

7 バンド理論

7.1 金属, 絶縁体, 半導体

固体中を格子振動 (=波) が伝播するとき, Fig. 5-7 に示す様に存在できない角周波数が存在することを示した. 電子は波としての性質を持っており, 電子が物質中に存在する場合も格子振動と同様に, 存在できない周波数が存在する. ド・ブロイ波のところでも示したが, 周波数はエネルギーに対応するため, Fig. 7-1 に示す様に特定のエネルギーを持つ電子が存在できない場合がある. 電子が存在できないエネルギー領域を禁制帯, 電子が存在できるエネルギー領域を許容帯, 禁制帯のエネルギー幅をバンドギャップという.

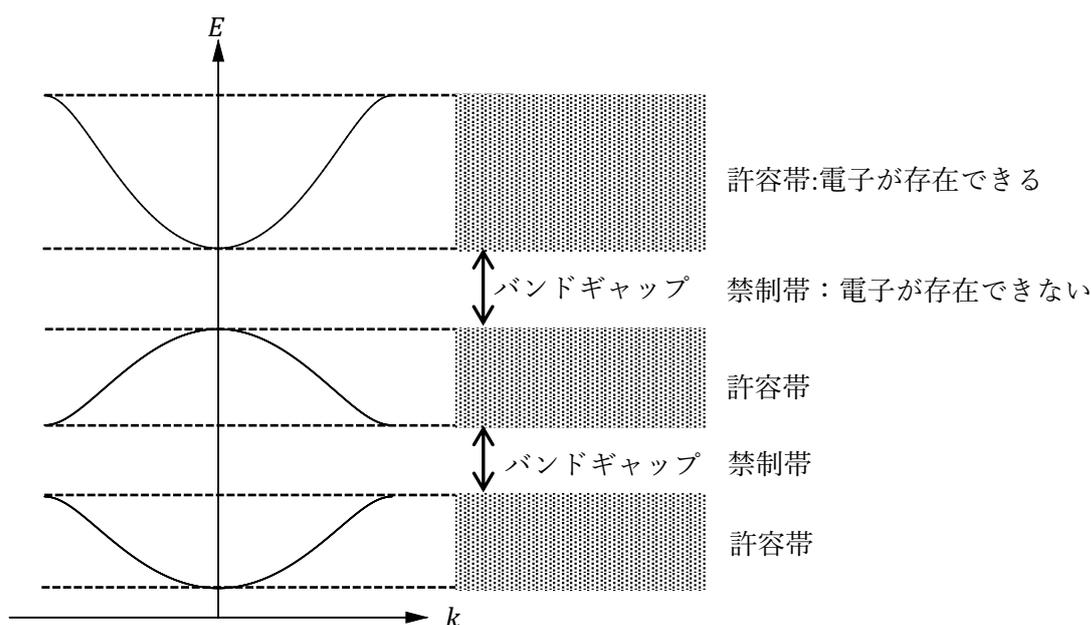


Fig. 7-1 物質中の電子のエネルギー E と波数 k の関係

続いて, 金属と絶縁体の E - k 曲線図を見てみる. 電子は E - k 曲線上に存在でき, 電子はフェルミ粒子のため, 一つの量子状態には一つの電子しか存在できない.

始めに, Fig. 7-2(a)について考えてみる. Fig. 7-2(a)では許容帯内に空席があるため電子は空席に移動できる. 電流=電子の移動であるから Fig. 7-2(a)の場合は電流が簡単に流れる. よって, この E - k 曲線は金属に対応する. 一方, Fig. 7-2(b)では許容帯内を電子がすべて埋めており空席がないため, 電子は移動することができない. よって電流が流れない (例えば教室の座席に全員が座っていることを思い浮かべれば人は席を移動することができないことがわかると思う. 入れ替われば移動することも可能であるが, 電子の場合, 電子の位置が入れ替わっても電子同士の区別がないため結局動していないことになる). つまり電子の移動がないので電流が流れる絶縁体となる. 一方, Fig. 7-2(c)の様に上の許容帯との間のバンドギャップが狭ければ, バンドギャップに相当するエネルギーを与えると空席がたくさんある許容帯へと電子が移動する. そうすると金属と同じ E - k 曲線となり電流が流れるようになる. ただし, バンドギャップを超えるエネルギーを必要とするため金属ほど電流は流れない. これを半導体という. 半導体と絶縁体では同じ E - k 曲線図であり, 違いは, 完全の埋

