固体物理学 I 講義ノート

井野明洋 ino@hiroshima-u.ac.jp

広島大学

2017年11月14日

第7章

周期場中の電子

― 規則正しく永遠に。

7.1 導入

■ 食い違い

第4章のゾンマーフェルト模型で、金属の電気抵抗率から平均自由行程 ℓ を算出した ら、図 4.13 のように、低温で数万 Å を超えてしまった。 つまり、電気抵抗の実験では、 どういうわけか、固体中の原子による伝導電子の散乱が 観測されない。 一方で、第5章 の回折実験では、結晶を構成している原子による電子の波の散乱が、確かに、観測されて いる。 この深刻な 食い違い は、どうやったら折り合いをつけられるのだろうか?

なぜ、ブラッグ散乱は電気抵抗実験で観測されないのだろうか? 「電気抵抗の原因にな る散乱」と、「電子線回折として観測される散乱」は、何が違うのだろうか?

■ 問題の整理

回折実験と抵抗実験は、どちらも周期場による電子の散乱に関係するが、よく考える と、微妙に状況が異なる。回折実験では、外から来た電子を、外に弾き出す散乱を観測す る。固体外部では平面波が固有状態であり、平面波から平面波への単独散乱を想定して いる。一方、抵抗実験では、固体の中の電子が散乱され、散乱後も固体内部にとどまるた め、何度も多重散乱されることになり、平面波はもはや定常状態ではない。 従って、まず は最初に、定常状態を探し出す必要がある。 具体的には、**周期場中の電子の固有状態** を 求めることになる。

■ 課題

周期場中の電子の定常状態を、探し出す。

■ 方針

シュレーディンガー方程式を、逆空間に召喚する。Bloch の定理。バンド理論。

7.2 ブロッホ波

■ 位置表示と波数表示

結晶格子による 周期場

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r});$$
 $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ (7.1)

を仮定して、電子の固有状態 ψ(r)を求める。 シュレーティンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{d\psi(\mathbf{r})}{dt} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r})$$
(7.2)

で与えられる。 これをフーリエ変換して、位置表示 から 波数表示 に移行する。 波動関 数のフーリエ分解は、 (7.3)

数のフーリエ分解は、 $\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (7.3) となる。ただし、 $\sum_{\mathbf{k}}$ は、 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$ についての和で、非ユニタリな離散フーリ エ変換を採用した。 連続フーリエ変換との関係は、補遺 A を参照せよ。 (7.1) 式を満たす 周期場 V(r)のフーリエ成分は、逆格子の波数ベクトル G でのみ値をもつ。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}; \qquad \mathbf{G} = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3$$
(7.4)

となる。 次に、 $V(\mathbf{r})$ と $\psi(\mathbf{r})$ の単純積をフーリエ変換すると、畳み込み和になる。

$$V(\mathbf{r}) \cdot \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}'} \Psi_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$$
$$= \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

また、運動エネルギーについては、フーリエ変換の微分則(A.16)が使える。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}}\left(\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}\Psi_{\mathbf{k}}\right)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

これらの結果を、(7.2) 式に代入して、e^{ik}r の係数をまとめると、**波数表示** のシュレーディ ンガー方程式が得られる。

$$i\hbar \frac{d\Psi_{\mathbf{k}}}{dt} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$$

自由電子の運動エネルギーに由来する放物線状の分散を

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + V_0 \tag{7.6}$$

とおいて整理すると、

$$i\hbar \frac{d\Psi_{\mathbf{k}}}{dt} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}\neq 0} V_{\mathbf{G}}\Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$$
(7.7)

となる。 右辺が α Ψk であれば、定常状態になる。 従って、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}\neq 0} V_{\mathbf{G}}\Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = E\Psi_{\mathbf{k}}$$
(7.8)

を満たす $\Psi_{\mathbf{k}}$ の組を求め、(7.3) 式に代入すれば、固有状態の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ が得られる。

■ 行列表記

簡単にするため、一次元に限定して G = ng を (7.7) 式に代入する。

$$i\hbar \frac{d\Psi_k}{dt} = \varepsilon_k \Psi_k + \sum_{n \neq 0} V_{ng} \Psi_{k-ng}$$
$$= \dots + V_g \Psi_{k-g} + \varepsilon_k \Psi_k + V_{-g} \Psi_{k+g} + V_{-2g} \Psi_{k+2g} + \dots$$

