

## 第2回演習問題解答

1. シリコン Si は原子番号 14 の原子である。シリコンの原子軌道を記せ。

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

2. 近似的波動関数  $\psi$  を用いて見積もった基底状態エネルギー

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}$$

と厳密な基底状態エネルギー  $E_0$  を比べるとき、常に  $E \geq E_0$  となることを証明せよ。

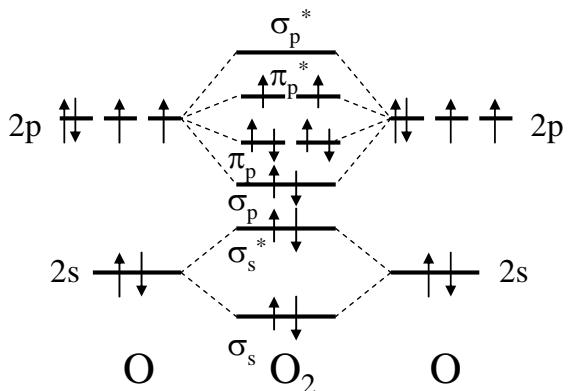
ハミルトニアン  $H$  の固有関数を  $\phi_i$  とし、その固有値を  $E_i$  とする。 $\phi_i$  は完全系を作るので  $\psi$  を  $\phi_i$  で展開することができる。

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad \text{よって} \quad \int \psi^* H \psi d\vec{r} = \sum_i E_i |c_i|^2 \geq E_0 \sum_i |c_i|^2 = E_0 \int \psi^* \psi d\vec{r}$$

すなわち  $E \geq E_0$  を得る。

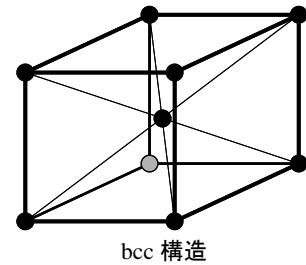
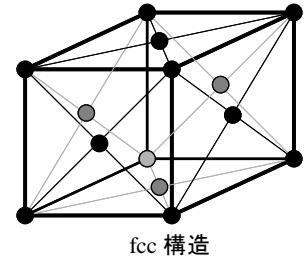
3. 酸素分子の電子配列について論じよ。化学的二重結合のときに、結合強度が最大になるのはなぜか？酸素分子が常磁性的に振る舞う理由は？また、酸素分子イオン  $O_2^+$  が安定なイオンである理由についても述べよ。

酸素分子の価電子の基底状態は右の図のように与えられる。結合軌道  $\sigma_s$ ,  $\sigma_p$ ,  $\pi_p$  に 8 個の電子が入り、反結合軌道  $\sigma_p^*$ ,  $\pi_p^*$  に 4 個の電子が入り、結合多重度は 2、すなわち化学的二重結合のときが結合強度が最大となる基底状態である。フントの法則により、反結合軌道  $\pi_p^*$  にはスピンの向きの同じ電子が入り、常磁性的に振る舞う。酸素分子イオン  $O_2^+$  では反結合状態  $\pi_p^*$  にある電子が抜け、結合多重度が  $2\frac{1}{2}$  と増大し、安定なイオンとなる。



4. 右の図 は面心立方格子 fcc と体心立方格子 bcc 構造を示したものである。fcc 構造を剛体球モデルによって考えたとき、原子の間のすきまは何%になるか。bcc 結晶ではどうか。

剛体球モデル：原子を半径  $r$  の球として取り扱う。このとき半径  $r$  はとりうる最大の半径とする。



立方体の 1 辺を  $a$  とする。fcc での剛体球の半径  $r$  は

$\sqrt{2}a/4$  で立方体には 4 個分の球が入るので占有面

積は  $4 \times \frac{4\pi}{3}r^3 = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}a^3$  となる。従って原子のすきまは  $1 - \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0.2595$  で約 26 % である。bcc では

剛体球の半径  $r$  は  $\sqrt{3}a/4$  で立方体には 2 個分の球が

入るので占有面積は  $2 \times \frac{4\pi}{3}r^3 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}a^3$  となる。従

って原子のすきまは  $1 - \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0.3198$  で約 32 %

である。

### 第3回演習問題解答

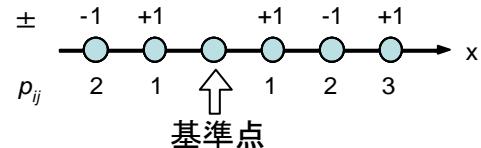
1. a) 等間隔  $a$  で正負のイオンを直線上に並べたイオン鎖の Mardelung 定数  $A$  の値を求めよ。

[解答]

右の図から

$$A = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} = \dots + \frac{-1}{2} + \frac{+1}{1} + \frac{+1}{1} + \frac{-1}{2} + \frac{+1}{3} + \dots$$

$$\text{よって } A = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n}$$



一方、 $(1+x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n$  を 0 から 1 まで積分することにより、 $\ln 2 = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n}$  を得る。

従って、 $A = 2\ln 2 = 1.386$

b) 次の方法で、NaCl 型結晶格子の Mardelung 定数 ( $A=1.7476$ ) の値を近似的に計算せよ。中心イオンを取り囲む一辺  $2ma$  ( $a$  は最隣接イオン間距離) の立方体を考え、隅のイオンはこの立方体に  $1/8$  だけ属しているとしてその電荷を  $1/8$  とし、陵の上のイオンは  $1/4$ 、面上のイオンは  $1/2$  とする。このとき立方体内の電荷の総量は 0 となる。この立方体に対し Mardelung 定数を求めよ。

[解答]

Mardelung 定数  $A$  は次のようになる。

$$A = \sum_{i=-m}^m \sum_{j=-m}^m \sum_{k=-m}^m \frac{q(i, j, k) f(i, j, k)}{\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}}$$

$$q(i, j, k) = \begin{cases} 1/8, & \text{隅} \\ 1/4, & \text{陵} \\ 1, & \text{他} \end{cases}$$

$$f(i, j, k) = \begin{cases} 0, & (i = j = k = 0) \\ 1, & i + j + k = \text{奇数} \\ -1, & i + j + k = \text{偶数} \end{cases}$$

この計算の 1 例として Microsoft Office Excel のマクロ (VBA) を用いてプログラミングする。

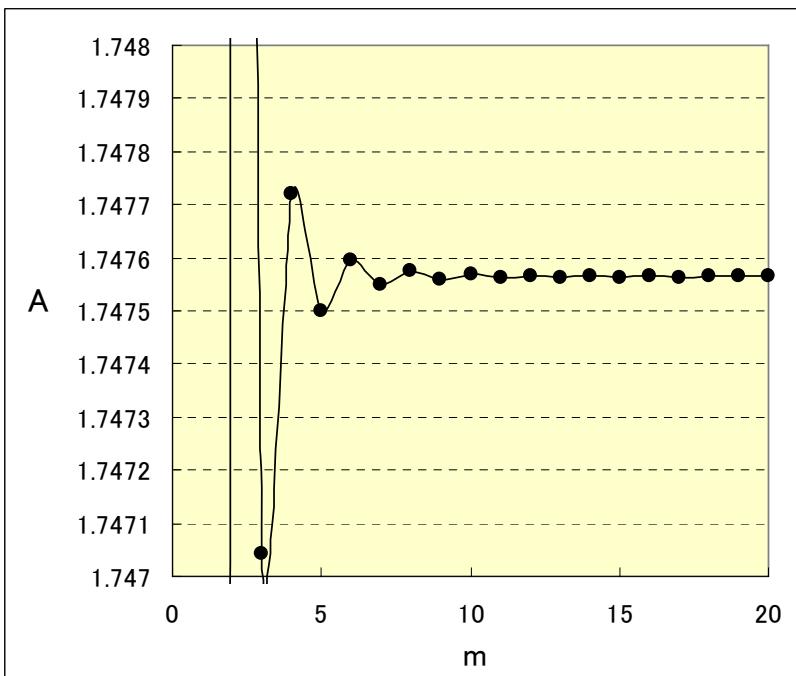
```

Function Ma(m) As Double
  A = 0#
  For i = -m To m
    For j = -m To m
      For k = -m To m
        r = Sqr(i * i + j * j + k * k)
        n = 0
        If Abs(i) = m Then n = n + 1
        If Abs(j) = m Then n = n + 1
        If Abs(k) = m Then n = n + 1
        q = 1 / 2 ^ n
        If r < 0.5 Then
          'nothing to do
        ElseIf (i + j + k) Mod 2 = 0 Then
          A = A - q / r
        Else
          A = A + q / r
        End If
      Next
    Next
  Next
  Ma = A
End Function

```

計算結果は次の通り。

m	A
1	1.45603
2	1.751769
3	1.747042
4	1.747721
5	1.747501
6	1.747596
7	1.747548
8	1.747574
9	1.747558
10	1.747569
11	1.747562
12	1.747567
13	1.747563
14	1.747566
15	1.747564
16	1.747565
17	1.747564
18	1.747565
19	1.747564
20	1.747565



$m = 4$  すでに有効桁 3 衡まで  $A$  の値が得られている。

## 2. NaCl 型結晶の格子エネルギーの表式

$$U(r) = N \left( -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} A + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

を用いて、この格子の等温体積弾性率

$$\kappa = V \left( \partial p / \partial V \right)_T$$

およびイオン対あたりの格子エネルギーを決定せよ。また、 $n=9$  という値に対して  $U(r)$  が平衡間隔  $r = a$  で最小をとる条件から  $B$  の値を決定せよ

[解答]

格子エネルギー  $U$  が最小となる距離  $r$  を  $a$  とする。 $\frac{\partial U}{\partial r} \Big|_{r=a} = 0$  から  $B = \frac{q^2 A}{4\pi\epsilon_0} \frac{a^{n-1}}{n \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n}}$  を得

る。これを格子エネルギー  $U$  の式に代入することにより、 $U(r) = N \left( -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{n} \left( \frac{a}{r} \right)^{n-1} \right\} A$

最小のエネルギーは  $U(a) = N \left( -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} A$  となり、イオン対あたりの結合エネル

ギーは  $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} A$ 。

熱力学による  $dU = -pdV$  の関係から、

$$\kappa = V \frac{\partial p}{\partial V} = -V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -V \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} \right) = -V \left\{ \frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial^2 r}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial V} \right)^2 \right\}$$

$r = a$  において  $\frac{\partial U}{\partial r} = 0$ ,  $\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = N \frac{q^2 A}{4\pi\epsilon_0} \frac{n-1}{a^3}$ ,  $\frac{\partial r}{\partial V} = \frac{a}{3V}$  を用いて  $\kappa = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n-1}{18a^4} A$  を得る。