まっている許容帯とその上の許容帯の間のバンドギャップが大きいか小さいかである。明確に定義はされていないがおおむね4 eV くらいより大きいと絶縁体なのかなあという気がする。紫外線発光材料 GaN のバンドギャップは3.4 eV, Si のバンドギャップは1.1 eV 程度であり, これらは半導体として取り扱われる。一方, ダイヤモンド (C) のバンドギャップは5.5 eV なので, 通常は絶縁体として取り扱うと思うが, 半導体としての応用も研究されている。

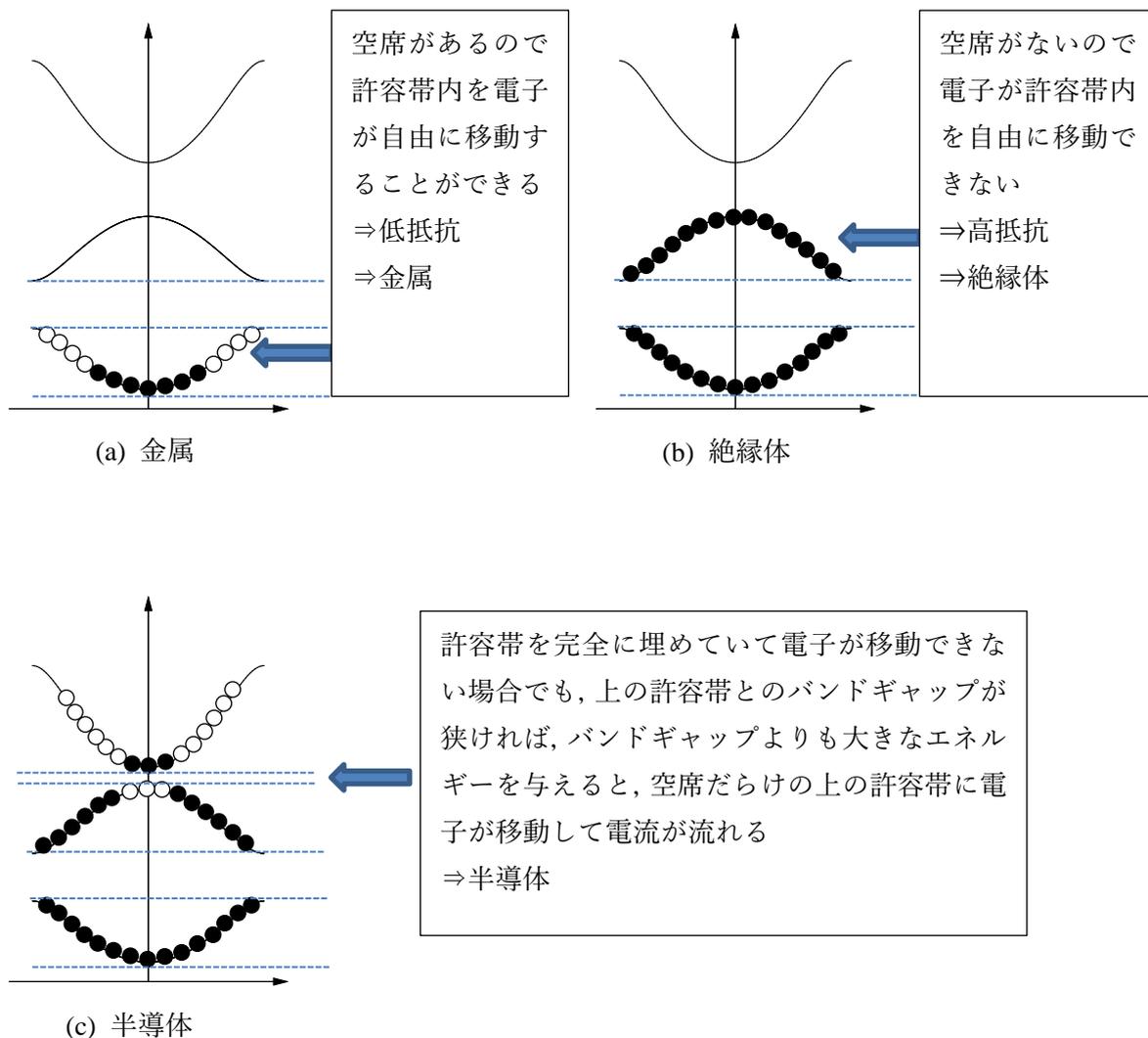
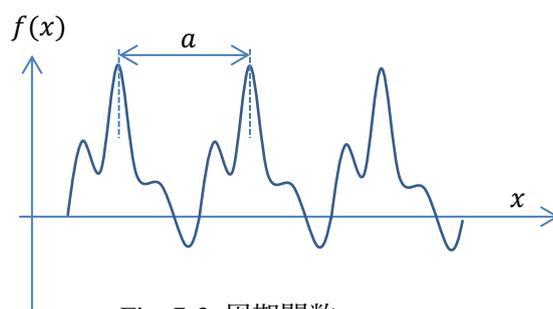


