例題 0.1: バンドギャップ (2023 年度期末試験第 1 問)

長さ L の無限井戸型ポテンシャル中の 1 次元自由電子のエネルギー固有値 $\varepsilon_0(k)$ と，そのときの波動関数 $\phi_k(x)$ は,

$$\varepsilon_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(k = \frac{2\pi}{L}N,\ N \in \mathbb{Z}\right) \tag{0.0.1}$$

$$\phi_k(x) = \langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{0.0.2}$$

である．無限井戸型ポテンシャルに $V(x+a) = V(x)$ を満たすポテンシャル $V(x)$ が加わったときを考える．$V(x)$ は,

$$\begin{aligned} V(x) &= 2V\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) && (0.0.3)\\ &= V(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x}) && (0.0.4)\\ &= V(\mathrm{e}^{\mathrm{i}gx} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}gx}) && (0.0.5)\end{aligned}$$

と書けるとする．ただし g は,

$$g \coloneqq \frac{2\pi}{a} \tag{0.0.6}$$

である．
以下の問いに答えよ．

1. 結晶中の周期ポテンシャルによりバンドギャップができることを 2 次までの摂動論を用いて説明せよ．
2. 縮退のある場合の摂動論を用いてバンドギャップエネルギーの大きさを見積もれ．また，Brillouin ゾーン端近傍で近似した波動関数は，どのような関数に比例するか．
3. バンドギャップと Bragg の回折条件との関係について議論せよ．

---

1. バンドギャップの成り立ち
2 次の摂動によるエネルギー補正は,

$$E_n = E_n^{(0)} + \left\langle n^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle + \sum_{m\neq n}\frac{\left|\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{0.0.7}$$

と書ける．**式** (0.0.7) に対して離散 Fourier 変換を行うことで，**式** (0.0.7) の状態とエネルギーのラベリングを n から k に変更する．$V_{k'k} \coloneqq \left\langle k'\middle|\hat{V}\middle|k\right\rangle$ とすると,

$$E(k) = \varepsilon^{(0)}(k) + V_{kk} + \sum_{k'\neq k}\frac{|V_{k'k}|^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}(k')} \tag{0.0.8}$$

と書ける．摂動によるエネルギーは.

$$\begin{aligned} V_{k'k} &= \frac{V}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\phi_{k'}^*(x)\hat{V}(x)\phi_k(x)\,\mathrm{d}x && (0.0.9)\\ &= V\left[\frac{\sin\left(\frac{q_+L}{2}\right)}{\frac{q_+L}{2}} + \frac{\sin\left(\frac{q_-L}{2}\right)}{\frac{q_-L}{2}}\right] && (0.0.10)\end{aligned}$$

と計算される．ただし q_+ と q_- を,

$$q_+ \coloneqq -k' + g + k \tag{0.0.11}$$

$$q_- := -k' - g + k \tag{0.0.12}$$

と定義した．摂動によるエネルギーは sinc 関数の形になっているので，$L \to \infty$ では規格化されたデルタ関数 $\tilde{\delta}(x_1, x_2)$ と解釈できる．よって，

$$V_{k'k} = V\left(\tilde{\delta}(q_+, 0) + \tilde{\delta}(q_-, 0)\right) = \begin{cases} V & q_+ = 0 \text{ or } q_- = 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{0.0.13}$$

である．なお，$q_+ = q_- = 0$ となるのは $g = 0$ であるが，g の定義である**式** (0.0.6) よりありえない．摂動によって補正したエネルギーは，

$$E(k) = \varepsilon^{(0)}(k) + \frac{V^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}(k+g)} + \frac{V^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}(k-g)} \tag{0.0.14}$$

$$= \varepsilon^{(0)}(k) + \frac{V^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)} + \frac{V^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)} \tag{0.0.15}$$

となる．定義より，$q_+ = 0 \Leftrightarrow k' = k + g$，$q_- = 0 \Leftrightarrow k' = k - g$ であることに注意する．**式** (0.0.15) の振る舞いを第 1 Brillouin ゾーンの内側と外側で確認する．ポテンシャルの対称性から右側のみを計算すればよい．

