, } -N/2 \leq n < N/2) \quad (\text{B.2})$$

である.

[証明]

- $k \neq k'$

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k - k')la) &= \sum_{l=0}^{N-1} (\exp(i(k - k')a))^l \\ &= \frac{1 - \exp(i(k - k')aN)}{1 - \exp(i(k - k')a)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

ここで, 等比級数に対する和の公式と,  $kNa = 2\pi n$  を使った.

- $k = k'$

$$\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k - k')la) = \sum_{l=0}^{N-1} 1 = N \quad (\text{B.4})$$



## 付録C 摂動論

摂動論 (perturbation theory) は何らかの厳密解が分かっているとき、相互作用が弱いとして近似解を得る方法である。元々、摂動論は天文学の方法である。例えば月と地球のような2体問題は解くことができるが、他の天体(太陽など)を考慮した3体以上の問題は解くことができない。そこで、他の天体からの相互作用は非常に小さいとして、2体問題に他の天体からの効果を補正項としてとり入れることで精度の高い近似解を得る。

その後、摂動論は物理だけでなく工学も含め広範囲で使われている。ここでは量子力学を対象として、時間に依存しない場合の摂動論を紹介する。

### C.1 問題設定

ハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有値と固有状態

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{C.1})$$

を求めてみよう。ハミルトニアン  $\hat{H}$  を無摂動ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  と摂動項  $\hat{V}$  の和であるとする。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{C.2})$$

無摂動ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  の固有値と固有状態は知られているとする。また、その固有状態は正規直交関係と完全性関係を満たしているとする。

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|n\rangle &= E_n^{(0)}|n\rangle \\ \langle m|n\rangle &= \delta_{m,n} \\ \sum_n |n\rangle\langle n| &= \hat{1} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

## C.2 縮退の無い準位の摂動

式(C.2)のままでは摂動の次数が分かりにくいので、実数の連続パラメーター  $\lambda$  を使って

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\text{C.4})$$

と展開し、計算の最後で  $\lambda \rightarrow 1$  とする。以上の設定で、ハミルトニアン  $\hat{H}$  にたいする固有値と固有状態

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{C.5})$$

を近似的に求めてみよう。

パラメーター  $\lambda$  が0から増加するとき、 $n$  番目のエネルギー固有値  $E_n$  は、無摂動の値  $E_n^{(0)}$  からずれる。 $n$  番目の準位のエネルギーのずれを

$$\Delta_n \equiv E_n - E_n^{(0)} \quad (\text{C.6})$$

のように定義する。すると、

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\varphi_n\rangle &= E_n|\varphi_n\rangle = (\Delta_n + E_n^{(0)})|\varphi_n\rangle, \\ \therefore (E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|\varphi_n\rangle &= (\lambda \hat{V} - \Delta_n)|\varphi_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

両辺に逆演算子  $1/(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)$  を施すと、この問題が解けるはずだが、状態ケットに  $|n\rangle$  が含まれていると逆演算子が発散するので、これを扱う手順が必要である。そこで射影演算子

$$\hat{P}_n \equiv |n\rangle\langle n|, \quad (\hat{P}_n)^2 = \hat{P}_n \quad (\text{C.8})$$

を導入すると、 $\hat{P}_n \hat{H}_0 = E_n^{(0)} \hat{P}_n$  なので、(C.7) は

$$\hat{P}_n(\lambda \hat{V} - \Delta_n)|\varphi_n\rangle = 0 \quad (\text{C.9})$$

となる。さらに  $\hat{P}_n$  の補空間への射影演算子

$$\hat{Q}_n \equiv \hat{1} - \hat{P}_n = \sum_{k \neq n} |k\rangle\langle k| \quad (\text{C.10})$$

を導入する(問題参照)。  $\hat{1} = \hat{P}_n + \hat{Q}_n$  と式(C.9) から

$$(\lambda \hat{V} - \Delta_n)|\varphi_n\rangle = \hat{Q}_n(\lambda \hat{V} - \Delta_n)|\varphi_n\rangle \quad (\text{C.11})$$



がなりたつ. この様に  $\hat{Q}_n$  を使った形に書き直すと逆演算子  $1/(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)$  の操作に問題がなくなる. したがって (C.7) の特殊解は

$$|\varphi_n\rangle_{spc} = \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{Q}_n (\lambda \hat{V} - \Delta_n) |\varphi_n\rangle \quad (C.12)$$

である. ところで式 (C.7) に対応する斉次方程式

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |\varphi_n\rangle = 0$$

の解は  $c_n |n\rangle$  ( $c_n$  は複素数) であるので, (C.7) の一般解は

$$|\varphi_n\rangle = c_n |n\rangle + \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{Q}_n (\lambda \hat{V} - \Delta_n) |\varphi_n\rangle \quad (C.13)$$

である.