Fig. 7-2 金属, 絶縁体, 半導体のエネルギー E と波数 k の関係

7.2 フーリエ級数, 逆格子ベクトル

これからバンドギャップの議論をするために, 結晶中の電子について議論をする。電子は波であり, 規則正しく周期的に並んだ元素から影響を受けるため, 電子の波は周期関数となる。そこで, ここでは周期関数を議論するための下準備をする。



空間的に周期 a で繰り返す周期関数がある。これを式で書くと

$$f(x + na) = f(x) \quad (7.1)$$

となる。 n は任意の整数である。この周期関数は複素フーリエ級数を用いて

$$f(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m \exp\left(i \frac{2\pi}{a} mx\right) \quad (7.2)$$

と表すことができる。 m は任意の整数である。この式は、周期関数は基本となる波数 $2\pi/a$ の整数倍の波数の波を足し合わせるによりどのような周期関数も再現できるということを表している。

(7.2)が実際に周期関数かどうかを確かめてみると

$$\begin{aligned} f(x + na) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m \exp\left(i \frac{2\pi}{a} m(x + na)\right) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m \exp\left(i \frac{2\pi}{a} mx\right) \exp(i2\pi nm) \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m \exp\left(i \frac{2\pi}{a} mx\right) = f(x) \end{aligned}$$

となり、周期関数になることがわかる。ここで

$$G_m = \frac{2\pi}{a} m \quad (7.3)$$

で与えられる点を逆格子点とよび、波数と同じ次元であることがわかる。格子点は、波数 k を軸とする逆格子空間に間隔 $2\pi/a$ でならんでいる。

G_m を用いると(7.2)式は

$$f(x) = \sum_{G_m} A_{G_m} \exp(iG_m x) \quad (7.4)$$

となる。 G_m について和を取るときは(7.3)に従う。 A_{G_m} は

$$A_{G_m} = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) \exp(-iG_m x) dx \quad (7.5)$$

となる。ここで(7.5)において $f(x) = A \exp(iG_n x)$ とすると、

$n = m$ の場合は

$$A_{G_m} = \frac{1}{a} \int_0^a A \exp(iG_n x) \exp(-iG_m x) dx = \frac{1}{a} \int_0^a A \exp[i(G_n - G_m)x] dx = \frac{1}{a} \int_0^a A dx = A,$$

$n \neq m$ の場合は

$$\begin{aligned} A_{G_m} &= \frac{1}{a} \int_0^a \exp(iG_n x) \exp(-iG_m x) dx = \frac{1}{a} \int_0^a \exp[i(G_n - G_m)x] dx \\ &= \frac{1}{a} \frac{1}{i(G_n - G_m)} [\exp\{i(G_n - G_m)x\}]_0^a = \frac{1}{a} \frac{1}{i(G_n - G_m)} [\exp(i2\pi(n - m)) - \exp(0)] = 0 \end{aligned}$$

