注意事項:

講義には**毎回出席**すること。出席者は講義室入口にある出欠調査のカードリーダーに学生証を当てること。

講義資料をMoodleと下記のWEBページに掲載するので、毎回講義前にその**講義資料を使って予習をすること**。予習もせず、講義資料も持たずに、ただ講義室に座っているだけでは、講義内容は理解できない。
また、講義後にMoodleに復習のための課題を毎回出すので、その**課題をやること**。これも**成績に反映される。**

https://www.cis.fukuoka-u.ac.jp/~tsuzuki/

前回の復習: **電子物性とは何か?**

物質の機械・熱・電気・磁気・光学的な様々な性質のことを物性という。世の中に存在する物質は様々な原子から構成されているが、物質の物性は構成原子の種類や結合の仕方等によって決まっている。特に、その物質を構成する原子の電子状態が物質の物性に大きく影響する。**(原子核は、あまり影響しない)**

物質内の原子や原子間結合、原子の周りにいる電子の状態やエネルギー等は、電磁気学、熱統計力学、量子力学等を用いて記述することができる。それらの道具を用いて、物質の巨視的な性質(物性)を原子レベルの微視的な観点から考察し、そのメカニズムを明らかにしようとする学問分野が電子物性である。

前回の復習: **周期律表 (periodic table)**: **原子の種類**

アルカリ土類金属　不活性元素　IV族半導体

縦の列は化学的性質が似ている。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57~71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89~103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

ハロゲン元素　アルカリ金属

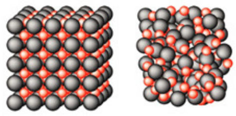
57~71 ランタノイド	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89~103 アクチノイド	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

注意) Snは室温では金属だが13℃以下のα構造は半導体である。

前回の復習: **物質の分類**: **固体の種類**

物質形態
固体 (低温): 例は氷、
液体 (中温): 水、
気体 (高温): 水蒸気、
プラズマ (さらに高温): 電離した酸素と水素原子、

その他
人工構造物: 量子ドット、人工超格子、フォトニッククリスタル等。



分子: いくつかの原子が結合した物質、
結晶: 多数の原子や分子が規則的に配列した物質、
非晶質 (アモルファス): 原子や分子が不規則的に配列した物質、
液晶: 結晶と液体の中間状態にある有機高分子の物質。

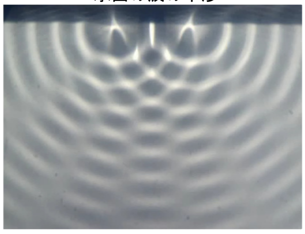
前回の復習: **物質の電気的性質**: 絶縁体・半導体・金属の違いは、原子レベルで見ると電子が原子核を離れて物質中を自由に移動できるかどうかである。また、物質内では、結晶全体に広がるエネルギーバンド構造が形成され、電子はそのエネルギーバンドの中に入っている。

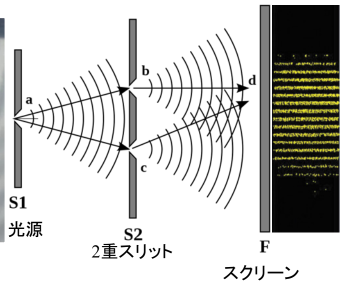
物質の磁気的性質: 反磁性・常磁性・強磁性の違いは、原子核の周りをまわる電子の数や原子間の結合状態等で決まる。物質の磁気的性質は、物質中の電子の自転運動(スピン)と、原子核の周りをまわる軌道運動を起源としている。

物質の光学的性質: 物質の光学的性質(屈折率や反射率等)は、主に物質の誘電関数$\varepsilon(\omega)$(誘電率)の値で決まる。物質の色や透明度も、ほぼ誘電関数で決まっている。誘電関数は、電磁波(光)が外から入射した時に物質内部にある電子がどう応答するかを表わしている。

光は粒子か波か?: (量子力学の始まり)
光の2重スリット実験: 光の波動性

水面の波の干渉

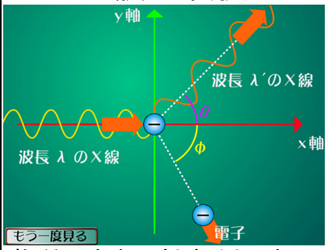




光源a点から出て、2重スリットのb点、c点を通過した光がスクリーン上で互いに干渉して光の干渉縞(波紋)が現れる。従って、光は"**波動性**"を持つ。

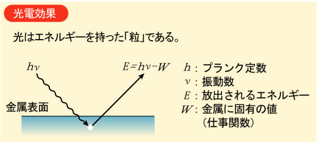
光は粒子か波か?:

