問題１

1 価のイオンから成る単純立方格子（格子定数 a）とは次のようなものである。

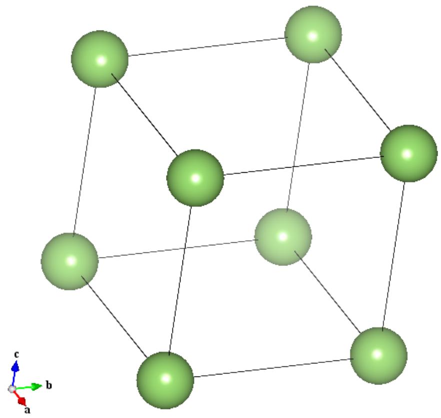

図１　単純立方格子

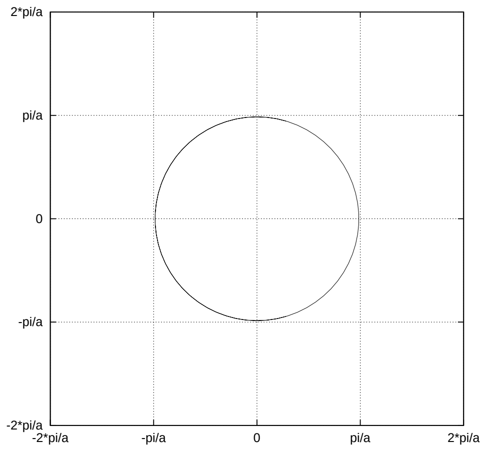

図２　実線はフェルミ面で、第１ブリルアンゾーンは $kx = \pm\pi/a, ky = \pm\pi/a$ で囲まれる部分

[1]

電子の分散関係を自由電子モデルと考えると、波数（逆格子）空間 (k_x, k_y, k_z) では、電子は $2\pi/a$ の間隔ごとに存在しうる。いま絶対零度のときを考えているので電子は半径 k_F の球内を埋めるように存在する。ただしフェルミ波数 k_F は

$$2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = N \ (N = n^3) \quad \therefore\ k_F = \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}}\frac{\pi}{a} \tag{1}$$

これは $L = na$ は結晶の 1 辺の長さで、いま n 個の単位胞が並んでいるとして、(3) 式に (2) 式を代入して求めている。原点を通る (001) 面で切ったときの断面では、第 1 ブリルアンゾーンとフェルミ球は図２のようになる。

[2]

自由電子ガスの場合、エネルギー分散は

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{2}$$

であるから、全電子数を N、全エネルギーを E、体積を V とすると、

$$\begin{aligned} N &= 2\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{|\boldsymbol{k}|\le k_F} d\boldsymbol{k} \\ &= \frac{V}{3\pi^2\hbar^3}\left(2m\epsilon_F\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \tag{3}$$

$$
\begin{aligned}
E &= 2\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{|\boldsymbol{k}|\le k_F} \epsilon \, d\boldsymbol{k} \\
&= \frac{3}{5}N\epsilon_F
\end{aligned}
\tag{4}
$$

ただし ϵ_F は次で定義されるフェルミエネルギーである。

$$
\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \tag{5}
$$

よって、1 電子あたりの平均の運動エネルギー $\bar{\epsilon}$ は

$$
\bar{\epsilon} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{3\pi^2\hbar^2}{10ma^2} \tag{6}
$$

[3]

電子が各単位胞に閉じ込められ、単位胞の内部ではポテンシャルがゼロであるとすると、3 次元井戸型ポテンシャルのモデルとなる。このときの電子の基底状態のエネルギー ϵ_g は

$$
\epsilon_g = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{7}
$$

[4]

$$
\bar{\epsilon} = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \epsilon_g < \epsilon_g \tag{8}
$$

よって自由電子モデルのエネルギーの方が低い。これは

$$
\bar{\epsilon} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^{*2}},\ a^* = \sqrt{5}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} a \tag{9}
$$

すなわち、格子定数が $a^*(> a)$ の単位胞に一つの電子が存在すると解釈できる。不確定性の関係から存在できる領域が増加した分、格子定数 a の単位胞よりも運動エネルギーの利得があったということ。

[5]

