第5章　Bloch 函数の性質

この章では、「1 電子にはたらくポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ が結晶格子の周期性を持つ」と仮定して、$V(\boldsymbol{r})$ の具体的な函数形によらない 1 電子状態の一般的な性質について考える。3 章で見たように $V(\boldsymbol{r})$ には他の価電子の軌道が関係するので、$V(\boldsymbol{r})$ が並進対称性を持つことは必ずしも自明ではない。

5.1　周期的静電場

結晶は、並進、回転、鏡映などのいくつかの対称操作に対して不変である。結晶格子は適当な単位格子を繰り返して作られていると見ることができるので、無限に大きく欠陥を含まない理想結晶は必ず**並進対称性**を持つ。3 次元結晶の並進対称性は、結晶の原子 (イオンまたは分子) 配列が任意の位置 $\boldsymbol{r}$ から眺めたときと、次のように定義される格子並進ベクトル $\boldsymbol{T}$ だけ変位させた $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}$ の位置から眺めたときとで全く同じに見える対称性である。

$$\boldsymbol{T} = u_1\boldsymbol{a}_1 + u_2\boldsymbol{a}_2 + u_3\boldsymbol{a}_3 \tag{5.1}$$

ここで、$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ は基本並進ベクトルと呼ばれる 1 次独立なベクトル (単位格子の稜ベクトル) で、u_1、u_2、u_3 は任意の整数である[1] 。

結晶構造は並進対称性を持つが、1 電子に作用するポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ はどうであろうか。何度も述べているように、$V(\boldsymbol{r})$ にはイオン殻と他の価電子からの寄与がある。

イオン殻は (零点振動を含めて) 熱振動している。しかし、X 線回折像を見れば、イオン殻の時間平均した位置は ある平衡位置にあることがわかる。この平衡位置がまさに結晶格子 (+単位構造) の対称性を持っている。通常、振動による平衡位置から変位は原子間距離に比べて十分小さいので、電子の運動を調べる場合、イオン殻はこの平衡位置に固定して考えてよいであろう。

他の価電子によるポテンシャルは、1 電子方程式に Hartree-Fock 方程式を用いた場合には、注目する電子の座標にのみ依存する局所的な Coulomb 項と、2 電子の座標に依存する非局所的な交換項による寄与からなっていることを 3 章で見た。少なくとも後者に並進対称性があるかはすぐにはわからない。ここでも X 線回折の結果を援用する。X 線の物質との相互作用の主な寄与は電子との相互作用によるもので、X 線回折像を詳しく解析すれば全電子の密度分布の時間平均を得ることができる。この解析によって、全電子密度

[1]例えば, キッテル : 固体物理学入門 (丸善) 第 1 章, ザイマン : 固体物性論の基礎 (丸善) §1.1 並進対称.

は並進対称性を持つことがわかっている。そこで、1 電子にはたらく他の価電子のポテンシャルも並進対称性を持っていると考えてもよいであろう。

以上より、「1 電子ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ は結晶の並進対称性を持つ」と仮定する。すなわち、(5.1) の $\boldsymbol{T}$ に対して、

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = V(\boldsymbol{r}) \tag{5.2}$$

が成り立つと仮定する。

結晶の並進対称性をもつ任意の周期函数は、逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ を用いて Fourier 展開することができる[2] 。

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} V_{\boldsymbol{G}}\, e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.3}$$

逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ は v_1、v_2、v_3 を整数として

$$\boldsymbol{G} = v_1\boldsymbol{b}_1 + v_2\boldsymbol{b}_2 + v_3\boldsymbol{b}_3 \tag{5.4}$$

と書かれる。ここで、$\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ は逆格子の基本並進ベクトルで、

$$\boldsymbol{b}_i = \frac{2\pi\boldsymbol{a}_j \times \boldsymbol{a}_k}{\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)} \quad (i,\ j,\ k) = (1,\ 2,\ 3),\ (2,\ 3,\ 1),\ (3,\ 1,\ 2) \tag{5.5}$$

によって定義される。実格子と逆格子の基本並進ベクトルは、

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{5.6}$$

の関係を満たしていることが簡単に確かめられる。

5.2 Bloch 函数

5.2.1 Bloch の定理

$V(\boldsymbol{r})$ が結晶格子の周期性 (5.2) を持つとき、Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right]\phi(\boldsymbol{r}) = \epsilon\,\phi(\boldsymbol{r}) \tag{5.7}$$

の解は、

$$\phi_k(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, u_k(\boldsymbol{r}) \tag{5.8}$$

の形をとる。ここで、$u_k(\boldsymbol{r})$ は格子の並進対称性をもつ周期函数で

$$u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = u_k(\boldsymbol{r}) \tag{5.9}$$

[2]例えば, キッテル：固体物理学入門 (丸善) 第 2 章, ザイマン：固体物性論の基礎 (丸善) §1.2 周期函数.

