電子物性2　第7回目

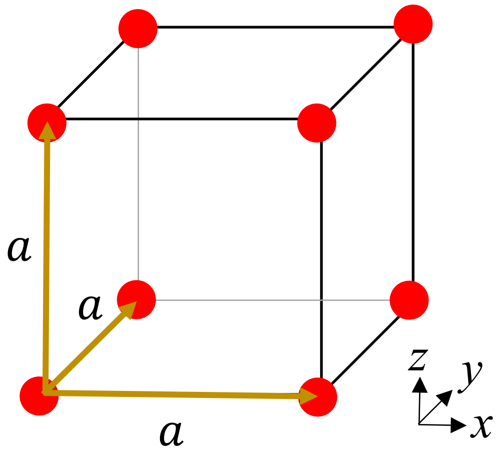
3-3　ほぼ自由な伝導電子模型

周期ポテンシャル場の中の伝導電子はブロッホ波

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),\ u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

クローニッヒ・ペニーより一般的に解く。
シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (3.22)$$



3次元単純立方格子(格子定数a)を仮定

ポテンシャルは、x, y, z方向に**周期**$\boldsymbol{a}$

$$\int_{x=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{y=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{z=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = 0 \qquad (3.23)$$

となるようにエネルギーの原点を選ぶ。

$\boldsymbol{u_k(r)}$が格子の周期性を持つので、フーリエ級数に展開

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} A_{\boldsymbol{n}} \mathrm{exp}\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\} \qquad (3.24)$$

$\boldsymbol{n} = \left(n_x, n_y, n_z\right)$ n_x, n_y, n_zは正負の整数（ミラー指数に相当）

周期ポテンシャル場についても同様に、

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} V_{\boldsymbol{n}} \mathrm{exp}\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\} \qquad (3.25)$$

$$A_{\boldsymbol{n}} = \left(\frac{1}{a^3}\right)\int_{x=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{y=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{z=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{exp}\left\{i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\}d\boldsymbol{r} \qquad (3.26)$$

$$V_{\boldsymbol{n}} = \left(\frac{1}{a^3}\right)\int_{x=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{y=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{z=-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(\boldsymbol{r})\mathrm{exp}\left\{i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\}d\boldsymbol{r} \qquad (3.27)$$

伝導電子の波動関数は、

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\sum_{n=-\infty}^{\infty} A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\} \qquad (3.28)$$

(3.22)に$V(\boldsymbol{r})$(3.25)と$\psi(\boldsymbol{r})$(3.28)を代入

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\}$$
$$+\sum_{\boldsymbol{n}'=-\infty}^{\infty} V_{\boldsymbol{n}'}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{r}\right\}\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\times\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\}$$
$$= E\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\sum_{n=-\infty}^{\infty} A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\}$$

$$\Downarrow$$

$$\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty}\left[E-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\boldsymbol{k}-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{n}\right)^2\right]A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\boldsymbol{k}-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{n}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right\}$$
$$=\sum_{\boldsymbol{n}'=-\infty}^{\infty}\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} V_{\boldsymbol{n}'}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{r}\right\}A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\boldsymbol{k}-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{n}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right\}$$

ここで、$\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{n} = \boldsymbol{g_n}$, $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{g_n}$とおくと、

$$\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty}\left[E - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\boldsymbol{k}'^2\right]A_{\boldsymbol{n}}\exp\{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}\} = \sum_{\boldsymbol{n}'=-\infty}^{\infty}\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty}V_{\boldsymbol{n}'}A_{\boldsymbol{n}}\exp\{-i(\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{g_{n'}})\cdot\boldsymbol{r}\} \qquad (3.29)$$

(3.29)を恒等式についてまとめると

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}'^2\right)A_{\boldsymbol{n}} = \sum_{\boldsymbol{n}'=-\infty}^{\infty}A_{\boldsymbol{n}'}V_{\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}'} \quad (3.30)$$

