

第7章 NFE モデル

前章では価電子が原子に強く束縛されている場合を考えたが、この章ではそれとは正反対の、「結晶ポテンシャルが十分小さい」とする Nearly Free Electron (NFE; ほとんど自由な電子) モデルについて考える。このモデルは単純であるが、単純金属に対しては良い近似であることが知られている。その妥当性の根拠となる擬ポテンシャルの考え方を、Orthogonalized Plane Wave (OPW; 直交化された平面波) 法を取り上げて説明する。

7.1 NFE モデル

第 6.4 節で述べたように、金属のイオン殻とイオン殻の間領域はかなり広く、またその領域内でポテンシャルは比較的平坦で小さい。第 5 章で見たように 1 電子ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が結晶格子の周期性を持つとすると、ポテンシャルが平坦であるとは、Fourier 展開したとき $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ 以外の展開係数 V_G が小さいということである。そこで、

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V_0 + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} V_G e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &\equiv V_0 + \delta V \end{aligned} \quad (7.1)$$

とおき、「結晶全体で δV が小さい」と仮定して、 δV を摂動として取り扱う。

$\delta V = 0$ の非摂動系は、一定ポテンシャル V_0 の中の電子の運動を表している。

$$H_0 \phi_{0\mathbf{k}} = \epsilon_0(\mathbf{k}) \phi_{0\mathbf{k}} \quad (7.2)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_0 \quad (7.3)$$

この Schrödinger 方程式の解はよく知られた自由電子平面波となる。

$$\phi_{0\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \equiv |\mathbf{k}\rangle \quad (7.4)$$

$$\epsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \quad (7.5)$$

H 、 ϕ および ϵ の添字 0 は非摂動系をものであること表し、 Ω は結晶の体積である。周期的境界条件を採用すれば \mathbf{k} は (5.11) で与えられる。各平面波は直交規格系をなしている。

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (7.6)$$

次に摂動を入れた系について考える。摂動系の波動関数 ϕ_k および $\epsilon(\mathbf{k})$ を摂動 δV の大きさの各べき乗に比例する項によって展開 (摂動展開) する。

$$\phi_k = \phi_{0k} + \phi_{1k} + \phi_{2k} + \cdots \quad (7.7)$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \epsilon_1(\mathbf{k}) + \epsilon_2(\mathbf{k}) + \cdots \quad (7.8)$$

ϕ_{1k} と $\epsilon_1(\mathbf{k})$ は $|\delta V|$ に比例する非摂動系に対する 1 次の補正で、 ϕ_{2k} と $\epsilon_2(\mathbf{k})$ は $|\delta V|^2$ に比例する 2 次の補正である。

摂動論の一般的な計算方法によって、

$$\phi_{1k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon_0(\mathbf{k}')} \phi_{0\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (7.9)$$

$$\epsilon_1(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | \delta V | \mathbf{k} \rangle \quad (7.10)$$

$$\epsilon_2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle|^2}{\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon_0(\mathbf{k}')} \quad (7.11)$$

が得られる。 δV の行列要素は (7.1) および (7.4) から、

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_G \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (7.12)$$

\mathbf{k} 、 \mathbf{k}' 、 \mathbf{G} は周期的境界条件を満たすので、積分範囲の両端で非積分函数およびその原始函数は同じ値をとる。したがって、

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \begin{cases} V_G & \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \text{ のとき} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (7.13)$$

となる。(7.13) を用いると、最低次の補正までを考慮した波動函数およびエネルギーは、

$$\phi_k(\mathbf{r}) \simeq |\mathbf{k}\rangle + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{V_G}{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (7.14)$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|V_G|^2}{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2} \quad (7.15)$$

と書くことができる。**周期的ポテンシャル δV によって $|\mathbf{k}\rangle$ に $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ が混じり込むことがわかる。**

(7.14) は第 6.1 節で示した一般式

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{k\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (6.2)$$

の、1 電子ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が小さい場合の近似を与える。(7.14) の第 2 項の和は全ての可能な \mathbf{G} 、したがって無限個の \mathbf{G} について和をとる。しかし、分母の $k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$

から、 $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \gg k^2$ となるような $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ の寄与は小さく無視してよいであろう。逆に、(7.7) および (7.8) の摂動展開が収束する条件は、その展開係数が1より十分小さいこと、すなわち、

$$|V_G| \ll \frac{\hbar^2}{2m} \{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2\} \quad (7.16)$$