3. よく知られているように、食塩(NaCl)は容易に水に溶け、溶液中で Na と Cl は正または負のイオンとして存在する。水は大きな誘電率をもち、クーロンポテンシャルをよく遮蔽する。水中で NaCl が結晶として存在しうるとすれば、その結合エネルギーは、自由イオンの平均熱エネルギーよりも小さくなることを示せ。また、このような仮想的な「水中の NaCl 結晶」の平衡イオン間隔を求め、これが水分子の van der Waals 半径よりも大きいことを示せ。同時に、NaCl の溶解度の議論のためにここで用いた近似の妥当性について述べよ。

[解答]

誘電率  $\epsilon$  の物質中ではイオン結合のエネルギーは  $\epsilon$  を  $\epsilon_0$  に置き換えた次式で与えられる。

$$U(r) = N \left( -\frac{q^2}{4\pi\epsilon r} A + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

$$\text{平衡イオン間隔 } a \text{ は } \frac{\partial U}{\partial r} \Big|_{r=a} = 0 \text{ から求められ、 } a = \left[ \frac{4\pi\epsilon}{q^2} n \left( \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \right) \frac{B}{A} \right]^{\frac{1}{n-1}}$$

従って  $a_{\text{水中}} / a_{\text{真空}} = (\epsilon/\epsilon_0)^{1/(n-1)}$  が成り立つ。水中の誘電率  $\epsilon = 78.5 \epsilon_0$ ,  $a_{\text{真空}} = 2.79 \text{ \AA}$  を用いて  $a_{\text{水中}} = 4.81 \text{ \AA}$  が得られる。これは水分子の van der Waals 半径  $1.4 \text{ \AA}$  よりも大きい。格子エネルギー  $E = \frac{q^2}{4\pi\epsilon a} \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} A$  から  $E = \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^{\frac{n}{n-1}} E_{\text{真空}}$  となり、真空のイオン対の結合エネルギー  $E_{\text{真空}} = 8 \text{ eV}$  を用いて  $E = 0.059 \text{ eV}$  を得る。これは 1 個の原子あたり  $0.03 \text{ eV}$  であり、自由イオンの平均熱エネルギー  $3k_B T/2 = 0.038 \text{ eV}$  よりも小さい。以上から水中では結晶を作るよりもイオンに分解する方が安定と考えられる。また、水を誘電体として取り扱ったが、仮想結晶のイオン間隔は水分子の van der Waals 半径よりも大きく、それほど悪くはない近似と考えられる。

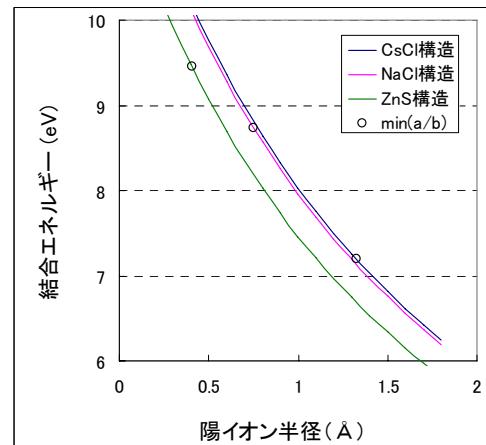
4. CsCl 構造で、陰イオンの半径を一定に保つつつ、陽イオン半径を小さくするととき、結合エネルギーに生じる変化について述べ、ある限度以下にイオン半径が小さくなると、NaCl 構造の方が安定になることを示せ。陽イオン半径をさらに小さくすると、ZnS 構造 (Mardelung 定数  $A=1.638$ ) の結合エネルギーが最大となることを、例をあげて説明せよ。

[解答]

陽イオン半径を  $a$ 、陰イオン半径を  $b$  とする。イオン結合エネルギーは問題 2 よ

$$\text{り } \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(a+b)} \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} A \text{ である。}$$

構造	安定条件	$A$
CsCl	$a/b > 0.732$	1.76267
NaCl	$a/b > 0.414$	1.74756
ZnS	$a/b > 0.225$	1.63805



$b = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $n = 9$  の時の結合エネルギーを右のグラフに示した。 $a/b > 0.732$  では CsCl 構造が最も結合エネルギーが大きく安定である。陽イオンの半径が小さくなり、 $a/b < 0.732$  となると、CsCl 構造が不安定となり、NaCl 構造をとる。更に陽イオンの半径が小さくなり、 $a/b <$

0.414 となると、NaCl 構造が不安定となり、ZnS 構造をとる。

5. 次のことに基づいて、氷の零点エントロピーを近似的に計算せよ。氷の結晶構造では、酸素原子が六方晶構造を形成し、最近接酸素原子同士は水素結合で結ばれている。酸素原子1つあたりに2個ある水素原子を、4つの最近接酸素原子へのびた4本のボンドに分配する方法がいくつあるかによって、零点エントロピーが決定されることに注意せよ。

[解答]

最初に酸素原子の骨格を考え、次に水素原子を配置する。

氷の酸素原子Oは4つの水素結合のボンドを持ち、六方晶構造を形成する。水素原子の配置には

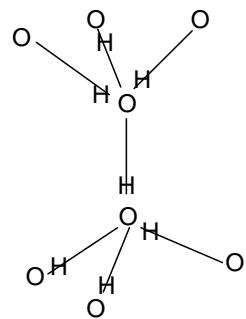
- (1) Oの近くに2個
  - (2) 1つのボンドに1個
- の制約がある。

一つの水分子を考えると

- (1) Hの数を無視したとき、HがOの4つのサイトに配置する可能な組み合わせ数  $2^4 = 16$ 通り
- (2) 水の条件、すなわち HがOの4つのサイトのうち2つに配置する組み合わせ数  ${}_4C_2 = 6$ 通り

従って、ランダムに水素を配置した場合に対し、水分子となる確率は  $p = 6/16$  である。

$N$  個の水分子があるとき、ボンドの数は  $4N/2 = 2N$  個である。従って、ボンドの2つの位置に水素を配置する状態数は  $2^{2N}$  であり、これに水分子となる確率  $p^N$  を掛けたものが氷の状態数となる  $W = 2^{2N} p^N = (3/2)^N$ 。これにより、零点エントロピーは  $S = k_B \ln(W) = k_B N \ln(3/2) = 3.4 \text{ J/K/mol}$  となる。



#### 第4回演習問題解答

1. 格子ベクトルを  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  とするとき、単位胞の体積は  $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$  で与えられることを示せ。

[解答]

$\vec{b} \times \vec{c}$  は、絶対値がベクトル  $\vec{b}, \vec{c}$  で作られる平行四辺形の面積で、方向が  $\vec{b}, \vec{c}$  に垂直なベクトルである。 $\vec{a}$  と  $\vec{b}, \vec{c}$  に垂直な単位ベクトルの内積は高さを与えるから  $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$  は単位胞の体積となる。

2. 図1は面心立方格子(fcc)、図2は体心立方格子(bcc)の慣用単位胞(実線)と基本単位胞(点線)を示したものである。

- (1) 基本単位胞の格子ベクトルを慣用単位胞の格子ベクトル  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  で表せ。
- (2) 基本単位胞を囲む面のミラー指数を慣用単位胞の格子ベクトルをもとに表せ。
- (3) 慣用単位胞を囲む面のミラー指数を基本単位胞の格子ベクトルをもとに表せ。
- (4) 基本単位胞の体積を慣用単位胞の体積と比較せよ。
- (5) fcc, bcc 格子のウェグナー・ザイツ胞の多面体を構成する面の形を調べ、各稜の長さを計算せよ。

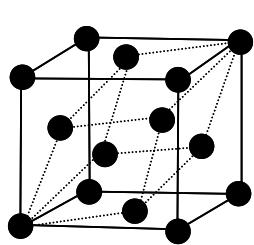


図1

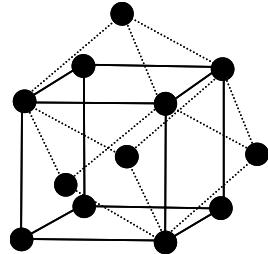
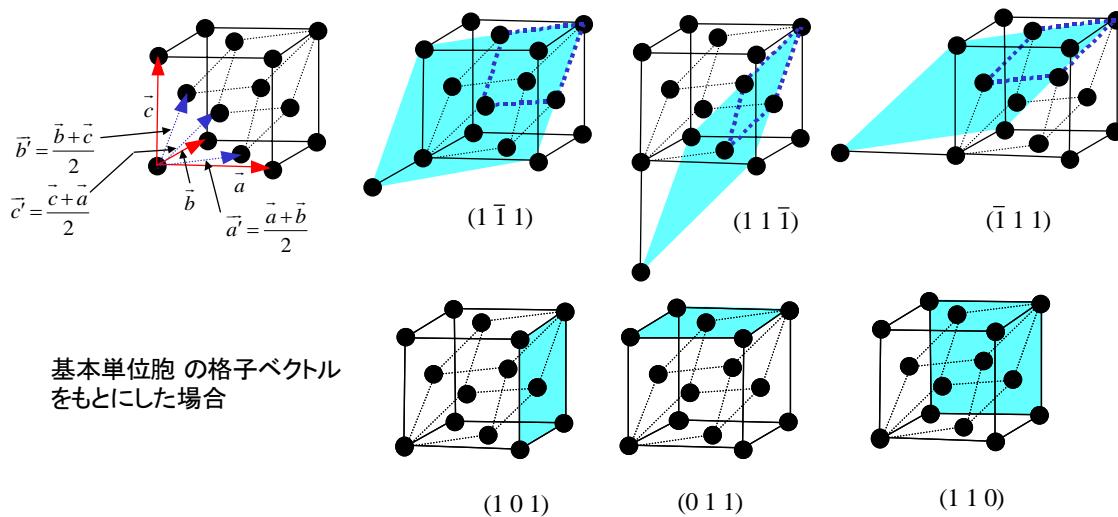
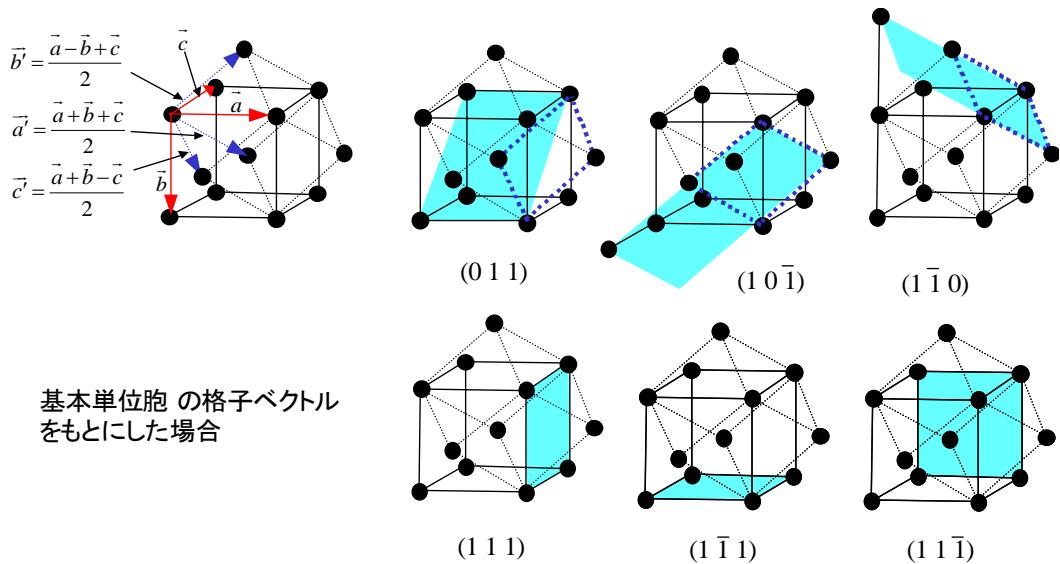