 Ψ_{k+g} や、 Ψ_{k+2g} についても、同様の式が成り立つ。

$$i\hbar \frac{d\Psi_{k+g}}{dt} = \dots + V_{2g}\Psi_{k-g} + V_g\Psi_k + \varepsilon_{k+g}\Psi_{k+g} + V_{-g}\Psi_{k+2g} + \dots$$
$$i\hbar \frac{d\Psi_{k+2g}}{dt} = \dots + V_{3g}\Psi_{k-g} + V_{2g}\Psi_k + V_g\Psi_{k+g} + \varepsilon_{k+2g}\Psi_{k+2g} + \dots$$
$$\vdots$$

これらを行列にまとめると、

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \vdots \\ \Psi_{k-g} \\ \Psi_{k} \\ \Psi_{k+g} \\ \Psi_{k+2g} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \psi_{g} & \psi_{k-g} & \psi_{-g} & \psi_{-2g} & \cdots \\ \cdots & \psi_{g} & \psi_{k} & \psi_{-g} & \psi_{-2g} & \cdots \\ \cdots & \psi_{2g} & \psi_{g} & \psi_{k+g} & \psi_{-g} & \cdots \\ \cdots & \psi_{3g} & \psi_{2g} & \psi_{g} & \psi_{k+2g} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \Psi_{k-g} \\ \Psi_{k} \\ \Psi_{k+g} \\ \Psi_{k+2g} \\ \vdots \end{pmatrix}$$
(7.9)

となる。 右辺のハミルトニアン行列の対角要素 ε_k は、摂動前の時間発展を表す。 非対 角要素 V_{ng} が、周期場によるブラッグ散乱を表し、波数 k の状態から波数 k-ng の状態 に時間とともに移動することを示している。 非対角要素による電子の運動量変化が、す べて、(5.20) 式の条件 $k_f = k_i + ng$ を満たしていることに注意せよ。 また、(7.5) 式から $V_{-ng} = V_{ng}^*$ なので、<u>右辺の行列はエルミート</u>になる。 線形代数によれば、エルミート行列 は **必ず** 対角化することができて^{*1}、行列の次元と同じ数の固有ベクトルが存在する。 そ こで、固有方程式

$$\begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ \cdots & \varepsilon_{k-g} & V_{-g} & V_{-2g} & V_{-3g} & \cdots \\ \cdots & V_g & \varepsilon_k & V_{-g} & V_{-2g} & \cdots \\ \cdots & V_{2g} & V_g & \varepsilon_{k+g} & V_{-g} & \cdots \\ \cdots & V_{3g} & V_{2g} & V_g & \varepsilon_{k+2g} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \Psi_{k-g} \\ \Psi_k \\ \Psi_{k+g} \\ \Psi_{k+2g} \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \vdots \\ \Psi_{k-g} \\ \Psi_k \\ \Psi_{k+g} \\ \Psi_{k+2g} \\ \vdots \end{pmatrix}$$
(7.10)

を解いて、得られた固有ベクトルの各成分 · · · Ψ_{k-g} , Ψ_k , Ψ_{k+g} , Ψ_{k+2g} , · · · を、(7.3) 式の フーリエ変換で波動関数に戻せば、**周期場中の電子の固有状態** が得られる。

$$\psi_k(x) = \sum_n \Psi_{k+ng} e^{i(k+ng)x}$$
(7.11)

ブラッグ散乱における運動量条件 (5.20) の帰結として、波数kの状態は波数k+ngの状態 と混成するが、それ以外の状態とは決して混成しないことが、(7.9) 式から読み取れる。

^{*1} 対角化可能な演算子の必要十分条件は $\hat{N}\hat{N}^{\dagger} = \hat{N}^{\dagger}\hat{N}$ で与えられ、正規演算子と呼ばれている。 エルミー ト演算子 $\hat{A} = \hat{N}^{\dagger}$ やユニタリ演算子 $\hat{U}\hat{U}^{\dagger} = \hat{1}$ は、正規演算子の部分集合になる。