を満たす。これを Bloch の定理と呼び、(5.8) で表される ϕ_k を **Bloch 函数**と呼ぶ。ϕ_k や u_k の添字 $\boldsymbol{k}$ は、(5.8) 右辺の $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ に現れる $\boldsymbol{k}$ に関係することを示すインデックスであり、Fourier 展開係数と混同しないよう注意せよ。

(5.8) より **Bloch の条件**と呼ばれる次式が成り立つ。

$$\phi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}\,\phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{5.10}$$

(5.8) または (5.10) より、ϕ_k は位相因子 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ を持つ波のように考えることができる。したがって、$\boldsymbol{k}$ は本来は Bloch 函数を区別する (あるいは規定する) インデックスであるが、電子波の波数 (波動) ベクトルと考えてよい。単に、$\boldsymbol{k}$ を Bloch 函数の波数ベクトルと呼ぶことも多い。

Bloch の定理の簡単な証明を与えておく。格子並進操作に対応する演算子を、

$$\hat{\boldsymbol{a}}_i : \boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_i \tag{5.11}$$

$$\hat{\boldsymbol{T}} : \boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \boldsymbol{T} \tag{5.12}$$

と定義すると、例えば、

$$\hat{\boldsymbol{T}}\phi(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \tag{5.13}$$

となる。この $\hat{\boldsymbol{T}}$ を Schrödinger 方程式全体に作用させる。(5.2) および

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\partial}{\partial(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})_i} \quad (i = x,\ y,\ z) \tag{5.14}$$

より、

$$\hat{\boldsymbol{T}}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right] \tag{5.15}$$

となり、ハミルトニアン H は $\hat{\boldsymbol{T}}$ のもとで不変であるから、

$$H\,\phi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = \epsilon\,\phi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \tag{5.16}$$

となる。つまり、$\phi(\boldsymbol{r})$ と $\phi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})$ とは同じエネルギー固有値 ϵ に属する固有函数である。もし ϵ に縮退がなければ、$\phi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})$ は $\phi(\boldsymbol{r})$ とはある位相因子 $e^{i\theta}$ だけ異なる[3]。$\hat{\boldsymbol{a}}_i$ に対応する位相因子を $e^{i\theta_i}$ とし、演算子 $\hat{\boldsymbol{T}}$ を $\hat{\boldsymbol{a}}_i$ で表せば、

$$\hat{\boldsymbol{T}}\phi(\boldsymbol{r}) = (\hat{\boldsymbol{a}}_1)^{u_1}(\hat{\boldsymbol{a}}_2)^{u_2}(\hat{\boldsymbol{a}}_3)^{u_3}\,\phi(\boldsymbol{r}) = e^{i(u_1\theta_1+u_2\theta_2+u_3\theta_3)}\,\phi(\boldsymbol{r}) \tag{5.17}$$

と書くことができる。(5.6) の関係を用いて

$$\boldsymbol{k} = \frac{1}{2\pi}(\theta_1\boldsymbol{b}_1 + \theta_2\boldsymbol{b}_2 + \theta_3\boldsymbol{b}_3) \tag{5.18a}$$

とおけば (5.10) が得られる。

[3] もし縮退があっても, 固有函数の適当な 1 次結合を作ってやればよいので, 縮退がない場合についてのみ考える. ザイマン : 固体物性論の基礎 (丸善) §1.4 Bloch の定理 を参照せよ.