図2

[解答]





$$(1) \text{ fcc } \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}, \frac{\vec{c}+\vec{a}}{2} \quad \text{bcc } \frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2}, \frac{\vec{a}-\vec{b}+\vec{c}}{2}, \frac{\vec{a}+\vec{b}-\vec{c}}{2}$$

$$(2) \text{ fcc } (1\bar{1}1) (11\bar{1}) (\bar{1}11) \quad \text{bcc } (011) (10\bar{1}) (1\bar{1}0)$$

$$(3) \text{ fcc } (101) (011) (110) \quad \text{bcc } (111) (1\bar{1}1) (11\bar{1})$$

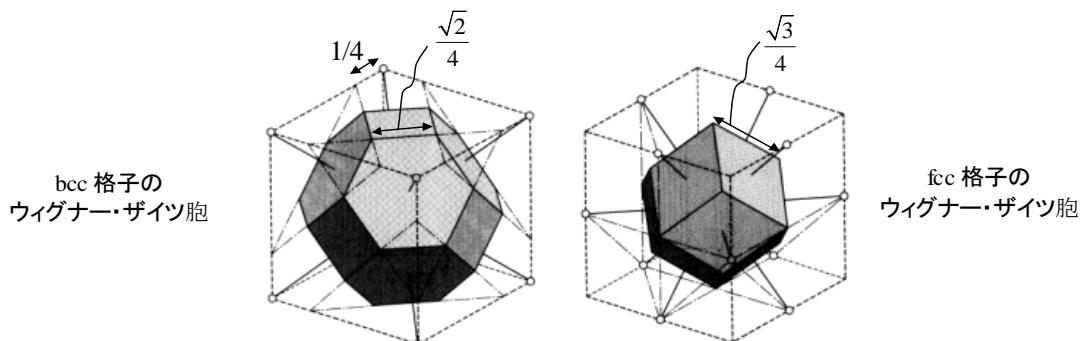
$$(4) \text{ fcc } \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2} \cdot \left( \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2} \times \frac{\vec{c}+\vec{a}}{2} \right) = \frac{1}{4} \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad \text{基本単位胞の体積は慣用単位胞の体積の } 1/4$$

$$\text{bcc } \frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2} \cdot \left( \frac{\vec{a}-\vec{b}+\vec{c}}{2} \times \frac{\vec{a}+\vec{b}-\vec{c}}{2} \right) = \frac{1}{2} \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad \text{基本単位胞の体積は慣用単位胞の } 1/2$$

体積の  $1/2$

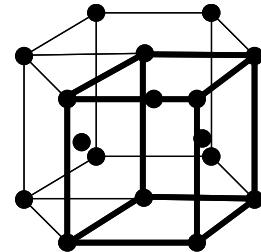
これは fcc 格子中には原子が 4 個あり、bcc 格子中には 2 個あり、基本単位胞中には 1 個あることからも導くことができる。

(5)



3. 図3は六方晶を示したものである。

- (1) ミラー指数  $(h k j l)$  をもつ格子面の面間隔を求めよ。
- (2) 最密六方構造(hcp)における格子定数  $a$  と  $c$  の関係を求めよ。



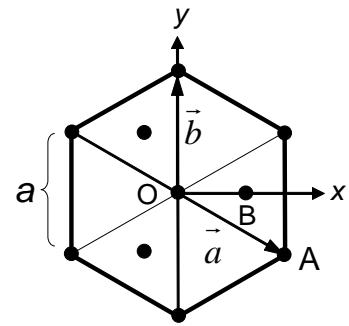
[解答]

図3

(1) 右の図は六方晶を上から見た図である。図のように座標軸をとると点OとAは  $z=0$  の同一平面上に、Bは  $z=c/2$  の

面上にある。各点の座標は  $O(0, 0, 0)$ ,  $A\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a, 0\right)$ ,

$B\left(\frac{\sqrt{3}}{3}a, 0, \frac{1}{2}c\right)$  である。



$(h k j l)$ 面を各格子軸を横切る点の座標は  $\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a, 0\right)$ ,  $\left(0, \frac{a}{k}, 0\right)$ ,

$\left(0, 0, \frac{c}{l}\right)$  であり、この面とOとの距離は  $1/\sqrt{\left\{\frac{(2h+k)^2}{3}+k^2\right\}\frac{1}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}}$

(2) 最密六方構造では  $OB=a$  であるから、 $\frac{c}{a}=\sqrt{\frac{8}{3}}\approx 1.633$  を得る。

4. 格子定数  $a$  の立方晶の  $x, y, z$  軸をそれぞれ  $20a, 25a, 15a$  および  $16a, 20a, 12a$  で切る平行な2つの格子面を考える。これらの格子面のミラー指数を記せ。この2つの面の間に何枚の平行な格子面が介在するか。

[解答]

$\left(\frac{1}{20}, \frac{1}{25}, \frac{1}{15}\right)=\left(\frac{1}{5\times 4}, \frac{1}{5\times 5}, \frac{1}{5\times 3}\right)$  から  $5\times 4\times 5\times 3$  を掛けて  $(15\ 12\ 20)$  がミラー指数となる。

原点に最も近い面が  $x$  軸を横切る点は原点から  $a/15$  の点であるから、第1の面は原点から  $20\times 15=300$  番目、第2の面は原点から  $16\times 15=240$  番目の面になる。従って、これらの2つの面の間に  $300-240-1=59$  枚の平行な格子面が介在する。

## 第5回演習問題解答

1. 2, 3, 4 及び 6 回軸に対する2次元行列表現を与えよ。また、どの表現が可約であるかについても述べよ。

[解答]

回転の2次元行列表現は次で与えられる

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

$$\text{ここに } \varphi = \frac{2\pi}{n}$$

$$n=2 \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$n=3 \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$n=4 \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$n=6 \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

可約な表現は  $n=2$  の場合である

2. (1) 結晶に外部から応力を加えると誘導分極が生じる効果をピエゾ (piezo) 効果と言う。また、反転中心を持つことを中心対称性を持つという。432 を除いた中心対称性を持たない点群に属する結晶はすべてピエゾ効果を示す。ピエゾ効果を示す結晶の対称性 (3 2 点群の要素) を列記せよ。

(2) ある温度以下で自発分極を持つ結晶を焦電気 (pyroelectric) 結晶と呼ぶ。中心対称性を持たない点群において、ステレオ投影図で北半球 (あるいは南半球) のみにしか一般点が存在しない点群を極性を持つ点群と呼ぶ。極性を持つ点群に属する結晶は焦電気結晶であることから、焦電気結晶の可能な対称性 (3 2 点群の要素) を列記せよ。

[解答]

- (1) 1 m 2 2mm 4 4mm 3 3m 6 6mm 222  $\bar{4}$  422  $\bar{4}2m$  32  $\bar{6}$  622  $\bar{6}m2$  23  $\bar{4}3m$   
(2) 1 m 2 2mm 4 4mm 3 3m 6 6mm

3. 反転中心も鏡映面も存在せず、右手系と左手系とが混在していない点群をエンアンチモーフィック (enantimorphic) な点群と言う。エンアンチモーフィック な点群を列記せよ。

[解答]

- 1 2 222 4 422 3 32 6 622 23 432

## 第6回演習問題解答

1. (a) 面心立方格子の基本ベクトルを次のようにとったとき、逆格子の基本ベクトルを求めよ。

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right) \quad \vec{a}_2 = \left( 0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \vec{a}_3 = \left( \frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2} \right)$$

(b) 面心立方格子の構造因子  $S_{hkl}$  を求めよ。  $S_{hkl}$  が 0 となる場合はどのようなときか。

また、慣用単位胞の逆格子点との対応を調べよ。

[解答]

(a)

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_c} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_c} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_c} \quad V_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

を用いる。

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 1, -1) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a} (1, -1, 1)$$

(b) 慣用単位胞で考えると原子の位置は  $(0, 0, 0) (0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0)$  であることから  $S_{hkl} = 1 + \exp(-i\pi(h+k)) + \exp(-i\pi(k+l)) + \exp(-i\pi(h+l))$

これは、 $h, k, l$  がすべて偶数または奇数のとき 4、偶数・奇数混合しているとき 0 となる。慣用単位胞の逆格子点において、 $S_{hkl}$  が 0 となる点を除くと、(a)で求めた基本単位胞の逆格子点となる。

2. 六方最密構造(hcp) の構造因子  $S_{hkl}$  を求めよ。

[解答]

原子の位置は  $0, \vec{a}_1/3 + \vec{a}_2/3 + \vec{a}_3/2$  であるから、 $S_{hkl} = 1 + \exp(-i\pi\{(h+k)/3 + l/2\})$

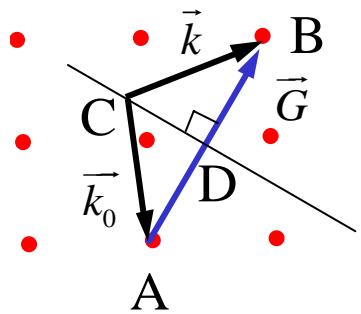
3. ダイヤモンド構造の構造因子  $S_{hkl}$  を求めよ。

[解答]