図 7.1 結晶中では、ブラッグ散乱により、波数 k_0 の状態が波数 $k_0 + ng$ の状態と混成 するが、それ以外の状態と混じり合うことはない。

■ ブロッホの定理

三次元でも同様の議論が成立するので、(7.2) 式の解は、波数が逆格子ベクトルだけ離れた平面波 e^{i(k+G)}rの線形結合になる。

ブロッホ波の波数表示
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$
 (7.12)

ただし、 $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3$ は逆格子ベクトルで、 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$ 。ここで、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{\mathbf{C}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ が周期関数になることを用いると、次の表現が得られる。

ブロッホ波の位置表示 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.13)$

ただし、 $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ は実格子ベクトル。 従って、(7.2) 式の解は、平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ の振幅を、周期関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ で 変調させたもの になる。 これを ブロッホ状態 と呼び、 (7.12) 式と (7.13) 式の二通りの表現がある。 以上をまとめると、次のようになる。



固有状態とは、すなはち定常状態であり、エネルギーや運動量など、あらゆる観測量の 期待値が時間変化しない。 つまり、固有状態が運ぶ電流は、散逸することがない。 周期 場によるブラッグ散乱により、固有状態が平面波からブロッホ波に再構成されるが、電気 抵抗が生じることはない。

規則正しく波打つ電子の、規則正しく並んだ原子による、規則正しい散乱は、 必ず、定常解が存在する。

■ 平面波とブロッホ波

ここでは実逆を対比するため、一時的に、連続波数表示を採用する。 任意関数 $f_0(\mathbf{r})$ を、 各ブラベー格子点に配置すると、周期関数 $u(\mathbf{r}) = f_0(\mathbf{r}) * \sum_{\mathbf{R}} \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} f_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ に なり、そのフーリエ変換 $U(\mathbf{k}) = F_0(\mathbf{k}) \cdot \sum_{\mathbf{G}} \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{G})$ は、 $F_0(\mathbf{k})$ を包絡線とするデルタ列に なる。

周期関数 $u(\mathbf{r}) \xleftarrow{FT} F_0(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}} \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{G})$

実空間に、平面波 e^{ikor}を掛け合わせると、ブロッホ波 (7.13) になる。

平面波(真空中)
$$e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}} \xleftarrow{FT} (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)$$

ブロッホ波(結晶中) $u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}} \xleftarrow{FT} F_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \sum_{\mathbf{G}} \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0-\mathbf{G})$

逆空間では、 $\delta^{3}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{0})$ との畳み込み積分がなされ、逆空間全体が + \mathbf{k}_{0} ほど平行移動して、 ブロッホ波の波数表示 (7.12) になる。 この関係は、まさしく、並進変調則 (A.14b) が示 すところだ。例として、標準偏差 $\sigma = 0.2a$ のガウシアンを繰り返し単位 $f_{0}(\mathbf{r})$ とした周期 関数を図 7.2(a) に、波長 8a の平面波を図 7.2(b)、両者の掛け合わせによって得られるブ ロッホ波を図 7.2(c) に示す。



図 7.2 ブロッホ波の合成。 (a) 波長 8a の平面波 $\psi_{k_0}(x) = e^{ik_0x}$ 。 (b) 周期関数 u(x+a) = u(x)。 (c) ブロッホ波 $\psi_{k_0}(x) = u(x) e^{ik_0x}$ 。

106

*2 $\psi(\mathbf{r})$ が、ハミルトニアンの固有状態なので、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = E\psi(\mathbf{r},t)$ より、時間発展は $\psi(\mathbf{r},t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(\mathbf{r},0)$ で与えられる。 従って、(7.14) 式より $\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r},t) = C(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r},t)$ であり、 $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ の固有値 $C(\mathbf{R})$ は時間変化せ ず、保存量となる。

 $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$

となり、さらに
$$\mathbf{k} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{1}{2\pi} \left(\theta_1 \mathbf{g}_1 + \theta_2 \mathbf{g}_2 + \theta_3 \mathbf{g}_3 \right)$$
 とおくと、 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \,\delta_{ij}$ より、

$$C(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$
(7.15)