となり、(7.5)は $f(x)$ の中から波数 G_m の波の振幅だけ取り出す式であることがわかる。

これまでの話を三次元に拡張する。基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 を用いて表現される三次元における周期関数は

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = f(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = f(\mathbf{r}) \quad (7.6)$$

となる。ただし n_i ($i = 1, 2, 3$) は整数。このとき、フーリエ級数により $f(\mathbf{r})$ を表すと、

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{G_m} A_{G_m} \exp\{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}\}, \quad (7.7)$$

これを(7.6)に適用して

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) &= \sum_{G_m} A_{G_m} \exp\{i\mathbf{G}_m \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)\} = \sum_{G_m} A_{G_m} \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n) = \sum_{G_m} A_{G_m} \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \\ &= f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

が成立するためには上式において

$$\exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n) = 1 \quad (7.8)$$

が成立する, つまり

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{G}_m \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{G}_m \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{G}_m \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi N \quad (7.9)$$

でなくてはならない. ただし, N は整数である. (7.9)は任意の n_1, n_2, n_3 について成立しなくてはならないから

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi m_1, \quad \mathbf{G}_m \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi m_2, \quad \mathbf{G}_m \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi m_3 \quad (7.10)$$

となる. ただし, m_1, m_2, m_3 は任意の整数である. また, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は互いに直行したベクトルであるからクロネッカーのデルタ

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

を用いた

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (7.11)$$

を満たす \mathbf{b}_j を用いて

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (7.12)$$

とすれば(7.10)が成立する. (7.12)は三次元の逆格子点を与える式となる.

7.3 1 電子シュレディンガー波動方程式

結晶中の電子の状態を検討するために, 結晶を構成する元素が M 個の原子核と N 個の電子からなる場合を考える. ハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーからなるが, 運動エネルギーは電子と原子核, ポテンシャルエネルギーはクーロン力により原子核-原子核, 原子核-電子, 電子-電子によるものがある. この系のハミルトニアン \hat{H} は

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2M_I} \Delta_I \right) \\ &\quad + \sum_{I=1}^{M-1} \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (7.13)$$

となる. ここで, (7.13)の第一項は電子の運動エネルギー, 第二項は電子と原子核の間のクーロン力によるポテンシャルエネルギー, 第三項は電子同士のクーロン力によるポテンシャルエネルギー, 第四項は原子核の運動エネルギー, 第五項は原子核間のクーロン力によるポテンシャルエネルギーとなる. \mathbf{r}, \mathbf{R} はそれぞれ電子と原子核の位置ベクトル, i, j はそれぞれ i 番目, j 番目の電子の番号, I, J

はそれぞれ I 番目, J 番目の原子核の番号を表している.

波動関数は電子と原子核の位置の関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ となるので, シュレディンガーの波動方程式は

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (7.14)$$

となる. 運動方程式は運動するものが3つ以上になると解析的に解くことができなく (多体問題という), また数値的に (コンピュータを使って) 解くにしても多大な計算コストを必要とする. そこで, 次のような近似を行い, (7.14) を簡単にしていく.

●断熱近似

原子核は電子と比べて非常に重い (陽子一個の重さは電子の1700倍くらい) ので, 電子と比べると非常にゆっくりと動く. つまり, 運動エネルギーを無視することができる. これを断熱近似という. 原子核は動かないので原子核同士のクーロン力によるポテンシャルエネルギーは一定となる. そこで, 以降は核同士の反発によるポテンシャルエネルギーをハミルトニアンから差し引いたもの考える. なお, 大体, 電子の状態を計算するときは, 相対的なエネルギーがわかればよい, 例えば価電子帯からどれくらい離れたところに欠陥準位ができるのか? とかがわかればよいので, 核同士の反発によるポテンシャルを差し引いて計算してもそれほど問題はない.