原子の位置は  $(0, 0, 0) (0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0) (1/4, 1/4, 1/4) (1/4, 3/4, 3/4) (3/4, 1/4, 3/4) (3/4, 3/4, 1/4)$  であるから  $S_{hkl} = [1 + \exp(-i\pi(h+k)) + \exp(-i\pi(k+l)) + \exp(-i\pi(h+l))] [1 + \exp(-i\pi(h+k+l)/2)]$

4. ブラッグ反射の起こる条件  $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0$  を満足するすべてのベクトル対  $\vec{k}, \vec{k}_0$  の始点はブリルアン・ゾーンの境界面上にあることを示せ。

[解答]



$\vec{k}$ ,  $\vec{k}_0$  の始点を C,  $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0$  の始点と終点を A, B とする。A を逆格子空間の原点にとると、プラッグ反射の条件から B は逆格子点にのる。C から AB に垂直におろした点を D とすると、 $CA=CB$  から  $AD=DB$  となる。すなわち、点 C は逆格子点と原点間の垂直 2 等分面上、すなわち、ブリルアン・ゾーンの境界面上にある。

## 第7回演習問題解答

1. 電子の運動が2次元、1次元に限定されたときの状態密度を求めよ。

[解]

$$\text{エネルギーは } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \text{ であり、 } \Delta E = \frac{\hbar^2}{m} k \Delta k$$

$$\text{2次元の場合: } D(E) \Delta E = \frac{2}{(2\pi)^2} 2\pi k \Delta k \text{ であるから } D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$

$$\text{1次元の場合: } D(E) \Delta E = \frac{2}{2\pi} \Delta k \text{ であるから } D(E) = \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{E - V_0}}$$

2. (a) 電子密度が一定である自由電子気体に対する化学ポテンシャルの温度依存性を近似的に計算せよ。なお、 $x \geq 1.5$  で次の近似式が成り立つ。

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{y}}{1 + e^{y-x}} dy \cong \frac{2}{3} x^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8x^2} \right)$$

(b) 同様に電子の運動が2次元、1次元に限定されたときの化学ポテンシャルの温度依存性を近似的に計算せよ。

[解] 以下  $V_0 = 0$  とする

$$(a) n = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) f(E) dE$$

状態密度  $D(E)$  は  $E > 0$  のとき  $D_0 \sqrt{E}$  ,  $E < 0$  のとき 0

$$\text{フェルミ分布関数は } f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

従って、

$$n = (k_B T)^{3/2} D_0 \int_0^\infty \frac{\sqrt{y}}{e^{y-x} + 1} dy \quad \text{ただし } x = \mu/k_B T$$

近似式を用いて

$$n = \frac{2}{3} D_0 \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\}$$

$T = 0$  の時の化学ポテンシャルの値を  $\mu_0$  とすると

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\}$$

従って、

$$\mu^{3/2} = \frac{\mu_0^{3/2}}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2} \approx \frac{\mu_0^{3/2}}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2}$$

から、

$$\mu \approx \frac{\mu_0}{\left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{2/3}} \approx \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

$$(b) 2\text{ 次元の場合 } D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \text{ を用いて } n = \int_0^\infty \frac{m}{\pi \hbar^2} \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} dE$$

$$\frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} = -k_B T \frac{d}{dE} \ln \left( e^{-(E-\mu)/k_B T} + 1 \right) \text{ を用いて } n = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln \left( e^{\mu/k_B T} + 1 \right)$$

$$\text{これがから } \mu = k_B T \ln \left( e^{\pi \hbar^2 n / m k_B T} - 1 \right)$$

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \mu_0 = \pi \hbar^2 n / m \text{ により、 } \mu = k_B T \ln \left( e^{\mu_0 / k_B T} - 1 \right)$$

$$1\text{ 次元の場合、 } D(E) = \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{E}} \text{ を用いて } n = \int_0^\infty \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{E}} \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} dE$$

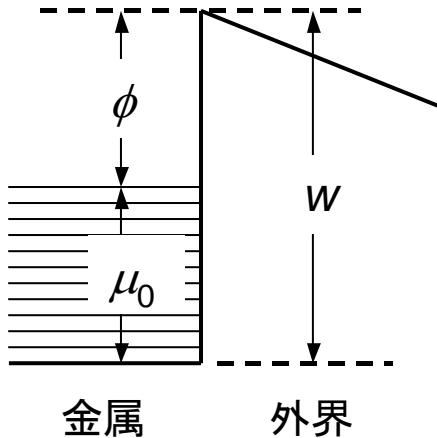
$$\text{変形すると、 } n = \frac{\sqrt{2m k_B T}}{h} \int_0^\infty \frac{y^{-1/2}}{e^{y-x} + 1} dx \quad \text{ただし } x = \mu / k_B T$$

$$\int_0^\infty \frac{y^{-1/2}}{1 + e^{y-x}} dy \approx 2x^{1/2} \left( 1 - \frac{\pi^2}{24x^2} \right) \text{ を用いると、 } \mu \approx \mu_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

3. 金属中の自由電子は外界に対して  $-w$  の位置エネルギーをもつとし、0K におけるフェルミ準位  $\mu_0$  は外界より  $\phi$  だけ低いとする。有限な温度では、フェルミ分布にしたがい高いエネルギーをもつ電子は表面から逃れ出ることができる。この金属を陰極とし適当に電位差を与える、それらの電子をすべて陽極に引き付ける場合、この熱電子流（単位面積あ

$$I = AT^2 e^{-\phi/k_B T}$$

たり) が(Richardson の式) であたえられることを示せ。(  $\phi$  はふつう 1eV の程度で  $k_B T$  に比べて 1 けたから 2 衡大きい。)



[解]

金属表面から逃れ去ることができる電子は、表面に垂直な方向 (z 方向) に  $w$  よりも大きな運動エネルギーをもって内部から入射するものである。この条件を満たす電子は必ず表面から出ると仮定すれば、表面の単位面積から 単位時間に逃れ出る電子の数  $N$  は次で与えられる。

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_0^{\infty} dp_z \theta(\varepsilon - w) \frac{p_z}{m} \frac{2}{h^3} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad \text{ここに} \quad \varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

また、 $\theta(x) = 1$  ( $x > 0$  のとき),  $\theta(x) = 0$  ( $x > 0$  のとき),  $p_z/m = v_z$  は  $z$  方向の速度である。球座標を用いると、

$$N = \int_{\sqrt{2mw}}^{\infty} dp \cdot p^2 \int_0^1 d(\cos \theta) \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \cdot \frac{p \cos \theta}{m} \frac{2}{h^3} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{4\pi m}{h^3} \int_w^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}$$

$\mu(T) \approx \mu_0$  ,  $e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} \gg 1$  として被積分関数を展開し、その第 1 項だけをとれば

$$N = \frac{4\pi m (k_B T)^2}{h^3} e^{-\phi/k_B T}$$

電流  $J$  は  $eN$  であるから

$$J = \frac{4\pi m e k_B^2}{h^3} T^2 e^{-\phi/k_B T}$$

## 第8回演習問題解答

1. (大きな数)  $N$  個の原子からなる 1 次元格子 (原子間距離  $a$ 、ばね定数  $f$ 、原子の質量  $m$ ) に対する運動方程式を書き下し、変位  $s_n(t)$  を  $s_n(t) = u(q) \exp[i(qna - \omega t)]$

とおいてこの方程式を解け。

a) 得られた分散式  $\omega(q)$  を 2 原子 1 次元格子に対する式と比較せよ。

b) フォノンの全運動量  $\sum_{n=1}^N m \frac{d}{dt} s_n(t)$  がゼロになることを示せ。

c) 長波長 ( $q \ll a^{-1}$ ) に対して、この 1 次元格子に対する運動方程式を、変位  $s_n(t) = s(x = na, t), s_{n+1}(t), s_{n-1}(t)$  を  $a$  でテーラー展開すると、弾性波に対する波動方程式になることを示せ。

d) 得られた波の速度を長い棒を伝わる音波の速度と比較し、実効弾性率を求めよ。(長い棒の音速は、弾性率を  $E$ 、密度を  $\rho$  とすると  $c = \sqrt{E/\rho}$  で表わされる。

### 【解答】

運動方程式は  $m \frac{d^2 s_n}{dt^2} = -f(s_n - s_{n-1}) + f(s_{n+1} - s_n) = f(s_{n+1} - 2s_n + s_{n-1})$

$s_n(t) = u(q) \exp[i(qna - \omega t)]$  とおくことにより、 $\omega^2 = \frac{2}{m} [1 - \cos(qa)]$  を得る。

a) 2 原子 1 次元格子の分散式 (講義) において、 $M_1 = M_2 = m$  と置くと、 $\omega^2 = \frac{2}{m} \left[ 1 \pm \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right]$  を得る。2 原子 1 次元格子の分散関係は、1 原子 1 次元格子の分散関係を波数軸方向に 2 倍拡大し  $\pm \pi/a$  で折り返した曲線となる。これは、2 原子 1 次元格子の格子定数が 1 原子 1 次元格子の 2 倍であることからくる。

b)  $\sum_{n=1}^N m \frac{d}{dt} s_n(t) = \sum_{n=1}^N m(-i\omega) u(q) e^{i(qna - \omega t)} = m(-i\omega) u(q) e^{-i\omega t} \frac{1 - e^{iqNa}}{1 - e^{iqa}}$  において周期的境界条件  $e^{iqNa} = 1$  を用いるとゼロになる

c) 運動方程式は

$$m \frac{\partial^2 s(x, t)}{\partial t^2} = f [s(x+a, t) - 2s(x, t) + s(x-a, t)] \cong a^2 f \frac{\partial^2 s(x, t)}{\partial x^2}$$

これは速度  $c = \sqrt{a^2 f / m}$  の弾性波に対する波動方程式である。

d) c) で求めた  $c = \sqrt{a^2 f / m}$  が  $c = \sqrt{E/\rho}$  に等しいとして、 $E = a^2 f \rho / m$  を得る。

2. 問題1の1次元格子において、位置  $n=0$  の原子の質量  $M$  が他の原子の質量  $m$  と異なる場合の固有振動数を、変位を  $s_n(t) = s_0 \exp[-\kappa(\omega)|n| - i\omega t]$  と表わすことにより計算せよ。どのような  $M$  の範囲に対して、局在振動が存在するか。