コンプトン散乱の実験:



物質に光を照射すると、光があたかも粒子(光子)の様に振る舞い、物質内の電子が玉突き衝突で弾き出される。

光電効果:　　光の粒子性

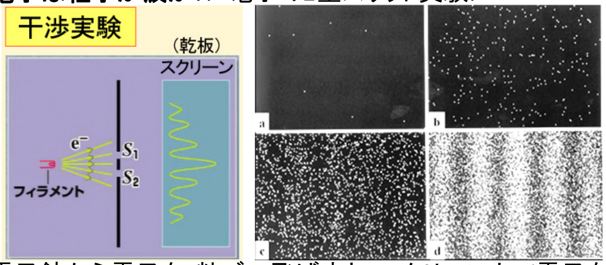


電子が弾き出される際に、光子はエネルギーEが$\hbar\omega$、運動量pが$\hbar k$の粒子の様に振る舞う。

　従って、光は"**波動性**"だけではなく"**粒子性**"も合わせ持つ。

7

電子は粒子か波か?:　電子の2重スリット実験:



電子銃から電子を1粒づつ飛ばすと、スクリーン上で電子を1粒づつ検出できるので、電子は"粒子"である。しかし、多数の電子を積算してみるとスクリーン上に電子の干渉縞(波紋)が現れるので、電子は"波"でもある。

結論: 電子と光子は"粒子"でもあり"波"でもある。これを新たに"量子"と名付ける。

8

ド・ブロイの物質波(de Broglie wave):

電子と光子だけでなく、全ての物質は"粒子性"と"波動性"を合わせ持つ。この物質の"波動性"のことをド・ブロイの物質波という。

　今、自由空間を速度vで動いている質量mの物質を考えてみよう。この物質の運動量pとエネルギーEは、

$$p = mv \quad (2.1), \qquad E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad (2.2),$$

となる。この時、この物質を(ド・ブロイの)物質波とみなすと、その波長λは、

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.3), \qquad (h\text{:プランク定数})$$

となる。また、この物質波の周波数fは、群速度v_g (=2$f\lambda$: 12頁の補足参照)を使うと、

9

$$f = \frac{v_g}{2\lambda} = \frac{v_g p}{2h} = \frac{m{v_g}^2}{2h} = \frac{E}{h}, \quad (2.4)$$

となる。

光子の運動量pとエネルギーE:

光子の場合は質量m=0なので、物質の場合の様に運動量pとエネルギーEを定義できない。しかし、電磁波で波長λと周波数fは分かっているので、(2.3)、(2.4)式を逆に使って光子の運動量pとエネルギーEを求めることができる。つまり、波長λの光の運動量pは、

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.3\text{の変形})$$

となり、周波数fの光のエネルギーEは、

$$E = hf \quad (2.4\text{の変形})$$

となる。

10

波数kと振動数ω:

波長λと周波数fの代りに、波数kと振動数ωと換算プランク定数$\hbar$を下記の様に定義する。

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \ (2.5), \qquad \omega \equiv 2\pi f \ (2.6), \qquad \hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \ (2.7),$$

この時(2.3)、(2.4)式は、

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (2.8), \qquad E = hf = \hbar\omega \quad (2.9),$$

と書ける。

(補足)　上記の様に物質波の波長λと周波数f、光子の運動量pとエネルギーEを定義すると多くの実験結果を矛盾なく説明できるが、なぜそうなるかという根本的な理由は分からない。そういうものだと受け入れるしかない。

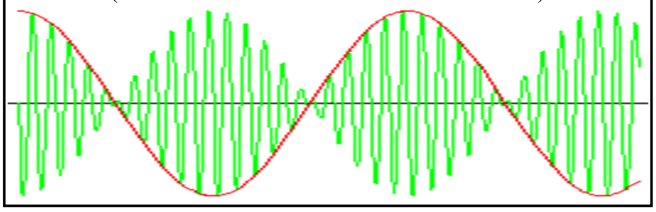
11

(補足)　通常、波長λ、周波数fの波の位相速度v_pは、$v_p = \lambda f (= \omega/k)$であるが、ド・ブロイの物質波の場合は、粒子の速度に相当するのは波の群速度v_g($= \partial\omega/\partial k$, (2.10)下図赤)で、位相速度$v_p$(緑)の2倍になっている。実際に(2.2),(2.8),(2.9)式を使うと、