さらに規格化条件を

$$\langle n | \varphi_n \rangle = 1 \quad (C.14)$$

としたほうが便利で, このとき

$$|\varphi_n\rangle = |n\rangle + \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda \hat{V} - \Delta_n) |\varphi_n\rangle \quad (C.15)$$

また, (C.9) と (C.14) より

$$\Delta_n = \lambda \langle n | \hat{V} | \varphi_n \rangle \quad (C.16)$$

ここまでは形式的な書き換えで近似はない.

次に状態ケット  $|\varphi_n\rangle$  とエネルギー  $E_n$  を  $\lambda$  の級数で表す:

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &= |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots, \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ \Delta_n &= \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (C.17)$$

これを (C.16) に代入して,  $\lambda$  のそれぞれのべきの係数を比較すると

$$\begin{aligned} O(\lambda) : & \quad E_n^{(1)} = \langle n | \hat{V} | \varphi_n^{(0)} \rangle \\ O(\lambda^2) : & \quad E_n^{(2)} = \langle n | \hat{V} | \varphi_n^{(1)} \rangle \\ O(\lambda^3) : & \quad E_n^{(3)} = \langle n | \hat{V} | \varphi_n^{(2)} \rangle \\ & \quad \dots \end{aligned} \quad (C.18)$$

(C.15) に (C.17) を代入して展開すると

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &= |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ &= |n\rangle + \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda\hat{V} - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)} - \dots) \\ &\quad \times (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

となる.  $\lambda$  の 0 次の項から,  $|\varphi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$  である. したがって, (C.18) から

$$E_n^{(1)} = \langle n|\hat{V}|n\rangle \quad (\text{C.20})$$

(C.19) の  $\lambda$  の 1 次の項からは

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle \quad (\text{C.21})$$

が求まる (ここで  $\hat{Q}_n|n\rangle = 0$  を使った). これを (C.18) に代入して,

$$E_n^{(2)} = \langle n|\hat{V} \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle \quad (\text{C.22})$$

同様の手順でさらに高次の項を求めることができる. これまでのことをまとめ, エネルギーの具体的な展開を書き下すと,

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda\langle n|\hat{V}|n\rangle + \lambda^2\langle n|\hat{V} \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle + \dots \\ &= E_n^{(0)} + \lambda\langle n|\hat{V}|n\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{\langle n|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

また, 状態ケットについての展開式は

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &= |n\rangle + \lambda \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle + \dots \\ &= |n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{|k\rangle\langle k|\hat{V}|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

### C.2.1 波動関数の線り込み (再規格化)

摂動を受けた状態ケットの規格化を検討する. 便宜上 (C.14) で規格化した, 通常の規格化  ${}_N\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle_N = 1$  と結びつけるため,

$$|\varphi_n\rangle_N = Z_n^{1/2}|\varphi_n\rangle \quad (\text{C.25})$$

という定数  $Z_n$  を導入する. (C.14) を使うと

$$Z_n^{1/2} = \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n \rangle_N \quad (\text{C.26})$$

である.  $|\varphi_n\rangle_N$  は通常の規格化条件  ${}_N\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle_N = 1$  を満たしているので,  $Z_n$  の物理的意味は, 摂動を受けたエネルギー固有状態が, 対応する非摂動状態に見出される確率とみなすことができる. 等式

$${}_N\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle_N = Z_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1 \quad (\text{C.27})$$

に注意すると

$$\begin{aligned} Z_n^{-1} = \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle &= (\langle \varphi_n^{(0)} | + \lambda \langle \varphi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \varphi_n^{(2)} | + \dots) \\ &\quad \times (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= 1 + \lambda^2 \langle \varphi_n^{(1)} | \varphi_n^{(1)} \rangle + O(\lambda^3) \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

これから,

$$Z_n \approx 1 - \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n | \hat{V} | k \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \quad (\text{C.29})$$

### C.3 縮退がある準位の摂動

前節で展開した摂動論は縮退がある場合はうまくいかない.

1. 無摂動状態の状態ケットの組  $\{|k\rangle\}$  の選び方には任意性がある. このうち  $\lambda \rightarrow 0$  の極限での状態ケットと一致するものはどれか?
2. 公式 (C.23) や (C.24) には

$$\frac{\langle k | \hat{V} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

のような項が含まれ, 一般に  $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$  の場合に発散

以上のことを念頭において, 縮退のある場合の摂動論を展開する.

無摂動で縮退した部分空間を  $D$  と呼び, そのエネルギー固有値を  $E_D^{(0)}$  とする. 摂動がある場合の固有値方程式 (C.5) について,  $|\varphi_k\rangle$  と  $E_k$  として  $\lambda \rightarrow 0$  の極限で縮退がある状態に帰着するものをとることにする.