●平均場近似

電子は自分以外の電子からのクーロン力を受けるが, 電子がたくさんあって区別がつかないのでたくさんある自分以外の電子からまとめていつも同じポテンシャルエネルギーを受けていると考える. 以上まとめると, 面倒なので, 注目している電子が受けるポテンシャルエネルギーをすべてざっくりまとめて $V(\mathbf{r})$ としてしまおうということである. ただし, \mathbf{r} は着目している電子の位置ベクトルである. また, $V(\mathbf{r})$ の中には注目している電子の波動関数も含まれている (後述する).

●ハートリー・フォック近似

波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ (原子核は無視することにしたので抜いてある) をある電子位置ベクトルとスピン (同じ位置にスピン $\pm 1/2$ の電子が存在できるので, 座標だけでなくスピンも考慮する必要がある) を合わせて表した ξ_i を変数とする波動関数 $\phi_i(\xi_i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) の集まりとして考える.

以上の近似を用いるとシュレディンガーの波動方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (7.15)$$

と一電子のシュレディンガー波動方程式に帰結する. ただし, $V(\mathbf{r})$ の中には $\phi_i(\mathbf{r})$ が含まれているので自己撞着的に解くことになる. つまり, 適当に $V(\mathbf{r})$ を仮定して解いて $\phi_i(\mathbf{r})$ を得たら, これを用いてもう一度 $V(\mathbf{r})$ を作って (7.15) に代入して解いて $\phi_i(\mathbf{r})$ を得てというのを繰り返して $\phi_i(\mathbf{r})$ が変わらなくなるまで繰り返すという方法で $\phi_i(\mathbf{r})$ を得る.

7.4 ブロッホの定理

結晶中の電子の状態を知るには (7.15) に示される一電子のシュレディンガー波動方程式を解けば良いということがわかった. ハミルトニアンの中にはポテンシャルエネルギーが含まれているが, 原子核は規則正しく周期的に並んでいるので, 電子が原子核から受けるポテンシャルは周期関数にな

ることがわかる。また、電子も原子核にひきつけられて分布しているため、電子によるポテンシャルエネルギーも周期関数となる。結局、着目している電子が受けるポテンシャルエネルギーは周期関数となる。よって一つの電子が受けるポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (7.16)$$

となる。ただし、 $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ 、 n_1, n_2, n_3 は任意の整数、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は基本並進ベクトルである。一電子のシュレディンガー波動方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}) \quad (7.17)$$

でポテンシャルを(7.16)の様な周期関数とすると、ポテンシャルの具体的な形がわからなくても、その解は

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.18)$$

で与えられる。ただし、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ も(7.16)と同じ周期関数で

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (7.19)$$

である。これをブロッホの定理という。

また、(7.19)より

$$\begin{aligned} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \\ &= \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n] \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n] \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7.20)$$

となり、これもブロッホの定理の別の表現となる。

7.5 ほとんど自由な電子モデルによるバンド理論

6章では、自由電子モデルとしてポテンシャル $V(\mathbf{r}) = 0$ の場合のシュレディンガーの波動方程式を考えた。ここでは周期ポテンシャルが非常に小さく、6章で考えた自由な電子モデルのシュレディンガー方程式を少しだけ修正したものを考える。これをほとんど自由な電子モデルと呼ぶ。

周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を波数ベクトル \mathbf{k} を用いてフーリエ級数展開により表す。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}).$$

周期ポテンシャル関数であるから、

$$\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)] = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

つまり

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) = 1 \quad (7.21)$$

でなくてはならない。(7.21)は(7.8)と同じであるから、波数ベクトル \mathbf{k} は逆格子点を与えるベクトル \mathbf{G}_m と同じでなくてはならない。よって、周期ポテンシャルは \mathbf{G}_m でフーリエ級数展開でき、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_m} V_{\mathbf{G}_m} \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \quad (7.22)$$

となる。なお、フーリエ係数 $V_{\mathbf{G}_m}$ は

$$V_{\mathbf{G}_m} = \frac{1}{V} \int V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.23)$$

で求められる。ただし、体積 V は $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$ からなる平行六面体の体積であり、 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 は互いに直行した単位ベクトル、 N_1 , N_2 , N_3 は基本格子の繰り返し数である。

