

3 固体中の電子

3.1 Slater 行列

まず自由電子を取り上げて、それが多粒子系になった場合の波動関数を調べよう。自由電子は、波数 \mathbf{k} を持つ平面波

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1)$$

で表される。

3.1.1 2 電子、3 電子

ここではスピンは考えず、同種粒子が2つあるとする。単純には波数 \mathbf{k}_1 と \mathbf{k}_2 を持つ2つの平面波の積が波動関数であるが、粒子の交換に関して反対称になるためには2項必要で

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2V}} \left(e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} - e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_2} \right) \quad (2)$$

ただし $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$ である。同じように3電子ならば、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{6V^3}} \left(e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}_3} - \dots \right) \text{ (全部で6項)} \quad (3)$$

粒子の交換の仕方は $3! = 6$ 通りあるので、それをすべて足し合わせなければならない。

3.1.2 N 電子系

このときは、 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$ の状態に1つずつ入るとすると、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!V^{N/2}}} \det \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1} & e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_2} & e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_3} & \dots & e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_N} \\ e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_1} & e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} & e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_3} & \dots & e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_N} \\ e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}_1} & e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}_2} & e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}_3} & \dots & e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ e^{i\mathbf{k}_N\mathbf{r}_1} & e^{i\mathbf{k}_N\mathbf{r}_2} & e^{i\mathbf{k}_N\mathbf{r}_3} & \dots & e^{i\mathbf{k}_N\mathbf{r}_N} \end{pmatrix} \quad (4)$$

という行列式を考えればよいことになる。この行列式は簡単に

$$\frac{1}{\sqrt{N!V^{N/2}}} \sum_P (-1)^P \prod_j e^{i\mathbf{k}_j\mathbf{r}_{Pj}} \quad (5)$$

と書ける。これをスレーター (Slater) 行列式と呼んでいる。ここで P というのは、1 から N までの数字の順番を入れ替えて

$$\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\} \longrightarrow \{\mathbf{r}_{P1}, \mathbf{r}_{P2}, \dots, \mathbf{r}_{PN}\} \quad (6)$$

としたものである。

スピンがある場合は、すべての電子 $2N$ 個に対して、波数 $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$ とスピン状態 $\uparrow\downarrow$ の合計 $2N$ 個の状態の行列式を作ればよい。

3.1.3 ボース粒子系

ボース粒子の場合は、粒子の交換に関して対称になっていなければならない。この場合は上の式で $(-1)^P$ の因子をなくせばよい。つまり

$$\sum_P \prod_j e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{r}_{Pj}} \quad (7)$$

でよい。(規格化因子は省略した) これは行列式 (determinant) ではなく、permanent と呼ばれるものである。

3.1.4 エネルギーと第二量子化

エネルギーはフェルミ粒子の場合でも、ボース粒子の場合でも詰まっている粒子のもつ運動エネルギーの合計なので

$$E = \sum_j \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} = \sum_j \varepsilon_{\mathbf{k}_j} \quad (8)$$

である。波動関数は直接書き下すと上記のように大変だが、第二量子化では単純で

$$|\Phi\rangle = c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_3}^\dagger \cdots c_{\mathbf{k}_N}^\dagger |0\rangle \quad (9)$$

と書ける。これは量子力学で習う形である。

(例) 1次元2電子の場合で、波数が k と $-k$ の場合には、($k = 2\pi/L$) 具体的に書くと

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2V}} \left(e^{ikx_1} e^{-ikx_2} - e^{-ikx_1} e^{ikx_2} \right) = \frac{i\sqrt{2}}{V} \sin k(x_1 - x_2) \quad (10)$$

となる。相対座標 $x_2 - x_1$ の関数として図にすると、図のようになる。

【演習問題】 δ 関数型の斥力をもつ2つの上向きスピンと下向きスピンをもつ電子の基底状態の波動関数を斥力の強さお n 関数として求めよ。

【演習問題】 δ 関数型の斥力をもつ2つのボース粒子の基底状態の波動関数を斥力の強さの関数として求めよ。

3.2 Bloch の定理

しばらく電子間の相互作用は考えないことにし、周期的ポテンシャル中の電子の振舞いを調べる。周期的ポテンシャルとは、結晶格子に対応した並進ベクトル \mathbf{R} に対して、

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (11)$$

が成り立つポテンシャルのことである。このときのシュレーディンガー方程式の解の性質を考える。

並進操作の演算子 $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ を

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} F(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (12)$$