と表すことができる。 これを、

 $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r})$ とおいて整理すると、

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\,\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

比条件
$$\int \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \int \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \downarrow \emptyset |C(\mathbf{R})| = 1$$
なので、 $C(\mathbf{a}_j) = e^{i\theta_j} \mathfrak{E} \mathfrak{s} \langle \mathfrak{E} \rangle$
 $C(\mathbf{R}) = C(\mathbf{a}_1)^{n_1} C(\mathbf{a}_2)^{n_2} C(\mathbf{a}_3)^{n_3} = e^{i(n_1\theta_1 + n_2\theta_2 + n_3\theta_3)}$
となり、さらに $\mathbf{k} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{1}{2\pi} (\theta_1 \mathbf{g}_1 + \theta_2 \mathbf{g}_2 + \theta_3 \mathbf{g}_3)$ とおくと、 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \downarrow \emptyset$ 、

より、
$$[\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$$
 となるため、 $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ と $\hat{\mathcal{H}}$ の同時固有状態 $\psi(\mathbf{r})$ が存在する。
 $\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r})$ (7.14
そして、 $\hat{\underline{T}}_{\mathbf{R}}$ の固有値 $C(\mathbf{R})$ が **保存量** になる^{*2}。 次に、 $C(\mathbf{R})$ の関数形を求めよう。 規格

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r})$$
(7.14)
そして、 $\underline{\hat{T}_{\mathbf{R}}} \text{ の固有値 } C(\mathbf{R}) \text{ が } \mathbf{R} \mathbf{F} \mathbf{\Xi} \text{ になる}^{*2}$ 。次に、 $C(\mathbf{R})$ の関数形を求めよう。 規格
化条件 $\int \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \int \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ より $|C(\mathbf{R})| = 1$ なので、 $C(\mathbf{a}_j) = e^{i\theta_j}$ とおくと、

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{H}} \psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{\mathcal{H}} \hat{T}_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$$

ポテンシャルの周期性 $\hat{V}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \hat{V}(\mathbf{r})$ より、結 晶中では

離散並進対称性

が成り立つ。格子ベクトル $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$$
 $\hat{\mathcal{E}}$ $\hat{\mathcal{I}}(\mathbf{r})$ $\hat{\mathcal{E}}$ $\hat{\mathcal{I}}(\mathbf{r})$ $\hat{\mathcal$

対称操作 保存量 エネルギー 時間並進 空間並准 運動量

結晶運動量

離散空間並進

表 7.1 物理における対称性と保存量

■ 対称性と保存則

による空間並進操作を、În と表すと、

るが、 *C*(**R**) = *e^{ik·R}* = *e^{i(k+G)·R}* が成り立つので、(7.15) 式で導入された結晶波数には **不 定性** がある。 従って、

k と k+G を区別せず、同じ結晶波数として扱う

と、結晶運動量保存則 が成立する。 振り返ると、(5.20) 式のラウエ条件 $\mathbf{k}_{f} = \mathbf{k}_{i} + \mathbf{G}$ は、 まさしく、結晶運動量の保存則を体現している。



電場によって電子気体に運動量が与えられると、その運動量は散逸することがなく、保存 される。 結局のところ、周期場は電気抵抗を生じない。

7.3 二準位問題

無限次元の行列に挑戦する前に、まず、二準位系の固有方程式の解 を整理しておこう。 二つの状態の線形結合 $|\psi\rangle = C_1 |1\rangle + C_2 |2\rangle$ を考え、固有方程式

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & V^* \\ V & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$
(7.16)

を解く。 各状態の混成前のエネルギーを ε_1 と ε_2 、両者の間の移動積分を $V = \langle 2|\hat{H}|1 \rangle = \langle 1|\hat{H}|2 \rangle^*$ とした。 移項して左辺にまとめる。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 - E & V^* \\ V & \varepsilon_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$
(7.17)

■ エネルギー固有値

永年方程式を解けば、エネルギー固有値 E が求まる。

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & V^* \\ V & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E^{2} - (\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})E + \varepsilon_{1}\varepsilon_{2} - |V|^{2} = 0$$