5.2.2　k の取り得る値 (周期的境界条件)

結晶格子の並進対称性は、厳密には無限に大きな結晶についてのみ成り立つ。実際の結晶は有限の大きさでいろいろな形をしている。Bloch 函数に現れる波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ がどのような形を取るかは、後で見るように境界条件によって決まる。しかし、非常に薄い膜状の場合などの極端な場合を除いて、結晶の大きさや形によらないその物質に固有の性質が存在する。例えば、熱・電気伝導率、磁化率、色、硬さなどである。つまり、境界条件に左右されない固体内部 (**バルク**[4]) の性質が存在する。周期的境界条件[5] は、有限個の原子を扱うが境界が現れないので取扱いが簡単で、バルクの性質を調べるのに適している。

長さが L の 1 次元連続体の波に対して、境界条件の選び方によってどのような波が許されるかについて復習してみよう[6] 。両端が固定されている場合は、波の振幅は両端で常に 0 となり両端が波の節となるから、波長 λ の長いものから、$2L$ (π/L), L $(2\pi/L)$, $2L/3$ $(3\pi/L), \cdots$ の定在波ができる。( ) の中は波数 $k = 2\pi/\lambda$ の値である。自由端の場合は、両端が振幅の腹となる定在波ができて、λ および k は固定端の場合と同じになる。両端がつながっていてリングとなっている場合は、進行波となり左回りと右回りの波が立つ。リングの場合の波長は、L $(\pm 2\pi/L)$, $L/2$ $(\pm 4\pi/L)$, $L/3$ $(\pm 6\pi/L), \cdots$ となる。波数の $\pm$ は左右回りに対応している。このリングが 1 次元の周期的境界を持つ場合である。

周期的境界条件の周期の設定の仕方はいろいろ考えられるが、ここでは、無限結晶を $L_1\,\boldsymbol{a}_1$、$L_2\,\boldsymbol{a}_2$、$L_3\,\boldsymbol{a}_3$ の 3 つのベクトルで張られる平行 6 面体に分割し、全ての性質がこの単位ごとに繰り返されるものとする。L_i は大きな整数で、この平行 6 面体の中に含まれる基本単位格子の数は $L_1 L_2 L_3$ である。

この周期的境界条件から、例えば $\boldsymbol{T} = L_1\,\boldsymbol{a}_1$ の並進に対して、任意の Bloch 函数は

$$\phi_k(\boldsymbol{r} + L_1\boldsymbol{a}_1) = \phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{5.19}$$

を満たすことが必要で、この条件は (5.8) または (5.10) を用いると、

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot(L_1\boldsymbol{a}_1)} = 1 \tag{5.20}$$

と書くことができる。したがって、n_1 を適当な整数として

$$\boldsymbol{k}\cdot(L_1\boldsymbol{a}_1) = 2\pi n_1 \tag{5.21}$$

となることが必要となる。これを他の 2 方向にも適用すると、周期的境界条件のもとで許される $\boldsymbol{k}$ は、n_1、n_2、n_3 を任意の整数として、

$$\boldsymbol{k} = \frac{n_1}{L_1}\boldsymbol{b}_1 + \frac{n_2}{L_2}\boldsymbol{b}_2 + \frac{n_3}{L_3}\boldsymbol{b}_3 \tag{5.18b}$$

となる。(5.18a) と比較してみよ。

[4]固体表面や界面などと区別して, 固体内部をバルク (bulk) と呼ぶ.
[5]Born-von Kármán の境界条件とも呼ばれる.
[6]第 6.5 節も参照せよ.

5.2.3 独立な $\boldsymbol{k}$

(5.18b) より、境界条件を満たす $\boldsymbol{k}$ は無数に存在するが、その全てが独立なわけではない。(5.4) で定義される逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ もまた (5.18b) の条件を満たしている。したがって、もし $\boldsymbol{k}$ が許容な波数ベクトルであれば、任意の $\boldsymbol{G}$ だけずらした $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ もまた許容である。ある逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ によって、$\boldsymbol{k}$ と $\boldsymbol{k}'$ とが $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ の関係にある場合について、$\phi_{k'}$ に対する Bloch の条件式 (5.10) を考えてみる。

$$\phi_{k'}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{T}}\,\phi_{k'}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}\,e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{T}}\phi_{k'}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}\,\phi_{k'}(\boldsymbol{r}) \tag{5.22}$$

ここで、

$$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{T} = 2\pi(u_1v_1+u_2v_2+u_3v_3) \tag{5.23}$$

の関係を用いた。(5.22) は、$\phi_{k'=k+G}$ が ϕ_k と同じ Bloch 条件を満たすことを示している。

このように、**逆格子ベクトルだけ異なる波数ベクトルは互いに独立ではなく物理的に等価**である。これは、結晶中を伝播する波の Bragg 反射から理解することができる。X 線回折のように結晶によって Bragg 反射を受けると、波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の波は、波数ベクトル $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ の波となる。逆に $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ の波が $\boldsymbol{k}$ の波に反射されることも起こる。このため、逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ だけずれた波数ベクトルの波が混じってくるのである。

