

応用物性演習 III (2019 年)

[0](10/4) ラプラシアンの変数変換

デカルト座標系において、ラプラシアンは以下で与えられる。

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

これを極座標表示 r, θ, ϕ に変数変換しなさい。まずは

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta$$

を偏微分して $\frac{\partial x}{\partial r}, \frac{\partial x}{\partial \theta}, \dots$ を求め、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

を計算しなさい。この行列部分の逆行列を求めることで

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \theta}{\partial x} & \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \theta}{\partial y} & \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \theta}{\partial z} & \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}$$

が得られる。この手順以外でも

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right), \quad \phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

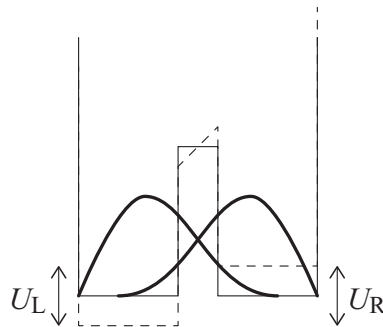
を直接偏微分しても良い。最後に、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

を求めればラプラシアンの変数変換が完成する。

[1](10/11) コヒーレント振動

電子が一次元のポテンシャル $U(x)$ に閉じ込められた場合を考えよう。



(a) ポテンシャル $U(x)$ が無限に高い井戸型ポテンシャルの場合

$$U(x) = \begin{cases} +\infty & \text{at } x < -L/2 \\ 0 & \text{at } -L/2 \leq x \leq L/2 \\ +\infty & \text{at } x > L/2 \end{cases}$$

ハミルトニアン $H = p_x^2/2m + U(x)$ の固有エネルギーと固有関数を求めなさい。

- (b) ポテンシャルの高さ U_0 が有限の井戸型ポテンシャルの場合に固有エネルギーと固有関数を求めなさい。その際、問 (a) との違いを説明しなさい。
- (c) 図の様な対称な二重井戸型ポテンシャル $U(x)$ を考える。この固有状態の一般解を求めるには少々煩雑な計算が必要になる。そこで、左右の井戸 $U_L(x)$ 、 $U_R(x)$ においてそれぞれ波動関数は問 (b) の固有状態で与えられると近似し、左右それぞれの最低準位のみで議論しよう。つまり波動関数が

$$\psi(x, t) = a(t)\psi_0^{(L)}(x) + b(t)\psi_0^{(R)}(x)$$

と与えられる ($|a(t)|^2 + |b(t)|^2 = 1$)。 $\psi_0^{(L,R)} = \langle x|L, R\rangle$ を基底としてハミルトニアンを 2×2 の行列で表しなさい。ただし、非対角成分について $\langle L|H|R\rangle = \int dx \psi_0^{(L)}(x) H \psi_0^{(R)}(x) \equiv s$ としてパラメータを導入しなさい。

- (d) ハミルトニアンを対角化することで二重井戸型ポテンシャルにおける固有エネルギー $E_{\pm}$ と固有状態 $|\pm\rangle$ を求めなさい。また、時間に依存したシュレディンガー方程式から固有状態の時間発展を求めなさい。
- (e) 問 (d) で求めた固有状態を用いて $|L, R\rangle$ を表しなさい。また、初期状態を $a(0) = 1$ 、 $b(0) = 0$ として波動関数の時間発展を議論しなさい。
- (f) 左右の量子井戸の深さを自由に変えられるとしよう。その際、波動関数は変形せず、エネルギー準位だけが上下に動くとする。左右それぞれでのポテンシャルの底の変調を $\Delta_{L,R} = \pm\Delta/2$ とし、ハミルトニアンの固有エネルギーの様子を Δ の関数として示しなさい。

[2](10/11) 調和振動子の生成消滅演算子と摂動

1 次元調和振動子のハミルトニアン

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

を生成消滅演算子を導入して解く。

- (a) 生成、消滅演算子を以下のように定義する。

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega}\right), \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{m\omega}\right)$$

$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ と $[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}]$ を計算しなさい。

- (b) $\hat{H}$ を $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ を用いて表しなさい。
- (c) $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ の固有値を n 、固有状態を $|n\rangle$ とする (n は正および 0 の整数である)。これらを用いて $\hat{H}$ の固有値、固有状態を求めなさい。
- (d) $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ 、 $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ となることを示しなさい。
ヒント : $\hat{n}\hat{a}|n\rangle = ([\hat{n}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{n})|n\rangle$
- (e) これまでに求めたように 1 次元調和振動子の状態は $n = 0, 1, 2, \dots$ ($n = 0$ が基底状態) で与えられる。それぞれの状態における不確定積

$$\langle n|(\Delta\hat{x})^2|n\rangle\langle n|(\Delta\hat{p})^2|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar^2$$

を導きなさい。ただし $\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle n|\hat{A}|n\rangle$ である。

- (f) 1 次元調和振動子が $b\hat{x}$ (b は実定数) の摂動を受けている。この摂動による状態 $|n\rangle$ のエネルギーシフトを摂動の 2 次まで計算して求めなさい。エネルギーの 2 次摂動 $E^{(2)}$ の公式は

$$E^{(2)} = \sum_{m(\neq n)} \frac{|\langle n|b\hat{x}|m\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

である ($E_n^{(0)}$ は摂動がないときの状態 $|n\rangle$ の固有エネルギー)。

- (g) この摂動は調和振動子の原点をずらすはたらきをする。このことを示し、エネルギーのシフトを正確に求めなさい。また、この結果を問 (f) の結果と比較しなさい。

[3](10/18) 縮退のある摂動論：シュタルク効果

あるハミルトニアン H_0 が 3 つの固有状態を持ち、その固有エネルギーのうち 2 つが縮退しているとする。このハミルトニアンを行列表示すると

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & & \\ & E_1 & \\ & & E_2 \end{pmatrix}$$

と書ける。ここで、 $E_2 > E_1$ とする。固有エネルギー E_1 の固有状態を $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 、 E_2 の固有状態を $|\gamma\rangle$ とする。この系にある摂動 V が加わって、3 つの状態間に非対角要素が以下の式のように現れる場合を考える。

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$$

ただし、 a, b は同程度の量で、 $E_2 - E_1$ に比べて小さいとする。以下の問いに答えよ。

- (a) $H = H_0 + V$ を対角化して厳密解を求めなさい。
 (b) 縮退のない 2 次の摂動論を適用して固有エネルギーを計算しなさい。また、どの部分に正しくない計算が現れるかを述べなさい。
 (c) 縮退のある摂動論の形式論は 1 次のエネルギーのずれ $\Delta_l^{(1)}$ を

$$\sum_m H'_{mm'} \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle = \Delta_l^{(1)} \langle m'^{(0)} | l^{(0)} \rangle,$$

2 次のずれ $\Delta_l^{(2)}$ を

$$\sum_m \langle m'^{(0)} | H' \frac{\phi_D}{E_D^{(0)} - H_0} H' | m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle = \Delta_l^{(2)} \langle m'^{(0)} | l^{(0)} \rangle$$

で与える。ここで、 $|m^{(0)}\rangle (= |\alpha\rangle, |\beta\rangle)$ と $|l^{(0)}\rangle$ は同じヒルベルト空間を張る縮退したケットベクトルの組みで、特に $|l^{(0)}\rangle$ は摂動によって対角化される基底である。 $E_D^{(0)}$ は縮退している固有エネルギー、 $\phi_D = 1 - \sum_m |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|$ は縮退していないヒルベルト空間への射影演算子である。摂動の 1 次により縮退が解ける場合はそのヒルベルト空間で対角化した $|l^{(0)}\rangle$ を求め、1 次でも縮退が解けない場合は既に対角化されていると考えて 2 次で縮退していない状態からの寄与のみを考慮すればよい。縮退のある 2 次の摂動論を適用して固有エネルギーを計算しなさい。また、この結果を (a) の結果と比較しなさい。

