

固体物理学 I 講義ノート

井野明洋

ino@hiroshima-u.ac.jp

広島大学

2018年6月10日

第6章

逆空間

—— 逆もまた真なり。

6.1 導入

■ 逆空間の壁

第5章では、逆空間を主な舞台として、回折現象の議論が展開された。実空間では、波の干渉として記述される回折現象も、逆空間では、逆格子ベクトル分の運動量 $\hbar\mathbf{G}$ を **足し算するだけ**の単純な話になる。固体物理では、**量子の波動性**と**結晶の周期性**を扱うため、逆空間を避けては通れない。しかし、慣れない人にとって逆空間の敷居は高く、単純なことが見えなくなってしまう。私は、これを『**逆空間の壁**』と呼んでいる。

■ 長方格子

長方格子のフーリエ変換を、図6.1に示す。

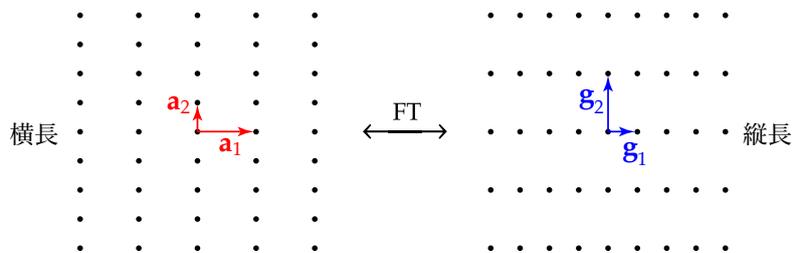


図6.1 長方格子。伸縮則 (A.13) に注意。

■ 三角格子

三角格子のフーリエ変換を、図 6.2 に示す。

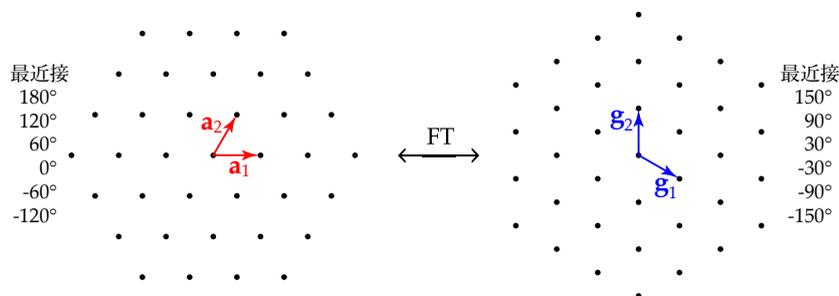


図 6.2 三角格子。最近接の向きに注意。

なぜなのか。(5.16) 式より、 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ なので、 \mathbf{a}_1 によって、 \mathbf{g}_2 の向きが決まり、 \mathbf{a}_2 によって、 \mathbf{g}_1 の向きが決まる。どうしても、気持ち悪い。

■ 課題

逆空間を、もっと直感的に。

■ 畳み込み積分

$$\text{畳み込み積分} \quad (f * g)(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def.}}{=} \int f(\mathbf{r}') g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

畳み込み積分「*」をフーリエ変換すると、ただの掛け算「 \cdot 」になる、という **便利な定理** があるので、これを活用する。

■ 方針

基本要素と畳み込み積分を絵解きで表現する。Convolution 定理。Dirichlet 積分核。

6.2 基礎準備

■ 定義

本章では、無限空間のフーリエ変換を採用する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{正変換} \quad F(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) = \int dx e^{-ik_x x} \int dy e^{-ik_y y} \int dz e^{-ik_z z} f(\mathbf{r}) \\ \text{逆変換} \quad f(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{dk_x}{2\pi} e^{ik_x x} \int \frac{dk_y}{2\pi} e^{ik_y y} \int \frac{dk_z}{2\pi} e^{ik_z z} F(\mathbf{k}) \end{array} \right.$$

ここでは、非ユニタリな定義を使うので、規格化定数 2π の入り方が非対称になるが、気にしなくてよい。流儀により規格化が異なるが、本質は変わらない。

■ 基本法則

フーリエ変換の基本法則については、補遺 A の (A.12) – (A.19) 式を参照せよ。ここでは、畳み込み定理に着目する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{畳み込み} \quad (f * g)(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{FT}} F(\mathbf{k}) \cdot G(\mathbf{k}) \quad (\text{A.28a}) \\ \text{単純積} \quad f(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{FT}} \frac{1}{(2\pi)^3} (F * G)(\mathbf{k}) \quad (\text{A.28b}) \end{array} \right.$$

■ 基本ピーク五種

補遺 A の (A.20) – (A.23) 式を参照せよ。

■ ディリクレ積分核

ディリクレ核の極限公式

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} = 2\pi \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(\theta - 2\pi m) \quad (\text{A.5})$$

導出について説明しよう。まず、ディリクレ積分核を、次のように定義する。

$$D_N(\theta) \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{n=-N}^N e^{in\theta} = \frac{e^{-iN\theta} - e^{i(N+1)\theta}}{1 - e^{i\theta}} = \frac{e^{-i(N+\frac{1}{2})\theta} - e^{i(N+\frac{1}{2})\theta}}{e^{-i\theta/2} - e^{i\theta/2}} = \frac{\sin\left(N+\frac{1}{2}\right)\theta}{\sin\frac{1}{2}\theta} \quad (6.2)$$