独立な $\boldsymbol{k}$ として、例えば、逆格子の基本単位格子の中にあるものを選ぶことができる。基本単位格子として $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ で張られる平行 6 面体をとれば、

$$0 \le n_1 < L_1,\ 0 \le n_2 < L_2,\ 0 \le n_3 < L_3 \tag{5.24}$$

となり、**独立な波数ベクトルの数は結晶に含まれる基本単位格子の数に等しい**ことがわかる[7]。逆格子の基本単位格子として、Wigner Seitz セルと呼ばれるものをとったのが first Brillouin ゾーンである[8]。

5.3 エネルギーバンド

(5.8) を (5.7) に代入すると、$u_k(\boldsymbol{r})$ に対する式が得られる。

$$\left[\frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}}+\hbar\boldsymbol{k})^2 + V(\boldsymbol{r})\right] u_k(\boldsymbol{r}) = \epsilon_k\, u_k(\boldsymbol{r}) \tag{5.25a}$$

あるいは、

$$\Delta u_k + 2i(\boldsymbol{k}\cdot\nabla)u_k - \frac{2m}{\hbar^2}Vu_k + \frac{2m}{\hbar^2}\left(\epsilon - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)u_k = 0 \tag{5.25b}$$

(5.25b) の複素共役をとった式と $\boldsymbol{k}$ を $-\boldsymbol{k}$ にした式とは同型であり、

$$\epsilon_k = \epsilon_{-k} \tag{5.26}$$

$$u_k^*(\boldsymbol{r}) = u_{-k}(\boldsymbol{r}) \tag{5.27}$$

[7] 第 6.5 節も参照せよ.

[8] 第 7.2 節.

となることがわかる。さらに前節の結果から、任意の逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ に対して、

$$\epsilon_k = \epsilon_{k+G} \tag{5.28}$$

が成り立つ。L_i が十分大きければ $\boldsymbol{k}$ は近似的に連続分布しているとみなすことができるので、ϵ_k は $\boldsymbol{k}$ の連続函数 $\epsilon(\boldsymbol{k})$ と考えてよいであろう。(5.26) は $\epsilon(\boldsymbol{k})$ が $\boldsymbol{k}$ の偶函数であること[9]、(5.28) は $\epsilon(\boldsymbol{k})$ が $\boldsymbol{k}$ の周期函数であることを意味している。後者から、$\epsilon(\boldsymbol{k})$ が有限のエネルギー範囲をもつ**バンド**を形成することがわかる。

ある 1 つの $\boldsymbol{k}$ に対して、(5.25) はいくつかの固有値を持ってよい。実際、多くの固有値 ϵ_k が存在し、それぞれ別のバンドに属することを後で見る。以下、場合によっては、それらのバンドを区別するために添字 n をつけて、$\phi_{nk}(\boldsymbol{r})$、$\epsilon_n(\boldsymbol{k})$ などと書く場合がある。

5.4　結晶運動量

Bloch 函数 $\phi_{nk}(\boldsymbol{r})$ で表される状態にある電子の、速度の期待値 $\langle \boldsymbol{v} \rangle$ は、

$$\langle \boldsymbol{v} \rangle = \frac{1}{\hbar}\,\nabla_k \epsilon_n(\boldsymbol{k}) \tag{5.29}$$

である[10]。

Shrödinger 方程式 (5.7) を k_i ($i = x$、y、z) で微分すると、

$$\begin{aligned} 0 &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V - \epsilon\right]\left[i\,r_i\,e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,u_k + e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,\frac{\partial u_k}{\partial k_i}\right] - \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i}\phi_k \\ &= \frac{\hbar^2}{im}\nabla_i\,\phi_k - \frac{i\hbar^2}{2m}\,r_i\,\Delta\phi_k + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V - \epsilon\right] e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\partial u_k}{\partial k_i} + (V-\epsilon)\,i\,r_i\,\phi_k - \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i}\phi_k \end{aligned} \tag{5.30}$$