- (d) 具体的な問題として水素原子の励起状態に対する一様な電場 $\mathbf{E}$ の効果を考える。クーロンポテンシャルがある場合の束縛エネルギーは主量子数 n にのみ依り、基底状態 ($n = 1$ の $1s$ 軌道) 以外は全て縮退している。(実際にはスピン軌道相互作用やラムシフトによって分裂しているが今は無視する) $n = 2$ の $2s, 2p$ 軌道に着目する。 $2s$ 軌道は $m = 0$ のみ、 $2p$ 軌道は $m = 0, \pm 1$ がある。この 4 つの状態に対して $V = e z |\mathbf{E}|$ の摂動を調べ、1 次のシュタルク効果を求めなさい。

[4](10/18) ハミルトニアンと対称性

物理学において「対称性」は「保存量」と結びつく重要な概念である。これは解析力学でネーターの定理として確立されている。この対称性を量子力学において考えよう。

- (a) ハミルトニアン $\hat{H}$ が演算子 $\hat{O}$ と交換するとき、そのハミルトニアンの固有状態 $|\psi_j\rangle$ は $\hat{O}$ の同時固有状態であることを示しなさい。また、期待値を時間微分することで保存量であることを説明しなさい。

- (b) 時間に依存したシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$$

を積分して時間発展演算子 $\hat{U}(t, t_0)$ を求めなさい。ただし、ハミルトニアンは時間には陽に依らないとして良い。

- (c) 系に並進対称性がある場合、つまりハミルトニアンが実空間中のあるベクトル $\mathbf{a}$ に対して $\hat{H}(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \hat{H}(\mathbf{r})$ を満たす場合を考える。関数を並進移動させる演算子 $\hat{T}(\mathbf{a})$ を導入する

$$\hat{T}(\mathbf{a})f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{a})$$

簡単のためにベクトルを x 方向に固定して、 $\hat{T}(a_x)$ の具体的な標識を求めなさい。また、ハミルトニアンとの関係から保存量を明らかにしなさい。並進移動演算子 $\hat{T}$ は連続の場合と離散的な場合がある。後者はブロッホの定理の際に再び議論する。

- (d) 空間反転対称性がある場合、つまりポテンシャルが $\hat{V}(-\mathbf{r}) = \hat{V}(\mathbf{r})$ を満たす場合を考える。位置 (演算子) に対して

$$\hat{\pi} \hat{\mathbf{r}} \hat{\pi}^\dagger = -\hat{\mathbf{r}}$$

を満たすパリティ演算子 $\hat{\pi}$ を導入する。 $\hat{\pi}$ とハミルトニアンとの交換関係を示し、その固有値を求めなさい。また、それぞれの固有値に対応する固有状態の物理的性質を説明しなさい。

- (e) z 軸周りでの回転に対してハミルトニアンが $\hat{H}(r, \theta - \alpha, z) = \hat{H}(r, \theta, z)$ を満たす回転対称性を考える。 z 軸周りでの回転演算子 $\hat{U}_z(\alpha)$ は

$$\hat{U}_z(\alpha)f(x, y) = f(x \cos \alpha + y \sin \alpha, x \sin \alpha - y \cos \alpha)$$

と作用する。 $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$ と極座標に変換することで回転演算子 $\hat{U}_z(\alpha)$ の標識を問 (c) と同様の形で求めなさい (ヒント: $\frac{\partial}{\partial \theta} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$)。また、その際の保存量を明らかにしなさい。任意の角度での回転対称性は回転演算子に $\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ を用いる。

- (f) 時間反転対称性は例えば零磁場の場合などで得られる。つまり、時間反転演算子 $\hat{\mathcal{T}}$ に対して

$$\hat{\mathcal{T}} \hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathcal{T}}, \quad \hat{\mathcal{T}} \hat{\mathbf{p}} = -\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathcal{T}}, \quad \hat{\mathcal{T}} \hat{\boldsymbol{\sigma}} = -\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathcal{T}}$$

などの関係があるので、磁場中では $(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}))^2/2m$ や $\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}$ の項によってハミルトニアンは $[\hat{H}, \hat{\mathcal{T}}] \neq 0$ となる。時間反転対称性がある場合、 $[\hat{H}, \hat{\mathcal{T}}] = 0$ であると同時に、時間発展演算子に対しては

$$\hat{\mathcal{T}} \hat{U}(t + \delta t, t) |\psi\rangle = \hat{U}(t, t + \delta t) \hat{\mathcal{T}} |\psi\rangle$$

となる。以上の性質から時間反転演算子 $\hat{\mathcal{T}}$ のパウリ行列を用いた標識を求めなさい。また、時間反転対称性がある場合のクラマース縮退について述べなさい。

[5-1](10/25) 結合軌道と反結合軌道

同種 2 原子分子の 1 電子状態を計算しよう。各原子のまわりに局在する基底波動関数を $\phi_a(\mathbf{r})$, $\phi_b(\mathbf{r})$ (規格化された実関数とする)、これらの固有エネルギーを E_0 とする。原子の基底波動関数を使って、分子軌道を $\Phi(\mathbf{r}) = a\phi_a(\mathbf{r}) + b\phi_b(\mathbf{r})$ で近似する [LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals Method) 近似]。

- (a) シュレディンガー方程式 $H\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r})$ の左から $\phi_a(\mathbf{r})$ および $\phi_b(\mathbf{r})$ をかけて積分することにより a , b の満たすべき方程式を求めなさい。積分については下の値を用いなさい。

$$S \equiv \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}), \quad E_0 \equiv H_{aa} = H_{bb} = \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}) H \phi_b(\mathbf{r}), \quad J \equiv H_{ab} = \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}) H \phi_b(\mathbf{r})$$

- (b) エネルギー固有値と波動関数を求めなさい。

[5-2](10/25) 水素分子 : Heitler-London 法

水素分子の二電子問題として、原子核の座標を a, b , 電子の座標を $1, 2$ とする。原子核間の距離が大きい場合を考え、ハミルトニアン H を孤立した水素原子の寄与 H_a, H_b とそれに対する摂動項 H' (他方の原子核、電子とのクーロン相互作用) に分ける ($H = H_a + H_b + H'$)。 ϕ_a, ϕ_b を水素原子の 1 電子の基底状態の波動関数として実数にとる。

$$H_a \phi_a(1) = E_0 \phi_a(1), \quad H_b \phi_b(2) = E_0 \phi_b(2)$$

シュレーディンガー方程式 $H\Psi = E\Psi$ の解を

$$\Psi = \alpha \phi_a(1) \phi_b(2) + \beta \phi_a(2) \phi_b(1)$$

の形で探す。この様な波動関数の取り方は Heitler と London によって用いられた。歴史的にはこの Heitler-London 法の方が前問の結合-反結合軌道法より先に議論されている。このときエネルギー固有値と規格化された波動関数を求めなさい。また、その波動関数のスピン部分はどうなっているべきか。ただし積分については下記の値 (全ての式で 1 と 2 を取り換えても値は不変) を用いることにする。

$$\text{規格化条件 : } 1 = \int d\mathbf{r}_1 \phi_a^*(1) \phi_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \phi_b^*(2) \phi_b(2)$$

