第4章　電子の集団運動

前章までに、1電子状態の非経験的な計算方法の基礎について説明した。1電子近似の妥当性は、バンド計算の成功によって裏付けられている。電子間にはたらく Coulomb 力は長距離力であり、各電子運動は相互に影響を及ぼし合うと予想されるのに、なぜ1電子近似が成立するのであろうか。これに対する理論的根拠は Bohm と Pines によって示された[1]。ここでは、彼らの理論のうち、式が簡単で理解しやすい古典的取扱いを取り上げる。電子群の運動は、集団運動と乱雑な個別運動とに分けて記述される。集団運動はエネルギーが高いために凍結される。個別運動においては、電子間にはたらく Coulomb 相互作用は、遮蔽効果のために実効的には短距離相互作用となっている。

4.1　遮蔽された Coulomb ポテンシャル

真空中に1電子のみが存在する場合には、その Coulomb ポテンシャル

$$\phi(r) = -\frac{e}{r} \tag{4.1}$$

は無限遠まで到達する。多電子系では、電子間に Coulomb 反撥がはたらくので、電子は互いに遠ざかろうとする。1つの電子のまわりに他の電子が近づかないので、その電子近傍の電子密度が減る。適当な正電荷によって系の電気的中性が保たれていれば、この電子密度減少によってその電子のまわりは実効的に正電荷を帯びることになる。その結果、中心電子の電荷の影響が弱められ、ポテンシャルは

$$-\frac{e}{r}\,e^{-r/\lambda} \tag{4.2}$$

の形をとる。これが遮蔽された Coulomb ポテンシャル[2]である。λ は**遮蔽距離**と呼ばれる。(4.2) は、注目している電子の <u>裸の (bare)</u> Coulomb ポテンシャル (4.1) が、他の電子によって有効距離 $\sim \lambda$ に限定されることを示している。

(4.2) を簡単なモデルで示そう[3]。
(i) 「平均数密度 n の電子群が固定された一様な正電荷とともに電気的中性を保って存在」
　正電荷は、電子全体が広がらないようにするために必要で、簡単のため、粒子ではなく均一なゼリーのような状態とする。

[1] D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **82**, 625 (1951), *ibid* **85**, 338 (1952), and *ibid* **92** 609 (1952).
[2] 湯川ポテンシャルとも呼ばれる.
[3] 厳密に考えるといろいろ問題があるが, 深く考えずに話を進める.

(ii) 「着目電子以外の全電子密度がその電子からの距離 r の函数 $\rho(r)$ で表せる」
(iii) 「電子群が Boltzmann 分布に従う」

着目電子以外の電子密度 $\rho(r)$ (ただし $r \neq 0$) は、(iii) より静電ポテンシャルを $\phi(r)$ として、

$$\rho(r) = A\, e^{e\phi/k_B T} \tag{4.3}$$

となる。k_B は Boltzmann 定数である。$r \to \infty$ としたとき、$\phi(r) \to 0$ および $\rho(r) \to n$ となるはずだから、$A = n$ である。いま ρ および ϕ に球対称性を仮定しているので、$\phi(r)$ は Poisson 方程式

$$\begin{aligned}\Delta\phi = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) &= -4\pi e\{n - \rho - \delta(\boldsymbol{r})\} \\ &= 4\pi ne\left(e^{e\phi/k_B T} - 1\right) + 4\pi e\delta(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{4.4}$$

によって与えられる。ここで $-e\delta(\boldsymbol{r})$ は着目電子の電荷分布である。

「T が高い」あるいは「r が大きい」ときには、

$$4\pi ne\left(e^{e\phi/k_B T} - 1\right) \simeq \frac{4\pi ne^2}{k_B T}\,\phi = \frac{1}{{\lambda_D}^2}\,\phi \tag{4.5}$$

$$\frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{k_B T}} \tag{4.6}$$

と近似できる。このとき $\boldsymbol{r} \neq \boldsymbol{0}$ における (4.4) の解のうち、$r \to \infty$ で $\phi \to 0$ となる解は、

$$\phi(r) = \frac{B}{r}\, e^{-r/\lambda_D} \quad B: \text{定数}$$

$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$ について考えると、$\Delta\phi = 4\pi e\delta(\boldsymbol{r})$ の解は $\phi(r) = -e/r$ であるから、$B = -e$ となり、(4.2) の形を持つ遮蔽された Coulomb ポテンシャルが得られる。(4.6) の遮蔽距離 λ_D を **Debye の長さ**[4] と呼ぶ。