として定義する。ここで $F(\mathbf{r})$ は任意の関数である。 \mathbf{r} に関する偏微分は並進操作に対して不変なので、ハミルトニアンは並進操作に対して不変である。具体的には

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{H} \psi(\mathbf{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{T}_{\mathbf{R}} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \hat{T}_{\mathbf{R}} \{V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \end{aligned}$$

$$= \hat{H}\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (13)$$

が成立するので、ハミルトニアンと $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ は可換である。 $[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{R}}] = 0$
 また、

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') = \hat{T}_{\mathbf{R}'}\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (14)$$

も成立するので、任意の2つの \mathbf{R} と \mathbf{R}' に対しても $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ と $\hat{T}_{\mathbf{R}'}$ は可換である。 $[\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{T}_{\mathbf{R}'}] = 0$ 。つまり、演算子 \hat{H} とすべての \mathbf{R} に対する $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ はお互いに可換である。この場合、量子力学で習うように、これらすべての演算子の同時固有関数を作ることができる。このため、シュレーディンガー方程式の固有関数で、かつ並進演算子の固有関数でもあるもとを作ると、

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \text{かつ、} \quad \hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = C_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (15)$$

$C_{\mathbf{R}}$ は各 \mathbf{R} に対する固有値である。さらに上記の性質から

$$C_{\mathbf{R}}C_{\mathbf{R}'} = C_{\mathbf{R}'}C_{\mathbf{R}} = C_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad (16)$$

も成立する。このような関係を満たすのは指数関数しかなく、結局

$$C_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (17)$$

が得られる。ここで \mathbf{k} は固有値を特徴づけるパラメータで、物理では波数に対応する。また、 \mathbf{k} は実数ベクトルでなければならない。もしそうでないとすると、 $x \rightarrow \infty$ または $x \rightarrow -\infty$ で波動関数が発散してしまうからである。

【演習問題】 必要十分条件の解がこの形であることを示せ。

結局、並進演算子の定義と合わせて、周期ポテンシャル中の固有関数は

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (18)$$

という関係を満たすということが示された。これを Bloch の定理という。並進演算子の固有値は \mathbf{k} によって指定されるが、同じ \mathbf{k} に対しても、いくつか固有状態はあり得る。これを $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と書く。添字の最初の n は、いくつかある固有状態の番号を表し、あとの \mathbf{k} は並進操作の固有値が $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ であることを示すという約束にしておく。 \mathbf{k} は、あとでわかるように、バンドの番号である。さらに

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

と書きあらわすこともよく使われる。こうしておく、 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

を満たすことがわかる。つまり、 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ はポテンシャル $V(\mathbf{r})$ と同じ周期性を持つ関数である。

(例) 自由電子の場合は、 $V(\mathbf{r}) = 0$ という特殊な場合である。このときは $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1$ ということであり、固有状態は平面波 $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ となる。このことから \mathbf{k} は波数を表すことが分かる。

3.3 逆格子

Bloch の定理から様々ことが分かるが、そのための準備として逆格子を導入する。結晶の周期性は、3つの基本並進ベクトルで表すことができる。つまりすべての格子点は

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (21)$$

と表すことができる (n_1, n_2, n_3 は整数)。たとえば立方格子であれば $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$ とすればよい。(ただし、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の選び方には任意性がある。たとえば立方格子の場合、 $\mathbf{a}_3 = (a, a, a)$ と選んでもよい。わかりやすいものを選べばよい。)

これらの基本並進ベクトルを用いて逆格子ベクトル

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \end{aligned} \quad (22)$$

と定義する。このようにしておくと、「直交性」

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (23)$$

が成立する。 \mathbf{b}_j の定義の分母は、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の3つのベクトルがつくる平行四面体の体積であり、

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (24)$$

を満たす。

(例) 基本並進ベクトルが $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c)$ という直方体の場合を考える。このとき $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = a^2 c$ であり、逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a, 0, 0)$, $\mathbf{b}_2 = (0, 2\pi/a, 0)$, $\mathbf{b}_3 = (0, 0, 2\pi/c)$ であることが分かる。

【演習問題】

$$\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (25)$$

であることを示せ。

このように定義した逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は、波数空間 (\mathbf{k} 空間) のベクトルであり、一般に

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad m_1, m_2, m_3 \text{ は整数} \quad (26)$$

によって作られる波数空間での格子を「逆格子」と呼ぶ。以下で、 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ が波数空間 (\mathbf{k} 空間) の基本ベクトルであることを説明する。これに対して、基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は実空間 (\mathbf{r} 空間) の基本ベクトルであるといえる。