【解答】

運動方程式は

$$M \frac{d^2 s_0}{dt^2} = f(s_1 - 2s_0 + s_{-1})$$

$$m \frac{d^2 s_n}{dt^2} = f(s_{n+1} - 2s_n + s_{n-1}), \quad (n \neq 0)$$

である。変位を  $s_n(t) = s_0 \exp[-\kappa(\omega)|n| - i\omega t]$  と表わすと、これらの式は次のようになる。

$$-M\omega^2 = 2f(e^{-\kappa} - 1)$$

$$-m\omega^2 = f(e^\kappa + e^{-\kappa} - 2)$$

これらから  $e^\kappa$  を消去すると、 $\omega^2 = \frac{4fm}{M(2m-M)}$  を得る。このような局在振動が存在する条件は  $\omega^2 > 0$  から  $2m > M$  である。

3. 各原子が最近接原子とばねで結合している fcc 結晶を考え、この [100] 方向に沿った縦および横モードフォノンに対する分散関係を計算せよ。

【解答】

基本単位胞で考える。格子ベクトルは  $\vec{a}_1 = (a/2, a/2, 0)$ ,  $\vec{a}_2 = (0, a/2, a/2)$ ,

$\vec{a}_3 = (a/2, 0, a/2)$  であり、 $\vec{r}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  と結合する最隣接格子は配位数 12 個

ある。  $\vec{r}_{n_1 \pm 1, n_2, n_3}$ ,  $\vec{r}_{n_1, n_2 \pm 1, n_3}$ ,  $\vec{r}_{n_1, n_2, n_3 \pm 1}$ ,  $\vec{r}_{n_1 \pm 1, n_2 \mp 1, n_3}$ ,  $\vec{r}_{n_1, n_2 \pm 1, n_3 \mp 1}$ ,  $\vec{r}_{n_1 \mp 1, n_2, n_3 \pm 1}$

原子の運動方程式

$$M \frac{d^2 \vec{s}_{n_1, n_2, n_3}}{dt^2} + \sum_{m_1, m_2, m_3} \Phi(n_1 - m_1, n_2 - m_2, n_3 - m_3) \vec{s}_{m_1, m_2, m_3} = 0$$

を書き下すと

$$\begin{aligned}
M \frac{d^2}{dt^2} \vec{s}_{n_1, n_2, n_3} = & -\Phi(0, 0, 0) \vec{s}_{n_1, n_2, n_3} - \Phi(-1, 0, 0) \vec{s}_{n_1+1, n_2, n_3} - \Phi(1, 0, 0) \vec{s}_{n_1-1, n_2, n_3} \\
& - \Phi(0, -1, 0) \vec{s}_{n_1, n_2+1, n_3} - \Phi(0, 1, 0) \vec{s}_{n_1, n_2-1, n_3} - \Phi(0, 0, -1) \vec{s}_{n_1, n_2, n_3+1} - \Phi(0, 0, 1) \vec{s}_{n_1, n_2, n_3-1} \\
& - \Phi(-1, 1, 0) \vec{s}_{n_1+1, n_2-1, n_3} - \Phi(1, -1, 0) \vec{s}_{n_1-1, n_2+1, n_3} - \Phi(0, -1, 1) \vec{s}_{n_1, n_2+1, n_3-1} \\
& - \Phi(0, 1, -1) \vec{s}_{n_1, n_2-1, n_3+1} - \Phi(1, 0, -1) \vec{s}_{n_1-1, n_2, n_3+1} - \Phi(-1, 0, 1) \vec{s}_{n_1+1, n_2, n_3-1}
\end{aligned}$$

平面波

$$\vec{s}_{n_1, n_2, n_3} = \frac{1}{\sqrt{M}} \vec{u}(q) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_{n_1, n_2, n_3} - \omega t)}$$

を用いて、

$$\begin{aligned}
M \omega^2 \vec{u} = & \Phi_{ij}(0, 0, 0) \vec{u} + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_1} \Phi_{ij}(-1, 0, 0) \vec{u} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_1} \Phi_{ij}(1, 0, 0) \vec{u} \\
& + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_2} \Phi_{ij}(0, -1, 0) \vec{u} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_2} \Phi_{ij}(0, 1, 0) \vec{u} + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} \Phi_{ij}(0, 0, -1) \vec{u} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} \Phi_{ij}(0, 0, 1) \vec{u} \\
& + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_1 + i\vec{q} \cdot \vec{a}_2} \Phi_{ij}(-1, 1, 0) \vec{u} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_1 - i\vec{q} \cdot \vec{a}_2} \Phi_{ij}(1, -1, 0) \vec{u} + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_2 + i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} \Phi_{ij}(0, -1, 1) \vec{u} \\
& + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_2 - i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} \Phi_{ij}(0, 1, -1) \vec{u} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_1 - i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} \Phi_{ij}(1, 0, -1) \vec{u} + e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_1 + i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} \Phi_{ij}(-1, 0, 1) \vec{u}
\end{aligned}$$

[100]方向に伝わる波を考え、 $\vec{q} = (q, 0, 0)$  とおくと

$$\begin{aligned}
M \omega^2 \vec{u} = & [\Phi(0, 0, 0) + \Phi(0, -1, 0) + \Phi(0, 1, 0) + \Phi(1, 0, -1) + \Phi(-1, 0, 1)] \vec{u} \\
& + e^{iqa/2} [\Phi(1, 0, 0) + \Phi(0, 0, 1) + \Phi(1, -1, 0) + \Phi(0, -1, 1)] \vec{u} \\
& + e^{-iqa/2} [\Phi(-1, 0, 0) + \Phi(0, 0, -1) + \Phi(-1, 1, 0) + \Phi(0, 1, -1)] \vec{u}
\end{aligned}$$

ここでは係数 $\Phi$ はボンド・ストレッチング・モデルを用いる。2つの原子の平衡位置ベクトルを $\vec{b}$  とすると格子の変位により距離は

$$\Delta L = \left| \vec{r}_m + \vec{s}_m - \vec{r}_n - \vec{s}_n \right| \cong \left| \vec{r}_m - \vec{r}_n \right| + \frac{\left| \vec{r}_m - \vec{r}_n \right|}{\left| \vec{r}_m - \vec{r}_n \right|} \cdot \left( \vec{s}_m - \vec{s}_n \right)$$

これから

$$\Phi_{ij}(n_1, n_2, n_3) = f_{n_1, n_2, n_3} \left( n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \right)_i \left( n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \right)_j$$

と置くことにより次の行列方程式が得られる。

$$M \omega^2 \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \vec{u} = 2f \left[ 1 - \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1/2 & \\ & & 1/2 \end{pmatrix} \vec{u}$$

これから、次の分散関係を得る

$$\text{縦モードフォノン} \quad \omega^2 = \frac{2f}{M} \left[ 1 - \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right]$$

$$\text{横モードフォノン} \quad \omega^2 = \frac{f}{M} \left[ 1 - \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right]$$

4. fcc 結晶の [100] 方向に伝わる縦および横音響モードの音速を計算せよ。結晶の弾性理論によると、密度を  $\rho$  として、音速は  $c_l = (c_{11}/\rho)^{1/2}$ ,  $c_t = (c_{44}/\rho)^{1/2}$  で表わされる。最近接原子間のばね定数を用いて、弾性定数  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  を計算せよ。最大振動周波数が 8.85THz (ニッケルの値) となるばね定数を用い、音速の数値を計算せよ。実験値は縦波、横波に対してそれぞれ 5300m/s と 3800m/s である。

### 【解答】

前の結果から音速は

$$\text{縦モードフォノン} \quad \frac{a}{2} \sqrt{\frac{f}{M}}$$

$$\text{横モードフォノン} \quad \frac{a}{2} \sqrt{\frac{f}{2M}}$$

これから

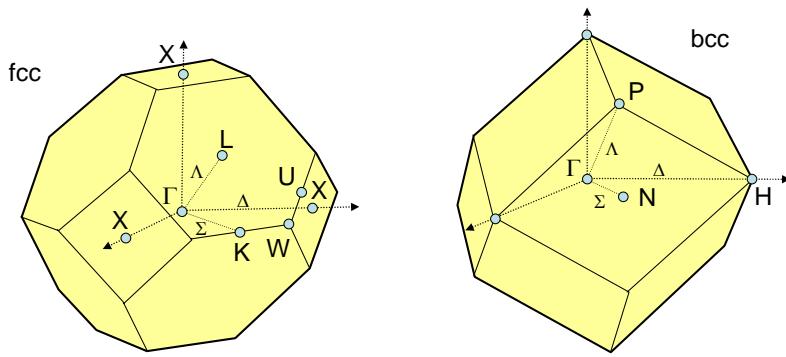
$$c_{11} = \frac{a^2 \rho f}{4M} \quad , \quad c_{44} = \frac{a^2 \rho f}{8M}$$

最大振動周波数は  $\omega_{\max}^2 = 4f/M$  で与えられ、8.85THz の値を用いると

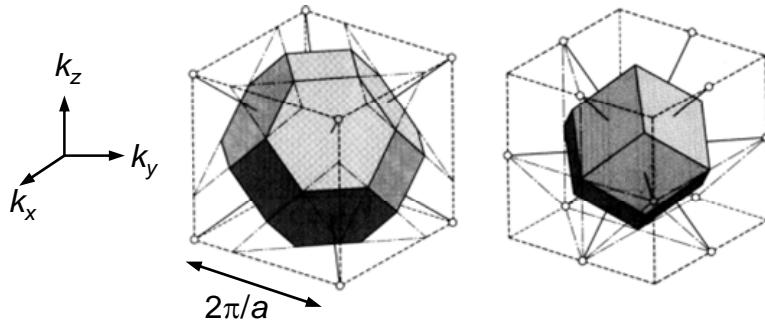
$$f/M = \omega_{\max}^2 / 4 = (2\pi \cdot 8.85 \times 10^{12})^2 / 4 = 7.73 \times 10^{26} \text{ , Ni の格子定数 } a = 3.52 \text{ Å} = 3.52 \times 10^{-10} \text{ m を用いると } 4893 \text{ m/s と } 3460 \text{ m/s となる。}$$

## 第9回演習問題解答

1. fcc および bcc 結晶の第1ブリルアンゾーン (右図)において、原点  $\Gamma$  より  $X, K, L$  または  $H, N, P$  までの距離を求めよ。それらの点までの距離を半径とする  $k$  空間の球内に含まれる軌道数を求めよ。



