

電子の運動と輸送現象 ← 金属の電気や熱は自由電子が運ぶ

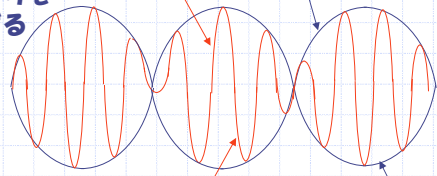
(1) 群速度と位相速度

一般の波 $U = U_0 e^{i(kx - \omega t)}$

わずかに周波数の違う波 $\omega \pm \Delta\omega$, $k \pm \Delta k$ の重ね合わせ

$$\begin{aligned} U &= U_0 [e^{i[(k+\Delta k)x - (\omega+\Delta\omega)t]} + e^{i[(k-\Delta k)x - (\omega-\Delta\omega)t]}] \\ &= U_0 e^{i(kx - \omega t)} [e^{i(\Delta k \cdot x - \Delta\omega \cdot t)} + e^{-i(\Delta k \cdot x - \Delta\omega \cdot t)}] \\ &= 2U_0 e^{i(kx - \omega t)} \cos(x\Delta k - t\Delta\omega) \end{aligned}$$

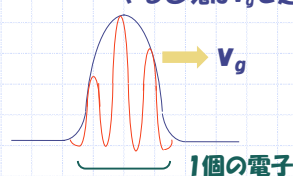
うなりを生ずる



もとの波の速さ (位相速度) $v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \left[\right]$

Envelopの速さ (群速度) $v_g = \left[\right]$

電子の塊 (波束) を入れてやると塊は v_g で進む

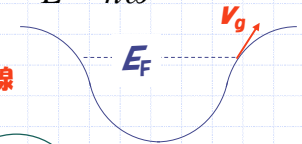


(2) エネルギーバンドが $E(k)$ のとき

$$E = \hbar\omega$$

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k}$$

エネルギーバンドの接線



3次元では

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E(k)}{\partial k_x}, \frac{\partial E(k)}{\partial k_y}, \frac{\partial E(k)}{\partial k_z} \right)$$

さらに ∇ で微分して

$$\frac{\partial v_g}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial k}$$

力積

力 動いた距離

外部電場 ε を δt だけかけたときの仕事は $\delta E = -e\varepsilon v_g \delta t$

一方 $\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) \delta k = \hbar v_g \delta k$ だから $-e\varepsilon v_g \delta t = \hbar v_g \delta k$ より $\hbar \frac{\partial k}{\partial t} = \left[\right]$

これより $\frac{\partial v_g}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} (-e\varepsilon)$
 $ma = F$ → 加速度 $1/m^*$ 力

別解: $p = \hbar k$ を微分して

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \hbar \frac{\partial k}{\partial t} = F = -e\varepsilon$$

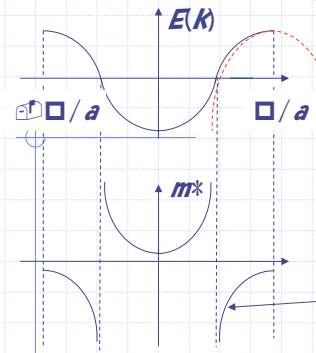
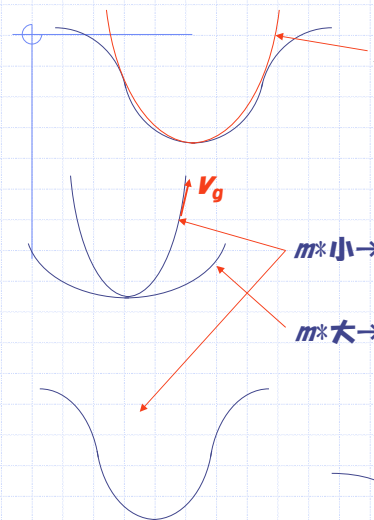
$$\text{よって } \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}$$

有効質量 effective mass
= エネルギーバンドの曲率

$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ 必ずしも自由電子でないエネルギーバンドを自由電子の式で近似したときの m^*

ある力 (電場) を加えたとき波束にどれだけの加速度が加わるか

m^* 小 → 軽い電子 → v_g { → 動き易い
← バンド幅 {
 m^* 大 → 重い電子 → v_g { → 動きにくい
← バンド幅 {



一次元強結合近似のエネルギーバンドの有効質量

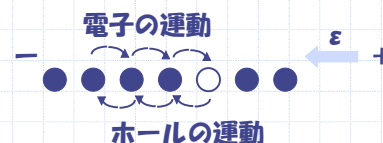
$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \left[\right]$$

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2 \cos ka}$$

バンドの上半分では $m^* < 0$ ホール波束は逆方向に加速される。(あたかも + 電荷をもったごとく)

ほとんどつまっているバンド



$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2|m^*|} < 0$$

エネルギーが上の方ほど安定 (風船のようなもの)

ホール: $m^* < 0$, $E < 0$, 正電荷 をもった粒子を考えればよい。

(3) 電気伝導

電場 ε があるときの運動方程式 (古典力学!)