二準位混成のエネルギー
$$E = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}\right)^2 + \left|V\right|^2}$$
 (7.18)

高い方の解を E_+ 、低い方の解を E_- とおき、混成前後のエネルギー準位の関係を図 7.3 に 示す。 根号の中の2つの項の大小関係を考えると、 $|V| \ll \left|\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2}\right|$ であれば、非対角要 素 V によるエネルギー固有値 E の変化は小さい。 その対偶として、非対角要素 V によっ てエネルギー固有値 E が変化するのは、以下の領域に限定される。

$-2 V \lesssim \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \lesssim 2 V $	(7.19)

■ 混成比

(7.17)式より、確率振幅の比を



図 7.3 二準位混成によるエネルギーの変化。

と表すことができる。 $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$ となるように規格化するので、状態 $|\psi\rangle$ の中で $|2\rangle$ の成分が占める割合は、

$$|C_2|^2 = \frac{|C_2|^2}{|C_1|^2 + |C_2|^2} = \frac{1}{1 + \left|\frac{C_1}{C_2}\right|^2} = \frac{1}{1 + \left|\frac{E - \varepsilon_2}{V}\right|^2}$$
(7.21)

で与えられる。 (7.18) 式と (7.21) 式を用いて描いた二準位混成の様子を、図 7.4 に示す。 ε₂ = ε₁ で表される 対角要素の縮退点 から離れると、非対角要素 V の効果が 急速に消



図 7.4 ϵ_1 を固定して、 ϵ_2 を動かしたときの二準位混成。 (a) エネルギー固有値 E_+ と E_- 。黒の濃さは $|C_2|^2$ の大きさを表す。 (b) 固有状態 $|\psi\rangle$ における $|2\rangle$ 成分の割合 $|C_2|^2$ 。

失すること がわかる。 エネルギーは $E = \epsilon_1 \ge E = \epsilon_2$ に漸近し、混成比 $|C_2|^2$ は 100% $\ge 0\%$ に収束して、混成前の純粋な状態に帰着する。 その対偶として、非対角要素 V に より、二つの状態が混じり合ってエネルギーが変化するのは、縮退点の近傍 に限定され、(7.19) 式が正当化される。

7.4 一次元の弱周期場

■ ブラッグ点の近傍

次に、周期場中の電子状態を考える。 二準位問題の結果によれば、(7.10) 式のハミルト ニアンの対角要素 ・・・, ε_{k-2g} , ε_{k-g} , ε_k , ε_{k+g} , ε_{k+2g} , ・・・ の値が互いに近づくときに、強 い混成が起きる。 自由電子の分散関係 (7.6) より、例えば、 $k = \frac{g}{2}$ のとき、

$$\varepsilon_{k-g} = \varepsilon_k \tag{7.22}$$

と縮退して、平面波 e^{i(k-g)x} と平面波 e^{ikx} が混成する。(7.22) 式は、ブラッグ散乱におけ るエネルギー条件と完全に一致するので、これを満たす波数点を、**ブラッグ点** と呼ぼう。 (7.19) 式の混成条件はエネルギーに幅がある^{*3}が、エネルギーが大きく離れた状態は混成 しないので、他の成分を無視すると、(7.10) 式は次の二準位問題に帰着する。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{k-g} & V_{-g} \\ V_g & \varepsilon_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{k-g} \\ \Psi_k \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_{k-g} \\ \Psi_k \end{pmatrix}$$
(7.23)

(7.5) 式より $V_{-g} = V_g^*$ に注意すると、(7.23) 式は(7.16) 式と全く同じ形をしている。 そこで、 (1) = $e^{i(k-g)x}$ = $e_{-x} = -\frac{\hbar^2}{(k-g)^2}$

 $|1\rangle = e^{i(k-g)x}, \qquad \varepsilon_1 = \varepsilon_{k-g} = \frac{\hbar^2}{2m}(k-g)^2$ $|2\rangle = e^{ikx}, \qquad \varepsilon_2 = \varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$