定義より、ディリクレ核は周期的で、 $D_N(\theta+2\pi) = D_N(\theta)$ となる。(6.2) 式の右辺を用いて描いたグラフを、図 6.3 に示す。 $\theta = 0$ における $D_N(\theta)$ のピークは、

$$\int_{-\pi}^{\pi} D_N(\theta) d\theta = \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \left(1 + \sum_{\substack{n=-N \\ n \neq 0}}^N e^{in\theta} \right) = 2\pi + \sum_{\substack{n=-N \\ n \neq 0}}^N \left[\frac{e^{in\theta}}{in} \right]_{\theta=-\pi}^{\theta=\pi} = 2\pi$$

より、面積が N によらず一定だが、 $\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\sin(N+\frac{1}{2})\theta}{\sin\frac{1}{2}\theta} = 2N+1$ より、高さが $N \rightarrow \infty$ で発散し、 $2\pi \delta(\theta)$ になる。周期性を考慮すると、 $\lim_{N \rightarrow \infty} D_N(\theta) = 2\pi \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\theta - 2\pi n)$ となり、公式 (A.5) が得られる。

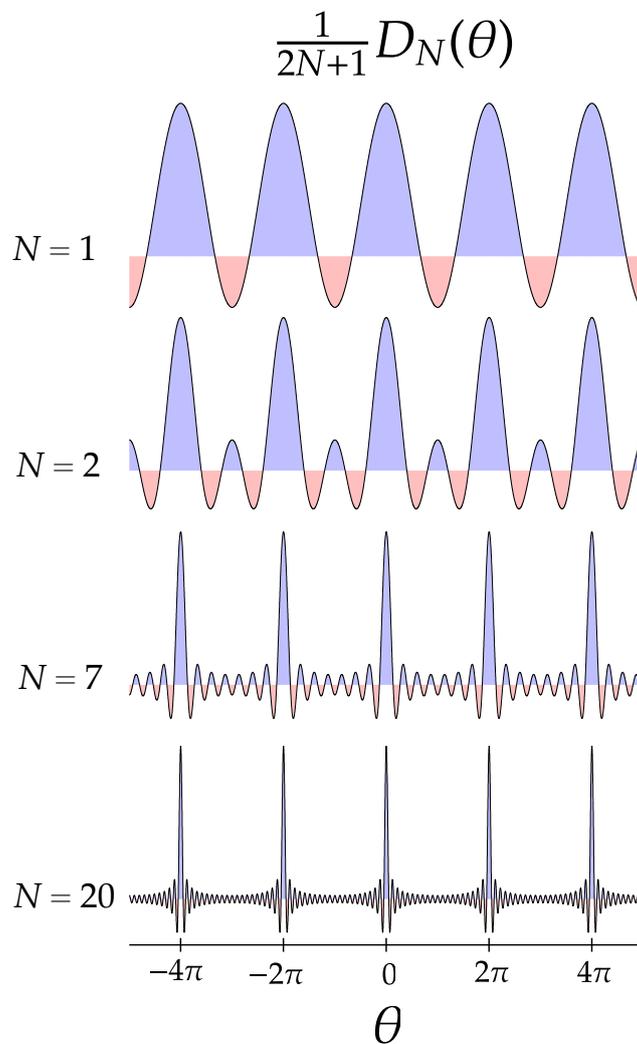


図 6.3 ディリクレ積分核。高さを $\frac{1}{2N+1}$ で規格化した表示。

6.3 一次元空間

■ 有限ディラック列

ディラックのデルタ関数 $\delta(x)$ を間隔 a で周期的に並べたものを、ディラック列と呼ぶ。

$$\sum_{n=-N}^N \delta(x-na) \xleftrightarrow{\text{FT}} \frac{\sin\left(N+\frac{1}{2}\right)ka}{\sin\frac{1}{2}ka} \quad (6.3)$$

これを示すには、定義に従ってフーリエ変換を行い、(6.2) 式を適用する。

$$\int dx e^{-ikx} \sum_{n=-N}^N \delta(x-na) = \sum_{n=-N}^N e^{-inka} = \frac{\sin\left(N+\frac{1}{2}\right)\theta}{\sin\frac{1}{2}\theta}$$

実空間分布関数 $f(x)$ と散乱振幅 $F(k)$ および散乱強度 $|F(k)|^2$ のグラフの N 依存性を、図 6.4 に示す。 $|D_N(ka)|^2$ は、**ラウエ関数** とも呼ばれている。