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v = -e \varepsilon$$

加速度 摩擦力 電場による力

1) 力を切ったとすると $\varepsilon = 0$ だから

$$\frac{dv}{dt} = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right] \Rightarrow v = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right] \quad \tau : \text{緩和時間}$$

電子は平均 τ の時間内に散乱されて $v=0$ になる。

2) $\varepsilon \neq 0$ で平衡になったとすると $\frac{dv}{dt} = 0$ だから

$$v = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right] \text{ よって電流密度は } j = -nev = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right] \text{ だから}$$

$$\text{電気伝導率は } \sigma = \frac{j}{\varepsilon} = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right]$$

$$\text{あるいは移動度 } \mu = \frac{e\tau}{m} \text{ を使って } \sigma = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right]$$

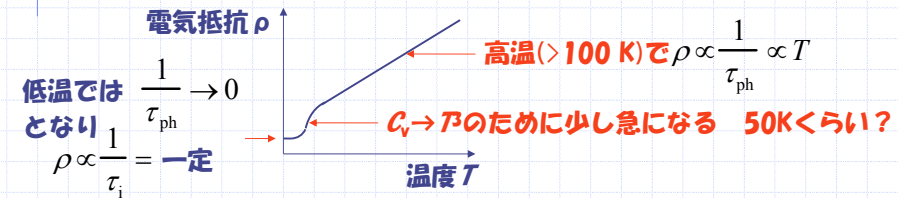
電気抵抗率 $\rho = \frac{1}{\sigma} \propto \frac{1}{\tau}$ のなかで金属では温度依存するのは τ

$$\text{実際には } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_i}$$

フォノンによる散乱 不純物による散乱(温度によらない)

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = C_v \cdot T \quad \text{高温(室温以上の温度)では } \frac{1}{\tau_{ph}} \propto T$$

格子比熱: 高温では一定(Dulong-Petitの法則)



不純物による散乱による一定値(残留抵抗)

金属の抵抗は低温ほど小さくなり、極低温で一定値となる。

(4) Hall効果

x 方向に電流 j_x を流し
 z 方向に磁場 B をかけながら
 y 方向の起電力 E_y を測る。

磁場 + 電場中で電子にかかる力は

$$\vec{F} = e(\vec{v} \times \vec{B} + \vec{E})$$

ローレンツ力 電場中の力 → 起電力

y 方向に電流は流れないから

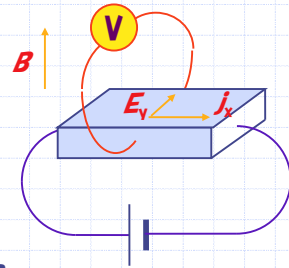
$$F_y = ev_x B - eE_y = 0 \Rightarrow E_y = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right]$$

$$\text{これに } j_x = -nev_x \text{ を入れて } E_y = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right] j_x B$$

R_H : Hall係数 cf. hole: 正孔

ホール係数 $R_H > 0$ ホール
 $R_H < 0$ 電子

$$R_H \rightarrow \text{キャリアー濃度 } n \xrightarrow{\sigma = ne\mu} \left[\begin{array}{c} \text{ホール} \end{array} \right] \mu = \frac{e\tau}{m} \text{ が求められる。}$$



(5) 熱伝導率 金属の熱伝導は主に自由電子による。

フォノン(格子振動)による熱伝導率との類推から、自由電子が運ぶ熱の熱伝導率は

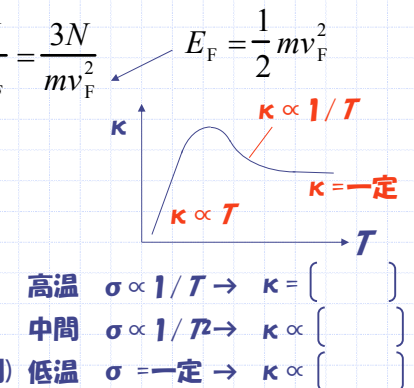
$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v_F l_F \quad \text{平均自由行程(フェルミレベルでの)} \quad l_F = v_F \tau$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T \cdot v_F \cdot v_F \tau$$

$$D(E_F) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3N}{mv_F^2}$$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2 N k_B^2 T \tau}{3m}}{\frac{Ne^2 \tau}{m}} = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right] T$$