Boltzmann 分布ではなく、Fermi-Dirac 分布を用いた場合には、λ_D を **Thomas-Fermi の遮蔽距離** λ_{TF}

$$\frac{1}{\lambda_{TF}} = \sqrt{\frac{6\pi ne^2}{\epsilon_F}} \tag{4.7}$$

で置き換えればよい[5]。ここで ϵ_F は Fermi エネルギーである。

4.2　集団運動の例

前節同様、自由電子が空間に均一に分布し、初めは静止している。この電子気体が広がらないよう、一様な正電荷が電気的に中性を保つために存在している。正電荷は粒子ではなく、一様なゼリーのような状態でつねに静止しているものとする。

このモデル系に起こる波について考える。

---

[4] 溶液中のイオンに対する Debye-Hückel の理論に由来する. P. Debye and E. Hückel, Phys. Z. **24** 185 (1923).

[5] 例えば, 村尾剛 : 固体物理学 (共立出版) §5.1 1 電子像と電子相関, ザイマン : 固体物性論の基礎 (丸善) §5.2 静電しゃへい, キッテル : 固体の量子論 (丸善) 第 6 章 など.

4.2.1 縦波 – プラズマ振動

平均数密度 n の電子群の密度に揺らぎが起こった場合、この密度揺らぎによって分極電場 $4\pi\boldsymbol{P} = 4\pi ne\boldsymbol{u}$ が生じる。ここで、$\boldsymbol{u}$ は電子の変位である。このとき、質量 m の電子の運動方程式は、

$$m\ddot{\boldsymbol{u}} = -e\boldsymbol{E} = -4\pi ne^2\boldsymbol{u} \tag{4.8}$$

となり、

$$\boxed{\text{プラズマ振動数：}\quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}} \tag{4.9}$$

の振動数を持つ、よく知られたプラズマ振動となる[6]。

4.2.2 横波 – 電磁波を当てた場合

横波が z 軸方向に進むものとすると、電子は x、y 方向に変位する。この変位 u_x および u_y によってやはり電場が生じる。さらに、変位の時間変化 $\dot{u_x}$、$\dot{u_y}$ によって、電流密度が時間変化するから磁場が誘起され、それによってまた電場が生じる。このとき Maxwell 方程式は、

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{rot}\boldsymbol{H} &= \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} + \frac{1}{c}\left(\dot{\boldsymbol{E}} + 4\pi\dot{\boldsymbol{P}}\right) \\ \mathrm{rot}\boldsymbol{E} &= -\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{B}} \end{aligned}\right\} \tag{4.10}$$

となる。

$\boldsymbol{u}$、$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{H}$ がいずれも $e^{i(kz-\omega t)}$ の位相因子を持つとして、(4.10) に代入する。自発磁化 $\boldsymbol{M} = 0$ のとき、$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H}$ であり、伝導電流がないとき $u_z = 0$ で $E_z = H_z = 0$ である。u は微小量であるとすれば、Lorentz 力の中の $\boldsymbol{H}$ による力は 2 次の微少量となるので、

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{u}_x = -eE_x \quad &= -\frac{4\pi ne^2\omega^2}{\omega^2 - c^2k^2}u_x \\ m\ddot{u}_y = -eE_y \quad &= -\frac{4\pi ne^2\omega^2}{\omega^2 - c^2k^2}u_y \end{aligned}\right\} \tag{4.11}$$

となる。これから横波の分散関係として

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2 \tag{4.12}$$

が得られる[7]。

(4.12) より、$\omega > \omega_p$ の場合、波数 $k = \pm\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}\Big/c$ であるから、位相 $\exp\left[i\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}\,\frac{z}{c} - i\omega t\right]$ の波として、この系の中を進んでいく。このとき系は、屈折率 $\sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2}$ の媒質として振る舞う。一方、$\omega < \omega_p$ の場合、波数 k は純虚数 $(ik < 0)$ となるので、減衰波となる。

[6]プラズマ振動の観測例については, 例えば, キッテル：固体物理学入門 (丸善) 第 10 章.
[7](4.12) は, 金属の示す屈折率と反射率を求めるために用いられる.