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_k = E_D^{(0)} \quad (\text{C.30})$$

縮退した  $D$  部分空間への射影演算子を

$$\hat{P}_D \equiv \sum_{m \in D} |m\rangle\langle m|, \quad (\text{C.31})$$

(和は縮退した  $D$  部分空間内の固有状態に関してとっている) とし, これに対する補空間への射影演算子を

$$\hat{Q}_D \equiv \hat{1} - \hat{P}_D = \sum_{k \notin D} |k\rangle\langle k|, \quad (\text{C.32})$$

とする.  $\hat{P}_D + \hat{Q}_D = \hat{1}$  を使うと, (C.5) は

$$\hat{H}(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle \equiv (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle = E_k(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle$$

となる. ところで,  $[\hat{H}_0, \hat{P}_D] = [\hat{H}_0, \hat{Q}_D] = 0$  なので. これを使うと,

$$(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)\hat{H}_0|\varphi_k\rangle + \lambda\hat{V}(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle = E_k(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle \quad (\text{C.33})$$

この式 (C.33) に左から  $\hat{P}_D$  を演算し,  $\hat{P}_D^2 = \hat{P}_D$  と  $\hat{P}_D\hat{Q}_D = 0$  を使うと

$$\hat{H}_0\hat{P}_D|\varphi_k\rangle + \hat{P}_D\lambda\hat{V}(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle = E_k\hat{P}_D|\varphi_k\rangle \quad (\text{C.34})$$

同様に, 式 (C.33) に左から  $\hat{Q}_D$  を演算すると

$$\hat{H}_0\hat{Q}_D|\varphi_k\rangle + \hat{Q}_D\lambda\hat{V}(\hat{P}_D + \hat{Q}_D)|\varphi_k\rangle = E_k\hat{Q}_D|\varphi_k\rangle \quad (\text{C.35})$$

$|\chi_k\rangle \equiv \hat{P}_D|\varphi_k\rangle$  および  $|\psi_k\rangle \equiv \hat{Q}_D|\varphi_k\rangle$  を使って上記2つの式を整理すると

$$\lambda\hat{P}_D\hat{V}|\psi_k\rangle = (E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{P}_D\hat{V}\hat{P}_D)|\chi_k\rangle \quad (\text{C.36})$$

$$\lambda\hat{Q}_D\hat{V}|\chi_k\rangle = (E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{Q}_D\hat{V}\hat{Q}_D)|\psi_k\rangle \quad (\text{C.37})$$

ところで

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \hat{Q}_D(E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{Q}_D\hat{V}\hat{Q}_D)^{-1}\hat{Q}_D = \text{有界} \quad (\text{C.38})$$

なので, (C.37) の左から  $\hat{Q}_D(E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{Q}_D\hat{V}\hat{Q}_D)^{-1}$  をかけることができ,

$$|\psi_k\rangle = \lambda\hat{Q}_D(E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{Q}_D\hat{V}\hat{Q}_D)^{-1}\hat{Q}_D\hat{V}|\chi_k\rangle \quad (\text{C.39})$$

となる. この式の左から  $\lambda\hat{P}_D\hat{V}$  を掛けて, 式 (C.36) をつかうと

$$\boxed{(E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{P}_D\hat{V}\hat{P}_D)|\chi_k\rangle = \lambda^2\hat{P}_D\hat{V}\hat{Q}_D(E_k - \hat{H}_0 - \lambda\hat{Q}_D\hat{V}\hat{Q}_D)^{-1}\hat{Q}_D\hat{V}|\chi_k\rangle} \quad (\text{C.40})$$

ここまでは形式的な書き換えである.

### C.3.1 $\lambda$ のべき乗展開

次に状態ケット  $|\varphi_k\rangle$  とエネルギー  $E_k$  を  $\lambda$  の級数で展開する：

$$\begin{aligned} |\varphi_k\rangle &= |\varphi_k^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_k^{(2)}\rangle + \cdots, \\ E_k &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

ここで、無摂動状態では縮退した準位を扱っているので、 $E_k^{(0)} = E_D^{(0)}$ . また、 $\hat{P}_D|\varphi_k^{(0)}\rangle = |\varphi_k^{(0)}\rangle$  と  $\hat{Q}_D|\varphi_k^{(0)}\rangle = 0$  である. 整理すると、

$$\begin{aligned} |\chi_k\rangle &= |\chi_k^{(0)}\rangle + \lambda|\chi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2|\chi_k^{(2)}\rangle + \cdots, \\ |\psi_k\rangle &= \lambda|\psi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_k^{(2)}\rangle + \cdots, \\ E_k &= E_D^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots \end{aligned} \quad (\text{C.42})$$

### C.3.2 1次摂動 (状態ケットについては0次)

まず (C.40) から  $\lambda$  の0次のべきの項は  $(E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|\chi_k^{(0)}\rangle = 0$  である. 次に  $\lambda$  の1次のべきの項は、

$$\begin{aligned} &(\lambda E_k^{(1)} - \lambda \hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D)|\chi_k^{(0)}\rangle + \lambda(E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|\chi_k^{(1)}\rangle \\ &= \lambda \left( (E_k^{(1)} - \hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D)|\chi_k^{(0)}\rangle + (E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|\chi_k^{(1)}\rangle \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

左から縮退した  $D$  部分空間内の  $\langle m|$  をかけ、 $\langle m|\hat{H}_0 = E_D^{(0)}\langle m|$  を使うと

$$\langle m|(E_k^{(1)} - \hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D)|\chi_k^{(0)}\rangle = 0 \quad (\text{C.44})$$