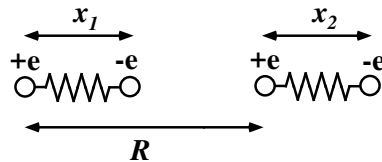
$$\text{重なり積分 : } \gamma = \int d\mathbf{r}_1 \phi_a^*(1) \phi_b(1) < 1$$

$$\text{クーロン積分 : } C = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) H' \phi_a(1) \phi_b(2)$$

$$\text{交換積分 : } K = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) H' \phi_a(2) \phi_b(1)$$

[6](10/25) van der Waals 力

図のように 2 つの調和振動子 1 と 2 が x 軸に沿って距離 R だけ離れて配置されている。振動子の両端には



質量 m_0 電荷 $\pm e$ の質点がそれぞれ距離 x_1, x_2 だけ離れて付いている。運動量をそれぞれ p_1, p_2 とし、バネ定数を k とする。無摂動系としてクーロン相互作用を無視するとハミルトニアンは次の式で与えられる。

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega^2 x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega^2 x_2^2$$

- 距離 r だけ離れた電荷 q と q' のクーロン相互作用のエネルギーは qq'/r で表される。 $|x_1|, |x_2| \ll R$ とし、クーロン相互作用の項 (摂動項) をテーラー展開の 2 次まで展開した近似で求めなさい。ただし、バネでつながれている電荷間のクーロン相互作用は考えない。
- 摂動項を含めた全ハミルトニアンを生成消滅演算子 ($a_1, a_1^\dagger, a_2, a_2^\dagger$) で表しなさい。
- 摂動のないとき、振動子 1 が n 番目、振動子 2 が m 番目の準位に励起されている状態 $|nm\rangle$ のエネルギーは $E_{nm} = (n + m + 1)\hbar\omega$ である。基底状態のエネルギーを摂動の 2 次まで求めなさい。
- 全ハミルトニアンは 2 次形式で与えられている。この 2 次形式を標準形に変換して正確な最低エネルギーを求めなさい。また、この結果を近似して (c) の答と一致することを確認なさい。2 次形式と標準形については、物理入門コース 10 「物理のための数学」 p43-48 (和達三樹著・岩波書店) を参考にするとよい。
- Van der Waals 力を求めなさい。

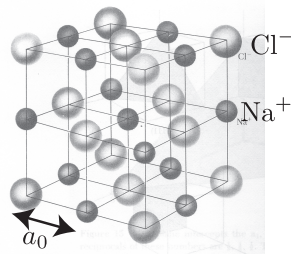
[7](11/8) イオン結晶：マードリングエネルギー

イオン結晶において、格子点に局在する点イオン間の静電エネルギーをマードリングエネルギー（またはポテンシャル）という。ある 1 個のイオンに着目し、これとまわりのイオンとの相互作用による静電エネルギーを ϕ とする。結晶が非常に大きいとすると、どのイオンに着目してもまわりのイオンによる静電エネルギーは全て等しく ϕ と近似できる。従って、全イオン数を $2N$ 個とするとマードリングエネルギーは $\Phi = \phi \times 2N/2$ 。ここで全格子エネルギーを数えるとき、相互作用している一対のイオンについてそれぞれ 1 回だけしか数えてはいけないから、 $2N$ 倍でなく N 倍となる。格子点を $\mathbf{R}_i$ 、最近接イオン間距離を a_0 、電荷を Q_i ($|Q_i| = Q$) とすると

$$\phi = \sum_{j(\neq i)} \frac{Q_i Q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \equiv -\alpha \frac{Q^2}{a_0}$$

と表すことができる。このとき、 α をマードリング定数という。

- (a) 正負のイオンが交互に並んだ一次元格子に対するマードリング定数を求めなさい。
- (b) NaCl 結晶のマードリング定数を第 4 近接格子点まで考慮して求める。次の表を埋めてマードリング定数を計算しなさい。ただし、図に示しているように Na^+ イオンと Cl^- イオンの最近接距離を a_0 とする。



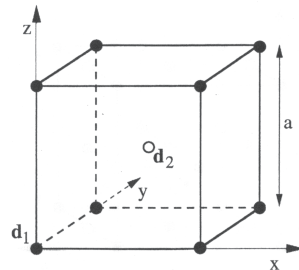
	(l, m, n)	$\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}$	格子点数	電荷
原点	$(0, 0, 0)$	0	1	$+Q$
第 1 近接	$(\pm 1, 0, 0)$	1	6	$-Q$
第 2 近接				
第 3 近接				
第 4 近接				

- (c) NaCl 構造に対する正確なマードリング定数の値は $\alpha = 1.747558$ である。問 (b) の結果はこの値からかけ離れているので、より離れたイオン間の静電エネルギーを足し上げる必要がある（級数の和の収束性が悪い）。エブジェンは和の収束性を良くするために、ほぼ中性となるようなイオン群についての和を計算する方法を発見した。つまりあるイオンを中心に立方体を取り、面上の電荷は $Q/2$ 、辺上の電荷は $Q/4$ 、頂点の電荷は $Q/8$ に分割してその立方体に属するイオンについて級数の和をとるのである。エブジェンの方法で上の図で示された立方体に含まれるイオン群からマードリング定数を求めなさい。

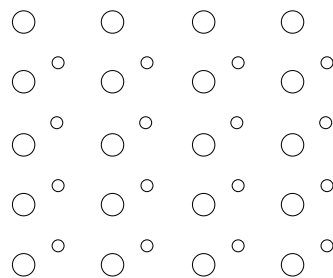
(l, m, n)	$\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}$	格子点数	電荷
$(0, 0, 0)$	0	1	$+Q$

[8](11/8) 各結晶構造のブラベー格子

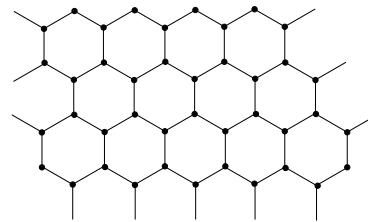
結晶中の原子の配置構造を結晶構造という。結晶構造はブラベー格子と単位構造（単位胞）で表現することができる。単位構造とは結晶内にあらわれる繰り返し構造の単位であり、結晶構造は単位構造をブラベー格子に配置することで得られる。ブラベー格子上のすべて格子点を 3 つの整数 n_1, n_2, n_3 を用いて $n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3$ と表すことができるとき、 $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ を基本並進ベクトルという。また、単位構造の中の原子位置は単位構造ベクトルで表される。下の図で示された塩化セシウム構造基本並進ベクトルは $\mathbf{t}_1 = a(1, 0, 0), \mathbf{t}_2 = a(0, 1, 0), \mathbf{t}_3 = a(0, 0, 1)$ また、単位構造ベクトルは $\mathbf{d}_1 = 0, \mathbf{d}_2 = \frac{a}{2}(1, 1, 1)$ である。



- (a) 左下の図で示された 2 次元結晶の単位胞、ブラベー格子、単位構造、基本並進ベクトルを図示しなさい。
 (b) 右下の図で示された 2 次元グラファイトの単位胞、ブラベー格子、単位構造、基本並進ベクトルを図示しなさい。

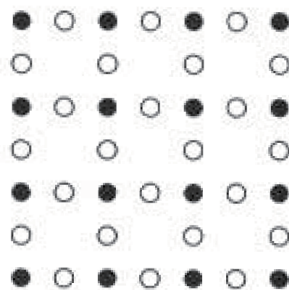


(a)