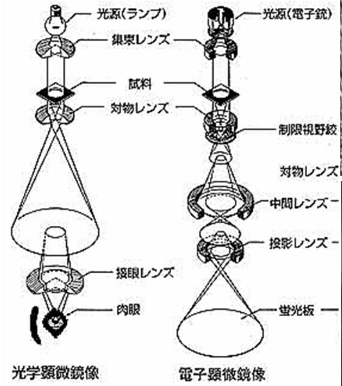
$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m}, \qquad v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{p}{m} = 2v_p,$$

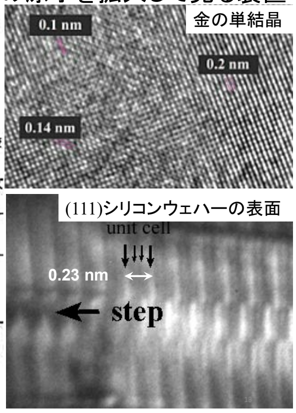
となる。

(注意: 下の動画では2倍になっていない!)

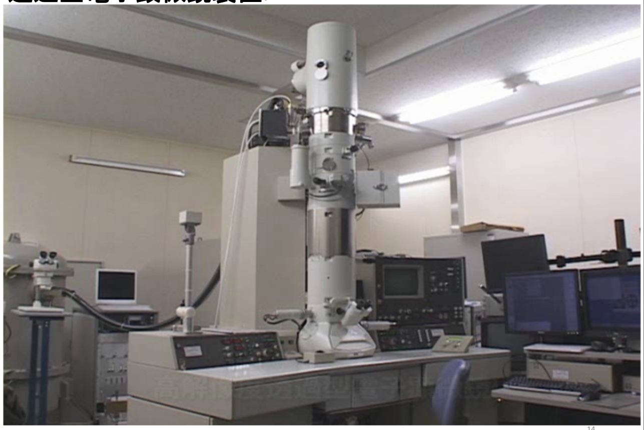


透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy):
電子の波動性を使って、物質内の原子を拡大して見る装置





透過型電子顕微鏡装置:



例題2.1　透過型電子顕微鏡の一般的な加速電圧であるV=200 [kV]で加速された電子の速度vと波長λを求めよ。

(解答)　電子のエネルギーEは、

$$E = e \times V = 1.60 \times 10^{-19} \times 2 \times 10^{5} = 3.20 \times 10^{-14}\ [J],$$

$$(e = 1.60 \times 10^{-19} [C]: \text{電子の電荷})$$

となる。よって、(2.2)式より電子の運動量 pは、

$$p = \sqrt{2 m_e E} = \sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 3.20 \times 10^{-14}}$$

$$= 2.41 \times 10^{-22}\ [kg \cdot m/s],$$

$$(m_e = 9.11 \times 10^{-31} [kg]: \text{電子の質量})$$

となる。従って、(2.1)式より電子の速度vは、

$$v = \frac{p}{m_e} = \frac{2.41 \times 10^{-22}}{9.11 \times 10^{-31}} = 2.65 \times 10^{8}\ [m/s] = 0.88 \times (\text{光速}),$$

となり、光速の88%まで加速される。

また、(2.3)式より電子の波長λは、

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2.41 \times 10^{-22}} = 2.75 \times 10^{-12}\ [m] = 2.75\ [pm],$$

となる。

一般的な結晶の格子定数は数百[pm]程度なので、可視光(λ=400~800[nm])の光学顕微鏡では、波長が長すぎて結晶格子内の原子は観察できない。しかし、電子波を使った電子顕微鏡ならば、波長が格子定数より充分短いので結晶格子内の原子が観察できる。

量子力学(Quantum Mechanics)の基礎:

- 原子や電子や光子は、"波動"でもあり"粒子"でもある"量子"である。その存在は空間的に広がっており、波動関数Ψであらわされる。波動関数の(絶対値の)2乗が粒子の存在確率となる。
- 量子の波動関数ΨとエネルギーEは、シュレーディンガー方程式と呼ばれる偏微分方程式を解くことで求められる。しかし、シュレーディンガー方程式の一般解を導くことは難しい。簡単な問題以外は近似もしくは数値計算を用いて解かなければならない。
- 物質内の全ての電子の波動関数ΨとエネルギーEが求まれば、電子の動き(電子状態)や物質の様々な物性がわかる。