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L \quad \text{Lorenz数=一定 (Wiedeman-Franzの法則)}$$



高温 $\sigma \propto 1/T \rightarrow \kappa = \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right]$
中間 $\sigma \propto 1/T^2 \rightarrow \kappa \propto \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right]$
低温 $\sigma = \text{一定} \rightarrow \kappa \propto \left[\begin{array}{c} \text{ } \end{array} \right]$

さまざまな物質の熱伝導率

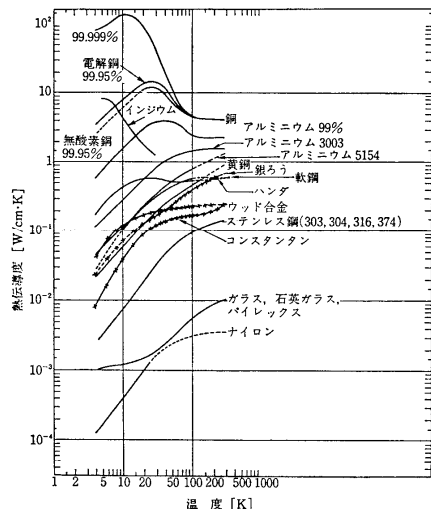


図 5.2 熱伝導率
(BOC 社, "Cryogenic Data Chart" より)

また $\frac{dE(k)}{dt} = \frac{dE}{dp} \frac{dp}{dt} = -v \cdot (ev \times B) = 0$
 v と B の外積は $\perp v$ 。しかるに $\perp$ なものの内積は 0。

したがって電子はエネルギー一定の面(フェルミ面)上を動く(左下図)。

$\omega_c = \frac{eB}{m}$ を満たすマイクロ波を吸収する。
サイクロトロン共鳴

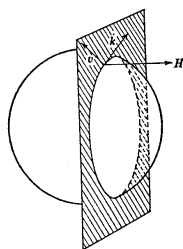
m^* を求める実験法

マイクロ波の吸収

$\hbar\omega_c = \text{一定}$

軽い電子 重い電子

B



(6) サンクロトロン振動 磁場中の自由電子は円運動をする。

自由電子の運動方程式

$$\frac{dp}{dt} = m \frac{dv}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad \text{ローレンツ力}$$

磁場中 B/z のとき

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{eB}{m} v_y = -\omega_c v_y \quad \frac{dv_y}{dt} = \omega_c v_x \quad \omega_c = \frac{eB}{m}$$

電子は xy 面で円運動をする。

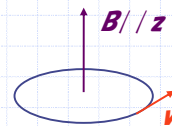
$$\begin{cases} v_x = v_0 \cos \omega_c t \\ v_y = v_0 \sin \omega_c t \end{cases}$$

これより

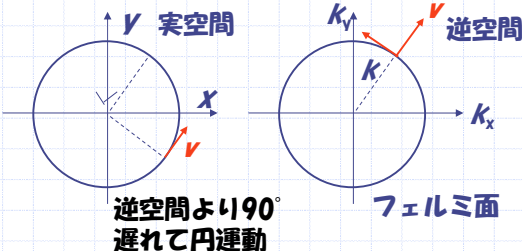
$$\begin{cases} x = \frac{v_0}{\omega_c} \sin \omega_c t \\ y = -\frac{v_0}{\omega_c} \cos \omega_c t \end{cases}$$

ちなみに

$$|r| = \frac{v_0}{\omega_c} = \frac{m}{eB} v_0 = \frac{|p|}{eB}$$



サンクロトロン振動数



(7) 量子振動

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

前項のような円運動は水素の1s軌道と同じように量子化される。

(円周) = (波長) × (整数) **ボーアの量子化条件**

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} \quad \Rightarrow \quad r \cdot p = n\hbar$$

円運動では $|r| = \frac{|p|}{eB}$ だったから $\frac{p}{eB} \cdot p = n\hbar$

運動エネルギー

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{eB}{\hbar} n + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \\ &= \left[\right] n + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \end{aligned}$$

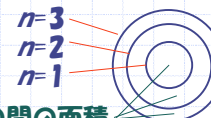
$$k^2 = \frac{eB}{\hbar} n \quad S_k = \pi(k_x^2 + k_y^2) \quad \text{円の面積を使って}$$