上式に左から ϕ_k^* をかけて積分した式と、(5.7) の複素共役をとった式を同様に k_i で微分して左から ϕ_k をかけて積分した式とを足すと、

$$\begin{aligned} &\frac{\hbar^2}{im}\int d\boldsymbol{r}\,[\phi_k^*\,\nabla_i\,\phi_k - \phi_k\,\nabla_i\,\phi_k^*] + \frac{i\hbar^2}{2m}\int d\boldsymbol{r}\,[\phi_k\,r_i\,\Delta\,\phi_k^* - \phi_k^*\,r_i\,\Delta\,\phi_k] \\ &+ \int d\boldsymbol{r}\,\phi_k^*\,\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V - \epsilon\right]\left(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\partial u_k}{\partial k_i}\right) \\ &+ \int d\boldsymbol{r}\,\phi_k\,\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V - \epsilon\right]\left(e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\partial u_k^*}{\partial k_i}\right) - 2\frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} = 0 \end{aligned} \tag{5.31}$$

[9] (5.26) は電子のスピンを考慮した場合には, 正しくは,

$$\epsilon_\uparrow(\boldsymbol{k}) = \epsilon_\downarrow(-\boldsymbol{k}) \tag{5.26$'$}$$

であり, 実空間の結晶格子が反転対称性を持つ場合には,

$$\epsilon_\uparrow(\boldsymbol{k}) = \epsilon_\uparrow(-\boldsymbol{k}) \tag{5.26$''$}$$

となる. キッテル：固体の量子論 (丸善) 第 9 章を参照せよ.

[10] 村尾剛：固体物理学 (共立出版) p. 47.

(5.31) の第 2 項は (5.7) を利用すると消える。第 3 および 4 項は部分積分を 2 回して $\Delta\phi_k^*$、$\Delta\phi_k$ の形にして、再び (5.7) を用いると消える。このとき表面積分は周期的境界条件から消える。結局、(5.31) の第 1 項と第 5 項のみが残る。

$$\frac{\hbar^2}{im}\int d\boldsymbol{r}\,[\phi_k^*\,\nabla_i\,\phi_k - \phi_k\,\nabla_i\,\phi_k^*] - 2\frac{\partial\epsilon}{\partial k_i} = 0 \tag{5.32}$$

量子力学における確率の流れの密度[11]が

$$\frac{i\hbar}{2m}\Big[(\nabla\phi^*)\phi - \phi^*(\nabla\phi)\Big] \tag{5.33}$$

で与えられるから、

$$\int d\boldsymbol{r}\,\phi_k^*\,v_i\,\phi_k = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\epsilon}{\partial k_i} \tag{5.27$'$}$$

が得られる。

この電子が運ぶ電流密度 $\langle\boldsymbol{j}\rangle$ は、

$$\langle\boldsymbol{j}\rangle = -e\langle\boldsymbol{v}\rangle = -\frac{e}{\hbar}\,\nabla_k\epsilon_n(\boldsymbol{k}) \tag{5.34}$$

となる。電子がバンドのエネルギーの低い状態から順に詰まっている基底状態においては、$\epsilon_n(\boldsymbol{k})$ は $\boldsymbol{k}$ の偶函数であるから、$\phi_{nk}(\boldsymbol{r})$ の状態にある電子と $\phi_{n-k}(\boldsymbol{r})$ の電子とが相殺し合って、

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\langle\boldsymbol{j}\rangle = 0 \tag{5.35}$$

全体としては電流が流れない。これはもちろん外部電場がない場合である。

ここで、古典力学における Hamilton の運動方程式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \tag{5.36}$$

を (5.29) と比較してみると、$\hbar\boldsymbol{k}$ はある種の運動量になっていることがわかる。$\hbar\boldsymbol{k}$ が結晶運動量と呼ばれる所以である。ただし、$\hbar\boldsymbol{k}$ と $\hbar(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})$ は物理的に全く等価であるから、結晶運動量は自由空間における運動量とは異なる。

5.5 有効質量

固体中の電子の運動に対する周期的ポテンシャルの効果は、電子の見かけ上の質量に繰り込むことができる。この見かけ上の質量を**有効質量**と呼び、通常 m^* で表す。

外力 $\boldsymbol{F}$ がある場合、(5.29) を時間微分して、エネルギーの時間変化 (仕事率) が $\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}$ で与えられることを用いると、

$$\frac{d}{dt}\langle\boldsymbol{v}\rangle = \frac{1}{\hbar}\nabla_k\frac{d\epsilon_n(\boldsymbol{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k(\boldsymbol{F}\cdot\langle\boldsymbol{v}\rangle) \tag{5.37}$$

[11] 例えば, 小出昭一郎：量子力学 I (改訂版) (裳華房) §3.8 確率の流れ.