式 (C.31) を使うと

$$\sum_{m' \in D} \langle m|\hat{V}|m'\rangle \langle m'|\chi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(1)} \langle m|\chi_k^{(0)}\rangle \quad (\text{C.45})$$

縮退した  $D$  部分空間内の行列 ( $g$  重縮退では  $g \times g$  行列) の形で表すと

$$\begin{pmatrix} \langle 1|\hat{V}|1\rangle & \langle 1|\hat{V}|2\rangle & \cdots \\ \langle 2|\hat{V}|1\rangle & \langle 2|\hat{V}|2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle 1|\chi_k^{(0)}\rangle \\ \langle 2|\chi_k^{(0)}\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = E_k^{(1)} \begin{pmatrix} \langle 1|\chi_k^{(0)}\rangle \\ \langle 2|\chi_k^{(0)}\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{C.46})$$

となる. この固有値は永年方程式 (secular equation)

$$\det(\hat{V} - u\hat{1}) = 0$$

を解くことで求められる. また対応する固有ベクトル  $\{\langle m|\chi_k^{(0)}\rangle\}$  も分かる.

特に全ての固有値  $u_i$  が互いに異なるとき、摂動の1次で縮退が解けたという.

### C.3.3 2次摂動 (状態ケットについては1次)

次に (C.40) 式の  $\lambda$  の2次の項を取り出すと

$$(E_k - \hat{H}_0 - \lambda \hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D) |\chi_k\rangle = \lambda^2 \hat{P}_D \hat{V} \hat{Q}_D (E_k - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_D \hat{V} |\chi_k\rangle \quad (\text{C.47})$$

ここで

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D \quad (\text{C.48})$$

および

$$\hat{V} \equiv \lambda \hat{P}_D \hat{V} \hat{Q}_D (E_k - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_D \hat{V} \hat{P}_D \quad (\text{C.49})$$

とおくと, (C.47) は

$$(\hat{H} + \lambda \hat{V}) |\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle \quad (\text{C.50})$$

これ以降, 1次摂動で縮退が解ける場合と, それ以外の場合を分けて扱う.

#### 1次摂動で縮退が完全に解ける場合

この場合  $\hat{H}$  の準位に縮退がなくなる. したがって, 式 (C.50) は縮退が無い場合の摂動論と等価になり,

$$|\chi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \chi_j^{(0)} | \hat{V} | \chi_i^{(0)} \rangle}{\lambda(u_i - u_j)} |\chi_j^{(0)}\rangle \quad (\text{C.51})$$

ところで (C.49) の行列要素を計算すると

$$\langle \chi_j^{(0)} | \hat{V} | \chi_i^{(0)} \rangle = \lambda \sum_{h \notin D} \frac{\langle \chi_j^{(0)} | \hat{V} | h \rangle \langle h | \hat{V} | \chi_i^{(0)} \rangle}{E_D^{(0)} - E_h^{(0)}} \quad (\text{C.52})$$

したがって

$$|\chi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \sum_{h \notin D} \frac{\langle \chi_j^{(0)} | \hat{V} | h \rangle \langle h | \hat{V} | \chi_i^{(0)} \rangle}{(u_i - u_j)(E_D^{(0)} - E_h^{(0)})} |\chi_j^{(0)}\rangle \quad (\text{C.53})$$

$|\psi_i^{(1)}\rangle$  の計算は (C.39) から,  $O(\lambda)$  の項を取り出すと

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \hat{Q}_D (E_D^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_D \hat{V} |\chi_k\rangle \quad (\text{C.54})$$

以上をまとめると

$$|\varphi_i^{(1)}\rangle \equiv |\chi_i^{(1)}\rangle + |\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{h \notin D} \frac{\langle h | \hat{V} | \chi_i^{(0)} \rangle}{(E_D^{(0)} - E_h^{(0)})} \left( |h\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \chi_j^{(0)} | \hat{V} | h \rangle}{(u_i - u_j)} |\chi_j^{(0)}\rangle \right) \quad (\text{C.55})$$

エネルギーの  $\lambda$  の 2 次の摂動は, (C.36) の左から  $\langle \chi_k^{(0)} |$  を掛けて

$$\lambda \langle \chi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_k \rangle = (E_k - E_D^{(0)}) \langle \chi_k^{(0)} | \chi_k \rangle - \lambda \langle \chi_k^{(0)} | \hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D | \chi_k \rangle \quad (\text{C.56})$$

$|\psi_k^0\rangle \equiv \hat{Q}_D |\varphi_k^{(0)}\rangle = 0$  と (C.44) を使うと, この式の  $\lambda$  についての 1 次までの項が消えることがわかるので

$$E_k^{(2)} = \langle \chi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(1)} \rangle = \sum_{h \notin D} \frac{\langle h | \hat{V} | \chi_k^{(0)} \rangle \langle \chi_k^{(0)} | \hat{V} | h \rangle}{(E_D^{(0)} - E_h^{(0)})} \quad (\text{C.57})$$

となる. ここで  $\langle \chi_k^{(0)} | \chi_k^{(1)} \rangle = 0$  をつけた.