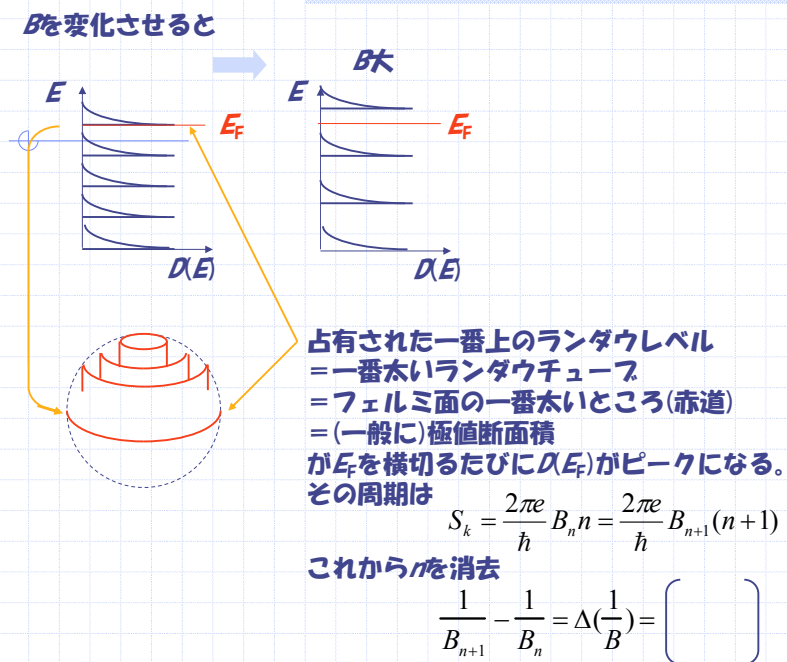
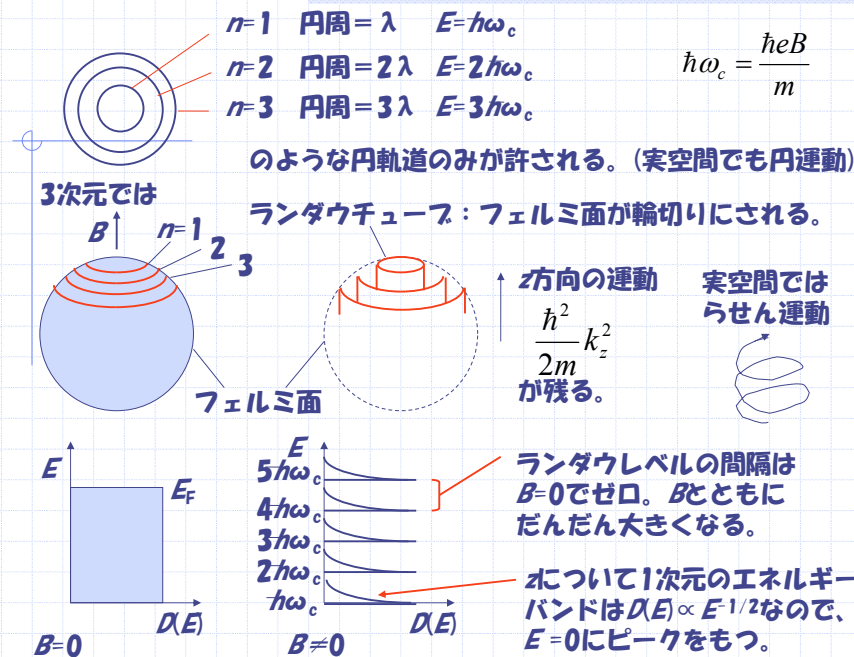
$$S_k = \frac{2\pi eB}{\hbar} n$$