各結晶面群の方向に進む波の振幅

$\boldsymbol{g_n}$は逆格子ベクトルなので、 $A_{\boldsymbol{n}}$、 $V_{\boldsymbol{n}}$は$\boldsymbol{g_n}$で指定される結晶面群に対応して求まる。

(3.30)は係数$A_{\boldsymbol{n}}$に関する多元の連立方程式になっているので$A_{\boldsymbol{n}} \neq 0$の解を求める必要があるが$\boldsymbol{n}$の組み合わせは無限にあるので行列式を厳密に計算できない。

Naなどの金属中の伝導電子はイオンポテンシャルの影響は十分に小さい

$$E \gg V(\boldsymbol{r})$$

と考えて近似する。

波動関数$\psi(\boldsymbol{r})$は、自由電子の波動関数（平面波）が主成分だと考えられる。

つまりイオンポテンシャルの影響$A_{\boldsymbol{n}}$の寄与は十分小さいと考えられる。

$A_{\boldsymbol{n}}$は、ミラー指数$\boldsymbol{n}$で指定される結晶面群に対応してきまる。

（実際には原子密度が高く、影響が大きい$\boldsymbol{n}$が比較的小さな結晶面群のみを考慮すればよい。）

単純化したモデル（二波近似）　　$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{0}$と$\boldsymbol{n}$のみを考慮
（ (3.30)式で自由電子状態を表すA_0 と$\boldsymbol{n}$ で指定される結晶面群からの寄与$A_{\boldsymbol{n}}$ に関係する2つの波だけが支配的と考える。）

波動関数は、(3.28)に代入して

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\left[A_0 + A_{\boldsymbol{n}}\exp\left\{-i\left(\frac{2\pi}{a}\right)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}\right\}\right] \quad (3.31)$$

となる。

エネルギーは、

$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{0}$の場合、(3.30)に代入して

$$\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2\right)A_{\boldsymbol{0}}=\sum_{\boldsymbol{n}'=\boldsymbol{0},\boldsymbol{n}}A_{\boldsymbol{n}'}V_{\boldsymbol{0}-\boldsymbol{n}'}=A_{\boldsymbol{0}}V_{\boldsymbol{0}}+A_{\boldsymbol{n}}V_{-\boldsymbol{n}}=\overbrace{A_{\boldsymbol{n}}V_{-\boldsymbol{n}}=A_{\boldsymbol{n}}{V_{\boldsymbol{n}}}^*}^{(3.27)\text{より}}$$

$V_{\boldsymbol{0}}=\boldsymbol{0}$　(3.23)と(3.27)より

よって

$$\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2\right)A_{\boldsymbol{0}}-A_{\boldsymbol{n}}{V_{\boldsymbol{n}}}^*=0 \qquad (3.32)$$

$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{n}$の場合、

$$\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k'}^2\right)A_{\boldsymbol{n}}=\sum_{\boldsymbol{n}'=\boldsymbol{0},\boldsymbol{n}}A_{\boldsymbol{n}'}V_{\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}'}=A_{\boldsymbol{0}}V_{\boldsymbol{n}}+A_{\boldsymbol{n}}V_{\boldsymbol{0}}$$

よって

$$\left(E-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k'}^2\right)A_{\boldsymbol{n}}-A_{\boldsymbol{0}}V_{\boldsymbol{n}}=0 \qquad (3.33)$$

(3.32)と(3.33)が物理的に意味のある$\boldsymbol{A_0}$と$\boldsymbol{A_n}$をとるためには、係数行列式=0とすればよいので、