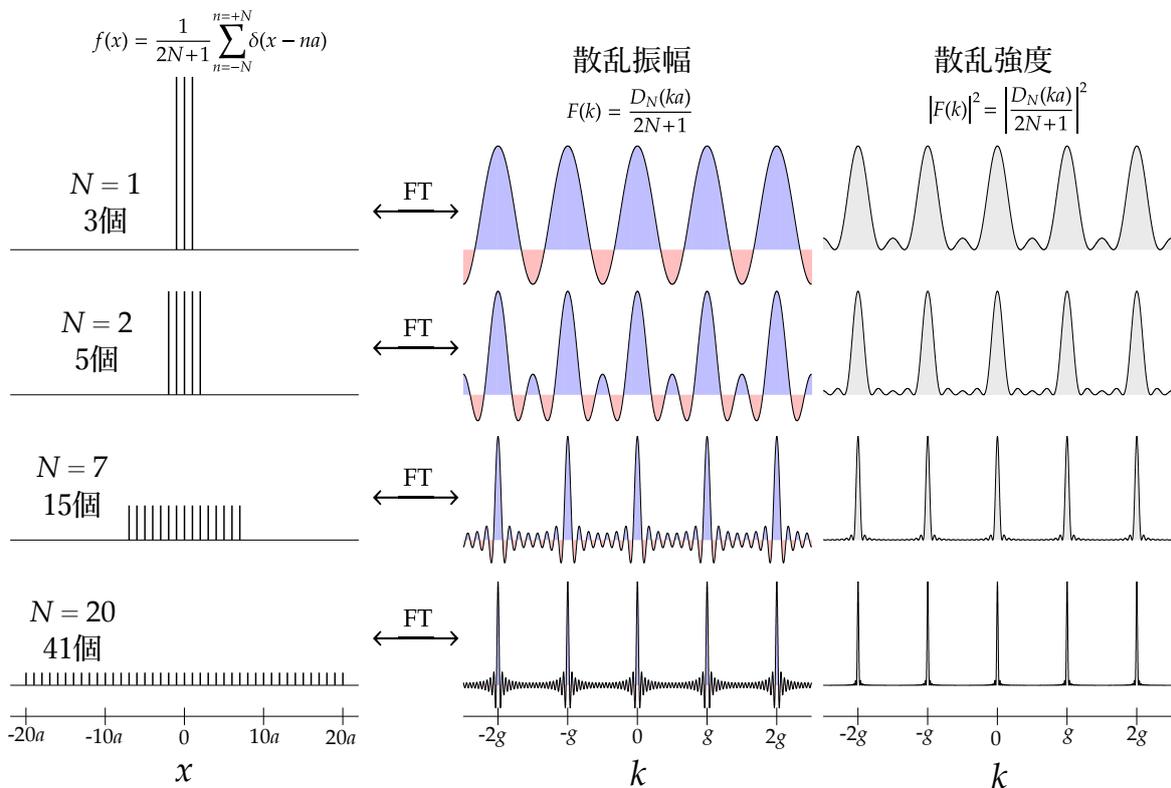


図 6.4 有限ディラック列とラウエ関数。

■ 無限ディラック列

無限に続くディラック列をフーリエ変換すると、無限に続くディラック列になる。実格子の周期 a に対して、逆格子の周期を $g = \frac{2\pi}{a}$ とおくと、次のように表すことができる。

$$\text{ディラック列} \quad \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-na) \xleftrightarrow{\text{FT}} g \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(k-mg) \quad (6.4)$$

これを示すには、定義に従ってフーリエ変換を行い、公式 (A.5) を用いる。

$$\int dx e^{-ikx} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-na) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} = 2\pi \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(ka-2\pi m) = \frac{2\pi}{a} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta\left(k-\frac{2\pi}{a}m\right)$$

最後の式変形では、デルタ関数の伸縮則 (A.2) を用いた。

■ 周期関数

現実的なポテンシャルや電子の存在確率分布には幅があって、デルタ関数にはならない。しかし、(6.4) 式を積分核として用いると、様々な周期関数とそのフーリエ変換が導出される。(6.4) 式の左辺に任意関数 $f_0(x)$ を畳み込み積分すると、**畳み込み定理 (A.28)** から、右辺は $F_0(k)$ との単純積になる。

$$\text{周期関数} \quad \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_0(x-na) \xleftrightarrow{\text{FT}} g F_0(k) \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(k-mg) \quad (6.5)$$

$f_0(x)$ は実空間の各ピークの形を与え、 $F_0(k)$ は逆空間のデルタ関数列の包絡線の形を与える。例えば、 $f_0(x)$ として、標準偏差 σ のガウシアンを代入したグラフを図 6.5 に示す。つまり、**ガウシアン格子**のフーリエ変換は、**ガウシアン包絡線**で高調波を抑制した**デルタ関数列**になる。実空間における各ピークの標準偏差を σ とすると、逆空間の包絡線の標準偏差が $1/\sigma$ になる。