と対応させて、(7.18) 式に代入すると、エネルギー固有値は

^{*3} 量子力学では、エネルギー保存則が、**ちょっとだけ、ゆるくなる**。 不確定性原理から、短い時間であれば、 エネルギーの異なる中間状態を経由しても良い。 ここでの混成の原因は、電子が状態 e^{ikx} と状態 $e^{i(k-g)x}$ の間を、ブラッグ散乱により短時間で往復するような過程であり、 $|V_g|$ が大きくなると、ブラッグ散乱の 頻度が増え、戻ってくるまでの平均時間 Δt が短くなる。 このため、混成のエネルギー許容幅 $\Delta E \simeq h/\Delta t$ が広がることになる。

$$E = \frac{\varepsilon_{k-g} + \varepsilon_k}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{k-g} - \varepsilon_k}{2}\right)^2 + \left|V_g\right|^2}$$
(7.24)

となる。 そのグラフは、図 7.5(a) のようになり、ブラッグ点 $k = \frac{g}{2}$ で幅 2 $|V_g|$ のエネル ギー・ギャップ が開く。 ブラッグ点 $k = \frac{g}{2}$ の近傍で一次展開して、

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &\simeq \hbar v \left(k - \frac{g}{2} \right) + \varepsilon_{g/2} \\ \varepsilon_{k-g} &\simeq -\hbar v \left(k - \frac{g}{2} \right) + \varepsilon_{g/2} \end{aligned}$$

と近似しよう。 ただし、分散の傾きを

$$\hbar v = \left| \frac{dE}{dk} \right|_{k=\frac{g}{2}} = \frac{\hbar^2 g}{2m}$$

とおいた。このとき、(7.24)式は、

$$E(k) = \varepsilon_{g/2} \pm \sqrt{\hbar^2 v^2 \left(k - \frac{g}{2}\right)^2 + \left|V_g\right|^2}$$
(7.25)

となる。 従って、ギャップ近傍の分散は、 図 7.5(b) のような **双曲線** になる。



図 7.5 平面波 $e^{i\pi s_{g/2}}$ と平面波 $|2\rangle = e^{i\pi s}$ の混成の様子。 $|v_g| = 0.1 \varepsilon_{g/2}$ の $e^{i\pi s_{g/2}}$ の $e^{i\pi s_{g/2}}$

■ ギャップ端の波動関数

(7.20) 式より、 $e^{i(k-g)x}$ と e^{ikx} の確率振幅の比は

$$\frac{\Psi_{k-g}}{\Psi_k} = \frac{E - \varepsilon_k}{V_g}$$

で与えられる。 ブラッグ点では、 $k = \frac{g}{2}$ 、 $E_{\pm} = \varepsilon_{g/2} \pm \left| V_g \right|$ なので、

$$\frac{\Psi_{-g/2}}{\Psi_{g/2}} = \pm \frac{|V_g|}{V_g}$$

となるが、これは V_g の位相に依存する。 ここでは、引力ポテンシャルを想定して、 V_g を **負の実数** とすると、 $\begin{cases} E = E_- \ o$ とき、 $\Psi_{-g/2} = \Psi_{g/2} \\ E = E_+ \ o$ とき、 $\Psi_{-g/2} = -\Psi_{g/2} \end{cases}$

となる。従って、エネルギーが**低い方**の固有状態は、平面波を**同位相**で重ね合わせた ものになる。 $\psi_{\rm L}(x) = \frac{e^{igx/2} + e^{igx/2}}{5} = \sqrt{2}\cos\left(\frac{gx}{2}\right)$

$$\psi_{\rm L}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

 $|\psi_{\rm L}(x)|^2 = 2 \cos^2\left(\frac{gx}{2}\right) = 1 + \cos\left(gx\right)$

エネルギーが高い方の固有状態は、平面波を逆位相で重ね合わせたものになる。

$$\psi_{\rm H}(x) = \frac{-e^{-igx/2} + e^{igx/2}}{\sqrt{2}} = i\sqrt{2}\sin\left(\frac{gx}{2}\right)$$



図 7.6 (a) 周期場の模式図。(b) ブラッグ面上の電子状態の確率密度分布。[1]





図 7.8 弱周期場における電子の波動関数と分散関係。

$$\left|\psi_{\rm H}(x)\right|^2 = 2\,\sin^2\left(\frac{gx}{2}\right) = 1 - \cos(gx)$$