$$S_k \text{ は } \frac{2\pi eB}{\hbar} \text{ の}$$

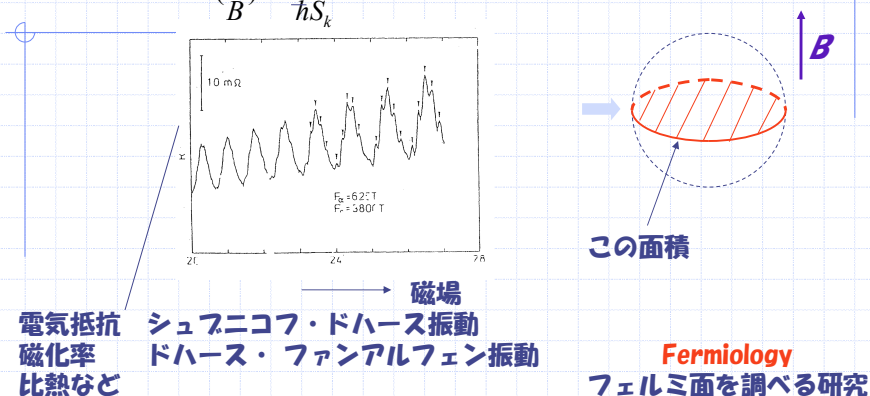
整数倍に量子化される。

この間の面積が等しい



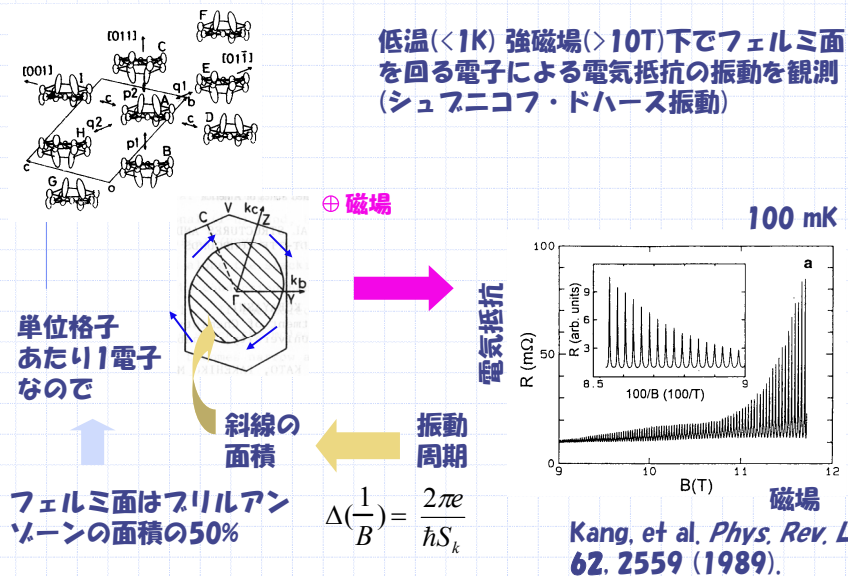


低温強磁場で磁場をスキャンすると金属のあらゆる
 性質に周期 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_k}$ の振動現象が見られる。



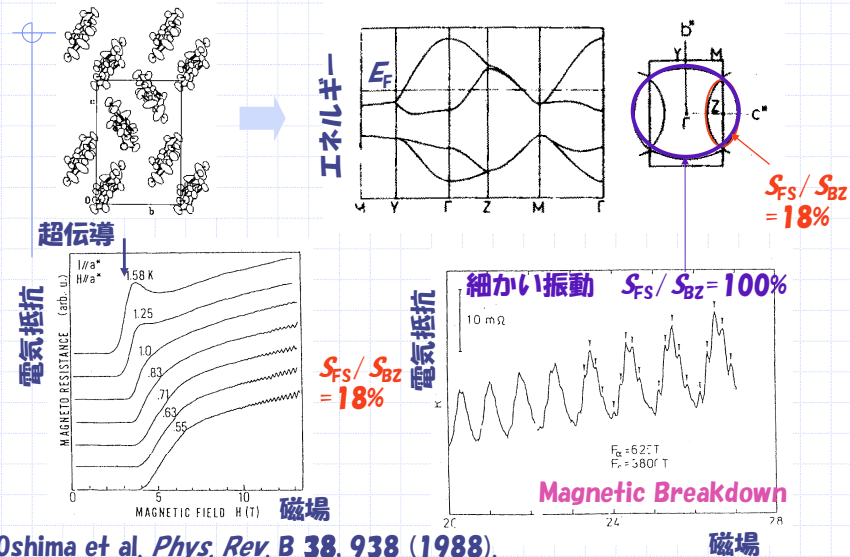
D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge (1984).
 J. Wosnitzer, *Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*, Springer (1996).
 M. V. Kartsovnik, *Chem. Rev.* **104**, 5737 (2004).