### 【解答】



上の図より、

$$\Gamma-X = \pi/a, \Gamma-K = \sqrt{2}\pi/a, \Gamma-L = \sqrt{3}\pi/2a$$

$$\Gamma-H = \pi/a, \Gamma-N = \sqrt{2}\pi/2a, \Gamma-P = \sqrt{3}\pi/2a$$

軌道数は

$$\Gamma-X = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 = \frac{\pi}{3a^3}, \Gamma-L = \frac{2\sqrt{2}\pi}{3a^3}, \Gamma-X = \frac{\sqrt{3}\pi}{8a^3}$$

$$\Gamma-H = \frac{\pi}{3a^3}, \Gamma-N = \frac{\sqrt{2}\pi}{12a^3}, \Gamma-P = \frac{\sqrt{3}\pi}{8a^3}$$

2. bcc 結晶の空格子近似による自由電子のエネルギーを還元ゾーン形式で描け。単位胞あたり  $z$  個の伝導電子があるときのフェルミ準位を書き込め。

【解答】

フェルミ準位は  $\mu = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$  ,  $2 \cdot \frac{V_C}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = Z$  で与えられる。ここに  $V_C$  は基本単位

胞の体積で、bcc の場合  $a^3/2$  で与えられる。これにより、 $\mu = \frac{\hbar^2 (6\pi^2 Z)^{2/3}}{2ma^2}$

エネルギーの単位を  $\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2$  にとると  $\mu/\mu_0 = (3Z/4\pi)^{2/3}$

$Z=1, 2, 3, 4$  でフェルミ準位は  $0.38, 0.61, 0.80, 0.97$  となる。

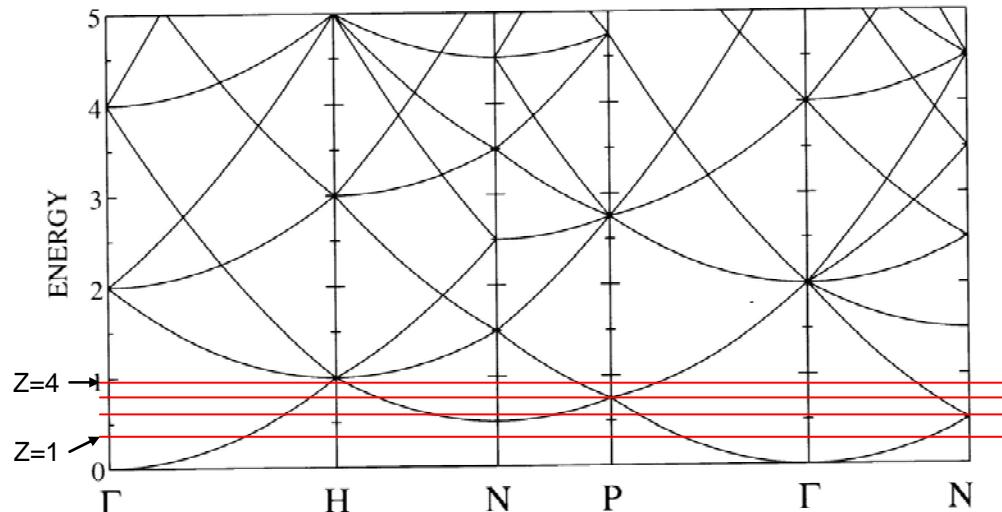


図 4.6: bcc 格子における自由電子のバンド構造。

3. クローニッヒ - ペニーのモデルと呼ばれる周期的な 1 次元井戸型ポテンシャルを考える。 $N$  を整数として区間  $N(a+b) \sim N(a+b)+a$  のポテンシャルは 0、 $N(a+b)+a \sim (N+1)(a+b)$  の間のポテンシャルを  $U$  とし、波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$$

の解を求める。解の形をそれぞれの領域で  $\psi = A \exp(iKx) + B \exp(-iKx)$

の形にとって、境界で  $\psi, d\psi/dx$  が連続であるという条件を課す。このとき解が存在する条件として

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

となることを示せ。ただし、 $k$  はブロッホ関数の波数ベクトルで  $Q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U - \varepsilon)$  である。 $P = \frac{Q^2 ab}{2}$  を一定として、 $b \rightarrow 0, U \rightarrow \infty$  とした場合、解の存在条件は

$$\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka = \cos ka$$

となる。これにより許される  $K$  の値を求め、 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$  によって許されるエネルギー  $\varepsilon$

の範囲と、 $k = n\pi/a$  のところでエネルギーギャップが生じることを示せ。 $P = 3\pi/2$  の場合のエネルギー  $\varepsilon$  と波数  $k$  の関係を図示せよ。

### 【解答】

波動方程式の解を  $x_{1N} = N(a+b)$ ,  $x_{2N} = N(a+b) + a$  として

$$\psi = A_N \exp(iK(x - x_{1N})) + B_N \exp(-iK(x - x_{1N})) , \quad x_{1N} < x < x_{2N}$$

$$\psi = C_N \exp(Q(x - x_{1N})) + D_N \exp(-Q(x - x_{1N})) , \quad x_{2N} < x < x_{1N+1}$$

とおくと、 $K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon$ ,  $Q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U - \varepsilon)$  である。

$x = x_{2N}$  で  $\psi, d\psi/dx$  が連続であるという条件から

$$A_N \exp(iKa) + B_N \exp(-iKa) = C_N \exp(Qa) + D_N \exp(-Qa)$$

$$A_N iK \exp(iKa) - B_N iK \exp(-iKa) = C_N Q \exp(Qa) - D_N Q \exp(-Qa)$$

$x = x_{1N+1}$  で  $\psi, d\psi/dx$  が連続であるという条件から

$$A_{N+1} + B_{N+1} = C_N \exp(Q(a+b)) + D_N \exp(-Q(a+b))$$

$$A_{N+1}iK - B_{N+1}iK = C_N Q \exp(Q(a+b)) - D_N Q \exp(-Q(a+b))$$

これらを行列で書き直すと

$$\begin{bmatrix} \exp(iKa) & \exp(-iKa) \\ iK \exp(iKa) & -iK \exp(-iKa) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_N \\ B_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(Qa) & \exp(-Qa) \\ Q \exp(Qa) & -Q \exp(-Qa) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_N \\ D_N \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iK & -iK \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(Q(a+b)) & \exp(-Q(a+b)) \\ Q \exp(Q(a+b)) & -Q \exp(-Q(a+b)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_N \\ D_N \end{bmatrix}$$

上式から  $A_{N+1}, B_{N+1}$  を  $A_N, B_N$  で表すことができる。

$$\begin{bmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{(iK+Q)^2}{4iKQ} e^{iKa+Qb} - \frac{(iK-Q)^2}{4iKQ} e^{iKa-Qb} & \frac{K^2+Q^2}{2iKQ} \sinh(Qb) e^{-iKa} \\ -\frac{K^2+Q^2}{2iKQ} \sinh(Qb) e^{iKa} & -\frac{(iK-Q)^2}{4iKQ} e^{-iKa+Qb} + \frac{(iK+Q)^2}{4iKQ} e^{-iKa-Qb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_N \\ B_N \end{bmatrix}$$

$A_{N+1}, B_{N+1}$  と  $A_N, B_N$  を結ぶ行列の固有値を  $\lambda$  とすると、

$$\lambda^2 - 2 \left[ \frac{Q^2 - K^2}{2QK} \sinh(Qb) \sin(Ka) + \cosh(Qb) \cos(Ka) \right] \lambda + 1 = 0$$

一方、 $k$  をブロッホ関数の波数ベクトルとすると、 $\lambda = e^{ik(a+b)}$  であるから、

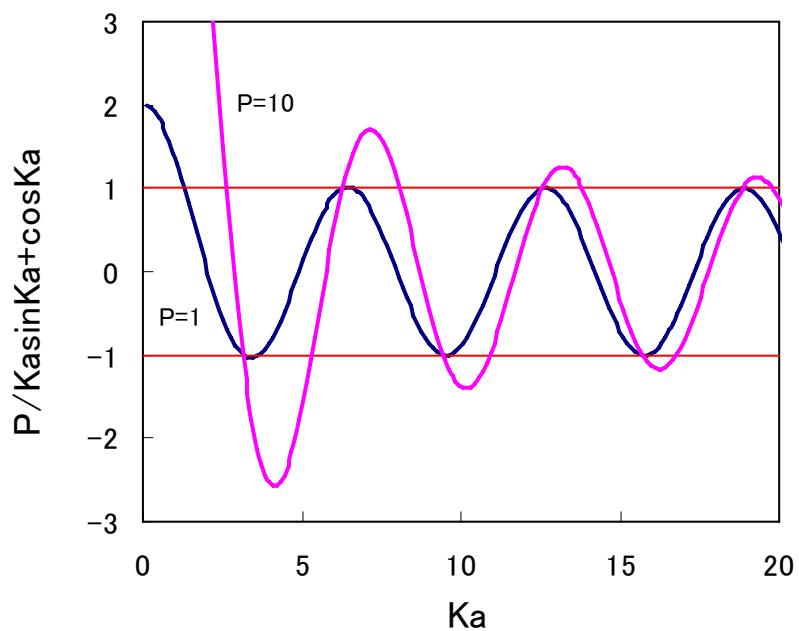
$$\frac{Q^2 - K^2}{2QK} \sinh(Qb) \sin(Ka) + \cosh(Qb) \cos(Ka) = \cos k(a+b)$$

$P = \frac{Q^2 ab}{2}$  を一定として、 $b \rightarrow 0, U \rightarrow \infty$  とした場合、 $Qb = \sqrt{2b/a} \rightarrow 0$  から、

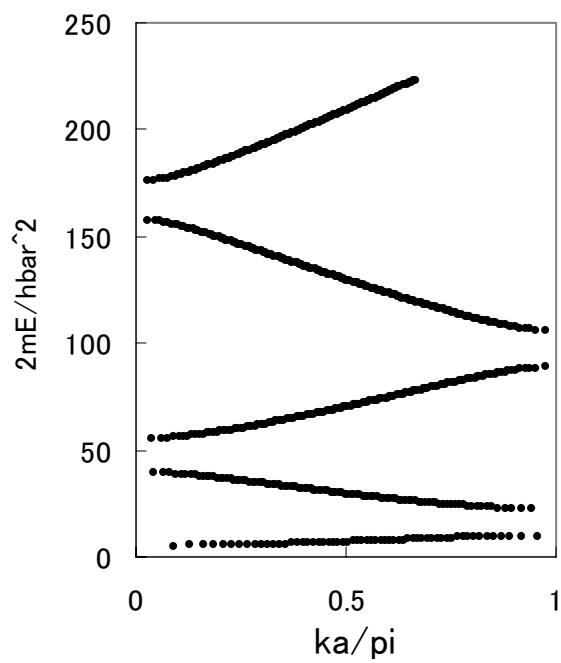
$$\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka = \cos ka$$