である。

(7.16) を満たす \mathbf{k} に対しては、(7.15) よりエネルギーは \mathbf{k} の連続函数となっていることが確かめられる。また、摂動による補正は2次以上であるから、まずは自由電子の放物曲線 $\hbar^2 k^2 / 2m + V_0$ で良く近似される。

例えば $\mathbf{k} = -\mathbf{G}/2$ のように、 \mathbf{k} の値によっては、 $\epsilon_0(\mathbf{k}) \simeq \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ となる \mathbf{G} が存在する。その場合 (7.16) は成り立たない。非摂動系に縮退のある場合の摂動論では、摂動系の0次近似の函数として、エネルギーが縮退または近接している非摂動系函数の1次結合を用いる。今の場合には

$$\tilde{\phi}_{0k} = \sum_{\mathbf{G}} C_G \phi_{0k+\mathbf{G}} \quad (7.17)$$

を用いる。 \mathbf{G} についての和は、 $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ を含む $\epsilon_0(\mathbf{k}) \simeq \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ となる \mathbf{G} について行なう。

ここでは簡単のため、そのような $\mathbf{0}$ でない \mathbf{G} がただ1つだけ存在する場合を考える。そのとき (7.17) は α, β を定数として

$$\tilde{\phi}_{0k} = \alpha |\mathbf{k}\rangle + \beta |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (7.18)$$

と書ける。(7.7) に対応する式

$$\phi_k = \tilde{\phi}_{0k} + \phi_{1k} + \cdots \quad (7.19)$$

を $H \phi_k = \epsilon(\mathbf{k}) \phi_k$ に代入すると、

$$(H_0 + \delta V)(\tilde{\phi}_{0k} + \phi_{1k} + \cdots) = \epsilon(\mathbf{k})(\tilde{\phi}_{0k} + \phi_{1k} + \cdots) \quad (7.20)$$

となる。(7.20) に左から ϕ_{0k}^* 、 $\phi_{0k+\mathbf{G}}^*$ をかけて積分し、 $|\delta V|$ の1次に比例する項まで残すと、 α, β に関する連立方程式が得られる。

$$\begin{cases} [\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k})] \alpha + V_{-\mathbf{G}} \beta = 0 \\ V_G \alpha + [\epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \epsilon(\mathbf{k})] \beta = 0 \end{cases} \quad (7.21)$$

(7.21) が0でない解を持つための条件は

$$[\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k})][\epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \epsilon(\mathbf{k})] - |V_G|^2 = 0 \quad (7.22)$$

ここで $V_G^* = V_{-G}$ の関係¹ を用いた。 $\Delta = \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \epsilon_0(\mathbf{k})$ とおくと、(7.22) より1次の補正まで取り入れたエネルギー

$$\begin{aligned}\epsilon(\mathbf{k}) &= \epsilon_0(\mathbf{k}) + \frac{\Delta}{2} \pm \sqrt{|V_G|^2 + \frac{\Delta^2}{4}} \\ &= \epsilon_0(\mathbf{k}) + \frac{\Delta}{2} \pm \left(|V_G| + \frac{\Delta^2}{8|V_G|} + \dots \right)\end{aligned}\quad (7.23)$$

が求まる。

特に $\Delta = 0$ の場合には、

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon_0 \pm |V_G| \quad (7.24)$$

となり、 ϵ_{\pm} を (7.21) に代入して α 、 β を求めると、 ϵ_+ 、 ϵ_- に対して、それぞれ、

$$\tilde{\phi}_{0+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{k}\rangle - |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle) \quad (7.25)$$

$$\tilde{\phi}_{0-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{k}\rangle + |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle) \quad (7.26)$$

となっている。

問題 7-1 (7.20) に左から ϕ_{0k}^* 、 ϕ_{0k+G}^* をかけて積分し、 $|\delta V|$ の1次に比例する項まで残すと (7.21) が得られること示せ。例えば $\int d\mathbf{r} \phi_{0k}^* \delta V \phi_{1k}$ などの高次項を無視する。さらに、 $\int d\mathbf{r} \phi_{0k}^* \phi_{1k} = \int d\mathbf{r} \phi_{0k+G}^* \phi_{1k} = 0$ に注意せよ。