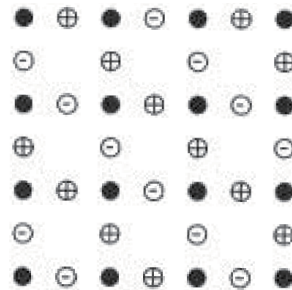


(b) 2 次元グラファイト

- (c1) 多くの高温超伝導体は CuO_2 面 (copper oxide layers) をもつ。左下の図は平らな CuO_2 面である（黒丸が銅原子、白丸が酸素原子）。ブラベー格子、単位構造、基本並進ベクトルを図示しなさい。
 (c2) 高温超伝導体 LaCuO_4 では CuO_2 面は平らではなく、酸素原子が面に垂直方向に少しだけ交互に（上下に）ずれている。右下にそのような CuO_2 面を図示している（+ が上方向、- が下方向にずれた酸素原子）。ブラベー格子、単位構造、基本並進ベクトルを図示しなさい。



(c1) 平らな CuO_2 面



(c2) でこぼこな CuO_2 面

[9](11/22) 各結晶構造の逆格子ベクトル

基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ で張られているブラベー格子

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

の逆格子ベクトルは

$$\mathbf{G} = l_1 \mathbf{b}_1 + l_2 \mathbf{b}_2 + l_3 \mathbf{b}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ は整数})$$

で与えられる。ただし

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

(a) $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ であることを示し $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$ (m は整数) を証明しなさい。

(ヒント: $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$)

(b) 次の関係式を証明しなさい。

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

つまり逆格子の単位胞の体積はブラベー格子の単位胞の体積に反比例する。

(ヒント: $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})$)

(c) 逆格子ベクトルの逆格子はブラベー格子であることを証明しなさい。

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

(ヒント: $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$)

(d) 面心立方格子の基本並進ベクトル $\{\mathbf{a}_i\}$ と逆格子ベクトル $\{\mathbf{b}_i\}$ を求めなさい。これから面心立方格子の逆格子は体心立方格子であることを示しなさい。

(e) 逆格子ベクトルと結晶格子面の関係について以下の関係がある。

- 距離 d だけ離れた一連の結晶格子面に垂直な逆格子ベクトルが存在し、そのうち最も短い逆格子ベクトルの長さは $2\pi/d$ である。
- 逆に、任意の逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ に対して $\mathbf{G}$ に垂直な一連の格子面が距離 d ずつ離れて存在する。また、 $2\pi/d$ は $\mathbf{G}$ に平行な最短の逆格子ベクトルの長さに等しい。

以上から、結晶面は最短の逆格子ベクトルで特徴づけられる。ここで、 $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ ($\mathbf{b}_i$ は逆格子の単位ベクトル) に対応した結晶面と結晶軸 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ が交わる座標の値の比は $1/h : 1/k : 1/l$ であることを示しなさい。この結晶面を表す逆格子ベクトルの成分 (hkl) はミラー指数と呼ばれている。

[10](11/22) Bragg 散乱 (その1)

X 線回折について以下の問に答えなさい。

(a) Bragg は X 線回折の強度がピークを示す条件を

- X 線が結晶面に対して鏡のように反射する。
- 一連の平行な結晶面からの反射 X 線は互いに強めあうように干渉する。

とした。入射 X 線の波長を λ 、結晶面の面間隔を d 、結晶面と入射 X 線の角度を θ とするとこの条件は

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

と記述できることを示しなさい (図 1 を参照)。

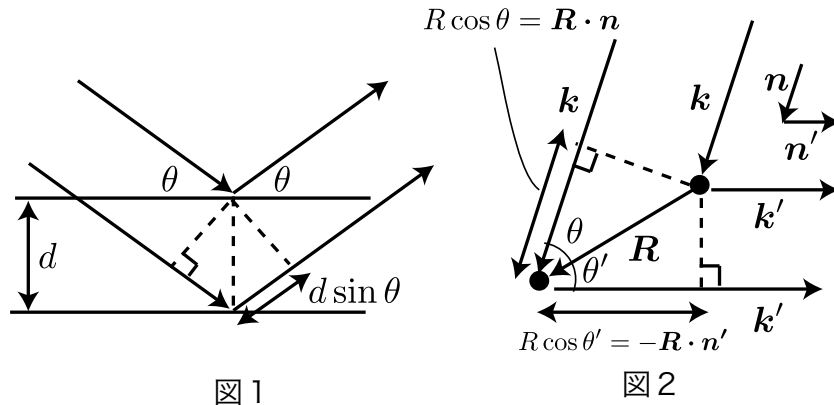


図 1

図 2

- (b) von Laue は入射 X 線が結晶格子点の原子により等方的に散乱されるとし、これらが互いに強めあうように干渉する場合に X 線回折の強度がピークを示すとした。入射 X 線の波数ベクトルを $\mathbf{k}$ 、逆格子ベクトルを $\mathbf{G}$ とするとこの条件は

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$$

で記述できることを示しなさい (図 2 を参照)。

- (c) Bragg の条件と von Laue の条件は実は等しいことを示しなさい (図 3 を参照)。

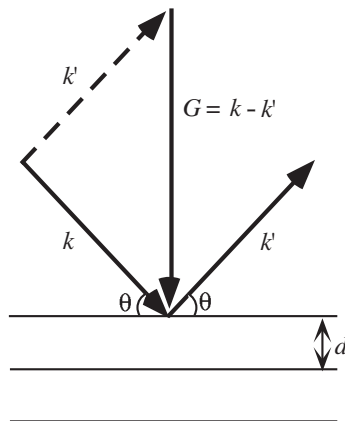


図 3

[11](11/29) Bragg 散乱 (その 2)

X 線回折について以下の問に答えなさい。

- (a) 格子の周期を持つ周期関数 $f(\mathbf{r})$ は逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ のフーリエ級数で展開できることを示しなさい。

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

また

$$f_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int_{\text{単位胞}} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) f(\mathbf{r})$$

であることを示しなさい。ただし v は単位胞の体積で

$$\int_{\text{単位胞}} d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] = v \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$$

を利用してよい。

- (b) X 線は結晶中の電子密度を感じて散乱される。電子密度 $n(\mathbf{r})$ は結晶と同じ並進対称性を持つから

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

にフーリエ展開できる。入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルを $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ とすると散乱振幅は

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]$$

に比例する。このとき X 線回折が観測されるための条件が $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ であることを示しなさい。

- (c) ある単位胞を考え、その中の単位構造ベクトル $\mathbf{r}_j (j = 1, \dots, s)$ に原子が配置されているとする。単位胞内の原子による電子の密度を

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

とする。回折条件 $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ が満たされているとき、 N 個の単位胞をもつ結晶の散乱振幅は

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = N \int_{\text{単位胞}} d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \equiv N S_{\mathbf{G}}$$