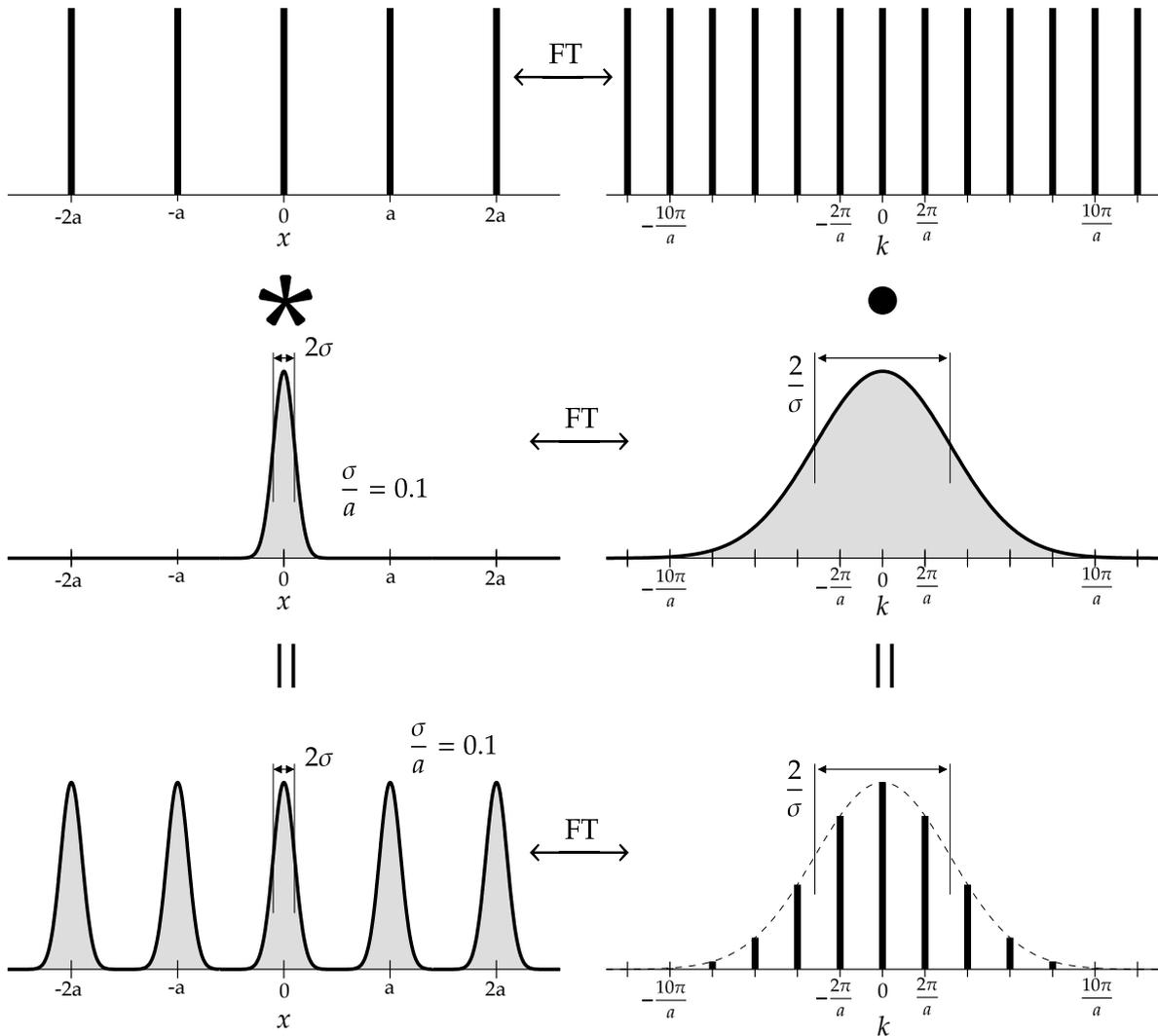


図 6.5 (a) デルタ関数列のフーリエ変換。(b) ガウシアン列のフーリエ変換。
(c) ガウシアン列 ($\sigma/a = 0.1$) のフーリエ変換。実空間が畳み込みなら、逆空間は積。

6.4 三次元空間

■ 三次元フーリエ変換

まず、三次元デルタ関数を導入しておく。

$$\delta^3(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def.}}{=} \delta(x) \delta(y) \delta(z)$$

■ デルタ関数の一次元格子

実空間の点列は、逆空間では面列になる。基本並進ベクトルを \mathbf{a} とする。

$$\text{点列 と 面列} \quad \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r}-n\mathbf{a}) \xleftrightarrow{\text{FT}} 2\pi \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a} - 2\pi m) \quad (6.6)$$

これを示すには、定義に従ってフーリエ変換を行い、ディリクレ核の極限公式 (A.5) を用いる。

$$\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_n \delta^3(\mathbf{r}-n\mathbf{a}) = \sum_n e^{-in\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} = 2\pi \sum_m \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a} - 2\pi m)$$

■ デルタ関数の二次元格子

実空間で (6.6) 式を二つ畳み込むと、逆空間では単純な関数積になる。

$$\left[\sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r}-n_1\mathbf{a}_1) \right] * \left[\sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r}-n_2\mathbf{a}_2) \right] \\ \xleftrightarrow{\text{FT}} (2\pi)^2 \sum_{m_1=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1 - 2\pi m_1) \sum_{m_2=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2 - 2\pi m_2) \quad (6.7)$$

左辺の畳み込み積分を展開すると、点の二次元格子になる。

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} \delta^3(\mathbf{r} - n_1\mathbf{a}_1 - n_2\mathbf{a}_2) \xleftrightarrow{\text{FT}} (2\pi)^2 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1 - 2\pi m_1) \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2 - 2\pi m_2)$$

右辺は、平面列の積になっており、2つの平面列が交わる直線上でのみ値が残る。これらは、**逆格子棒** と呼ばれる。

■ デルタ関数の三次元格子

さらにもう一回、 \mathbf{a}_3 方向の点列を畳み込む。

$$\left[\sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r}-n_1\mathbf{a}_1) \right] * \left[\sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r}-n_2\mathbf{a}_2) \right] * \left[\sum_{n_3=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r}-n_3\mathbf{a}_3) \right] \\ \xleftrightarrow{\text{FT}} (2\pi)^3 \sum_{m_1=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1 - 2\pi m_1) \sum_{m_2=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2 - 2\pi m_2) \sum_{m_3=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3 - 2\pi m_3)$$