(a) 第 1 Brillouin ゾーン内側 $\left(k < \dfrac{\pi}{a}\right)$ の振る舞い

$\varepsilon^{(0)}(k)$ は放物線なので，

$$\begin{cases} \varepsilon^{(0)}(k) \ll \varepsilon^{(0)}(k+g) \\ \varepsilon^{(0)}(k) < \varepsilon^{(0)}(k-g) \end{cases} \tag{0.0.16}$$

が成立する．よって，**式** (0.0.15) の第 2 項が 0 に，第 3 項が負になるので，$E(k) < \varepsilon^{(0)}(k)$ が成り立つ．つまり，摂動が加わった後のエネルギーは加わる前のエネルギーより小さくなる．

(b) 第 1 Brillouin ゾーン外側 $\left(k > \dfrac{\pi}{a}\right)$ の振る舞い

第 1 Brillouin ゾーン内側のときと同様に考えると，

$$\begin{cases} \varepsilon^{(0)}(k) \ll \varepsilon^{(0)}(k+g) \\ \varepsilon^{(0)}(k) > \varepsilon^{(0)}(k-g) \end{cases} \tag{0.0.17}$$

が成立する．よって，**式** (0.0.15) の第 2 項が 0 に，第 3 項が正になるので，$E(k) > \varepsilon^{(0)}(k)$ が成り立つ．つまり，摂動が加わった後のエネルギーは加わる前のエネルギーより大きくなる．

以上の議論により，結晶中の周期ポテンシャルによりバンドギャップが形成されることがわかった．

2. バンドギャップエネルギーの見積もりと波動関数

式 (0.0.15) に $k = \pm\dfrac{\pi}{a}$ を代入すると発散してしまう．以下では 2 重縮退があるときの摂動を考えバンドギャップエネルギー ΔE を求める．k_+ と k_- を，

$$k_+ := \frac{\pi}{a} \tag{0.0.18}$$

$$k_- := -\frac{\pi}{a} \tag{0.0.19}$$

と定義する．簡単な計算により，$V_{k_+k_+} = V_{k_-k_-} = 0$，$V_{k_+k_-} = V_{k_-k_+} = V$ である．**式** (??) より，1 次摂動によるエネルギーは，

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2}\left[\left(V_{k_+k_+} + V_{k_-k_-}\right) \pm \sqrt{(V_{k_+k_+} - V_{k_-k_-})^2 + 4\left|V_{k_+k_-}\right|^2}\right] \tag{0.0.20}$$

$$= \pm V \tag{0.0.21}$$

である．2 つのエネルギー補正の差がバンドギャップエネルギー ΔE と解釈できるので，

$$\Delta E = 2V \tag{0.0.22}$$

を得る．

式 (**??**) の α と β は**式** (**??**) の解であるから，$\sqrt{\alpha^2+\beta^2}=1$ なる規格化条件を課すと，

$$\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix} = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} & E_n^{(1)} = V \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} & E_n^{(1)} = -V \end{cases} \tag{0.0.23}$$

となる．よって，$\Delta E = \pm V$ に対応する波動関数は Brillouin ゾーン端で，

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{\pi/a} + \phi_{-\pi/a}\right) \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \tag{0.0.24}$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{\pi/a} - \phi_{-\pi/a}\right) \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \tag{0.0.25}$$

であり，定在波が生じる．

3. バンドギャップと Bragg 反射

バンドギャップの起源は Bragg 反射である．Bragg 反射は，

$$2a\sin\theta = \lambda \tag{0.0.26}$$

を満たす．今回の場合は 1 次元なので $\theta = \pi/2$ であり，波数は $k = 2\pi/\lambda$ である．よって，Bragg 条件は，

$$k = \frac{\pi}{a} \tag{0.0.27}$$

と書き換えられる．つまり，**式** (0.0.27) を満たす波数のみが反射し定在波をつくる．$V(x) = 2V\cos\left(\dfrac{2\pi}{a}x\right)$ であったから，**式** (0.0.24) で表される波動関数はポテンシャルが最小となる波数で確率振幅が最大となる．**式** (0.0.25) で表される波動関数はポテンシャルが最大となる波数で確率振幅が最大となる．よって，エネルギーは ψ_+ が ψ_- より低くなる．これによりバンドギャップが生じる．