

3 固体中の電子

3.4 周期ポテンシャル中のシュレーディンガー方程式：波数空間

まず、一般論として周期ポテンシャル中のシュレーディンガー方程式を考えよう。逆格子が大活躍である。シュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

であるが、まず $V(\mathbf{r})$ をフーリエ分解して

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} V_{\mathbf{q}} \quad (2)$$

とする。 $V(\mathbf{r})$ は周期関数なので、任意の \mathbf{R} に対して

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{R})} V_{\mathbf{q}} = V(\mathbf{r}) \quad (3)$$

が成り立たなければならない。このためには、 $e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} = 1$ でなければならない。これは波数 \mathbf{q} が逆格子ベクトルのみに限られることを意味している。結局、周期関数 $V(\mathbf{r})$ は逆格子ベクトル \mathbf{K} を用いて

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} V_{\mathbf{K}} \quad (4)$$

一方、ブロッホの定理によると

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

と書きあらわされて、 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ もポテンシャル $V(\mathbf{r})$ と同じ周期性を持つ関数だった。そのため $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ もフーリエ展開すると、

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{K}} \quad (6)$$

となるとわかる。これらをシュレーディンガー方程式に代入すると、

$$\sum_{\mathbf{K}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}'\mathbf{r}} V_{\mathbf{K}'} \right] e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{K}} = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{K}} \quad (7)$$

ここで共通の $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ は両辺から消去してある。さらに逆フーリエ変換

$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{K},0} \quad (8)$$

を用いると、最終的な方程式は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_{n\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} u_{n\mathbf{K}-\mathbf{K}'} = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{K}} \quad (9)$$

となる。

3.5 Nearly Free Electron モデル

上の式は一般的な式であるが、これは $u_{n\mathbf{K}}$ の複雑な連立方程式になっている。これを近似的に解くことを考えよう。周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が小さい場合、そのフーリエ成分である $V_{\mathbf{K}}$ に関する摂動展開によって $u_{n\mathbf{K}}$ の解を求めてみよう。これは、周期ポテンシャルが小さく自由電子に近い場合なので、Nearly Free Electron という。

摂動の出発点（0次摂動）として、 $u_{n\mathbf{K}=\mathbf{0}}$ だけがゼロでなく、それ以外の $u_{n\mathbf{K}}$ がゼロである状態を選ぶ。つまり

$$u_{n\mathbf{0}}^{(0)} = 1, \quad \text{それ以外の } u_{n\mathbf{K}}^{(0)} = 0 \quad (\mathbf{K} \neq \mathbf{0}) \quad (10)$$

である。上添字の (0) は0次摂動を意味する。このとき、固有エネルギーの0次摂動は $\varepsilon_n^{(0)}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ である。

次に1次摂動を考える。前ページの式で1次の項を集めると

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_{n\mathbf{K}}^{(1)} + V_{\mathbf{K}} = \varepsilon_n^{(1)}(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{K}}^{(0)} + \varepsilon_n^{(0)}(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{K}}^{(1)} \quad (11)$$

となることが分かる。 $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ の場合を考えると、 $\varepsilon_n^{(1)}(\mathbf{k}) = V_{\mathbf{0}}$ となることがわかる。これは通常の1次摂動のエネルギーである。一方 $u_{n\mathbf{0}}^{(1)}$ は決まらないが、これは規格化条件から0になることがわかる。(これも通常の1次摂動の場合と同じである。) $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ の場合を考えると、 $u_{n\mathbf{K}}^{(1)}$ が決まり、

$$u_{n\mathbf{K}}^{(1)} = \frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}} \quad (12)$$

が得られる。これは0次の波動関数 $u_{n\mathbf{0}}^{(0)}$ に波数 \mathbf{K} の成分が、 $u_{n\mathbf{K}}^{(1)}$ として混ざってきていることを示している。具体的に摂動1次までの波動関数を書くと、

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}} \frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} + O(V^2) \quad (13)$$

ということである。

次に2次の項を集めると、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_{n\mathbf{K}}^{(2)} + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} u_{n\mathbf{K}-\mathbf{K}'}^{(1)} = \varepsilon_n^{(0)}(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{K}}^{(2)} + \varepsilon_n^{(1)}(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{K}}^{(1)} + \varepsilon_n^{(2)}(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{K}}^{(0)} \quad (14)$$