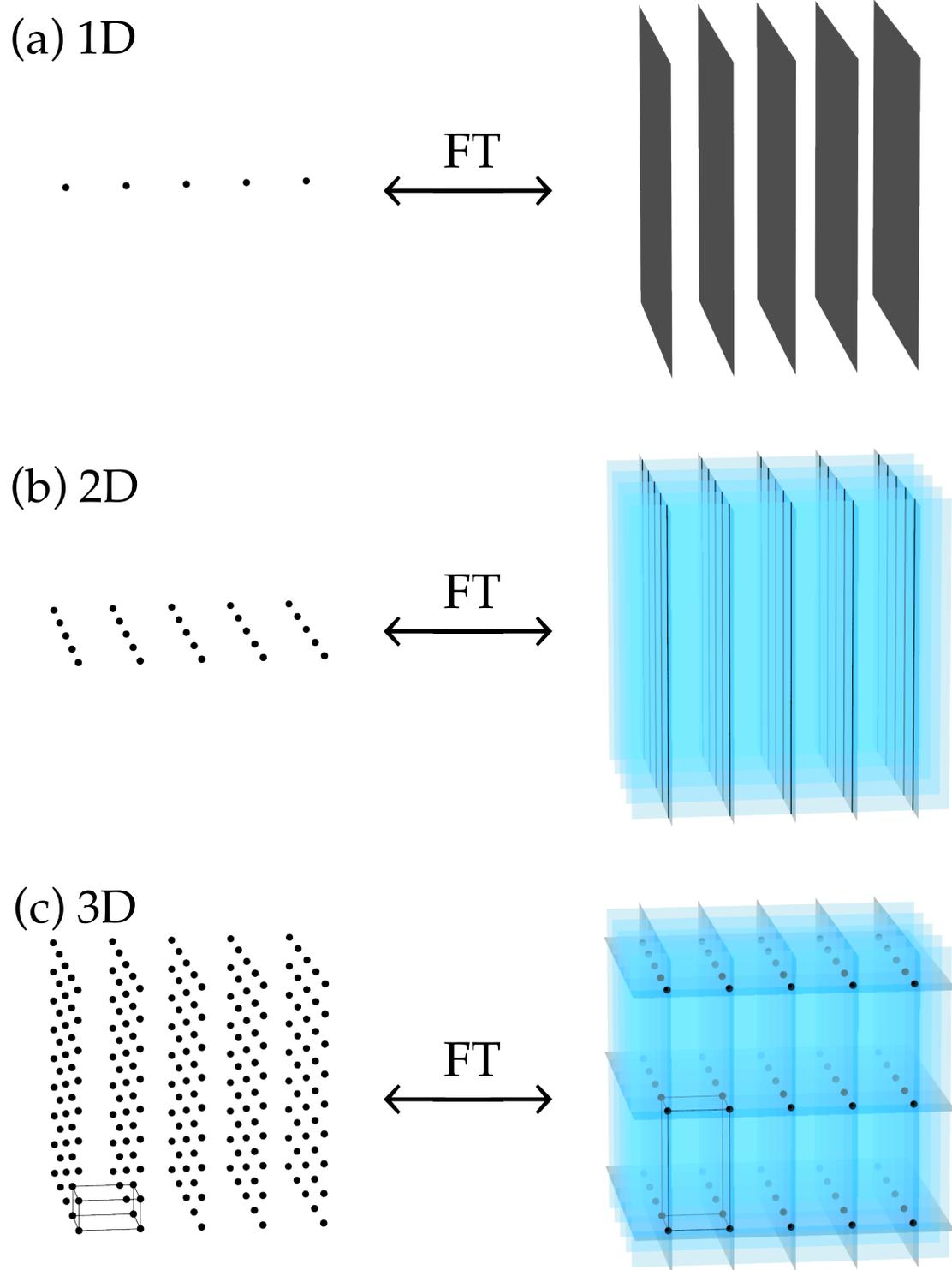


図 6.6 三次元空間における実格子と逆格子。(a) 一次元格子。(b) 二次元格子。(b) 三次元格子。

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \delta^3(\mathbf{r} - n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3) \xleftrightarrow{\text{FT}} (2\pi)^3 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \delta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 - 2\pi m_1) \delta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 - 2\pi m_2) \delta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 - 2\pi m_3)$$

左辺は、三次元ブラベー格子 $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ を構成する。右辺は、平面列の三重積になっており、3つの平面が交わる点でのみ値をもつ。その交点はラウエ方程式の解として与えられ、逆格子 $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3$ と呼ばれるブラベー格子を構成する。

$$\text{ブラベー格子} \quad \sum_{\mathbf{R}} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \xleftrightarrow{\text{FT}} \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{uc}}} \sum_{\mathbf{G}} \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (6.8)$$

ただし、 V_{uc} は単位胞の体積。要するに、ブラベー格子のフーリエ変換は、ブラベー格子になる。

■ 結晶構造

現実の結晶は、ブラベー格子による骨組みに **肉付け** をすることで表現できる。三次元の任意関数を $f_0(\mathbf{r})$ 、そのフーリエ変換を $F_0(\mathbf{k})$ として、これらと (6.8) 式について、畳み込みの定理 (A.28a) を適用する。

$$\text{三次元周期関数} \quad \sum_{\mathbf{R}} f_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \xleftrightarrow{\text{FT}} \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{uc}}} F_0(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}} \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (6.9)$$