β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のシュフニコフ・ドハース振動



κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のシュフニコフ・ドハース振動

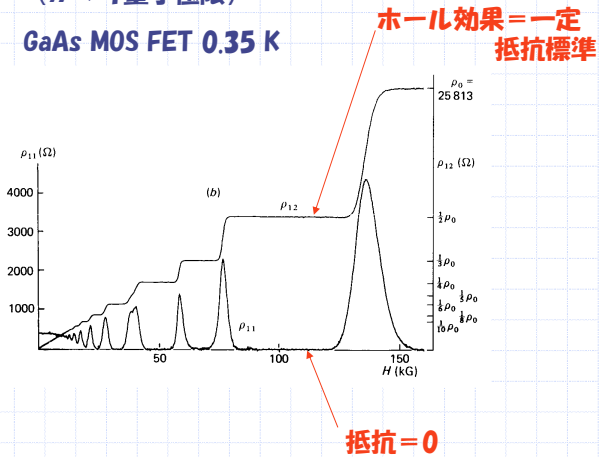
単位格子に4分子 → 単位格子に2電子 → $S_F/S_{BZ} = 100\%$



量子ホール効果

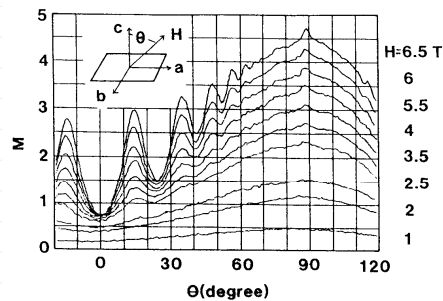
シュフニコフ・ドハースの振幅が大きくなって $R \rightarrow 0$ に達したもの。
 B が大きくなってランダウレベル数個になったとき。
 ($n \rightarrow 1$ 量子極限)

GaAs MOS FET 0.35 K

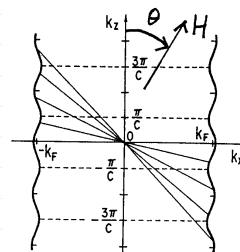


角度依存磁気抵抗振動(AMRO)

θ-(BEDT-TTF)₂I₃



磁場を傾けながら
電気抵抗を測定



$$\tan \theta = \frac{n \frac{\pi}{c}}{k_F}$$

$$ck_F \tan \theta = n\pi$$

梶田振動(山地振動)

Kajita, *Solid State Commun.* **70**, 1189 (1989).
 Kartsovnik, *JETP Lett.* **48**, 541 (1988).
 Yamaji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1520 (1989).

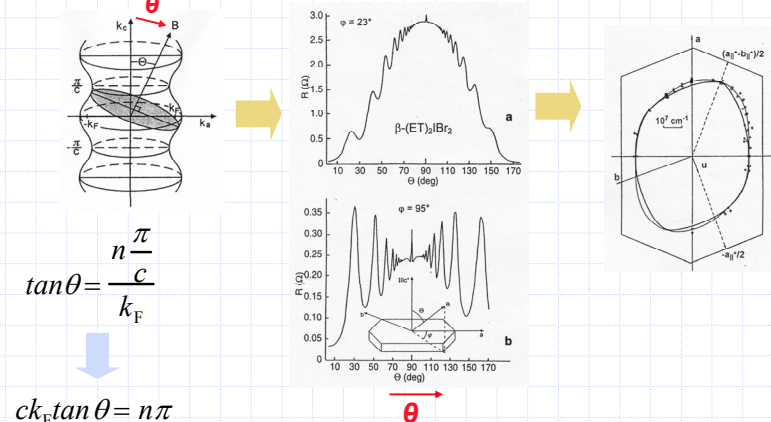
角度依存磁気抵抗振動(AMRO)

磁場を傾けながら
電気抵抗を測定

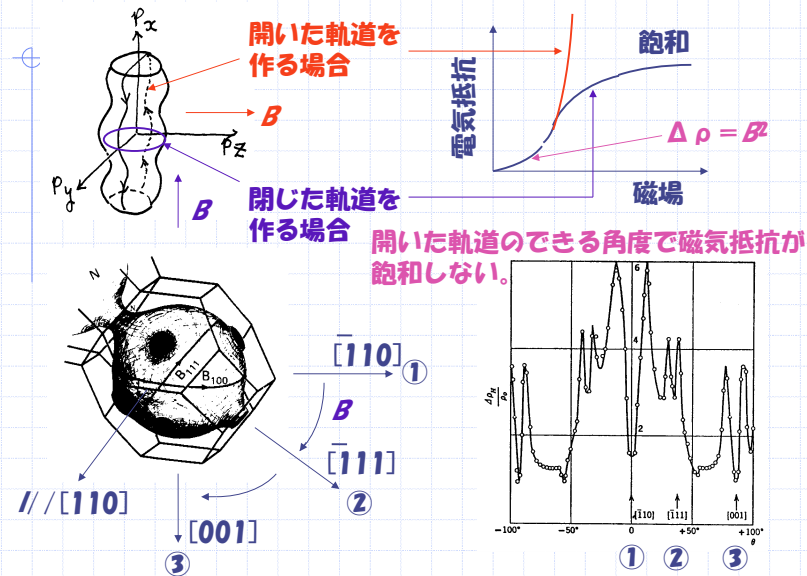
β-(BEDT-TTF)₂I₃

振動の間隔

k_F の位置



従来の角度依存磁気抵抗：銅のフェルミ面



パウリ常磁性 (金属自由電子の磁化率)