まず、上記の定義と $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_j$ の性質により、

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \quad (27)$$

が分かる。一方 Bloch の定理で並進操作演算子の固有値は $C_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ だった。もし $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ という波数を考えると、この固有値は

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (28)$$

という関係が成り立つので、もとの波数 \mathbf{k} で考えた固有状態と同じものになってしまう。つまり、 $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ という波数は \mathbf{k} と同一視することができる、ということになる。逆格子ベクトル \mathbf{K} は m_1, m_2, m_3 にしたがっていろいろな値を取るので、波数空間で無限個の波数は同一視できる。

たとえば1次元の波数空間で考えてみよう。図のように原点を中心に $-K/2 < k < K/2$ の波数 k だけ考えれば、外側の波数はすべて内側の波数の1つと同一視できることになる。このように原点を中心に必要最小限の波数を取る部分を Brillouin zone (または first Brillouin zone) という。1次元の単純な結晶のときは、 $K = 2\pi/a$ なので、Brillouin zone は $-\pi/a < k < \pi/a$ である。

2次元正方格子の場合は、逆格子も正方格子なので、Brillouine zone は $-\pi/a < k_x < \pi/a, -\pi/a < k_y < \pi/a$ である。3次元は頭の中で考えるのは難しくなるが、一般的な規則は次のようになる。

(1) 波数空間の原点 ($\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ で、 Γ 点と呼ばれる) から、任意の逆格子点と原点との間で垂直二等分面を作る。

(2) すべての垂直二等分面からなる原点のまわりの最小体積の多面体を作る。

これが Brillouine zone となる。(基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ には、任意性があり、その結果 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ にも任意性がある。そのため Brillouine zone も一意的ではない。大抵は対称性のよいものを選ぶが、数値計算上、直方体に近いものを取ると便利ことがある。)

1次元の自由電子の場合で、Brillouine zone を考えてみよう。 $V(x) = 0$ であるが、仮に周期 a のポテンシャルがあるとすると、Brillouine zone とその外側は図のようになる。上記の説明のように、同一視される波数に対応する固有エネルギーは、 $K_0 = 2\pi/a$ として

$$\varepsilon_k, \quad \varepsilon_{k+K_0}, \quad \varepsilon_{k+2K_0}, \text{ etc} \quad (29)$$

である。対応する波動関数は、それぞれ

$$e^{ikx}, \quad e^{i(k+K_0)x}, \quad e^{i(k+2K_0)x}, \quad (30)$$

である。確かに並進操作演算子の固有値は共通で e^{ika} である。さらに $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の形であるとして、 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を考えると、それぞれ

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1, \quad e^{iK_0x}, \quad e^{2iK_0x}, \quad (31)$$

であることが分かる。前節で同じ波数 \mathbf{k} に対していくつか解がある、と説明したが、いまの場合、これらが同じ波数 k に含まれる解である。

このことから、すべての解を Brillouine zone の中に書いてしまうこともできる。これを行ったのが図2である。同じ波数 k であっても、エネルギーの高い状態が無数にあることになっている。図1の方を拡張ゾーン (extended zone) による表現、図2の方を還元ゾーン (reduced zone) による表現という。図1だと横に無限に広がった波数空間を示さなければならないが、図2の方だと有限の大きさですむ。図2で Brillouine zone の右端に達すると、その次は左端から出てくることになる。

(例) グラフェンの場合の Brillouine zone を作ってみよう。

【演習問題】面心立方格子の逆格子が体心立方格子となることを示せ。逆に、体心立方格子の逆格子は面心立方格子となることを示せ。面心立方格子の基本並進ベクトルは $\mathbf{a}_1 = (a/2, a/2, 0), \mathbf{a}_2 = (0, a/2, a/2), \mathbf{a}_3 = (a/2, 0, a/2)$ と取ればよい。また体心立方格子の基本並進ベクトルは $\mathbf{a}_1 = (a/2, a/2, -a/2), \mathbf{a}_2 = (-a/2, a/2, a/2), \mathbf{a}_3 = (a/2, -a/2, a/2)$ ととればよい。もちろん、別な取り方 $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0), \mathbf{a}_2 = (0, a, 0), \mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, a/2)$ でもよい。

【演習問題】結晶にはさらに、回転対称性を持つものもある。たとえば立方格子なら4回対称軸や3回対称軸がある。一般的に許される回転対称性は180度、120度、90度、60度しかないことを示せ。それぞれ点群の言葉では C_2, C_3, C_4, C_6 と呼ばれる。5回対称軸 (72度) は存在しないのである。