となる。 $S_{\mathbf{G}}$ は構造因子とよばれ

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)$$

で表される。 f_j の表式を求めなさい (f_j は原子散乱因子とよばれている)。

[12](11/29) 面心立方格子の X 線回折

面心立方格子の格子点に同種原子が配置されている。この結晶の X 線回折について以下の問に答えなさい。

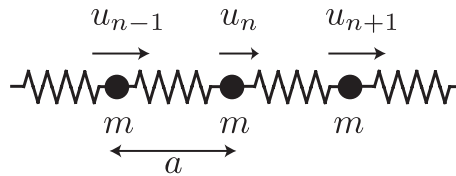
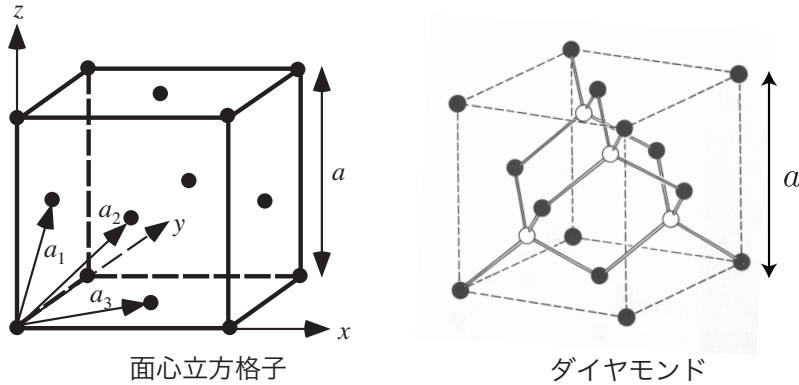
- 面心立方格子の基本並進ベクトル (図の $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) を求めなさい。
- 面心立方格子の逆格子の単位ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ を求め、逆格子点を図示しなさい。X 線回折はすべてのミラー指数 (hkl) (逆格子ベクトル $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ で表される結晶格子面) で回折強度がピークになる。
- 次に、同じ結晶格子において、図に示された単純立方格子 (一辺の長さ a の立方体) を単位格子と考える (これは最小単位胞ではない)。このとき、単位構造ベクトルを求めなさい。また、単純立方格子の逆格子の単位ベクトル $\mathbf{b}'_1, \mathbf{b}'_2, \mathbf{b}'_3$ を求めなさい。さらに、ミラー指数 ($h'k'l'$) で示された逆格子点 ($\mathbf{G}' = h'\mathbf{b}'_1 + k'\mathbf{b}'_2 + l'\mathbf{b}'_3$) を問題 (b) で図示した逆格子空間に示しなさい。
- ミラー指数 ($h'k'l'$) に対する構造因子を求めなさい。また、構造因子の大きさを場合分けして調べなさい。最後に、問題 (c) で図示したミラー指数 ($h'k'l'$) で示された逆格子点で、構造因子の大きさが 0 でないものをチェックしなさい。

[13](12/6) ダイヤモンドの X 線回折

- ダイヤモンドの基本並進ベクトルと単位構造ベクトルを求めなさい。
- 基本並進ベクトルから、逆格子ベクトルの単位ベクトルを求めなさい。
- 問 (b) で求めた逆格子ベクトルで与えられるミラー指数 (hkl) を考える。このミラー指数に対する構造因子を求めなさい。また、構造因子の値を場合分けして調べなさい。

[14-1](12/6) 格子振動：フォノン (その 1)

図のように、質量 m の原子が距離 a の等間隔で配置された、1 次元格子の振動を考える。原子は鎖の方向にだけ変位すると仮定する。また、 n 番目の原子の変位を u_n とし、原子にはたらくポテンシャルのばね定数を K とする。



(a) u_n に関する運動方程式をたてなさい。

(b) この系の基準振動は

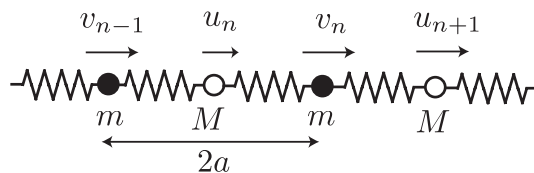
$$u_n = u \exp(-i\omega t) \exp(inqa)$$

と表すことができる。これを運動方程式に代入し、 ω を q の関数として表しなさい。また、その関係 $\omega(q)$ を図示しなさい (ただし、 q は第 1 ブリルアンゾーンに限ること)。

(c) $q = 0$ と第 1 ブリルアンゾーンの端における、原子の変位の様子を図示しなさい。

[14-2](12/6 格子振動：フォノン (その 2))

図のように、質量 m と質量 M ($m < M$) の 2 種類の原子が交互に等間隔で配置された 1 次元格子の振動を考える。質量 m の原子の最近接間距離と質量 M の原子の最近接間距離をとともに a とし、原子は鎖の方向にだけ変位すると仮定する。また、 n 番目の単位胞内にある質量 m の原子の変位を v_n 、質量 M の原子の変位を u_n とし、原子にはたらくポテンシャルのばね定数を K とする。



(a) u_n と v_n に関する運動方程式をたてなさい。

(b) この系の基準振動は

$$u_n = u \exp(-i\omega t) \exp(2inqa), \quad v_n = v \exp(-i\omega t) \exp(2inqa)$$

と表すことができる。これを運動方程式に代入し、 ω を q の関数として表しなさい。また、その関係 $\omega(q)$ を図示しなさい (ただし、 q は第 1 ブリルアンゾーンに限ること)。

(c) $q = 0$ における原子の変位の様子を図示しなさい。

(d) 3 次元系の格子振動の場合、フォノンの分散関係はどのようなモードが増えるのか述べなさい。特に、LA、TA、LO、TO と呼ばれるフォノンをそれぞれ説明しなさい。

[15](12/13) ブロッホの定理の証明 (その 1)

- (a) 周期的なポテンシャル中にある電子のシュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

にフーリエ変換した次の式

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

を代入し、 $c_{\mathbf{k}}$ に関する方程式を求めなさい。ただし、 $\mathbf{G}$ は逆格子ベクトルである。

- (b) 上の結果から、ブロッホの定理

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

を導きなさい。

[16](12/13) ブロッホの定理の証明 (その 2)

- (a) ブラベー格子ベクトル $\mathbf{R}$ に対する並進移動演算子を $T_{\mathbf{R}}$ とする。

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

結晶中の電子のハミルトニアン H は $T_{\mathbf{R}}$ と可換であることを示しなさい。このことから

$$H\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$$

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$$

とおける。ただし、 $|C(\mathbf{R})|^2 = 1$ 。

- (b) $T_{\mathbf{R}_1} T_{\mathbf{R}_2} = T_{\mathbf{R}_2} T_{\mathbf{R}_1} = T_{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2}$ であることを用いて $C(\mathbf{R})^n = C(n\mathbf{R})$ であることを示しなさい。

- (c) 基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を用いて次の周期境界条件を課す。

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad N_i \text{ は整数}$$

ここで $N_1 N_2 N_3$ は unit cell の数に相当する。これから

$$C(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad \mathbf{k} = \sum_{i=1,2,3} \frac{l_i}{N_i} \mathbf{b}_i$$

を示しなさい。ただし l_i は整数、 $\mathbf{b}_i$ は基本逆格子ベクトルである。これによりブロッホの定理

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

が証明された。

- (d) 次の波動関数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

が式 (1) を満たすことを示しなさい。また、ブリルアンゾーン内の $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ に対して $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ が直交することを示しなさい。

[17](12/20) Kronig-Penney 模型

バンド構造を理解するために、電子がデルタ関数型の周期的な 1 次元斥力ポテンシャル

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_0 \delta(x - na)$$

(n は整数) の中で運動する Kronig-Penney 模型を考えよう。1 次元電子が周期ポテンシャル $V(x)$ 中で運動するときのシュレディンガー方程式は

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

で与えられる。

(a) ポテンシャル $V_0 \delta(x)$ の右側と左側の波動関数 $\phi_r(x)$ 、 $\phi_l(x)$ が満たすべき境界条件は $\phi_r(0) = \phi_l(0)$ である。これらの波動関数の微分に関する境界条件は、シュレディンガー方程式を微小領域 $-\epsilon < x < \epsilon$ の範囲で積分し、 $\epsilon \rightarrow 0$ の極限をとることによって得られる。波動関数の微分に関する境界条件を求めなさい。