であるが、左辺第1項と右辺第1項は同じものなので、両辺で打ち消す。のこりのうち再び $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ の場合を考えると、エネルギー固有値の2次摂動 $\varepsilon_n^{(2)}(\mathbf{k})$ が求まり。

$$\varepsilon_n^{(2)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} u_{n-\mathbf{K}'}^{(1)} = \sum_{\mathbf{K}'} \frac{|V_{\mathbf{K}'}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}} \quad (15)$$

となる。これは量子力学で習う2次摂動の典型的な結果の1つである。波動関数の混じりによって固有エネルギーが変化している。

上記の摂動は、エネルギー分母の $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}$ が $V_{\mathbf{K}}$ の絶対値より十分大きければ成立する。しかしエネルギー分母が小さい場合には摂動論が破たんする。その場合は、縮退した場合の摂動を行わなければならない。このような状況は図のように $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ と $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}$ が等しいときに問題となる。この場合、 $u_{n\mathbf{0}}$ だけではなく、 $u_{n-\mathbf{K}}$ も考え他の $u_{n\mathbf{K}'}$ はほぼ無視できるとして摂動を行う。

前ページのシュレーディンガー方程式で、 $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ の場合の式は、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{0}} + V_{\mathbf{K}} u_{n-\mathbf{K}} = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{0}} \quad (16)$$

$-\mathbf{K}$ の場合の式は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} u_{n-\mathbf{K}} + V_{-\mathbf{K}} u_{n\mathbf{0}} = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n-\mathbf{K}} \quad (17)$$

これらのゼロでない解は、永年方程式

$$\det \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n(\mathbf{k}) & V_{\mathbf{K}} \\ V_{-\mathbf{K}} & \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0 \quad (18)$$

から得ることができる。これを解くと、エネルギー固有値が

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \pm \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}})^2 + 4|V_{\mathbf{K}}|^2} \right\} \quad (19)$$

となる。

このエネルギー固有値は、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0$ となるところで $\varepsilon_{\mathbf{k}} \pm |V_{\mathbf{K}}|$ となり、エネルギーギャップ $2|V_{\mathbf{K}}|$ が開いていることがわかる。これは次のように考えることができる。今波数 \mathbf{k} を持っている電子が、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の中を動いている。電子は波であるので、ポテンシャルの波数 \mathbf{K} の成分に散乱されると $\mathbf{k} \pm \mathbf{K}$ の波となる。これは一種の反射波である。この反射波のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ がちょうど元の波のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ と一致すると、2つの波の間に干渉が起こって定在波となる。このため波が進むことができなくなり、それに対応するエネルギーのところにギャップが開くと考えられる。これはちょうど波のブラック反射と同じである。

実際 $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0$ のときの $\varepsilon_{\mathbf{k}} - |V_{\mathbf{K}}|$ のエネルギーの固有状態は

$$\begin{pmatrix} u_{n0} \\ u_{n-\mathbf{K}} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} |V_{\mathbf{K}}| \\ -V_{-\mathbf{K}} \end{pmatrix} \quad (20)$$

なので、これをもとの波動関数に代入すると ($V_{\mathbf{K}}$ が実数なら) $\sin kx$ という定在波であることが分かる。逆に $\varepsilon_{\mathbf{k}} = |V_{\mathbf{K}}|$ のエネルギーの固有状態は $\cos kx$ である。

最後にどのような位置でギャップが開くかを調べておこう。実は Brillouine zone の境界のところにギャップが開くことが分かる。実際 $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0$ の条件を書き換えると、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{\hbar^2}{2m} (|\mathbf{k}|^2 - |\mathbf{k}-\mathbf{K}|^2) = \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{K} \cdot \left(\mathbf{k} - \frac{\mathbf{K}}{2} \right) = 0 \quad (21)$$

となる。これは波数 \mathbf{k} がちょうど原点と \mathbf{K} を結ぶベクトルの垂直二等分面上にあれば成立する。つまり Brillouine zone のところであることがわかる。