### 1 次摂動で縮退が残る場合

1 次摂動しても縮退が一部残ることがある. この場合, 式 (C.48) の  $\hat{H}$  で縮退が残ったエネルギー準位 (部分空間) について, C.3.2 節と同様な手順で, 永年方程式を立てて解く.

## C.4 問題

1. 射影演算子とは  $\hat{P}^2 = \hat{P}$  を満たす演算子である.

(a) 射影演算子の固有値を求めなさい.

(b) 次に  $\hat{Q} = \hat{1} - \hat{P}$  を導入する.

$$\hat{Q}^2 = \hat{Q} \quad (\text{C.58})$$

を確かめなさい.

(c)

$$\hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P} = 0 \quad (\text{C.59})$$

を確かめなさい.

2.  $\{|k\rangle\}$  は正規直交系  $\langle k|k'\rangle = \delta_{k,k'}$  で, 完全性  $\sum_k |k\rangle\langle k| = \hat{1}$  を満たす.

(a)

$$\hat{P}_n \equiv |n\rangle\langle n| \quad (\text{C.60})$$

としたとき,  $(\hat{P}_n)^2$  を計算しなさい.

(b) 次に

$$\hat{Q}_n \equiv \hat{1} - \hat{P}_n = \sum_{k \neq n} |k\rangle\langle k| \quad (\text{C.61})$$

とする.

$$\hat{Q}_n |n\rangle = 0 \quad (\text{C.62})$$

を確かめなさい.

(c) さらに,  $\{|k\rangle\}$  が  $\hat{H}$  の固有状態, つまり

$$\hat{H}|k\rangle = E_k|k\rangle \quad (\text{C.63})$$

とする. この時

$$\frac{1}{E_n - \hat{H}} \hat{Q}_n = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n - E_k} |k\rangle\langle k| \quad (\text{C.64})$$

を確かめなさい.



(d)

$$\frac{1}{E_n - \hat{H}} \hat{Q}_n = \hat{Q}_n \frac{1}{E_n - \hat{H}} = \hat{Q}_n \frac{1}{E_n - \hat{H}} \hat{Q}_n \quad (\text{C.65})$$

を確かめなさい。

したがって

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{Q}_n = \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \quad (\text{C.66})$$

として構わない。

3. 縮退の無い場合の摂動論を扱う。

式 (C.19)

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &= |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ &= |n^{(0)}\rangle + \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda\hat{V} - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)} - \dots) \\ &\quad \times (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

を整理し、 $\lambda$  の 0 次、1 次、2 次について考察する。

(a)  $\lambda$  の 0 次

$|\varphi_n^{(0)}\rangle$  を求めなさい。

(b)  $\lambda$  の 1 次

$\hat{Q}_n|n\rangle = 0$  に注意して、(C.21)

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \frac{\hat{Q}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle$$

を示しなさい。

(c)  $\lambda$  の 2 次

(C.18) の  $E_n^{(1)} = \langle n|\hat{V}|n\rangle$  をつかい、状態ケットの  $\lambda^2$  の項を計算して、 $|\varphi_n^{(2)}\rangle$  を  $|n\rangle, \hat{H}_0, \hat{V}, E_n^{(0)}, \hat{Q}_n$  で表しなさい。適宜結果を整理すること。

4. 1次元の調和振動子を考える.  $\hbar = 1$ , 粒子の質量  $m = 1$ , 角振動数  $\omega = 1$  の単位系をとると

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}\hat{x}^2 \quad (\text{C.67})$$

となる. ここで  $\hat{p}$  は運動量,  $\hat{x}$  は変位を表す.

- (a) 以下の式によって生成消滅演算子を導入する.

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}) \quad (\text{C.68})$$

交換関係  $[\hat{x}, \hat{p}] = i$  を用いて,  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$  を示しなさい.

- (b)  $\hat{H}_0$  を生成消滅演算子で表しなさい.

- (c)  $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$  としたとき, その固有値は

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle \quad (n: 0 \text{ 以上の整数}) \quad (\text{C.69})$$

となる. これを使って  $\hat{H}_0$  のエネルギー固有値を求めなさい.

次に  $\hat{H}_0$  に摂動  $\lambda\hat{x}$  を加える.

- (d) 基底状態エネルギーを摂動の2次まで計算しなさい.

ヒント:

$$\langle n'|\hat{x}|n\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1} + \sqrt{n}\delta_{n',n-1}) \quad (\text{C.70})$$

5. 2次元の等方的調和振動子を考える.  $\hbar = m = \omega = 1$  の単位系をとり, ハミルトニアンを

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}\hat{p}_y^2 + \frac{1}{2}\hat{x}^2 + \frac{1}{2}\hat{y}^2 \quad (\text{C.71})$$

とする. 生成消滅演算子を  $\hat{a}_x \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}_x)$ ,  $\hat{a}_y \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{y} + i\hat{p}_y)$  で導入する. なお,  $[\hat{a}_x, \hat{a}_y] = 0$  である.