$\langle \boldsymbol{v} \rangle$ に再び (5.29) を用いれば、

$$\frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{v} \rangle = \frac{1}{\hbar}\nabla_k \left\{ \boldsymbol{F} \cdot \frac{1}{\hbar}\nabla_k \, \epsilon_n(\boldsymbol{k}) \right\} \tag{5.38a}$$

$$\frac{d}{dt}\langle v_i \rangle = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j \quad (i,\ j = x,\ y,\ z) \tag{5.38b}$$

となる。ここで、

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_n(\boldsymbol{k})}{\partial k_i \, \partial k_j} \tag{5.39}$$

とおいた。(5.39) は [質量]$^{-1}$ の次元をもち、逆有効質量テンソルと呼ばれる。その逆行列

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)^{-1} = m^* \tag{5.40}$$

が有効質量テンソルになる。有効質量 (テンソル) は、$\epsilon_n(\boldsymbol{k})$ に依存するので、注目する電子の属するバンド n および波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ によって異なる。また、もし $\epsilon_n(\boldsymbol{k})$ が $\boldsymbol{k}$ に関して異方的なら、有効質量も異方的になる。

5.6　電子の状態密度 (DOS)

あるエネルギー ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間に含まれる状態の数を $D(\epsilon)\, d\epsilon$ と表したとき、$D(\epsilon)$ を状態密度 (density of states: DOS) と呼ぶ。あるバンド n についての状態密度は

$$D(\epsilon) = 2\, \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{\text{等エネルギー } \epsilon_n(k) = \epsilon \text{ 面上}} \frac{dS_\epsilon}{|\nabla_k \, \epsilon_n(\boldsymbol{k})|} \tag{5.41}$$

で与えられる[12]。ここで Ω は結晶の体積 $\Omega = L_1 L_2 L_3 \, \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)$ である。

逆格子の基本単位格子の体積は (5.5) より、

$$\boldsymbol{b}_1 \cdot (\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)} = \frac{8\pi^3}{v_c} \tag{5.42}$$

v_c は実空間格子の単位格子の体積で、全格子数を G、結晶の体積を Ω とすると、

$$v_c = \frac{\Omega}{G} \tag{5.43}$$

第 5.2.2 節より、

$$\big\{ \boldsymbol{k} \text{ (逆格子) 空間で基本単位格子 } 8\pi^3/v_c \text{中に含まれる } \boldsymbol{k} \text{ の数} \big\} = (\text{全格子数 } G) \tag{5.44}$$

[12] キッテル：固体物理学入門 (丸善) 第 5 章.

であったから、

$$(1\,\text{つの許される}\,\boldsymbol{k}\,\text{あたりの}\,\boldsymbol{k}\,\text{空間の体積}) = \frac{1}{G}\frac{8\pi^3}{v_c} = \frac{8\pi^3}{\Omega} \tag{5.45}$$

ある 1 つのエネルギーバンド $\epsilon_n(\boldsymbol{k})$ について考える。
エネルギー $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ の範囲に含まれる独立な状態の数 $D(\epsilon)\,d\epsilon$ は、

$$\begin{aligned} D(\epsilon)\,d\epsilon &= 2\sum_{\boldsymbol{k}} \quad (\text{ただし}\ \epsilon \le \epsilon_n(k) \le \epsilon + d\epsilon\ \text{となる}\ \boldsymbol{k}\ \text{についての和をとる}) \\ &= 2\,\frac{\Omega}{8\pi^3}\int_{\text{shell}} d\boldsymbol{k} \quad (\text{shell: } \epsilon \le \epsilon_n(\boldsymbol{k}) \le \epsilon + d\epsilon\ \text{となる}\ \boldsymbol{k}\ \text{空間の領域}) \end{aligned} \tag{5.46}$$

因子 2 は電子スピンの自由度 (上向き、下向き) に対応している。
体積積分を面積積分に書き直すと、

$$\int_{\text{shell}} d\boldsymbol{k} = \int dS_\epsilon\, dk_\perp \tag{5.47}$$

ここで dS_ϵ は $\epsilon_n(\boldsymbol{k}) = \epsilon$ となる面上の面積素片で、$dk_\perp$ は 面積素片上の $\epsilon_n(\boldsymbol{k}) = \epsilon$ の面と $\epsilon_n(\boldsymbol{k}) = \epsilon + d\epsilon$ の面との距離 (面積素片に垂直方向の高さ) である。

$$\nabla_k\,\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial k_x},\ \frac{\partial\epsilon}{\partial k_y},\ \frac{\partial\epsilon}{\partial k_x}\right) \tag{5.48}$$