を得る。

$P=1$  と 10 の場合について上式の左辺をプロットする。値が-1~1 の間にあるとき、 $Ka$  の値が許される。 $P$  が大きくなると、エネルギーギャップが大きくなる。エネルギーギャップができるのは 1 と -1 のとき、すなわち  $\cos ka$  が 1 または -1 をとるときで、 $k = n\pi/a$  のところに対応する。



$P = 3\pi/2$  のときのプロットを示す。



## 第10回演習問題解答

1. Siにおける伝導帯の電子の等エネルギー面は楕円体をしており、楕円体の中心に波数の原点をとると

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_l} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_t} (k_y^2 + k_z^2)$$

と表わすことができる。伝導帯の電子の状態密度を求め、これを自由電子の状態密度と比べ、状態密度に対する有効質量が  $(m_l m_t^2)^{1/3}$  で与えられることを示せ。

【解答】状態密度は

$$D(E)\Delta E = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E < \epsilon(\vec{k}) < E + \Delta E} d\vec{k}$$

から求められる。 $k_x = \sqrt{m_l} k'_x / \hbar$  ,  $k_y = \sqrt{m_t} k'_y / \hbar$  ,  $k_z = \sqrt{m_t} k'_z / \hbar$  とおくと、 $E = k'^2 / 2$  お

よび  $D(E)\Delta E = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{(m_l m_t^2)^{1/2}}{\hbar^3} \int_{E < \epsilon(\vec{k}) < E + \Delta E} d\vec{k}$  を得る。

$\int d\vec{k} = \int 4\pi k'^2 dk' = 4\pi \sqrt{2E} \Delta E$  から、 $D(E) = \frac{\sqrt{2}(m_l m_t^2)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$  を得る。自由電子の状

態密度は  $m_l = m_t = m$  において、 $D(E) = \frac{\sqrt{2}(m)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$  であるから、状態密度に対する

有効質量は  $(m_l m_t^2)^{1/3}$  で与えられる。

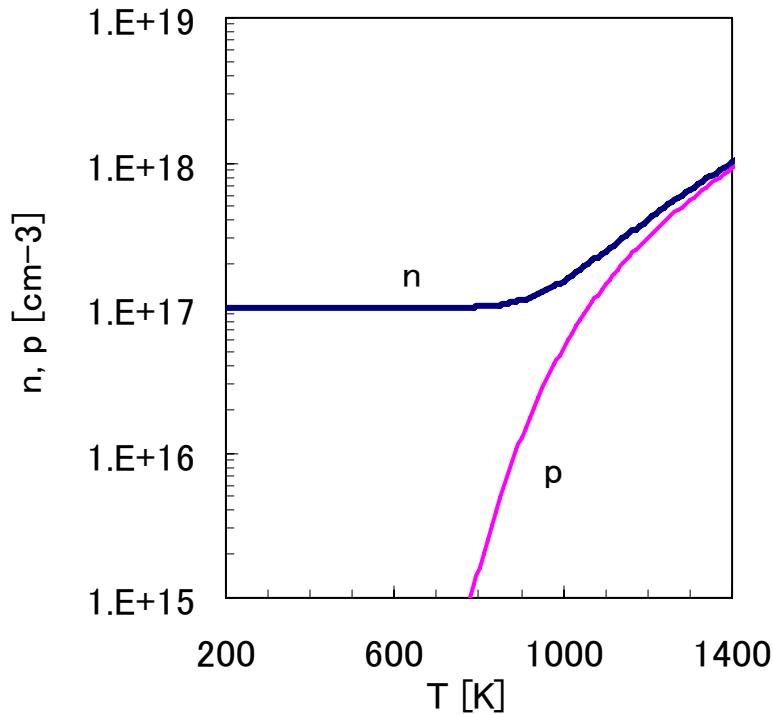
2. ドナー濃度  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のN型Si半導体における伝導電子とホールの密度を温度の関数としてプロットせよ。

【解答】電子とホールの密度  $n, p$  は次の式から求められる。

$$n + N_A = p + N_D, \quad n \cdot p = n_{ie}^2$$

N型半導体の場合、

$$n = \frac{N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_{ie}^2}}{2} , \quad p = \frac{-N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_{ie}^2}}{2}$$



3. アクセプタ濃度  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の P型 Si 半導体とドナー濃度  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の N型 Si 半導体による PN 接合がある。室温における真性キャリヤ密度を  $1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  として以下に答えよ。

- (1) P型半導体、N型半導体のフェルミ準位を真性フェルミ準位を基準にして求めよ
- (2) この PN 接合のビルトイント・ポテンシャルの値を求めよ
- (3) 空乏層はキャパシタと見ることができる。単位面積当たりのキャパシタを求め、PN 接合に加える電圧によりどのように変化するか図示せよ。

### 【解答】

(1)  $\mu = \mu_i + kT \sinh^{-1} \left( \frac{N_D - N_A}{2n_i} \right)$  により、P型半導体  $\mu - \mu_i = -0.41 \text{ eV}$ , N型半導体  $\mu - \mu_i$

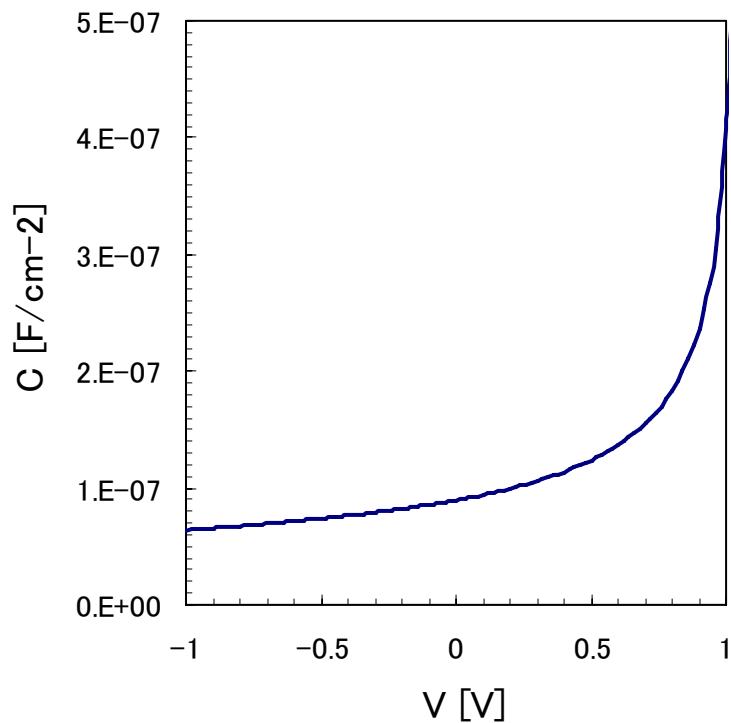
$= 0.64 \text{ eV}$  を得る。

(2) ビルトイント・ポテンシャルは P型半導体と N型半導体のフェルミ準位の差であり、(1) から  $1.05 \text{ V}$  となる。

(3) 空乏層の厚さをキャパシタの電極間隔とみなすと、単位面積当たりのキャパシタンスは

$$C = \frac{\epsilon_{Si}}{W_D + W_A} = \sqrt{\frac{q\epsilon_{Si}N_D N_A}{2(N_D + N_A)(V_{bi} - V)}}$$

で与えられる。



## 第1 1回演習問題解答

1.

- (a) 電場  $E = 100 \text{ V/cm}$ , 格子定数  $a = 3 \text{ \AA}$  として、プロッホ振動の周期を計算せよ。
- (b) Cu の室温での電気伝導度は  $5.88 \times 10^5 \Omega \text{cm}^{-1}$  である。 $m^* = m_0$  (自由電子の質量) とし、電子濃度  $n = 8.45 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  を用いて緩和時間  $\tau$  を求めよ。
- (c) 上の結果を比較してどのようなことがわかるか。

### 【解答】

- (a) 電子の運動方程式  $\hbar dk/dt = -qE$  より、 $k = -qEt/\hbar$  であり、波数  $k$  が第1ブリルアン・ゾーンを通過する時間は  $k = 2\pi/a$  より、 $t = 2\pi\hbar/aqE = 1.38 \times 10^{-9} \text{ sec}$
- (b) 電気伝導度は  $\sigma = nq^2\tau/m^*$  で与えられるから、 $\tau = \sigma m^*/nq^2 = 2.5 \times 10^{-14} \text{ sec}$
- (c) プロッホ振動の周期に比べ、緩和時間は5桁短く、散乱によりプロッホ振動は阻害される。

2. pn接合にかかる電圧が低いとき、空乏層領域では電子・ホールの濃度はほとんど0と見なすことができる。Shockley-Read-Hall再結合において、この領域では電子・ホールの生成を表す。エネルギー・ギャップの中央付近にエネルギーをもつトラップが、電子・ホールの生成に最も寄与することを示せ。この電子・ホールの生成はpn接合の電流にどのような影響を及ぼすか。

### 【解答】

$$n = p = 0 \text{ と置くことにより } R = -n_i / \left[ \tau_p e^{(E_T - E_i)/kT} + \tau_n e^{-(E_T - E_i)/kT} \right]$$

$$\tau_n = \tau_p = \tau \text{ とすると } R = -n_i / \left[ 2\tau \cosh((E_T - E_i)/kT) \right]$$

$R$ は  $E_T = E_i$  のとき、すなわちトラップがエネルギー・ギャップの中央付近にエネルギーをもつとき最も大きくなる。この電子・ホールの生成はpn接合のリーク電流（理想的な電流よりも大きな電流がpn接合に流れる）となる（暗電流）。

3. 有効質量  $m^*$  の電子において緩和時間  $\tau \rightarrow \infty$  と考えた運動方程式

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE$$

において交流電場  $E = E_0 e^{i\omega t}$  を加えたとき、単位体積あたりの分極  $P$  が  $P = -n e x$  と与えられることを考慮して、比誘電率が

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}$$

で与えられることを示せ。（ $\omega_p$ ：プラズマ振動数）  $n = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  として、 $\omega_p$  に対する光の波長はどのくらいか。更に緩和時間を考慮したときどのようになるか。

【解答】

運動方程式の解は  $x = \frac{e}{m^* \omega^2} E_0 e^{i\omega t}$  で与えられ分極は  $P = -\frac{ne^2}{m^* \omega^2} E_0 e^{i\omega t}$

$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon \varepsilon_0 E$  より、 $\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ ， $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}$  を得る。