- (a)  $\hat{H}_0$  を生成消滅演算子で表しなさい.  $\hat{H}_0$  のエネルギー固有値は  $E_n = n + 1$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) となることを示し, 固有状態を求めなさい. また縮退度が  $n + 1$  になることを示しなさい.

次に磁場のある場合の相互作用を取り入れ、

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \\ \hat{H}_I &= g\hat{L}, \quad \hat{L} = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x\end{aligned}\quad (\text{C.72})$$

とする. ここで  $g$  は磁場に比例する定数で,  $\hat{L}$  は  $z$  軸回りの角運動量である.

(b) 生成消滅演算子を用いると

$$\hat{L} = i(\hat{a}_y^\dagger \hat{a}_x - \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y) \quad (\text{C.73})$$

となることを示しなさい.

(c)  $\hat{H}_0$  で  $n = 0$  に対応する基底状態のエネルギーを, 2次摂動まで求めなさい.

(d)  $\hat{H}_0$  で  $n = 1$  に対応する状態 (2重縮退) について,  $\hat{H}_I$  を摂動としてエネルギー変化を計算し, 固有状態を求めなさい.

(e)  $\hat{H}_0$  で  $n = 2$  に対応する状態 (3重縮退) について,  $\hat{H}_I$  を摂動としてエネルギー変化を計算し, 固有状態を求めなさい.

6. 2次元の等方的調和振動子に次の摂動を加えたモデルを考える.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \\ \hat{H}_0 &= \frac{1}{2}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}\hat{p}_y^2 + \frac{1}{2}\hat{x}^2 + \frac{1}{2}\hat{y}^2, \quad \hat{H}_I = \lambda\hat{x}\hat{y}\end{aligned}\quad (\text{C.74})$$

(a)  $\hat{H}_0$  を生成消滅演算子で表しなさい. エネルギー固有値は  $E_n = n + 1$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) となることを示し, 固有状態を求めなさい. また縮退度が  $n + 1$  になることを示しなさい.

(b) 基底状態のエネルギーを, 2次摂動まで求めなさい.

(c) 第1励起状態 ( $\hat{H}_0$  で  $n = 1$  に対応する状態) について, 1次摂動まででエネルギー変化を計算し, 固有状態を求めなさい.

(d) 第2励起状態 ( $\hat{H}_0$  で  $n = 2$  に対応する状態) について, 1次摂動まででエネルギー変化を計算し, 固有状態を求めなさい.

7. 3次元の等方的調和振動子を考える.  $\hbar = m = \omega = 1$  の単位系をとり, ハミルトニアンを

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 + \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2) \quad (\text{C.75})$$

とする. 生成消滅演算子を

$$\hat{a}_x \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}_x), \quad \hat{a}_y \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{y} + i\hat{p}_y), \quad \hat{a}_z \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{z} + i\hat{p}_z) \quad (\text{C.76})$$

で導入する.

- (a)  $\hat{H}_0$  を生成消滅演算子で表しなさい. エネルギー固有値は  $E_n = n + \frac{3}{2}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) であることを示しなさい.  
また,  $n = 0, 1, 2$  に対応する状態の縮退度について調べなさい.

次に磁場のある場合の相互作用を取り入れ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{L}, \quad (\text{C.77})$$

とする. ここで  $g$  は磁場に比例する定数で,  $\hat{L} \equiv \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$  は  $z$  軸回りの角運動量である.

- (b) 生成消滅演算子を用いると

$$\hat{L} = i(\hat{a}_y^\dagger \hat{a}_x - \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y) \quad (\text{C.78})$$

となることを示しなさい.

- (c)  $\hat{H}_0$  で  $n = 0$  に対応する基底状態のエネルギーを, 2次摂動まで求めなさい.
- (d)  $\hat{H}_0$  で  $n = 1$  に対応する第1励起状態について,  $g\hat{L}$  を摂動としてエネルギー変化を計算し,  $g$  の関数として図示しなさい.  
1次摂動で縮退は完全に解けるか?
- (e)  $\hat{H}_0$  で  $n = 2$  に対応する第2励起状態について,  $g\hat{L}$  を摂動としてエネルギー変化を計算し,  $g$  の関数として図示しなさい.  
1次摂動で縮退は完全に解けるか?
8. スピンのない質量  $m$  の粒子が半径  $a$  の円周上に束縛されている. これに対するハミルトニアンは, 角度  $\theta$  ( $0 \leq \theta < 2\pi$ ) とすると

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (\text{C.79})$$

である.