繰り返しの単位構造 $f_0(\mathbf{r})$ としてガウシアンを用いたときの像を、図 6.7 と図 6.8 に示す。

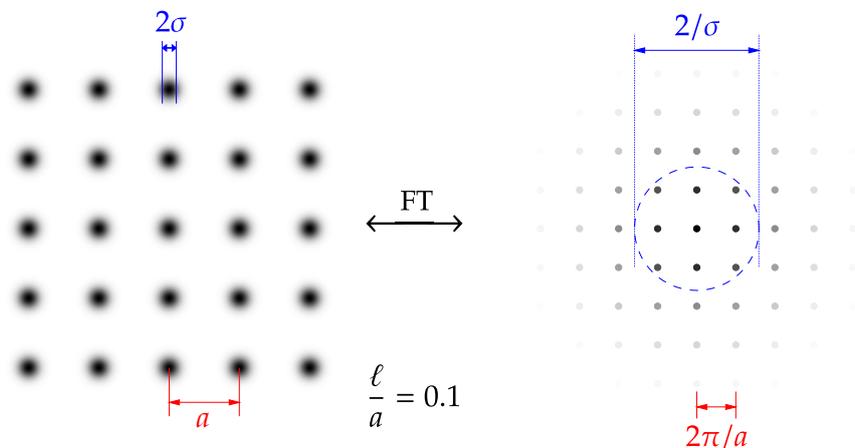


図 6.7 二次元正方格子に並べたガウシアン ($\sigma/a = 0.1$) のフーリエ変換像。

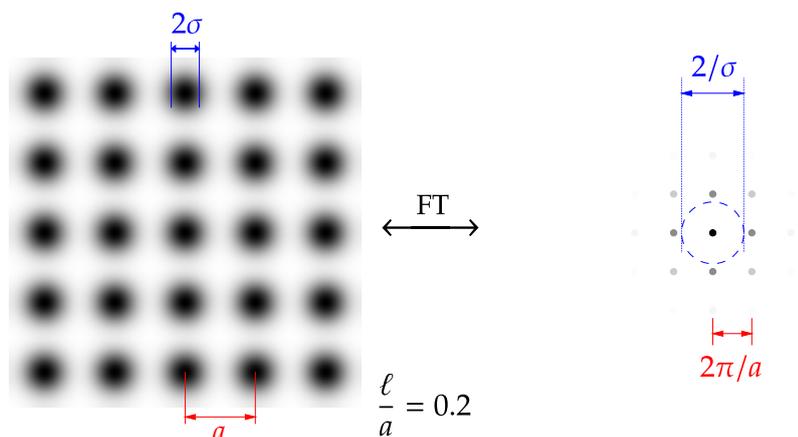


図 6.8 二次元正方格子に並べたガウシアン ($\sigma/a = 0.2$) のフーリエ変換像。

6.5 逆格子と結晶面

逆格子ベクトルの公式 (5.18) では、 \mathbf{g}_1 の向きが、 \mathbf{a}_1 に依存せず、 \mathbf{a}_2 と \mathbf{a}_3 によって決まるのが、わかりにくいところであった。しかし、畳み込みの定理を使って、ブラベー格子を次元分解すると、逆格子の成り立ちが見えてくる。例として、二次元斜方格子の実空間と逆空間を、(6.7) 式を用いて次元分解したものを、図 6.9 に示す。 \mathbf{a}_1 が作る平面波の等位相面と \mathbf{a}_2 が作る平面波の等位相面の交点に、逆格子点が生じることがわかる。このため、 \mathbf{g}_1 の向きが \mathbf{a}_1 に依存せず \mathbf{a}_2 によって決まり、 \mathbf{g}_2 の向きが \mathbf{a}_2 に依存せず \mathbf{a}_1 によって決まることになる。

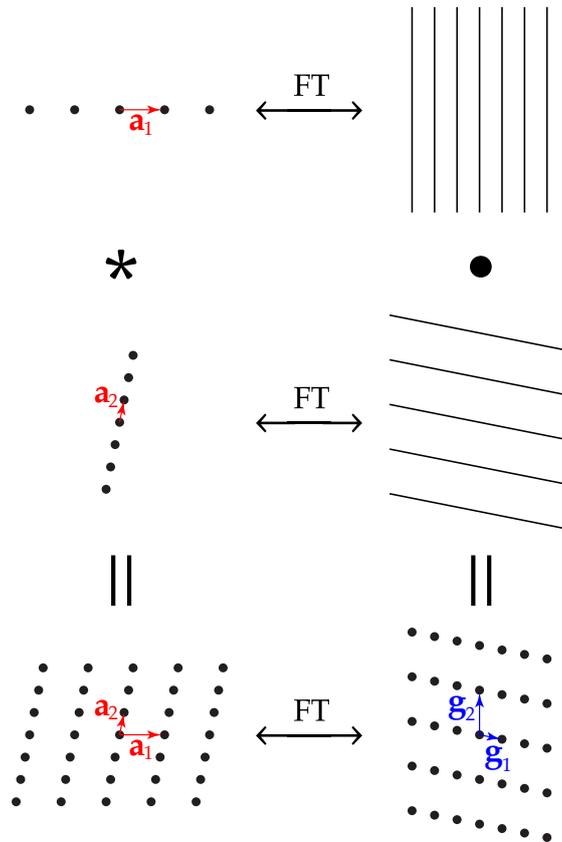


図 6.9 実格子が点列と点列の畳み込みならば、逆格子は面列と面列の積。

一方で、畳み込みと関数積の双対性 (A.28) から、図 6.10 のように、逆空間を畳み込みとして分解することもできる。すると、逆格子ベクトル \mathbf{g}_1 が成す波面と逆格子ベクトル \mathbf{g}_2 が成す波面の交点に、原子が置かれていることがわかる。かくして、ブラッグ条件の議論で存在を仮定した **結晶面の正体** が判明した。結晶面とは、逆格子ベクトル \mathbf{G} の実空間像としての平面波 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ の波面である。ブラベー格子は、結晶面の積として表現され、結晶面のフーリエ変換像が逆格子ベクトルの点列になる。