問題 7-2 (7.25)、(7.26) を確かめよ。

7.2 エネルギーギャップと Brillouin ゾーン

7.2.1 エネルギーギャップ

前節の結果を用いて、ある方向に沿った \mathbf{k} に対してバンド分散 $\epsilon(\mathbf{k})$ を描いてみると、例えば、 $\mathbf{k} = \mathbf{G}/2$ のところで、2つのバンドがエネルギー $2|V_G|$ だけ隔てられているのを見ることができる。これがエネルギーギャップである。さらに、あらゆる \mathbf{k} に対してバンド分散曲線が存在しないエネルギーの領域を**バンドギャップ**という。このバンドギャップ中のエネルギーに対して Schrödinger 方程式を解くと、定常状態となる解が存在せず、波数ベクトル \mathbf{k} は複素数の値をとる。複素数の \mathbf{k} の波は減衰波となり結晶の中を伝播して行くことができない。

既に十分明らかではあると思うが、電子にはたらく**結晶の周期的ポテンシャルのために、エネルギーギャップが現れる。**

¹この関係はポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が実関数であることより導かれる。

上で見たように、エネルギーギャップを生じる \mathbf{k} は $\epsilon_0(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ を満たしている。(7.5) から、この条件はまさに **Bragg の回折条件**

$$k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \quad \text{あるいは} \quad G^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = 0 \quad (7.27)$$

に他ならない。

ある原子列面の間隔を d とすると、この原子列面に垂直な逆格子ベクトル \mathbf{G} が存在して、 $d = 2\pi/|\mathbf{G}|$ と書くことができる²。この原子列面に対して角度 θ で入射する (自由電子平面) 波を考えると、 $\lambda = 2\pi/k$ より (7.27) はよく知られた形 (7.28) に書きなおすことができる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 + 2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\left(\frac{2\pi}{d}\right)\cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) &= 0 \\ 2d\sin\theta &= \lambda \end{aligned} \quad (7.28)$$

今、わかりやすいように原子列面を考えたが、電子を実際に散乱するのは結晶ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ である。同様に、X 線の場合は点粒子の原子によって散乱されるのではなくて、電子の電荷分布 $-en(\mathbf{r})$ によって散乱される。 $V(\mathbf{r})$ 、 $n(\mathbf{r})$ のどちらも結晶の周期性を持っており、 $V_{\mathbf{G}}$ あるいは $n_{\mathbf{G}}$ が Bragg 散乱、すなわち、波数ベクトル \mathbf{k} の波と $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ の波の混合を引き起こすのである。

一般の波数ベクトル \mathbf{k} を持つ平面波は、結晶中を伝播していく進行波と考えられる。これに対して、(7.27) を満たす \mathbf{k} の波は、繰り返し Bragg 反射を受けることによって、 \mathbf{G} に平行な方向には進行できずその方向では定在波となる。

Bragg 反射を引き起こすのは結晶の周期的ポテンシャルであるが、(7.27) を満たす \mathbf{k} のところでだけ突然その影響が現れるわけではない。そのような \mathbf{k} から十分離れた (7.16) を満たす \mathbf{k} に対しても、(7.14) から $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ の波との混合が起きている。エネルギー $\epsilon(\mathbf{k})$ に関しても、1つのバンドについてみれば \mathbf{k} の連続函数となっている。(7.16) を満たす場合については、既に連続函数であることを見た。エネルギーギャップ付近でも、 Δ を大きくしていくと、(7.23) の第1式から非摂動系のエネルギーにつながっていくことがわかる。

第6章で見たバンドの頂上付近の有効質量 m^* が負になることも、Bragg 反射によって理解することができる。電子波の波数ベクトルの \mathbf{G} に平行な成分は、Bragg 反射によって反転する。もともと加速されていた方向に対して逆向きに加速されることになるから、あたかも質量が負であるかのように振舞うことになる³。

7.2.2 Brillouin ゾーン

Brillouin ゾーン (BZ) は、逆格子の基本単位格子の選び方の1つであるが、

²キッテル: 固体物理学入門 (丸善) 第2章 問題1

³もちろん、上の議論と同様に、正確には \mathbf{k} が (7.27) で与えられる \mathbf{k} に近づいていくにつれて、 $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ の成分の割合が次第に増加するため有効質量が変化するのである。

- (i) 第5章で見たように、結晶中では \mathbf{k} と $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ とは物理的に等価で、1つのエネルギーバンドの中では $\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ が成り立ち、独立な \mathbf{k} として逆格子の基本単位格子内のものを選ぶことができる。
- (ii) 一般に $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ でエネルギーギャップが生じる。