$n = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  として、有効質量を自由電子のものをとると、 $\omega_p = 1.3 \times 10^{16} \text{ 1/sec}$  を得る。この角振動数に対応する光の波長は  $\lambda = 2\pi c/\omega = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = 150 \text{ nm}$  であり、遠紫外領域になる。

緩和時間を考慮した運動方程式は  $m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = -eE$  であり、この解は

$x = \frac{e}{m^* \left( \omega^2 - i \frac{\omega}{\tau} \right)} E_0 e^{i\omega t}$  となる。これより、 $\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i \frac{\omega}{\tau}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} - i \frac{1}{\omega \tau} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}$

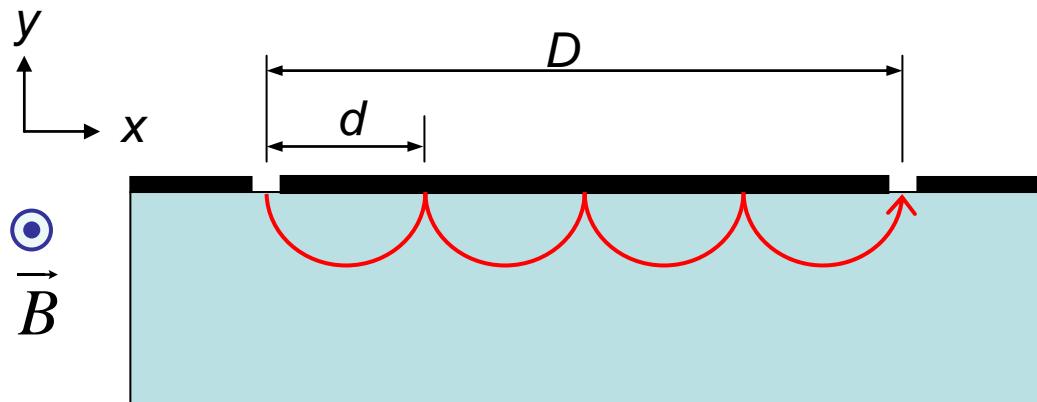
を得る。誘電率の虚数部分は電磁波の減衰率を表わし、低周波で電磁波は試料の中を進入できなくなる。

## 第1 2回演習問題解答

1. 半無限空間を占める金属を考え、表面上の2点に大きさが無視できる小さなコンタクトを設ける。磁場  $B$  を表面に平行に、かつ2つのコンタクトを結ぶ線に垂直にかける。一方のコンタクトは、金属へ電子を注入することに用いられ、第2のコンタクトは検出器として用いる。電子の運動が散乱を受けないと仮定して、その軌跡を描け。どのような磁場  $B$  の値に対して、検出器に達する信号が最大になるのか？この信号強度を  $B$  の関数として計算せよ。

### 【解答】

下の図のように座標をとると、電子の軌跡は赤線のようになり、 $d = -2v_y/\omega_c$  である。 $(v_y$  は注入点での電子の  $y$  方向の速度で  $v_y < 0$  )



サイクロトロン運動している電子が  $n$  回（上の図は  $n=3$ ）試料で反射して検出コンタクトに入るとき、検出器に達する信号が極大になる。この条件は  $v_z=0$  及び  $D=(n+1)d(n=0, 1, 2, \dots)$  で与えられ、波数  $(k_x, k_y, k_z) = m^*/\hbar(v_x, v_y, v_z)$  を用いて表わすと

$$k_y = -\frac{m^* D \omega_c}{2\hbar(n+1)}, \quad k_z = 0$$

注入点で電子の分布がフェルミ分布で与えられるとし、電子は金属の表面で鏡映反射をすると仮定すれば、検出点での電子の数は

$$n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk_x \frac{1}{\exp\left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 + \frac{m^* D^2 \omega_c^2}{8(n+1)^2} - \mu \right\}\right] + 1}$$

に比例する。 $\int_0^\infty dy \frac{1}{e^{y+x} + 1} = \ln(1 + e^{-x})$  を用いると

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{2m^* k_B T}{\hbar^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \left\{ \frac{m^* D^2 \omega_c^2}{8(n+1)^2} - \mu \right\} \right) \right]$$

2. 次の手順で、サイクロトロン共鳴実験の半古典的モデルを考えよ。ただし、固体中のほとんど自由な粒子（すなわち電子とホール）は有効質量  $m^*$  と緩和時間  $\tau$  で記述されるものとする。
- サイクロトロン振動数  $\omega_c$  を求めよ
  - 磁場  $(0, 0, B)$  と高周波電場  $E = (Ae^{i\omega t}, Ae^{i\omega t+i\pi/2}, 0)$  が同時に存在する場合に、この中を運動する電子の運動方程式を導け。ただし  $E$  に付随する高周波磁場の効果は無視しうるものとする。
  - $x$  方向の電流密度から、伝導度  $\sigma = j_x / E_x$  を求めよ。
  - 伝導度  $\sigma$  の実部は電場の減衰率を表わす。 $\omega\tau = 0.2, 1, 3$  の各場合に、伝導度  $\sigma$  の実部を  $\omega_c / \omega$  の関数としてプロットし、結果を吟味せよ。
  - 電子の共鳴とホールの共鳴を区別するにはどうしたらよいか。
  - $2.4 \times 10^{10} \text{ Hz}$  の高周波を発生するクライオストロンがある。磁場  $B_z = 8.6 \times 10^{-2} \text{ T}$  に対して、最大振幅の共鳴が観測された。この共鳴に関与しているキャリアの質量比  $m^* / m_0$  を求めよ（ $m_0$  は自由な電子の質量）。緩和時間  $\tau$  と移動度  $\mu$  のどの範囲で共鳴が観測されるだろうか。

### 【解答】

a) 緩和時間を無視したとき、運動方程式  $m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -q\vec{v} \times \vec{B}$  から  $\omega_c = \frac{qB}{m^*}$

b) 緩和時間を考慮したとき、運動方程式  $m^* \left( \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  を各成分で書くと

$$m^* \left( \frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} \right) = -q(Ae^{i\omega t} + Bv_y)$$

$$m^* \left( \frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau} \right) = -q(iAe^{i\omega t} - Bv_x)$$

c)  $v_x = \hat{v}_x e^{i\omega t}, v_y = \hat{v}_y e^{i\omega t}$  と置くと（時間に対してのフーリエ変換）

$$\begin{pmatrix} i\omega + \frac{1}{\tau} & \omega_c \\ -\omega_c & i\omega + \frac{1}{\tau} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{v}_x \\ \hat{v}_y \end{pmatrix} = -\frac{qA}{m^*} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

この解は次のように与えられる。

$$v_x = -\frac{qA}{m^*} \frac{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{\tau}}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega_c^2}$$

$$v_y = -i \frac{qA}{m^*} \frac{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{\tau}}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega_c^2}$$

$x$  方向の電流密度  $j_x$  は

$$j_x = -qnv_x = \frac{q^2 n}{m^*} \frac{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{\tau}}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega_c^2} A e^{i\omega t} = \frac{q^2 n}{m^*} \frac{1}{i(\omega + \omega_c) + \frac{1}{\tau}} E_x$$

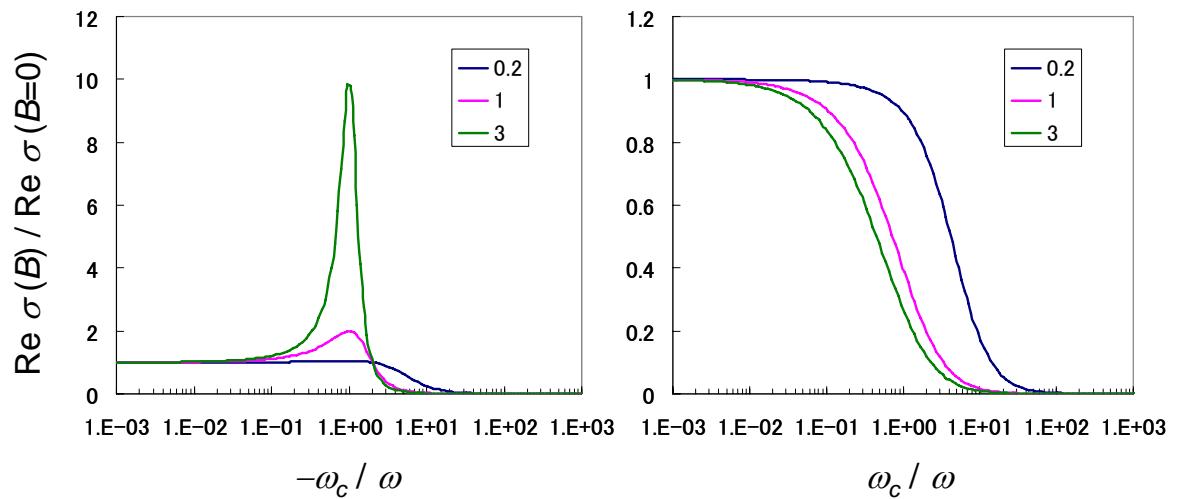
従って

$$\sigma = j_x / E_x = \frac{q^2 n}{m^*} \frac{1}{i(\omega + \omega_c) + \frac{1}{\tau}}$$

d) 伝導率  $\sigma$  の実部は

$$\operatorname{Re} \sigma = \frac{q^2 n}{m^* \tau} \frac{1}{(\omega + \omega_c)^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$

横軸を  $\omega_c / \omega$  の関数として  $\operatorname{Re} \sigma$  を次の図にプロットした。



$\omega_c = -\omega$  で  $\text{Re } \sigma$  がピークを持つ。

e) 前で示したように  $\omega_c = -\omega$  で  $\text{Re } \sigma$  がピークを持つ。サイクロトロン周波数  $\omega_c$  は電子とホールで符号が異なることから、磁場をスイープして測定したときに、磁場のどちらの向きで  $\text{Re } \sigma$  にピークを持つか、で電子とホールを区別することができる。

f)  $\omega = 2\pi \times 2.4 \times 10^{10} = 1.5 \times 10^{11}$  (1/sec),  $\omega_c = (qB/m_0) * (m_0/m^*) = 1.5 \times 10^{10} * (m_0/m^*)$  (1/sec) から、両者が等しいとして、 $m^* / m_0 = 0.1$  を得る。共鳴が観測されるためには  $\omega\tau > 1$  が必要でこの条件は  $\tau > 7 \times 10^{-12}$  sec となる。また移動度は  $\mu = q\tau/m^*$  で与えられ、 $\mu > 12$  [m<sup>2</sup>/Vsec] となる。