$E_0 = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m}$, $E_n = \frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{g_n})^2$とおくと

$$\begin{vmatrix} E - E_0 & -V_{\boldsymbol{n}}{}^* \\ -V_{\boldsymbol{n}} & E - E_{\boldsymbol{n}} \end{vmatrix} = (E - E_0)(E - E_{\boldsymbol{n}}) - V_{\boldsymbol{n}} V_{\boldsymbol{n}}{}^* = E^{\boldsymbol{2}} - (E_{\boldsymbol{0}} + E_{\boldsymbol{n}})E + E_{\boldsymbol{0}} E_{\boldsymbol{n}} - V_{\boldsymbol{n}} V_{\boldsymbol{n}}{}^* = 0$$

よって

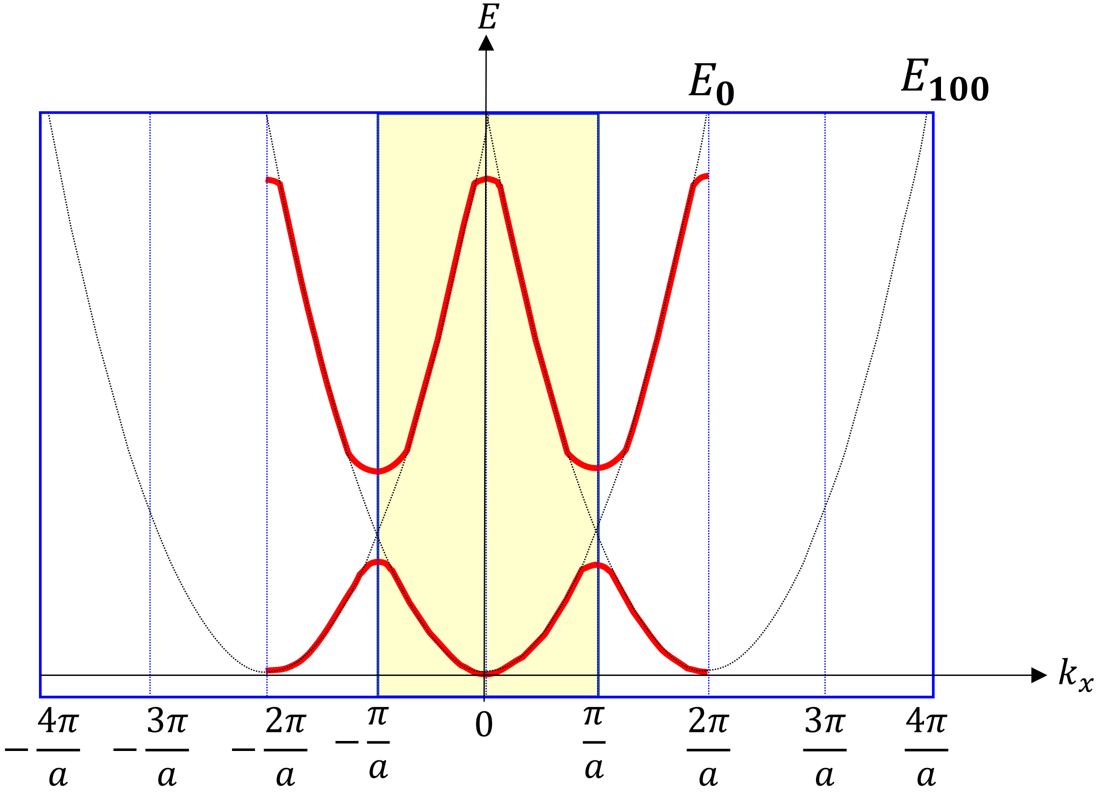
$$E = \frac{1}{2}\left\{(E_{\boldsymbol{0}} + E_{\boldsymbol{n}}) \pm \sqrt{(E_{\boldsymbol{0}} - E_{\boldsymbol{n}})^{\boldsymbol{2}} + 4 V_{\boldsymbol{n}} V_{\boldsymbol{n}}{}^*}\right\} \qquad (3.34)$$