■ ブラッグ条件との関係

図 6.11 に、逆空間の波数ベクトルと、実空間の結晶面を、あえて重ねて示す。結晶面の間隔を d とすると、逆格子ベクトル \mathbf{G} の大きさは

$$|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d} n \quad (6.10)$$

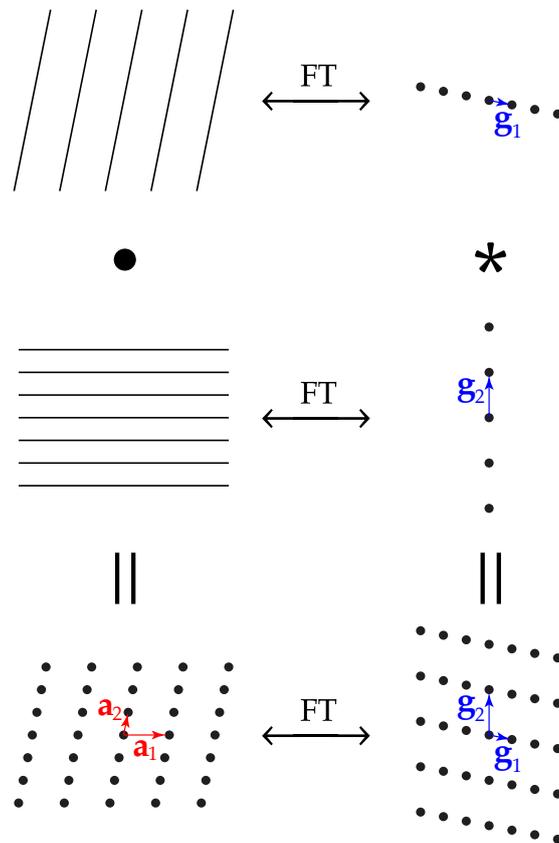


図 6.10 実格子が面列と面列の積ならば、逆格子は点列と点列の畳み込み。

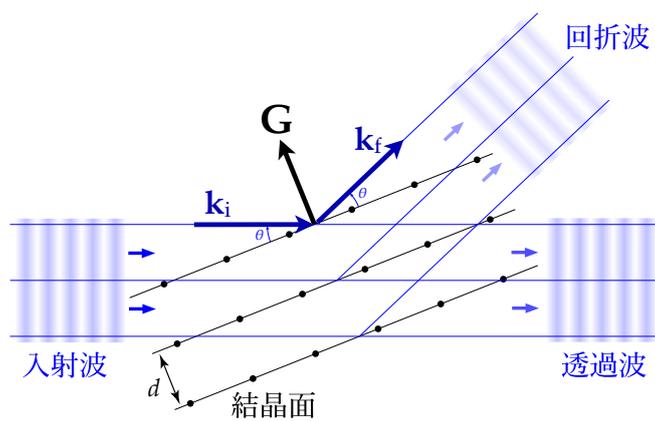


図 6.11 結晶面と逆格子ベクトル \mathbf{G} 。

であり、入射波の波長を λ とすると、

$$|\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (6.11)$$

となる。結晶面への入射角を θ とすると、 \mathbf{G} の向きは結晶面に垂直で、 \mathbf{k}_i と \mathbf{G} が成す角は $\theta + \frac{\pi}{2}$ になる。

$$\frac{\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G}}{|\mathbf{k}_i| |\mathbf{G}|} = \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) = -\sin \theta \quad (6.12)$$

これらを踏まえて、(5.20) – (5.21) 式の回折条件と、ブラッグ条件 (5.3) の等価性を示す。まず、(5.20) 式を二乗して、(5.21) 式を代入して整理すると、

$$0 = 2\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G} + |\mathbf{G}|^2$$

となる。ここで、(6.12) 式を代入する。

$$2|\mathbf{k}_i| \sin \theta = |\mathbf{G}|$$

さらに、(6.10) – (6.11) 式を代入して整理すると、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.3)$$

となり、(5.3) 式のブラッグ条件に帰着する。これで、結晶面の概念が正当化された。

6.6 消滅則

ブラベー格子の単位胞に複数の原子がある場合として、図 6.12 のダイヤモンド構造のフーリエ変換像を求める。図 5.8 の左に示す fcc を土台として、基本単位胞の位置ベク

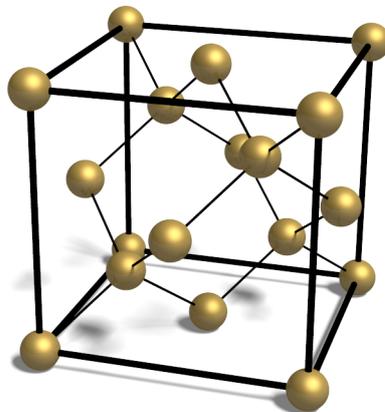


図 6.12 ダイヤモンド型構造 (再掲)。

トル

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3}{4} \quad (6.13)$$

の所に原子を加えると、ダイヤモンド構造になる。そこで、繰り返しの単位構造を $f_0(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r}) + \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{b})$ とおくと、構造因子の定義式 (5.15) より、

$$S_{m_1 m_2 m_3} = 1 + \exp\left[i(m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3) \cdot \mathbf{b}\right]$$