(b) $-a \leq x \leq 0$ の範囲の波動関数は一般的に

$$\phi(x) = A \exp(iqx) + B \exp(-iqx)$$

となる。ここで q は

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

を満たす。ポテンシャル列 $V(x)$ における電子のエネルギー固有値を与える方程式

$$P \frac{\sin qa}{qa} + \cos qa = \cos ka, \quad P = \frac{mV_0 a}{\hbar^2}$$

を導きなさい。ただし、 k はブロッホ関数の波数、 m は電子の質量である。

(c) 問 (b) の方程式からエネルギー分散の略図を書きなさい。

(d) $P \rightarrow \infty$ のときと $P \rightarrow 0$ のときではエネルギー分散はどのようなになるか、定量的かつ定性的に述べなさい。

[18](12/20) バンド構造：自由電子近似

ほとんど自由な電子の近似を使ってバンド構造を理解しよう。

(a) 周期ポテンシャルが非常に弱いとき、エネルギーバンドは自由電子のエネルギー分散を単に第 1 ブリルアンゾーンに還元することで求めることができる。(逆格子ベクトルだけ異なる波数ベクトルの状態はすべて第 1 ブリルアンゾーン内の波数ベクトルの状態に還元される。問題 [16] を参照) このときのエネルギーバンドを図示しなさい。ただし、バンドギャップは非常に小さく、無視できるものとする。

(b) 次に、バンドギャップを求めよう。周期ポテンシャルが弱い場合、ポテンシャル $V(x)$ によって相互作用する平面波は、第 1 ブリルアンゾーンの境界で $\psi_1(x) = (1/\sqrt{L}) \exp(i\frac{\pi}{a}x)$ と $\psi_2(x) = (1/\sqrt{L}) \exp(-i\frac{\pi}{a}x)$ に限定することができる ($L = Na$ (N は整数) は周期ポテンシャルの長さで、十分に長いとする)。

(b1) 以下の関係を示しなさい。

$$\int_0^L dx \psi_1^*(x) V(x) \psi_1(x) = V_0, \quad \int_0^L dx \psi_1^*(x) \psi_2(x) = 0$$

ただし、 V_0 は $V(x)$ のフーリエ成分 $V_{G=0}$ である。

(b2) $\Psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)$ としたときに、 c_1 と c_2 に関する方程式をシュレディンガー方程式から導きなさい。ただし、答えは $V' \equiv \int dx \psi_1^*(x)V(x)\psi_2(x)$ 、 $E_0 \equiv (\hbar^2/2m)(\pi^2/a^2) + V_0$ を使って表しなさい。

(c) (b) で導いた方程式からエネルギーを求めてバンドギャップを計算しなさい。

(d) 次にブリルアンゾーンの境界付近のエネルギーバンドを調べよう。平面波の波数 k を $\pm\pi/a$ とするかわりに $\pm\pi/a - \Delta k$ として、基底関数

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(\pi/a - \Delta k)x}, \quad \psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(-\pi/a - \Delta k)x}$$

を考える。周期ポテンシャルがないとき、 $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ のエネルギー K_1, K_2 を求めなさい。

(e) $\Psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)$ としたときに、 c_1 と c_2 に関する方程式をシュレディンガー方程式から導きなさい。ただし、答えは V' 、 $E_1 \equiv K_1 + V_0$ 、 $E_2 \equiv K_2 + V_0$ を使って表しなさい。

(f) (e) で導いた方程式からエネルギー $E(\Delta k)$ を求めなさい。

(g) (d) で求めた K_1 と K_2 の表式を (f) で求めた $E(\Delta k)$ に代入し、 Δk の 2 次までで近似しなさい。

(h) エネルギーバンドの上側と下側の有効質量をそれぞれ求めなさい。

[19](1/10) バンド構造：強束縛近似

格子点 $\mathbf{R}$ の中心にある、十分よく局在した同種原子（原子の軌道関数を $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ とする）からなる結晶を考えよう。ここで

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

とする。原子軌道のエネルギーを E_0 とすると

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_0$$

である。また、原子軌道の局在性から、軌道間のとび移り積分は最近接原子間にのみはたらくと近似できる。つまり

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tilde{\mathbf{R}}) = \gamma$$

($\tilde{\mathbf{R}}$ は最近接原子間を結ぶ基本並進ベクトル、 γ は実数とする) である。これを強束縛近似という。

(a) 原子軌道関数 $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ の線形結合でつくられた波動関数

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

はブロッホの定理を満たすことを示しなさい。

(b) 波動関数 $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は結晶のハミルトニアン固有関数である（固有エネルギーを $E(\mathbf{k})$ とする）。

$$E(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \Phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})H\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

を計算して $E(\mathbf{k})$ の表式を求めなさい。

(c) 問 (b) の結果を用いて、単純立方格子、面心立方格子、体心立方格子のエネルギー $E(\mathbf{k})$ を求めなさい。ただし、それぞれの立方格子の 1 辺の長さを a とする。

(d) 次に、よく局在した 2 種類の原子（原子の軌道関数をそれぞれ $\phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ 、 $\phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b)$ とする）からなる結晶を考えよう。ここで

$$\int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)\phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_a) = \delta_{\mathbf{R}_a, \mathbf{R}'_a}, \quad \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)\phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) = 0$$

とする。原子軌道のエネルギーをそれぞれ E_a 、 E_b とすると

$$\int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) H \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = E_a, \quad \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) H \phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) = E_b$$

である。また、原子 a の最近接原子は原子 b で、最近接原子間にのみはたらくとびやり積分を

$$\int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) H \phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \tilde{\mathbf{R}}) = \gamma, \quad \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) H \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b - \tilde{\mathbf{R}}) = \gamma$$

とする ($\tilde{\mathbf{R}}$ は最近接原子間を結ぶ基本並進ベクトル、 γ は実数とする)。2 種類の原子の数をそれぞれ N 個とすると、結晶中の電子の波動関数は

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[c_a \sum_{\mathbf{R}_a} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_a} \phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + c_b \sum_{\mathbf{R}_b} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_b} \phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) \right]$$

とすることができ。 c_a と c_b に関するシュレーディンガー方程式を求めなさい。

(e) 2 種類の原子が格子定数 a で交互に 1 次元配列しているときのエネルギー $E(\mathbf{k})$ を求めなさい。

[20](1/10) 1・2・3 次元の状態密度

波数ベクトル $\mathbf{k}$ の状態の固有エネルギーを $E(\mathbf{k}) = E_0 + (\hbar k)^2/2m$ とする。エネルギーが ε の付近で、固有状態の数の密度 (状態密度) は $\rho(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta[E(\mathbf{k}) - \varepsilon]$ から求めることができる。

(a) デルタ関数の性質

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

を証明しなさい。

(b) デルタ関数の性質

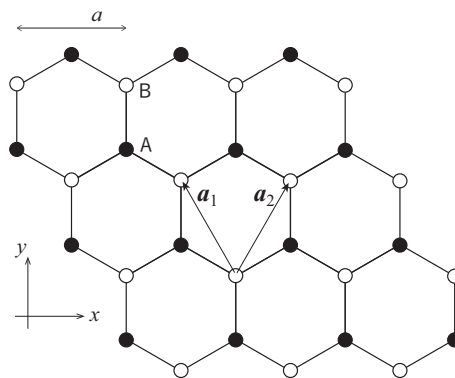
$$\delta[f(x)] = \frac{\delta(x-a)}{|f'(a)|}$$