(a)  $\theta$  にたいする周期境界条件から、波動関数は

$$\phi_n(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(in\theta) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{C.80})$$

のようになる。  $\phi_n(\theta)$  にたいするエネルギー固有値を求めなさい。縮退度はどうなっているか？

次に上記のモデルに  $x$  軸方向の電場の摂動を加える。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{V} \equiv eEa \cos \theta \quad (\text{C.81})$$

(b) 摂動エネルギーにたいする行列要素

$$\langle l | \hat{V} | m \rangle \equiv eEa \int_0^{2\pi} d\theta \phi_l^*(\theta) \cos \theta \phi_m(\theta) \quad (\text{C.82})$$

を計算しなさい。

(c) 1次摂動が0となることを説明しなさい。

(d) この場合、(C.48) および (C.49) より、2次摂動は

$$\Delta E_{n,n'} = \sum_{l \neq n,n'} \frac{\langle n | \hat{V} | l \rangle \langle l | \hat{V} | n' \rangle}{E_n - E_l} \quad (\text{C.83})$$

(ただし、 $E_n = E_{n'}$ ) の行列を対角化することで求められる。

i.  $n = \pm 1$  以外では、上記の行列は対角成分しか持たないことを説明しなさい。これをつかって、エネルギー固有値のずれを計算しなさい。

ii.  $n = \pm 1$  で、エネルギー固有値のずれを計算しなさい。

9. 無摂動のハミルトニアンが

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_1 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad (E_2 > E_1) \quad (\text{C.84})$$

と言う行列の形で表されるとする。摂動ハミルトニアンを

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.85})$$

( $|a|, |b| \ll E_2 - E_1$ ) とし、 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  を扱う。

- (a) 縮退の無い場合の摂動論をもちいて、固有値を計算しなさい。これは正しい手続きか？
- (b)  $\hat{H}$  は 3 行 3 列の行列である。これを対角化して厳密な固有値を求めなさい。
- (c)  $\hat{H}$  について縮退のある場合の摂動論の計算を行いなさい。もし摂動の 1 次で縮退が解けない場合は 2 次摂動まで行うこと。

## 付録D 気体分子運動論の歴史

気体分子運動論 (kinetic theory of gases) と統計力学の簡単な歴史です (アカデミーや論文審査システムの黒歴史かも)。書誌情報など不完全かもしれませんが、修正していきます。

### D.1 平衡系の気体分子運動論

#### 1. Daniel Bernoulli

##### (a) 1738年の著書”Hydrodynamica”の第10章

多数の気体分子が運動している系を考え、気体分子の壁面への衝突で圧力を説明。圧力と密度についてのボイルの法則 (R. Boyle, 1662) を再現。

##### (b) エピソード：ベルヌーイ一家は物理学、数学で有名。親子で研究上のライバルとなっている。物理 (流体力学、弦の振動) や数学以外に、経済理論 (リスクの測定) の研究もしている。

ただし、気体分子運動論についての先駆的研究は暫く無視された (当時カロリック説 (caloric theory; 熱素説) が支配的だったため)。

#### 2. Mikhail Lomonosov (1747)

#### 3. J. Herapath 1816, 1821

##### 気体分子運動論

残念ながら、気体の温度は粒子の平均運動量 (正しくは平均運動エネルギー) に比例すると考えたため、誤った関係に。

##### (a) Herapath, J. (1816), "On the physical properties of gases", Annals of Philosophy, Robert Baldwin: 56 ■ 60

- (b) Herapath, J. (1821), "On the Causes, Laws and Phenomena of Heat, Gases, Gravitation", *Annals of Philosophy*, Baldwin, Cradock, and Joy, 9: 273 ■ 293
- (c) エピソード：1816年にRoyal Societyに投稿したが、掲載拒否、他の雑誌に掲載された。

#### 4. John James Waterson

- (a) "Thoughts on the Mental Functions" (1843)  
自費出版の書籍,
- (b) Waterston, J-J. (1892), "On the physics of media that are composed of free and perfectly elastic molecules in a state of motion", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, vol. 183, pp. 1 ■ 79.  
(Note: Waterston died in 1883 and his paper was published some years after his death.)
- (c) ● 分子の速度の分散を考慮した。  
● 圧力は、気体の密度と分子の速度の二乗に比例することを導いた。

$$P = NM\bar{v}^2 \quad (\text{D.1})$$

( $N$ : 単位体積あたりの分子数,  $M$ : 分子の質量,  $\bar{v}^2$ : 分子の平均2乗速度)

- 絶対温度と、気体分子の運動エネルギーの平均が比例すると議論 (シャルルの法則 (J.A.C.Charles,1787), ゲイ＝リュサックの法則 (J. L. Gay-Lussac, 1802) と比較して).
  - 異なる種類の分子からなる気体についても考察, 運動エネルギーの平均は一致することを結論した. エネルギー等分配則 (equipartition theorem) の端緒.
  - 単原子分子の定圧比熱と定積比熱の比を求めた (当時の比熱が測定されていた気体は2原子分子でズレ)
- (d) エピソード："Thoughts on the Mental Functions" はタイトルのためか、ほとんど読まれなかった。



1892年出版の論文は、実は1845年にRoyal Societyに投稿されたが、掲載拒否、その上原稿が埋もれてしまい著者に返却されなかった。後に論文原稿がRayleigh卿に再発見されて出版。