伝導電子の$\boldsymbol{E - k}$関係

$$E=\frac{1}{2}\left\{(E_{\mathbf{0}}+E_{\boldsymbol{n}})\pm\sqrt{(E_{\mathbf{0}}-E_{\boldsymbol{n}})^{2}+4V_{\boldsymbol{n}}V_{\boldsymbol{n}}{}^{*}}\right\}\quad E_0=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m},\ E_n=\frac{\hbar^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{g_n})^2}{2m}$$

$4V_{\boldsymbol{n}}V_{\boldsymbol{n}}{}^{*}$はポテンシャルの寄与。ほぼ自由な伝導電子模型では十分に小さいと考える。

格子定数aの立方晶のミラー指数$\boldsymbol{n}=(1\ 0\ 0)$の場合($\boldsymbol{k}=(k_x,0,0)$だけ考慮すればよい)



$\boldsymbol{k}=0$の付近 (この領域では、$E_{\mathbf{100}}>E_{\mathbf{0}}$)

$$(E_0-E_{100})^{\mathbf{2}}=\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{\mathbf{2}}\left[k^2-\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2\right]^{\mathbf{2}}$$

$$\cong\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{\mathbf{2}}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^4\gg 4V_{100}V_{100}{}^{*}$$

$$E_{\pm}(k)=\frac{1}{2}\{(E_0+E_{100})\pm|E_0-E_{100}|\}$$

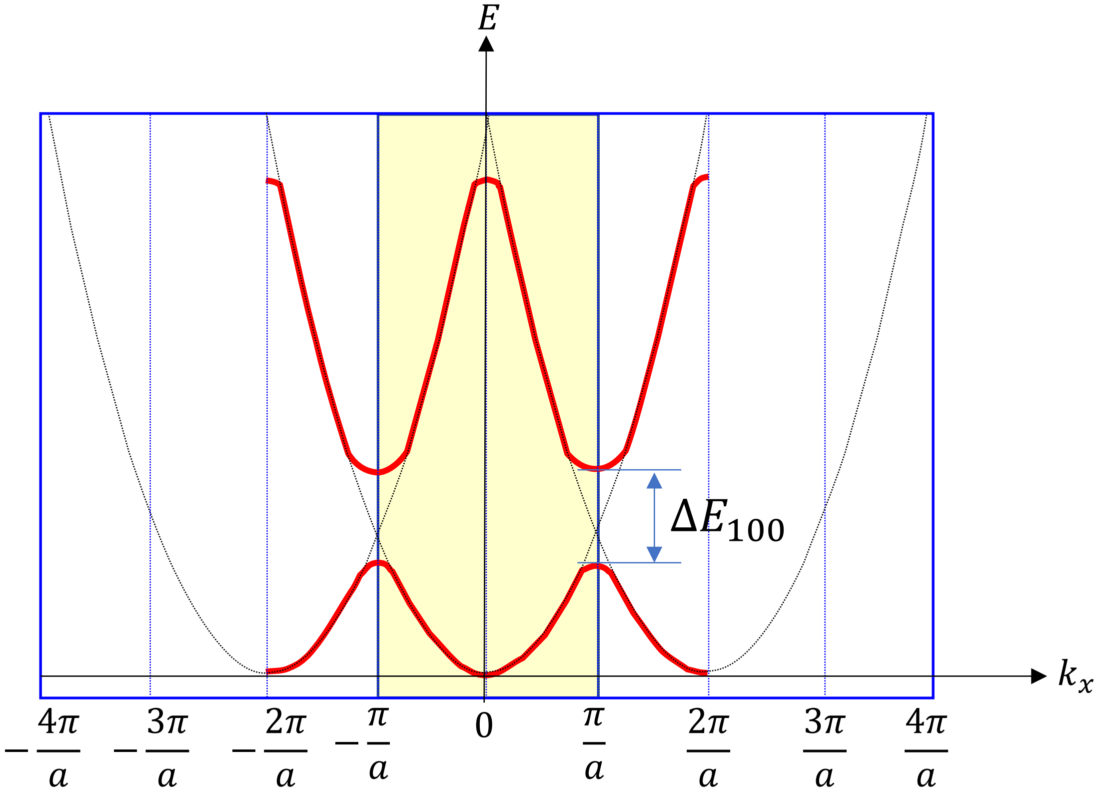
$\boldsymbol{k}=0$の付近 では低いエネルギー状態$E_{-}(k)$に相当