を証明しなさい。ここで、 a は $f(a) = 0$ を満たす定数である。

(c) $E(\mathbf{k})$ の状態密度を 1 次元の場合 (系の長さは L)、2 次元の場合 (系の面積は L^2)、3 次元の場合 (系の体積は L^3) について求めなさい。

[21](1/24) グラフェン・カーボンナノチューブのバンド構造

図は長さ a の基本並進ベクトルを持つ蜂の巣格子である。この様な格子を持つ物質の代表例はグラファイト



トである。図にある 2 つの基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1$ と $\mathbf{a}_2$ は x, y 方向の単位ベクトル $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= -\frac{a}{2} \mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \mathbf{j} \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} \mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \mathbf{j} \end{aligned}$$

- (a) 逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ の基本ベクトル $\mathbf{b}_1$ と $\mathbf{b}_2$ を求めなさい。また、第 1 ブリルアンゾーンを図示しなさい。
- (b) (a) で求めたブリルアンゾーンはある多角形である。波数空間の原点を Γ 点というが、その多角形の頂点を K 点および K' 点、辺の中点を M 点と呼ぶ。その頂点をまでの距離 $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}'|$ を a を用いて示しなさい。
- (c) 蜂の巣格子の単位胞内の 2 つの原子を便宜的に A、B としよう。原子 A は 3 つの原子 B と接しており、A から 3 つの B へ結ぶベクトルは

$$\frac{a}{2}\mathbf{i} - \frac{a}{2\sqrt{3}}\mathbf{j}, -\frac{a}{2}\mathbf{i} - \frac{a}{2\sqrt{3}}\mathbf{j}, \frac{a}{\sqrt{3}}\mathbf{j}$$

である。原子 A、B のサイトエネルギーをゼロ ($H_{AA} = H_{BB} = 0$) とし、強束縛近似を用いて 2 次元蜂の巣格子のエネルギーバンドを求めなさい。

- (d) 単層のグラファイトを丸めて筒状にしたものをカーボンナノチューブという。 x 方向に丸めたジグザグ型のカーボンナノチューブを考える。 x 方向に距離 na で周期的境界条件を課せばカーボンナノチューブの分散関係が求まる。 n が 3 の倍数の場合にエネルギーが K 点からの波数の変化 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ に比例する線形分散が現れることを示しなさい。また、例えば $n = 10$ の場合を調べて 3 の倍数でない時のバンドについて述べなさい。
- (e) y 方向に丸めたものをアームチェア型のカーボンナノチューブという。アームチェア型の分散関係を求め、ジグザグ型との違いを述べなさい。

[22](1/24) 磁場中の自由電子

2 次元 xy 平面に閉じ込められた自由電子 (質量 m 、電荷 $-e$) に z 方向に磁場 (B) をかけた系 (光速 c) を考える。ここではスピン自由度は考えない。

- (a) 古典的には電子はローレンツ力 $-(e/c)\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ を受けて運動する。運動方程式を書きなさい。
- (b) 方程式の解は

$$\begin{aligned} x(t) &= X + \xi, & \xi &= R \sin \omega_c(t - t_0) \\ y(t) &= Y + \eta, & \eta &= -R \cos \omega_c(t - t_0) \end{aligned}$$

で与えられ、電子は (X, Y) の周りを円運動する。このときの角振動数 (サイクロトロン振動数) ω_c を求めなさい。

- (c) 中心からの位置 (ξ, η) を速度 (v_x, v_y) を用いて表しなさい。
- (d) 次に量子力学で磁場中の電子の運動を議論する。このときハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}\vec{\Pi}^2, \quad \vec{\Pi} = \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

で与えられる。ここで $\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャル ($\mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$)、 $\Pi_x = mv_x$ 、 $\Pi_y = mv_y$ である。古典論との対応から、サイクロトロン円運動を表す相対座標 (ξ, η) を導入する。ハミルトニアンを相対座標を用いて表しなさい。

- (e) 交換関係 $[\xi, \eta]$ を求めなさい。
- (f) 変数変換 $\xi' = \alpha\xi, \eta' = \alpha\eta$ において、 $[\xi', \eta'] = -i\hbar$ となるように定数 α を求めなさい。
- (g) ハミルトニアンを

$$H = \frac{1}{2m'}\xi'^2 + \frac{m'\omega'^2}{2}\eta'^2$$

の形でかけるように m' と ω' を求めなさい。

(h) エネルギー固有値を求めなさい。

[23](1/31) ランダウ反磁性

z 方向に一樣な磁場 B 中にある電子の軌道運動による磁化を考える。一樣な静磁場中の自由電子のハミルトニアンは電子の質量 m 、運動量 $\mathbf{p}$ 、ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 、電子の電荷 e により

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2$$

で与えられ、この系に対するシュレディンガー方程式は固有エネルギーを E 、固有関数を $\psi(\mathbf{r})$ とすると

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

である。ただし、スピンの縮退度は考えない。

(a) Maxwell-Boltzmann 分布に従い古典的に考えると、任意の $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ に対して磁化は存在しないことを示せ (van Leeuwen の定理)。

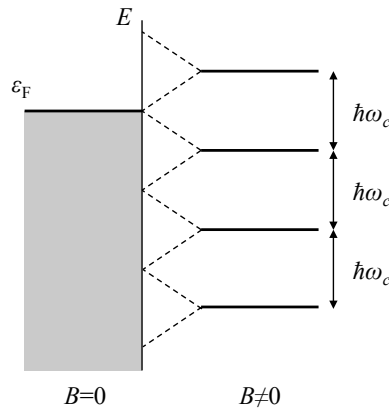
(b) $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 、 $p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ 、 $p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ と変換し、ランダウゲージ $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (0, Bx, 0)$ を選ぶことにより、ハミルトニアンを書き直せ。

(c) 問 (a) で得られたハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式の固有関数 $\psi(\mathbf{r})$ は変数分離型 $\psi(\mathbf{r}) = \phi(x) e^{ik_y y + ik_z z}$ と書くことができる。この時 $\phi(x)$ が満たす固有方程式を導け。ただし、サイクロトロンの振動数 $\omega_c = \frac{|e|B}{m}$ 、 $l = \sqrt{\frac{\hbar}{|e|B}}$ の関係式を用いること。

(d) 系の固有エネルギー E が

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

になることを示せ。ただし、 $n = 0, 1, 2, \dots$ である。以上より、磁場を印可すると磁場方向の運動は平面波であり、磁場に垂直な面内の電子の軌道運動は量子化されることがわかる。各 n の準位 (ランダウ準位) は k_y に依存しないので縮退している。このことは、下図にあるように二次元自由電子系のゼロ磁場でのエネルギー準位は、印可された磁場の影響によってランダウ準位として束ねられることを示している。



(e) ランダウ準位の縮退度 g を計算しよう。簡単のため、系の大きさが $L \times L$ の二次元自由電子系を考えるとゼロ磁場時の xy 面内の運動エネルギー $\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$ が $(n+1)\hbar\omega_c$ と $n\hbar\omega_c$ の間の状態が 1 本の $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ に量子化されるから

$$g = \sum_{k_x, k_y} \left[\theta \left((n+1)\hbar\omega_c - \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \right) - \theta \left(n\hbar\omega_c - \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \right) \right]$$

で与えられる。ここで、 $\theta(x)$ は階段関数である。 $\sum_{k_x, k_y} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \int dk_x \int dk_y$ と和を積分に直し、積分を実行して $g = \frac{|e|BL^2}{2\pi\hbar}$ になることを確かめよ。