#### 5. James Prescott Joule

- (a) Joule, J.P. (1851), “Some Remarks on Heat, and the Constitution of Elastic Fluids”, Mem. Lit. and Phil. Soc. Manchester, **9**, p.107
- (b)
- 圧力は気体粒子の速度の二乗に比例
  - 水素分子の平均2乗速度の推定(これには、気体の質量密度や気体定数 $R$ などは必要だが、アボガドロ数は不要)
  - 気体比熱の説明(残念ながら、実験値とずれていた、内部自由度の無視、量子論)
- (c) エピソード：ジュールは正規の教育を受けず、大学教授などの職にもついていない。家業の醸造業のかたわら、研究を行った。今でこそ彼は有名だが、上記論文の出版当時は学会では無名だった。

#### 6. August K. Krönig

- (a) ”Grundzüge einer Theorie der Gase”, Annalen der Physik, 99 (10): 315 ■ 322, (1856)  
気体分子運動論,
- (b) エピソード：彼は当時学会で権威を認められていたこと(Herapath, Waterson, Jouleは無名であった), タイミングが良かった(それまで主流だったカロリック説が否定された)こともあり、気体分子運動論の本格的発展のきっかけとなった。  
Watersonの研究は、RankineやHelmholtzから間接的にKrönigに伝わっていたらしい。

#### 7. Rudolf Clausius

- (a) Clausius, R. (1857), ”Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen”, Annalen der Physik, 176 (3): 353 ■ 379, Bibcode:1857AnP...176..353C, doi:10.1002/andp.18571760302

- (b) ● 気体分子の運動方向は任意  
 ● 気体分子の内部自由度 (回転, 振動) の導入  
 気体比熱が実測値とほぼ合うが, 微妙なずれ (2 原子分子の運動の自由度を 6 とみなしたため)

8. James Clerk Maxwell

- (a) Maxwell, J. Clerk. (1860), “Illustrations of the Dynamical Theory of Gases”, *Phil. Mag.*, (4) **19**, p19~32 (Part I), **20**, p21~33 (Part II), p33~37 (Part III, ; *Scientific Papers*, Vol. 1, p377~409 (Dover pub.)  
 Maxwell 速度分布の導出.

9. Boltzmann (1867)

2 原子分子の運動の自由度を 5 としたモデル, 実測値と合う.

10. Q. Stern (1920) Zartman and Ko の実験 (1930-1934)

Maxwell-Boltzmann 分布を実測 (分子線を使う)

11. なお, 水素分子の低温 (70K 以下) での比熱は  $3R/2$  (つまり並進自由度のみ) に近づくが, これは量子効果による.

## D.2 平均自由行程と輸送現象 (粘性, 熱伝導)

気体分子運動論による輸送現象の研究は, 非平衡統計力学の端緒である.

1. R. J. Clausius

- (a) Clausius, R. (1858), “Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Moleculen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie”, *Ann. Phys.*, **105**, p239~258,  
 (b) R. Clausius, (1858), “On the mean length of the paths described by the separate molecules of gaseous bodies on the occurrence of the molecular motion: together with some other remarks upon the mechanical theory of heat,” *Philos. Mag.* **17**, pp. 81 ■ 91.

## (c) 平均自由行程の概念の導入

- 気体分子運動論の平均2乗速度と, 気体の拡散速度が大きく食い違うという批判 (C. H. D. Buys-Ballot, 1858) に答えたもの.

気体分子を質点ではなく, 有限の大きさの剛体球と考えると, 気体分子が衝突せずに自由に運動できる距離 (平均自由行程) が有限であることを示した.

## 2. J. C. Maxwell

- (a) Maxwell, J. Clerk. (1860), “Illustrations of the Dynamical Theory of Gases”, *Phil. Mag.*, (4)**19**, p19~32(Part I), **20**, p21~33(Part II), p33~37(Part III, ; *Scientific Papers*, Vol. 1, p377~409 (Dover pub.)

粘性, 熱伝導, 拡散を平均自由行程から定量的に導出.

粘性係数は気体の密度によらない.

- (b) 1866年

粘性係数は気体の密度によらないことを実験的に確認.

## 3. Johann Josef Loschmidt

- (a) Loschmidt, J. (1865), “Zur Grösse der Luftmoleküle”, *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien*. **52** (2): pp. 395 ■ 413.

アボガドロ数の導出

- 粘性係数の測定値から, 気体分子の平均自由行程を求める。
- 同じ物質の液体と気体の密度の比較から, 気体の全体積中に占める分子自身の体積の割合を求める

## 4. Albert Einstein

- (a) Einstein, A. (1905), “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen” (PDF), *Annalen der Physik*, **17** (8): 549 ■ 560, Bibcode:1905AnP...322..549E, doi:10.1002/andp.19053220806

(b) ブラウン運動の拡散速度.

アボガドロ数を Loschmidt (1865) とは独立な方法で求めた.