従って、系に電磁波を照射した場合、**そのプラズマ振動数よりも高い周波数をもつ電磁波に対しては透明、低いものには不透明となる**ことを意味している[8]。

4.2.3　成立条件

本小節では、電子は静止位置付近で振動するものと考えた。しかし実際には、電子は運動している。そこで、ここでの議論が成り立つためには、波の位相速度 ω/k が電子の平均速度よりも速いことが必要である。波の進行方向を z 軸方向とし、電子が等方的な速度分布を持っているとすれば、$\left\langle v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{3}\left\langle v^2 \right\rangle$ であるから、この条件は、

$$\omega^2 \gtrsim \frac{1}{3}k^2\left\langle v^2 \right\rangle \tag{4.13}$$

と書くことができる。

(i) 縦波の場合、$\omega = \omega_p$ である。もし、電子が Boltzmann 分布に従う (高温低密度) とすれば、$\left\langle v^2 \right\rangle = 3k_BT/m$ であるから、(4.9) より (4.13) は

$$k \lesssim \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{k_BT}} = \frac{1}{\lambda_D} \tag{4.14}$$

と書くことができる。ここで λ_D は Debye の長さである。

(ii) 横波の場合、(4.12) より $c^2 \gg \left\langle v^2 \right\rangle$ であるから、(4.13) の条件は常に満たされている。しかし、$\omega_p \ll ck$ のときには、(4.11) より電場 $\boldsymbol{E}$ の大きさが有限ならば、変位 $\boldsymbol{u}$ は非常に小さくなければならなくない、つまり、実際上振動しないのと同じことになる。従って、横波では

$$\omega_p \gtrsim ck \tag{4.15}$$

の波のみが重要となる。

4.2.4　プラズマ振動数 ω_p と遮蔽距離 λ_D の大きさ

初めに、電子間の平均距離の目安を与える S 球の半径

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \tag{4.16}$$

を定義する。ここで n は電子の平均数密度である。r_S は、1 電子あたりの体積を球としたときの半径を与えるものである。

[8]例えば, Na 金属に対して 1 原子あたり 1 個の電子があるとすると, 波長に換算して, $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p = 2090$Å となるが, 実際に 2100 Å 以下の光には透明で, それ以上の波長の光には不透明となることが観測されている. またこれとは別に, 実際の金属中では, 価電子帯から伝導帯への励起による光吸収も起こる. さらに, 格子の振動との相互作用のために, 電子の振動が持続する時間は有限である.

(1) 気体中の放電
　$n = 10^{12}\ \mathrm{cm}^{-3}$、電子の平均エネルギーを 3 eV とすると、

$$r_S \sim 6 \times 10^{-5}\mathrm{cm}, \quad \hbar\omega_p \sim 4 \times 10^{-5}\mathrm{eV}, \quad \lambda_D \sim 10^{-3}\mathrm{cm}.$$

この場合、$r_S \ll \lambda_D$ となっている。

(2) 半導体中のキャリア電子
　半導体のキャリア濃度は不純物濃度に依存するが、まず $n = 10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}$、300 K とすると、

$$r_S \sim 3 \times 10^{-6}\mathrm{cm}, \quad \hbar\omega_p \sim 4 \times 10^{-3}\mathrm{eV}, \quad \lambda_D \sim 10^{-6}\mathrm{cm}.$$

次にほぼ上限値の $n = 10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}$、300 K とすると、

$$r_S \sim 6 \times 10^{-6}\mathrm{cm}, \quad \hbar\omega_p \sim 4 \times 10^{-2}\mathrm{eV}, \quad \lambda_D \sim 10^{-7}\mathrm{cm}.$$

これぐらいの濃度になると、$r_S \gtrsim \lambda_D$ となる。

(3) 金属中の伝導電子
　$n \sim 10^{23}\ \mathrm{cm}^{-3}$ で、縮退した Fermi 気体となるから、遮蔽距離は (4.7) の λ_{TF} で与えられる。Fermi エネルギー $\epsilon_F = 5$ eV とすると、

$$r_S \sim 1\text{Å}, \quad \lambda_{TF} \sim 1\text{Å}.$$

プラズマ振動数の実測値は、