シュレーディンガー方程式(Schrödinger equation):
ポテンシャルエネルギー(重力における位置エネルギーの様なもの)が$V(x, t)$である1次元空間(x方向)にいる質量mの粒子のシュレーディンガー方程式は、時間をtとすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}, (2.11)$$

$$(\Psi(x,t): \text{粒子の波動関数})$$

と書ける。

(補足)　ちなみに、古典力学での波動方程式では、(2.11)式の右辺の時間微分の項も2階微分になっている。

ここで、もし$V(x,t)$が時間に依存しないならば、波動関数$\Psi(x,t)$を空間成分$\varphi(x)$と時間成分$\tau(t)$の積に変数分離することができて、シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}+V(x)\varphi(x)=E\varphi(x), \quad (2.12)$$

$$\left(\Psi(x,t)=\varphi(x)e^{\frac{Et}{i\hbar}}\right)$$

と変形できる(付録1参照)。(2.12)式を定常状態のシュレーディンガー方程式という。また、定数Eは粒子のエネルギーEと等しいので、(2.12)式を解けばエネルギーEも求まる。

物質内のポテンシャルエネルギー$V(x)$を(2.12)式に代入して、物質内の全電子の波動関数Ψを求めれば、物質の様々な物性が計算できるが、一般には複雑で解けない 。

一方、粒子の運動量pは、波動関数(の空間成分)$\varphi(x)$に関する下記の偏微分方程式を解くことで得られる。

$$\mathcal{P}\varphi(x)=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}=p\varphi(x), \quad (2.13) \quad \left(\mathcal{P}\equiv\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

(2.13)式の$\mathcal{P}$を運動量演算子という。

(補足) $\Psi(x,t)$ではなくて、波動関数の空間成分$\varphi(x)$のことを、単に波動関数ということもある。

例題2.2　最も簡単な例である、自由空間内($V(x)=0$)の1個の電子の波動関数を、(2.12)式を解いて求めよ。

(解答) シュレーディンガー方程式(2.12)を解くと、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}=E\varphi(x), \qquad \frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x),$$

$$\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}=\left(\pm i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)^2\varphi(x),$$

$$\varphi(x)=ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}+be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}, \quad (a,b\text{: 複素定数})$$

となり、波動関数の空間成分$\varphi(x)$が求まる。従って、Ψは、

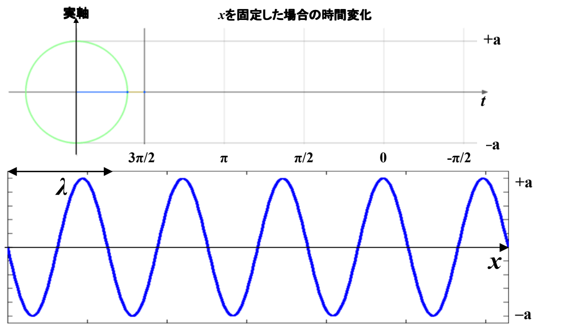
$$\Psi(x,t)=\varphi(x)e^{\frac{Et}{i\hbar}}=ae^{i\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x-\frac{Et}{\hbar}\right)}+be^{-i\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x+\frac{Et}{\hbar}\right)},$$

となる。また、(2.8)、(2.9)式を使うと、Ψは、

$$\Psi(x,t)=ae^{i\left(\frac{p}{\hbar}x-\frac{Et}{\hbar}\right)}+be^{-i\left(\frac{p}{\hbar}x+\frac{Et}{\hbar}\right)}$$
$$=ae^{i(kx-\omega t)}+be^{-i(kx+\omega t)},$$

となる。

(例題の補足) 例題の波動関数の第1項目は、xの正の方向に向かう波、第2項目は負の方向に向かう波をあらわしている。実際に、(aを実数と仮定して)第1項目の実数成分を取ると、 $\mathrm{Re}\left[ae^{i(kx-\omega t)}\right]=a\cos(kx-\omega t)=a\cos 2\pi(x/\lambda-f\cdot t),$



となり、xの正の方向に向かう波が三角関数として得られる(電気回路IIの指数関数形式のフェーザー表示と同じ理屈)。

また、第1項目と第2項目の運動量pを、(2.13)式を使ってそれぞれ計算してみると、

$$\text{第1項目:}\quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}=\sqrt{2mE}\varphi(x),$$
$$p=\sqrt{2mE},$$

$$\text{第2項目:}\quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}=-\sqrt{2mE}\varphi(x),$$
$$p=-\sqrt{2mE},$$

となり、第1項目が正の運動量を、第2項目が負の運動量を持っていることがわかる。また、これらは古典力学の結果($E=p^2/2m$)とも一致している。

(今週の課題のヒント)

仮に、電子の波動関数に、下記の長さLの周期的境界条件を付けると、　$\varphi(x+L)=\varphi(x),$

例題2.2の電子の波動関数$\varphi(x)$には、

$$ae^{ik(x+L)}+be^{-ik(x+L)}=ae^{ikx}+be^{-ikx},$$
$$ae^{ikx}\left(e^{ikL}-1\right)+be^{-ik(x+L)}\left(1-e^{ikL}\right)=0,$$
$$\left(ae^{ikx}-be^{-ik(x+L)}\right)\left(e^{ikL}-1\right)=0,$$