周期場と確率密度分布の関係を、図 7.6 に示す。 定在波の確率密度の山が周期場の谷に一 致すると、より低いエネルギー状態 ψ_L となり、確率密度の山が周期場の山と重なると、 より高いエネルギー状態 ψ_H になる。 図 7.7 に示すように、平面波の $e^{-igx/2}$ や $e^{igx/2}$ は 進行波 で、確率密度が 空間的に一様 だが、図 7.8 のように、ブラッグ散乱により両者が 混成すると 定在波 が立ち、確率密度が 空間的に波打つ ことになる。

■ ギャップ中の波動関数

(7.25) 式において、 $E = \varepsilon_{g/2}$ はギャップの中になるので、k に実数解が無い。 しかし、 kの範囲を複素数まで広げて、(7.25) の方程式を解くと、

$$k = \frac{g}{2} \pm i \frac{|V_g|}{\hbar v}$$

となる。これは、

$$e^{ikx} = \exp\left(i\frac{g}{2}x \mp \frac{|V_g|}{\hbar v}x\right)$$

となり、x が正または負の方向に 減衰振動 することになり、電子の波は 伝わることがで きない。 つまり、並進対称性が保たれている限り、ギャップ中に定常解は存在しない。 し かし、並進対称性が破れるところ、例えば、結晶の表面 や 不純物の周り では、ギャップ 中に局在状態 が生じることがある。

■ 空格子近似

これらの知見を手掛かりに、電子のエネルギーと運動量の間の分散関係の概略を求める。まずは、周期場を $V_{ng} \rightarrow 0$ とした極限における分散を描く。 (7.10) 式のハミルトニアンの対角要素は、 $s_{1} = \frac{\hbar^{2}}{(k - ng)^{2}}$

$$\varepsilon_{k-ng} = \frac{\hbar^2}{2m} (k - ng)^2$$

で与えられるので、図 7.9(a) のようになる。 $V_{ng} \rightarrow 0$ により、自由電子の分散関係に帰着するが、<u>波数空間の周期性が残ること</u> に注意せよ。 これを、**空格子近似** と呼ぶ。

■ 弱周期場の効果

次に摂動として、**弱い周期場** V_{ng} を導入する。 (7.19) 式より、ハミルトニアンの非対角 要素が小さければ、混成が起きるのは、対角要素 ··· , ε_{k-2g} , ε_{k-g} , ε_k , ε_{k+g} , ε_{k+2g} , ··· の値が互いに近づく領域に限定される。 縮退する波数点は、

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k-ng}$$

より、

$$k^{2} = (k - ng)^{2}$$
$$k = \frac{ng}{2}$$

となり、図 7.9(a) のグラフの交点に対応する。 これらをブラッグ点と呼ぶ。 図 7.9(b) の ように、各縮退点では、周期場によって 2 $|V_{ng}|$ の エネルギー・ギャップ が開くが、縮退 点から離れると、周期場の影響は消え、直ちに自由電子の分散 $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ に復帰する。 周期場 $|V_{ng}|$ が弱ければ、(7.10) 式の無限次元行列は、ほとんどの波数領域で非対角要素 を無視できる **疎行列** (sparse matrix) になる。

■ ブリルアン・ゾーン

原点に最も近いブラッグ点 $k = \pm \frac{g}{2}$ に挟まれた波数範囲 $-\frac{g}{2} < k \leq \frac{g}{2}$ を、**ブリルアン**・ **ゾーン (Brillouin zone: BZ)** と呼ぶ。 $k \pm ng$ はすべて等価な結晶波数なので、ブリルア ン・ゾーンの外側の波数を、ブリルアン・ゾーン内の波数で代表させると、結晶波数を一



図 7.9 一次元系のバンド構造。 (a) 空格子 (V_{ng} = 0)。 (b)-(d) 弱周期場 (V_{ng} = 0.2 $\varepsilon_{g/2}$)。 順に、拡張ゾーン形式、還元ゾーン形式、周期ゾーン形式。