磁場をかけると↓よりも↑の方が安定になる。

$$E_{\uparrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu H$$

$$E_{\downarrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu H$$

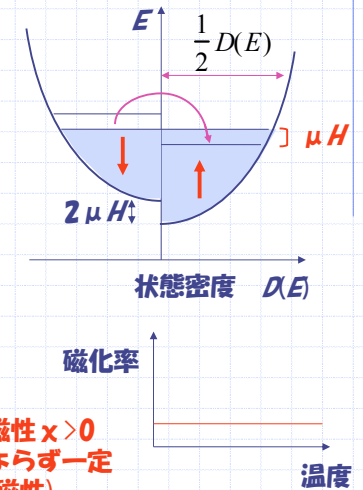
磁化 $M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$

$$= \mu \frac{1}{2} D(E) \times 2\mu H$$

磁化率 $\chi = \frac{M}{H} = \mu^2 D(E_F)$

電子比熱係数 $\gamma = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2$ だから $\frac{\chi}{\gamma} = \left(\frac{\mu^2 D(E_F) k_B^2}{\frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2} \right) = \text{一定}$ Wilson比

有効質量が変わっても χ と γ の比は一定。



金属の光学的性質 (プラズモン)

金属に光をあてたとき、交流電場はどう入るか。

$$D(\omega) = \epsilon_0 E(\omega) + P \quad D(\omega) = \epsilon \epsilon_0 E(\omega)$$

両式から $\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}$

Eによってゆすられる電子の運動方程式 $m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE$

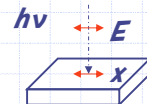
E, $x \propto e^{i\omega t}$ とすると $-m\omega^2 x = -eE \rightarrow x = \left(\frac{eE}{m\omega^2} \right)$

$P = -nex = \left(-\frac{ne^2 E}{m\omega^2} \right)$ **プラズマ振動数**

これを上の式に入れて $\epsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)$

Maxwell方程式 $\mu_0 \frac{\partial^2 D}{\partial^2} = \nabla^2 E$ に $E \propto e^{i(Kr - \omega t)}$ を入れると

$\mu_0 \epsilon_0 \epsilon \omega^2 = K^2 \rightarrow \omega^2 - \omega_p^2 = c^2 K^2$



$$\omega^2 - \omega_p^2 = c^2 K^2$$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

$\omega < \omega_p \rightarrow K$ 虚数

金属中で $E \propto e^{-Kr}$ と減衰
光はなかに入らないで全反射：金属光沢
 ω_p 通常の金属：近紫外 有機導体：近赤外

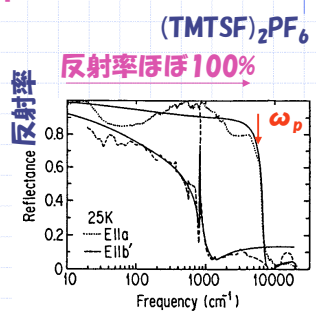
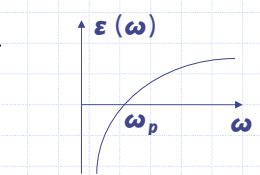
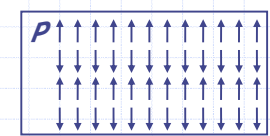
$\omega > \omega_p \rightarrow K$ 実数

$E \propto e^{-iKr}$ 金属も紫外線には透明

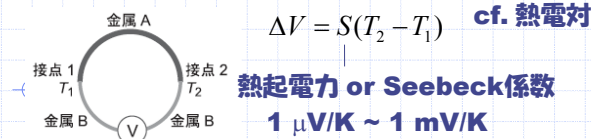
$\omega = \omega_p \rightarrow D = 0 \rightarrow E = -\frac{1}{\epsilon_0} P = \frac{nex}{\epsilon_0}$

$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{ne^2}{\epsilon_0} x \rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_p^2 x = 0$