が、ϵ が一定の面に垂直で、その方向での ϵ の変化に等しいベクトルであることを思い起こすと、

$$|\nabla_k\,\epsilon_n(\boldsymbol{k})| = \frac{d\epsilon}{dk_\perp} \tag{5.49}$$

と書くことができる。したがって単位エネルギー ($d\epsilon = 1$) 当りの状態密度として (5.41) を得る。

(5.28) より $\epsilon_n(\boldsymbol{k})$ は $\boldsymbol{k}$ の周期函数であるから、必ず $|\nabla_k\,\epsilon_n(\boldsymbol{k})| = 0$ となる $\boldsymbol{k}$ が存在する。$\boldsymbol{k}$ が 1 次元なら $D(\epsilon)$ は発散するが、3 次元では有限値の特異点を $D(\epsilon)$ に与える[13] 。この特異点を **van Hove の特異点**と呼ぶ。

5.7 Wannier 函数

Bloch 函数を Fourier 変換したものを Wannier 函数と言う。Wannier 函数は計算上の利便性を持つが、物理的考察に直接には役立たない。

Wannier 函数は、単位格子の総数 (格子点の総数) を G、格子点の位置ベクトルを $\boldsymbol{R}_j$ として、

$$w_{nj}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}\,\phi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{5.50}$$

と定義される。$\boldsymbol{R}_j$ を用いて Bloch の条件を表すと

$$\phi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}\,\phi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{5.51}$$

[13]ザイマン：固体物性論の基礎 (丸善) §2.5 格子スペクトル.

となるから、

$$w_{nj}(\boldsymbol{r}) = w_n(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{\boldsymbol{k}} \phi_{nk}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) \tag{5.52}$$

と書ける。(5.52) は、Bloch 函数が結晶全体に広がっているのに対して、Wannier 函数 w_{nj} は $\boldsymbol{R}_j$ に局在していることを示している。ただし、原子軌道のようにある原子にのみ局在しているのではなく、(5.55) の直交性を満たすために振動しながら減衰する裾を持っている[14] 。(5.50) の逆変換は、

$$\phi_{nk}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{\boldsymbol{R}_j} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}\, w_{nj}(\boldsymbol{r}) \tag{5.53}$$

となる。

Bloch 函数および Wannier 函数は直交系をなしている。

$$\int_\Omega d\boldsymbol{r}\, \phi^*_{nk}(\boldsymbol{r})\phi_{n'k'}(\boldsymbol{r}) = \delta_{n\,n'}\,\delta_{k\,k'} \tag{5.54}$$

$$\int_\Omega d\boldsymbol{r}\, w^*_{nj}(\boldsymbol{r})w_{n'j'}(\boldsymbol{r}) = \delta_{n\,n'}\,\delta_{j\,j'} \tag{5.55}$$

問題 5-1 次の 2 つの関係式

$$\sum_{\boldsymbol{R}_j} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j} = G\,\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{0}} \tag{5.56}$$

$$\sum_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j} = G\,\delta_{\boldsymbol{R}_j,\boldsymbol{0}} \tag{5.57}$$

が成り立つことを示せ。また、これらの式を用いて (5.53–55) を示せ。

問題 5-2 (5.53) を (5.7) に代入することによって Wannier 函数の満たすべき方程式を求めよ。

問題 5-3 Bloch 函数が格子の周期をもつ $\boldsymbol{k}$ に依存しない $u(\boldsymbol{r})$ によって、

$$\phi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{G}}\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, u(\boldsymbol{r}) \tag{5.58}$$

と表されるとき、格子定数 a をもつ立方結晶の Wannier 函数は、

$$w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) = \frac{\sin\dfrac{\pi(x-R_{jx})}{a}\cdot\sin\dfrac{\pi(y-R_{jy})}{a}\cdot\sin\dfrac{\pi(z-R_{jz})}{a}}{\dfrac{\pi^3(x-R_{jx})(y-R_{jy})(z-R_{jz})}{a^3}}\, u(\boldsymbol{r}) \tag{5.59}$$

となることを示せ。

[14]問題 5-2, ザイマン：固体物性論の基礎 (丸善) §6.2 ワニア関数.