の制限が付く。これが、任意のxについて成り立っていないといけないので、

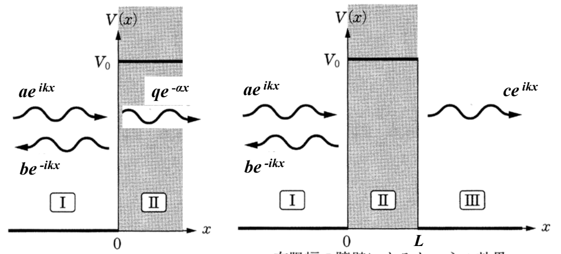
$$1=e^{ikL}=e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L}, \qquad \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L=2n\pi, \quad (n\text{: 整数})$$

となる。

この時、電子のエネルギーEにどんな制限が付くか？

⇒今週の課題

次回の予告: トンネル効果:
粒子がエネルギーのポテンシャル障壁を越えて向こう側にすり抜けてしまうという、量子力学特有の効果である。
まず、1次元ポテンシャル障壁V_0での電子波の透過と反射の計算を行い、その後有限幅のポテンシャル障壁によるトンネル効果の透過率を導出する。



有限幅の障壁によるトンネル効果

(付録1) 1次元の時間に依存しないポテンシャルエネルギー$V(x)$ 内にいる質量mの粒子のシュレーディンガー方程式は、時間をtとすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x)\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}, \quad (2.10)$$

($\Psi(x,t)$: 粒子の波動関数)

となる。
まず、この偏微分方程式の波動関数$\Psi(x,t)$を空間成分$\varphi(x)$と時間成分$\tau(t)$の積に変数分離してみる。すると、シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi(x)\tau(t)}{\partial x^2}+V(x)\varphi(x)\tau(t)=i\hbar\frac{\partial\varphi(x)\tau(t)}{\partial t},$$

$$\bigl(\Psi(x,t)\equiv\varphi(x)\tau(t)\bigr)$$

27

$$-\frac{\hbar^2\tau(t)}{2m}\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}+V(x)\varphi(x)\tau(t)=i\hbar\varphi(x)\frac{\partial\tau(t)}{\partial t},$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m\varphi(x)}\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}+V(x)=\frac{i\hbar}{\tau(t)}\frac{\partial\tau(t)}{\partial t},$$

と変形できる。ここで、上式の右辺と左辺を定数E: エネルギーと等しいとすれば、シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m\varphi(x)}\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}+V(x)=\frac{i\hbar}{\tau(t)}\frac{\partial\tau(t)}{\partial t}\equiv E,$$

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial\tau(t)}{\partial t}=E\tau(t), & (2.10) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2}+V(x)\varphi(x)=E\varphi(x), & (2.11) \end{cases}$$

と2つの微分方程式に分離できる。このうち、(2.10)式の方を解くと、

28

$$i\hbar\frac{\partial\tau(t)}{\partial t}=E\tau(t), \qquad \frac{\partial\tau(t)}{\partial t}=\frac{E}{i\hbar}\tau(t), \qquad \tau(t)=e^{\frac{Et}{i\hbar}},$$

となり、波動関数の時間成分$\tau(t)$が求まる。
また(2.11)式の方を定常状態のシュレーディンガー方程式という。これを解いて、$\varphi(x)$を求めると波動関数が

$$\Psi(x,t)=\varphi(x)e^{\frac{Et}{i\hbar}}$$

と求まる。

29

(付録2) 例題2.2で、xの正の方向に向かう波だけを考えると、a=1,b=0となり、波動関数φと電子の存在確率$|\varphi|^2$は、

$$\varphi(x)=e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x},$$

$$|\varphi(x)|^2\equiv\varphi(x)^*\varphi(x)=e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}\cdot e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}=1,$$

となる。これは、電子は位置xに依らず全空間に等確率で広がっていることを示している。
また、自由粒子($V(x)$=0)の場合は、電子は空間的に閉じ込められていないので、電子のエネルギーEに制限はなく、どんな正の値でもとれる(連続値になる)。
(付録2の補足) 規格化条件: 一般に波動関数は全空間での存在確率が1となるように、

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi(x)|^2dx=\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(x)^*\varphi(x)dx=1,$$

と規格化する。ただし、自由粒子の場合は無限遠(x=±∞)で存在確率が0にならないので、例外的に規格化できない。