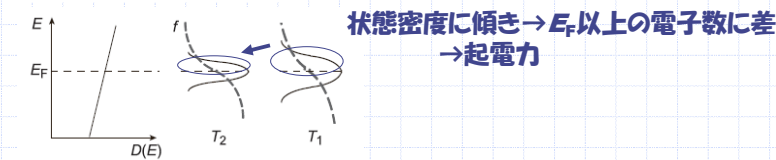
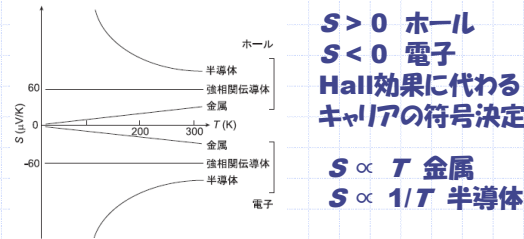
電子は ω_p の固有振動をする：プラズマ振動



熱起電力: 異種金属の接点を異なる温度に保つと、温度差に比例する電圧発生

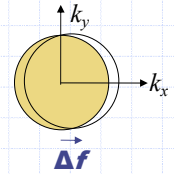


廃熱利用→数100 K温度差→熱電発電



輸送方程式 電子数 = $2 \times (\text{フェルミ面の体積}) / (2\pi/L)^3$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \int dS dk = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{dS}{v_k} dE$$



⊕ 電場 ε を掛けてフェルミ分布を Δf ずらす

$$\left. \begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial E} v_{\mathbf{p}} e \varepsilon \\ \Delta f &= \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v_{\mathbf{p}} e \tau \end{aligned} \right\}$$

デルタ関数とみなす

緩和時間近似 $\frac{df}{dt} = -\frac{\Delta f}{\tau}$

これによる電流は

$$J = e \int \int \mathbf{v} \Delta f dk = e \int \mathbf{v} \Delta f \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \frac{dS}{v_k} dE = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{v_k} dE$$

$$J = e^2 K_0 \varepsilon \quad \text{or} \quad \sigma = e^2 K_0 \quad \text{ただし} \quad K_0 = \frac{\tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{v_k} dE = \frac{\tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}^2 \frac{dS}{v_k}$$

バンド→ v^2 を積分→電気伝導度 (ただし τ が分からない)

温度勾配による輸送は $e\varepsilon \rightarrow \frac{E(k) - \mu}{T} (-\nabla T)$ と置き換えればいいので

$$J = \frac{e}{T} K_1 (-\nabla T) \quad K_1 = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}^2 (E(k) - \mu) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{v_k} dE$$

電場と温度勾配と両方存在: $J = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{e}{T} K_1 (-\nabla T)$ ①

熱流 U については $(E(k) - \mu)/e$ の次数を上げて

$$U = e K_1 \varepsilon + \frac{1}{T} K_2 (-\nabla T) \quad \text{②} \quad K_n = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}^2 (E(k) - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{v_k} dE$$

ただし任意の関数 Φ のフェルミ面での積分について

$$\int \Phi(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = \Phi(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial^2 \Phi(E)}{\partial E^2} \right]_{E=E_F} + \dots$$

に $\Phi(E) = (E_F - \mu) K_0(E)$ を入れると $\Phi(E) = (E_F - \mu)^2 K_0(E)$ を入れると

$$K_1 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial K_0(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad \sigma = e^2 K_0 \quad K_2 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 K_0(E_F)$$

①で $J = 0$ と置くと

$$\varepsilon = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \nabla T \quad S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad \sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}$$

金属の熱起電力は T に比例

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{6eE_F} \quad N = \frac{V}{3\pi^2} \times \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

1次元バンドで以下の式を使って

$$D = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{L}{\pi} \frac{\partial k}{\partial E} \quad \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial E} = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial N}{\partial E} \right) = \frac{1}{L} \frac{\partial k}{\partial E} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{L}{\pi} \frac{\partial k}{\partial E} \right) = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{\frac{\partial E}{\partial k}} \right) = - \frac{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}{\left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)^2}$$

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) / \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)^2 \right]_{E=E_F} \quad \left\{ \begin{aligned} E &= \alpha + 2\beta \cos ka \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} &= -2\beta a^2 \cos ka \end{aligned} \right.$$

熱起電力はバンドの曲率に比例

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{6e\beta} \frac{\cos k_F a}{1 - \cos^2 k_F a} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{6e\beta} \frac{\cos(\pi\rho/2)}{1 - \cos^2(\pi\rho/2)}$$

半導体では $\sigma \propto \exp(E_a/T)$ を使うと

$$S = \frac{1}{e} \frac{E_a}{T}$$

半導体の熱起電力は T に反比例