$E_{\mathbf{100}}>E_{\mathbf{0}}$より、

$$E_{-}(k)=\frac{1}{2}\{(E_0+E_{100})-(E_{100}-E_0)\}=E_0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

自由電子の式に等しい。

$$E=\frac{1}{2}\left\{(E_0+E_n)\pm\sqrt{(E_0-E_n)^2+4V_nV_n{}^*}\right\}$$



kがもう少し大きな領域

$$E_0=\frac{\hbar^2k^2}{2m},E_{100}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2$$ が$k=\frac{\pi}{a}$で交わる。

$k=\pm\frac{\pi}{a}$の領域に近づくと$E_0-E_{100}\to 0$となるので$4V_nV_n{}^*$の項の影響が出てくる。

$k=\pm\frac{\pi}{a}$では、

$$E_\pm(k)=\frac{1}{2}\{(E_0+E_{100})\pm 2|V_{100}|\}$$

ここで、

$\Delta E_{100}=2|V_{100}|$ とおくと、

$$E_-(k)=\left(\frac{E_0+E_{100}}{2}\right)-\underline{\left(\frac{\Delta E_{100}}{2}\right)}$$

エネルギーの低下

$$E_+(k)=\left(\frac{E_0+E_{100}}{2}\right)+\underline{\left(\frac{\Delta E_{100}}{2}\right)}$$

エネルギーの増大

$k=\pm\frac{\pi}{a}$でエネルギーギャップが生じる。 ΔEの大きさは逆格子ベクトル$\boldsymbol{g_n}$で指定されたポテンシャルのフーリエ成分V_nで決まる。

ブリルアン・ゾーンの境界の波数$k=\frac{\pi}{a}$における波動関数について考察する。
イオンポテンシャルの大きさが十分に小さく、逆格子ベクトル$g=\frac{2\pi}{a}$の結晶面群（１次元）を考える。
(3.31)より２波近似で考える。

ブロッホ波は、

$$\psi(x)=A_0\exp(ikx)+A_1\exp\left\{i\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)x\right\} \qquad (3.35)$$

と書けるものとする。

ブリルアン・ゾーン境界$\left(k=\frac{\pi}{a}\right)$でエネルギーは、(3.32)と(3.33)より、

(3.32)から
$$\left\{E-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2\right\}A_0-A_1{V_1}^*=0$$

(3.33)から
$$\left\{E-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}-\frac{2\pi}{a}\right)^2\right\}A_1-A_0V_1=0$$

割り算すると　$\frac{A_0}{A_1}=\frac{{V_1}^*A_1}{V_1A_0}$　$\Rightarrow$　$\left(\frac{A_0}{A_1}\right)^2=1\ (\because {V_1}^*=V_1)$　$\Rightarrow$　$\frac{A_0}{A_1}=\pm1$

よって(3.35)は、

$$\psi(x) = A_0 \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) \pm A_0 \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right)$$

よって波数$k = \frac{\pi}{a}$でのブロッホ波は、
$\sin\frac{\pi}{a}x$ or $\cos\frac{\pi}{a}x$ の形をした定在波

波数$k = \frac{\pi}{a}$の進行波が結晶全体から$g = -\frac{2\pi}{a}$に等しい運動量を受け取り、 $k = -\frac{\pi}{a}$の反射波を生み
$k = -\frac{\pi}{a}$の波は$g = +\frac{2\pi}{a}$の運動量を受け取って$k = \frac{\pi}{a}$の波を生み出すと考えられる。