となる。(6.13) 式を代入し、(5.16) 式を用いて整理すると、

$$S_{m_1 m_2 m_3} = 1 + \exp\left[\frac{i\pi}{2}(m_1 + m_2 + m_3)\right]$$

となる。具体的な値を書き下すと、次のようになる。

$$\left\{ \begin{array}{ll} m_1 + m_2 + m_3 = 4n & \text{のとき、 } S = 2; \quad |S|^2 = 4 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 4n + 1 & \text{のとき、 } S = 1 + i; \quad |S|^2 = 2 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 4n + 2 & \text{のとき、 } S = 0; \quad |S|^2 = 0 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 4n + 3 & \text{のとき、 } S = 1 - i; \quad |S|^2 = 2 \end{array} \right.$$

fcc の逆格子は、bcc であり、各々の逆格子点の散乱振幅が、 $S_{m_1 m_2 m_3}$ に従って **波打つ** ことになる。そして、 $m_1 + m_2 + m_3 = 4n + 2$ を満たす回折点は、**消滅** してしまう。構造因子の重みをつけた bcc 格子を、図 6.13 に示す。

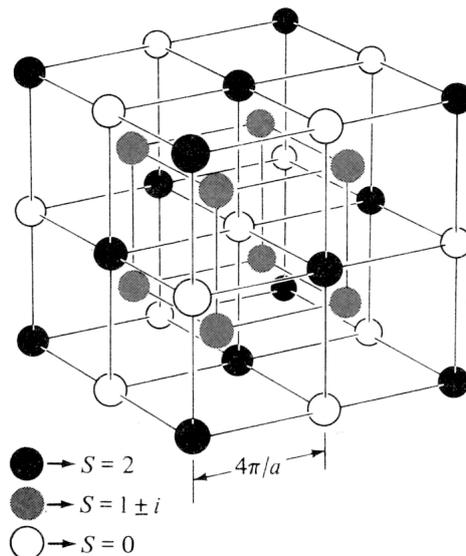
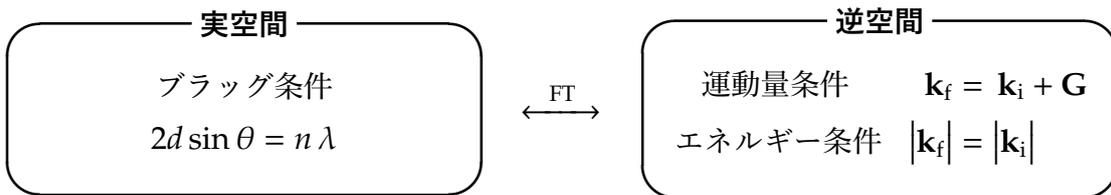
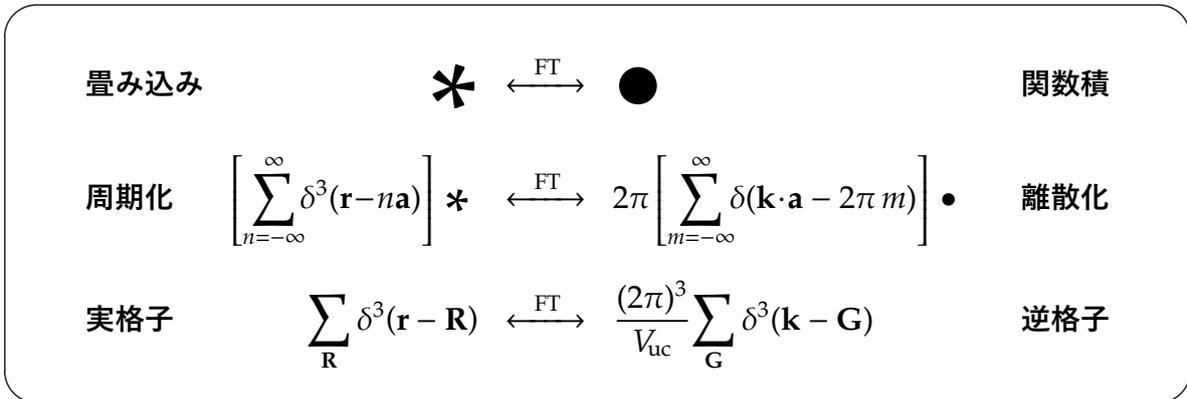


図 6.13 ダイヤモンド構造の逆空間 [2]。

6.7 まとめ

■ 壁越えの要点



■ 残された謎

回折実験では、結晶格子による電子波の散乱が、確かに観測される。それは、ブラッグ散乱と呼ばれており、逆空間を用いて回折条件を定式化することにも成功した。では、そのブラッグ散乱は、なぜ、電気抵抗の実験で検出されないのか？

参考文献

- [1] キッテル, “固体物理学入門 (第 6 版)”, 丸善 (1986).
- [2] アシュクロフト, マーミン, “固体物理の基礎”, 吉岡書店, 第 6 章 (1976).