という結晶中の波数ベクトルに関係する2つの性質をうまく表すことができる。BZ は逆格子の Wigner Seitz cell を作ることによって得られる。ある1つの逆格子点を基準として、それ以外の逆格子点との垂直2等分面を描く。その2等分面によって囲まれる最小領域が、逆格子の基本単位格子となっており、**第1 Brillouin ゾーン** と呼ばれる。第1 BZ の外側の2等分面で囲まれる領域が第2 BZ であり、同様に第3、第4、... の BZ が構成される。このように第1 BZ から順番にその外側に次の BZ を表していくものを、「拡張ゾーン形式」という。一方、第2以降の BZ は上の (i) の性質から、適当な逆格子ベクトルを用いて第1 BZ に正確に重ね合わせることができる。この表し方を「還元ゾーン形式」という。バンド分散曲線は一般にこの還元ゾーン形式を用いて表示される。

垂直2等分面上の全ての \mathbf{k} は (ii) の性質 (7.27) を満たしている。例えば、原点からある逆格子点へのベクトルはある逆格子ベクトル \mathbf{G} に等しい。原点からこの2点間を結ぶ線分の垂直2等分面上の(任意の)点へのベクトルは、ある \mathbf{k} に対応している。もう一方の格子点から垂直2等分面上の同一点へのベクトルは $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ と表され、 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$ を満たすことがわかる。

BZ 境界で $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ が成り立つから **BZ 境界でエネルギーギャップが現れる**。ただし、(7.24) からわかるように、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を Fourier 展開したときの、その境界に対応する逆格子ベクトル \mathbf{G} に対する係数 V_G が0の場合にはエネルギーギャップが現れない。エネルギーギャップが生じる場所では、 $\nabla \epsilon(\mathbf{k})$ は BZ 境界に垂直方向には0となる⁴。このことは、 \mathbf{k} 空間における等エネルギー面は、BZ 境界に垂直に交わることを意味している。

以上のことを利用すると、NFE モデルによる Fermi 面がどのような構造を持つかを定性的に予測することができる⁵。

問題 7-3 1電子ポテンシャルが $U(x) = U_0 \cos 2\pi x/a$ で与えられる格子定数 a の1次元結晶を考える。バンドギャップ中のエネルギーに対する波数ベクトルが複素数となることを示せ。

問題 7-4 2次元正方格子の第2、第3、第4 BZ を拡張ゾーン形式で図示せよ。また、2次元六方格子の第1、第2、第3 BZ を拡張ゾーン形式で図示せよ。

⁴キッテル：固体の量子論(丸善)第10章。

⁵キッテル：固体物理学入門(丸善)第9章。

7.3 NFE モデルの妥当性

7.3.1 NFE モデルの成功

NFE モデルは見かけは単純であるが、実際はかなり役立つモデルであることがわかっている⁶。例えば、Na や Al のバンド計算の結果は**空格子モデル**から予想されるものと非常によく似ている⁷。空格子モデルは、結晶の周期性を保ったまま $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ とするモデルである。エネルギーは自由電子の $\epsilon_0(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m + V_0$ で計算するが、結晶の周期性による $\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ を利用してバンド分散を描く。したがって、空格子モデルではエネルギーギャップは現れない。空格子モデルは NFE モデルの極限に対応している。

NFE モデルに予想される問題点の1つは、イオン殻近傍でのポテンシャルが正しく取り扱えていないことである。イオン殻とイオン殻との間の中間領域では、ポテンシャルは緩やかに変化するかもしれないが、イオン殻の近傍では、電子はイオン殻の電荷 $+Ze$ による Ze^2/r に比例する深くて急激に変化するポテンシャルを感じると予想される。1電子の全エネルギーが保存されるとすれば、ポテンシャルエネルギーが深くなれば運動エネルギーが大きくなり、対応する波数ベクトル \mathbf{k} が大きくなる (波長が短くなる) であろう。そうすると、NFE モデルでは Bloch 関数の Fourier 展開 (6.2) で少数の \mathbf{G} しか考慮していなかったが、大きな \mathbf{G} の寄与まで考えなくてはならないことになる。しかし実際には、少なくとも Na や Al などではその必要がないのはなぜだろうか。そのヒントを与えてくれる OPW (Orthogonalized Plane Wave: 直交化された平面波) の方法について見ていこう。

⁶ザイマン：固体物性論の基礎 (丸善) 第 3.6 節 直交化された平面波.

⁷金森 他 著：岩波講座 現代の物理学 7 固体—構造と物性 p. 14