図 7.10 電子の波が伝播不可なギャップと、伝播可能なバンド。 周期場と波長が合わ なければ素通りし、波長が合うとブラッグ散乱により定在波になる。

意的に表現できる。 ブラッグ点の特殊性から、**結晶波数の繰り返しの単位胞** として、ブ リルアン・ゾーンを用いるのが合理的だ。

■ 波数空間の表示形式

波数空間の示し方には、三通りの形式がある。これまで通り、平面波の波数 k を用い ると、図 7.9(b) のようになる。これを 拡張ゾーン形式 と呼ぶ。一方、結晶波数を採用 し、互いに混じり合う k + G の波数を同一視して、ブリルアン・ゾーン内部の波数 k で 代表させると、図 7.9(c) のようになる。これを 還元ゾーン形式 と呼ぶ。 波数空間が折り 畳まれただけなので、電子状態の数は変わらない。 境界付近を見やすくするため、結晶波 数を周期的に繰り返して表示すると、図 7.9(d) のようになる。 これを 還元ゾーン形式 と 呼ぶ。 見かけ上の状態数が増えるが、同じ状態を繰り返しているだけである。

■ 許容帯と禁制帯

周期場中の電子の状態を、エネルギーおよび波数の観点で整理すると、図 7.10 のよう になる。

- エネルギーで考えると、電子の波が伝播可能な許容帯と、伝播不可な禁制帯に分かれる。前者をエネルギー・バンド (band)、後者をエネルギー・ギャップ (gap)と呼ぶ。
- 波数で考えると、電子の波長が格子の周期と合わないときは、電子は散乱されずに 素通りして、平面波のまま定常状態になる。電子の波長が格子の周期に近づくと、 ブラッグ散乱を繰り返して定在波が立ち、定常状態になる。

■ 電子の収容数

1本のバンドが収容できる電子の数を求める。 図 7.11 に示すように、ブリルアン・ゾーンの長さは $g = \frac{2\pi}{a}$ で、波数点が $\frac{2\pi}{L}$ の間隔で並んでいる。従って、ブリルアン・ゾーン

の中には $\frac{L}{a}$ 個の波数点があり、それは、実空間における 単位胞の数 N_{uc} に等しい。 スピン量子数を考慮すると、

1本のバンドが収容できる電子数 は、 2 Nuc

となる。 従って、バンドがどこまで占有されるかは、単位胞あたりの電子数 N_e/N_{uc} に よって決まる。 具体的には、図 7.11 に示すように、 $N_e/N_{uc} = 1$ のときは、一番下のバン ドが半占有になり、金属になる。 $N_e/N_{uc} = 2$ のときは、一番下のバンドがすべて占有さ れ、絶縁体になる。 $N_e/N_{uc} = 3$ のときは、下から二つ目のバンドが半占有になり、金属に なる。 従って、一次元結晶のバンド理論の範囲 では、単位胞あたりの電子数 N_e/N_{uc} が、 奇数 なら 金属 ^{*4}、偶数 なら 絶縁体 と予想される。 しかし、現実の一次元系では多体効 果が強く、バンド理論の通りには ならない。



図 7.11 一次元結晶におけるバンドの占有。 (a) N_e/N_{uc} = 1、半占有。 (b) N_e/N_{uc} = 2、全占有。 (c) N_e/N_{uc} = 3、半占有。

^{*4} 現実の一次元系では、パイエルス転移などによって、絶縁体になることが多い。 そうならないときは、多 体効果の影響で、朝永ラッティンジャー流体と呼ばれる状態になり、通常のフェルミ電子気体とは異なる 性質を示す。

7.5 まとめ

■ バンド理論

- 周期場中では、ブラッグ散乱を取り込んだ ブロッホ状態 が固有状態になり、結晶
 運動量 が保存する。 そして、周期場は電気抵抗を生じない。
- 電子の波長が、周期場と合わなければ素通り、周期場と一致すると、ブラッグ散乱
 を繰り返して 定在波 になる。
- エネルギーによって、電子の波が伝播可能なバンドと、伝播不可なギャップに分かれる。
- 単位胞あたりの電子数 N_e/N_{uc} が偶数か否かが重要。

参考文献

[1] キッテル, "固体物理学入門(第6版)", 丸善(1986).