[1] の場合、パウリの常 磁性が現れる。磁化は フェルミ面 における状態密度で決まり温度によらない。磁化の大きさは飽和磁化に比べて $\underline{E_{Zeeman}/E}$ 程度となる。一方、 [3] の場合、各単位胞に一個の電子が入るので各単位胞が独立なスピンを持つ。この場合、キュリー則に従う常 磁性が現れ、室温での磁化は飽和磁化に比べて $\underline{E_{Zeeman}/(k_BT)}$ 程度となる。$E \gg k_BT$ なので [3] の場合の磁化の方が大きい。[1] の磁化率が小さくなったのは、運動エネルギ - を減少させるためにスピンが打ち消しあうようにフェルミ球が形成され、フェルミ面 上の電子しか外部磁界に応答できなくなったためである。

次に、電子数密度が 2 倍になった場合を考える。[1] の場合のように自由電子として扱える場合、パウリの常 磁性が現れる。磁化率は [1] において単位胞あたりの電子数が 1 の場合の 2 倍になる。一方、[3] の場合のように 2 個の電子がそれぞれの単位胞に閉じ込められた場合は、量子井戸準位の基底状態が↑, ↓ 2 つのスピンで占められる。励起状態との間にフェルミエネルギーと同程度のエネルギーのギャップがあるため、室温での磁

化は飽和磁化に比べて $\underline{\exp[-E/(k_BT)] \times E_{Zeeman}/(k_BT)}$ 程度となる。この値は非常に小さく、結晶全体に広がった状態のほうが磁化率が大きい。

表 1　[5] の解答一覧

a	b	c	d	e	f	g	h	i
2	12	9	1	7	12	2	14	8

[6]

[1],[3] では共に電子間の相互作用を無視してきたが、その相互作用が強い場合、単位胞内に局在するほうが結晶全体を遍歴するよりもエネルギーが低くなる。

[3] の補足

蛇足になるが、1 次元井戸型ポテンシャルの解き方について。ポテンシャル $V(x)$ を

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \le x \le a) \\ \infty & (x < 0, a < x) \end{cases} \tag{10}$$

としたときの定常状態の Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{11}$$

これを真面目に計算して解いても答えは出るが、ここでは簡潔に基底状態のエネルギーのみを得る方法を示しておく。基底状態では波数が $k_F = \pi/a$ であり、エネルギーは

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \therefore E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \tag{12}$$

なので、基底状態のエネルギー ϵ_g は

$$\epsilon_g = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{13}$$

本問 [3] では、3 次元なので

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \tag{14}$$

を得る。

[5] の補足

パウリの常磁性について簡単に触れておく。キュリー則については問題 3 で導出しているのでここでは省く。
磁場 H 中の電子はそのスピン磁気モーメントの向きにより

$$\epsilon = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \pm \mu_B H \tag{15}$$

のエネルギーを持ち、絶対零度ではフェルミエネルギー ϵ_F までのエネルギー準位を占める。↑スピンの電子の運動エネルギーは 0 から $\epsilon_F + \mu_B H$ まで、↓スピンの電子は 0 から $\epsilon_F - \mu_B H$ にわたる。よってそれぞれの電子数は

$$N_\uparrow = \frac{V}{6\pi^2\hbar^3} p_\uparrow^3 \quad \left(\frac{p_\uparrow^2}{2m} = \epsilon_F - \mu_B H \right) \tag{16}$$

$$N_\downarrow = \frac{V}{6\pi^2\hbar^3} p_\downarrow^3 \quad \left(\frac{p_\downarrow^2}{2m} = \epsilon_F + \mu_B H \right) \tag{17}$$

で表され、全磁気モーメント M は

$$\begin{aligned} M = \ & \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) \\ & = -\frac{V}{6\pi^2\hbar^3} \mu_B (p_\uparrow^3 - p_\downarrow^3) \\ & = \mu_B \frac{V}{6\pi^2\hbar^3} \left[\{2m(\epsilon_F + \mu_B H)^{\frac{3}{2}}\} - \{2m(\epsilon_F - \mu_B H)^{\frac{3}{2}}\} \right] \\ & \simeq 3\mu_B^2 H \frac{V}{6\pi^2\hbar^3} \frac{(2m\epsilon_F)^{\frac{3}{2}}}{\epsilon_F} + \cdots \end{aligned} \tag{18}$$

最後の近似は $\epsilon_F \gg \mu_B H$ としている。(3) 式より

$$\therefore M = \frac{3}{2} \frac{N\mu_B^2}{\epsilon_F} H \tag{19}$$

よって飽和磁化 $M_s = N\mu_B$ に比べて E_{Zeeman}/ϵ_F 程度となる。