- (f) toit(e) で得られた縮退度を g 、化学ポテンシャルを μ 、 $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c$ とするとフェルミ粒子における大分配関数 Ξ は

$$\Xi = \prod_n \left(1 + \exp \left[-\frac{\epsilon_n - \mu}{k_B T} \right] \right)^g$$

で与えられる。このとき、単位体積当たりのグラントポテンシャル

$$\Omega = -\frac{k_B T}{L^2} \ln \Xi = -\frac{k_B T}{L^2} g \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\epsilon_n - \mu}{k_B T} \right] \right\}$$

を計算せよ。ただし、オイラー・マクローリンの和公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} F \left(n + \frac{1}{2} \right) = \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} [F'(0) - F'(\infty)]$$

を利用すること。

- (g) 以上の結果より、単位体積当たりの状態密度 $\rho(\epsilon)_{2D} = \frac{m}{2\pi\hbar^2}$ を用いて、下記で定義されるランダウ反磁性磁化率

$$\chi = -\frac{1}{B} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)$$

を計算せよ。

[24](1/31) Wiedemann-Franz の法則

金属中の電気伝導を理想フェルミ気体として考察しよう。ある熱平衡から外れた状態において、時刻 t 、位置 $\mathbf{r}$ 、波数 $\mathbf{k}$ の電子の分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ を考える。

- (a) 電子のフェルミ速度を $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ として、電場 $\mathbf{E}_0$ によって時刻 $t - dt$ から t の間に起こる分布 f の変化からボルツマン方程式を導出しなさい。ただし、 dt の時間で電子の散乱によって分布が $(\partial f / \partial t)_s dt$ だけ変化するとする。
- (b) 電子散乱による緩和時間 τ の概念を導入する。熱平衡から外れた分布 f がフェルミ分布 f_0 に復帰する速度は分布 f の平衡分布 f_0 からのずれに比例すると仮定する。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

さらに、分布関数 f は位置に依らず ($\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$)、電場による加速と電子散乱による緩和で系が定常状態 ($\partial f / \partial t = 0$) にあるとしよう。ボルツマン方程式に以上の仮定を適用して分布 $f(\mathbf{k})$ と平衡分布 f_0 の間の関係式を求めなさい。電場の効果を 1 次までで打ち切ると線形ボルツマン方程式が導かれる。

- (c) 電流密度 $\mathbf{j}$ は全波数 $\mathbf{k}$ について積分して

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{8\pi^3} \int d^3 \mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k})$$

で与えられる。2 はスピン自由度である。問 (b) の結果を用いて電気伝導度 $\sigma = j/E$ を求めなさい。その際、フェルミ分布関数が $\mathbf{k} = 0$ に対して対称で、金属も等方的であることを想定しなさい。また、室温程度ではフェルミエネルギー ϵ_F に対して十分低温とみなせるため、 $\nabla_{\mathbf{k}} f_0 = \hbar \mathbf{v}(\mathbf{k}) \partial f_0 / \partial \epsilon \simeq -\hbar \mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_F)$ とできる。

- (d) 電場ではなく温度の空間分布 ($\nabla_{\mathbf{r}} T \neq 0$) がある場合を考える。分布関数は温度勾配を介して空間に依存し、問 (a) で求めたボルツマン方程式に $\nabla_{\mathbf{r}} T$ の項が寄与する。熱流密度 $\mathbf{j}_Q$ はエネルギー流密度 $\mathbf{j}_E$ と粒子流密度 $\mathbf{j}_n$ を用いて

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_Q &= \mathbf{j}_E - \epsilon_F \mathbf{j}_n \\ \mathbf{j}_E &= \frac{2}{8\pi^3} \int d^3 \mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \epsilon(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \\ \mathbf{j}_n &= \frac{2}{8\pi^3} \int d^3 \mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

で与えられる。この熱流密度 j_Q と温度勾配 $-\nabla_r T$ の間の比例係数である熱伝導度 κ を求めなさい。
ただし、途中計算で

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

を用いてよい。

- (e) 電気伝導度 σ と熱伝導度 κ の比から Wiedemann-Franz の法則を示しなさい。

[25](2/5) プラズマ振動

金属や電子密度が高い半導体に電磁波照射などで交流電場を印可する。電場を $\mathbf{E}(t) = \text{Re}(\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t})$ とする。
この振動電場によって生じる電子分極 $\mathbf{P} = ne\mathbf{u}$ を古典的な運動方程式で調べる。

- (a) 電子位置の変位を $u(t)$ 、有効質量を m^* 、散乱の緩和時間を τ とする。運動方程式は

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2}(t) + \frac{m^*}{\tau} \frac{d\mathbf{u}}{dt}(t) = e\mathbf{E}(t)$$

である。 $\omega \rightarrow 0$ の静電場極限では定常電流となる。 $\ddot{\mathbf{u}} = 0$ と $j = en\dot{\mathbf{u}}$ から緩和時間 τ と伝導度 σ の関係
を求めなさい。

- (b) 変位が電場と同じ振動数で振動すると仮定して分極の振幅 $\mathbf{P}_0$ を求めなさい。

- (c) 電束密度について、 $\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_0$ より、複素誘電率 ε_r を求めなさい。

- (d) (c) で求めた複素誘電率 $\varepsilon_r(\omega)$ について、電子の減衰が弱く、緩和時間を $\tau \rightarrow \infty$ とすると、誘電率は実
数となる。その際、振動数を大きくしていくと誘電率 $\varepsilon_r(\omega)$ の符号が負となる。その振動数をプラズマ
振動数 ω_p という。 ω_p を求めなさい。

- (e) 電磁気学によれば、垂直入射の反射率 R は複素屈折率 $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ に対して

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2$$

で与えられる。このことから金属の電磁波の反射特性を説明しなさい。

[26](2/5) Kramers-Kronig の関係

電場 $E(t)$ の印可に対する応答関数は分極 $P(t)$ である。時刻 t における分極はその時刻までの電場によって
影響を受け、その時刻以後の未来の電場とは無関係のはずである。この物理原理を因果律という。式として
書き下すと

$$P(t) = \int_{-\infty}^t dt' \chi(t - t') E(t') = \int_0^{\infty} d\tau \chi(\tau) E(t - \tau)$$

となる。

- (a) フーリエ変換

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{i\omega t}$$

に対する逆フーリエ変換を示しなさい。

- (b) $P(t)$ と $E(t)$ にフーリエ変換を適用して $\tilde{P}(\omega) = \tilde{\chi}(\omega) \tilde{E}(\omega)$ となる $\tilde{\chi}(\omega)$ の定義式を示しなさい。

- (c) $P(t)$ と $E(t)$ は実関数なので $\chi(t)$ も実関数である。 $\tilde{\chi}^*(\omega) = \tilde{\chi}(-\omega)$ を示しなさい。また、 $\tilde{\chi}(\omega)$ が ω 複
素平面の上半面で解析的であることを示しなさい。

- (d) 関数 $f(z)$ を z 平面の上半面で解析的だとする。留数定理を適用すると、 $z = -\infty \sim \infty$ を含む上半面の
周回積分の経路 C に対して

$$f(z) = \oint_C \frac{dw}{2\pi i} \frac{f(w)}{w - z - i\eta}$$

が成り立つ。ただし、 η は正の微小量である。ディラックの恒等式

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega} + i\pi\delta(\omega)$$

を用いて $\tilde{\chi}(\omega)$ に対する Kramers-Kronig の関係を導出しなさい。ただし、 $\mathcal{P}$ はコーシーの主値である。この様な応答関数の実部と虚部の関係式は物理において非常に普遍的なものである。