シュレディンガーの波動方程式の解はブロッホ関数であるため

$$\phi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

であるから、これも結晶の周期性に従うのでポテンシャル(7.22)同様、逆格子ベクトル $\mathbf{G}_{m'}$ によりフーリエ級数展開でき、

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp(i\mathbf{G}_{m'} \cdot \mathbf{r})$$

となる。ただし、 $1/\sqrt{V}$ は関数を規格化するための定数である。したがって、ブロッホ関数は

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}] \quad (7.24)$$

となる。シュレディンガーの波動方程式(7.17)に (7.22), (7.24)を代入すると

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\mathbf{G}_m} V_{\mathbf{G}_m} \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \right\} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}] \\ & = E \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}], \\ & \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}|^2 + \sum_{\mathbf{G}_m} V_{\mathbf{G}_m} \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \right\} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}] \\ & = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} E C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (7.25)$$

この両辺に

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m''}) \cdot \mathbf{r}]$$

をかけて $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$ を辺とする平行六面体の内部を積分範囲として積分する。

ここで、周期的境界条件によって

$$\frac{1}{V} \int \exp[i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}_{m'} \mathbf{G}_{m''}} \quad (7.26)$$

となることを用いる。なお、(7.26)は $\mathbf{G}_{m'} \neq \mathbf{G}_{m''}$ では0となり、 $\mathbf{G}_{m'} = \mathbf{G}_{m''}$ では被積分関数が"1"となる。これは(7.26)に $1/V$ を掛けた積分結果が $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$ を辺とする平行六面体の体積 V となることから成り立つことがわかる。

以上より (7.25) は

$$\int \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}|^2 + \sum_{\mathbf{G}_m} V_{\mathbf{G}_m} \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \right\} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}$$

$$= \int \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} E C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} .$$

となる.

左辺第一項, 右辺は $\mathbf{G}_{m'} = \mathbf{G}_{m''}$ の場合のみ残るから

左辺

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m''}|^2 C_{\mathbf{G}_{m''}} ,$$

右辺

$$E C_{\mathbf{G}_{m''}} ,$$

左辺第二項は

$$\int \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}_{m'}} \left[\sum_{\mathbf{G}_m} V_{\mathbf{G}_m} C_{\mathbf{G}_{m'}} \exp[i(\mathbf{G}_m + \mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right]$$

ここは $\mathbf{G}_m = \mathbf{G}_{m''} - \mathbf{G}_{m'}$
のみ残るので Σ が消える

$\mathbf{G}_m + \mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''} = 0$ のみ残る. つまり $\mathbf{G}_m = \mathbf{G}_{m''} - \mathbf{G}_{m'}$ のとき積分結果は V となる

と, いうことで

$$\sum_{\mathbf{G}_{m'}} V_{\mathbf{G}_{m''} - \mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} ,$$

以上から

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m''}|^2 - E \right\} C_{\mathbf{G}_{m''}} + \sum_{\mathbf{G}_{m'}} V_{\mathbf{G}_{m''} - \mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} = 0,$$

ここで, 表記がめんどうくさくなるので上式において $\mathbf{G}_{m''} \rightarrow \mathbf{G}_m$ と書き直してやって

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 - E \right\} C_{\mathbf{G}_m} + \sum_{\mathbf{G}_{m'}} V_{\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}} C_{\mathbf{G}_{m'}} = 0 \quad (7.27)$$

が得られる. この式は逆格子点 \mathbf{G}_m の数だけあることになる. 逆格子点が N で個あれば N 元連立方程式を解くことによりエネルギー固有値 E と係数 $C_{\mathbf{G}_m}$ が得られ, ブロッセ関数が定められる.

ここでは簡単のために, 一次元モデルを考え, また, 係数は C_0 と $C_{\mathbf{G}_m}$ 以外は 0 であるとする. つまり, (7.27)において $\mathbf{G}_m = 0$ or \mathbf{G}_m とするので Σ の $\mathbf{G}_{m'}$ は 0 か \mathbf{G}_m となるから

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right\} C_0 + V_0 C_0 + V_{-G_m} C_{G_m} = 0,$$

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 - E \right\} C_{G_m} + V_{G_m} C_0 + V_0 C_{G_m} = 0$$

となる。これは C_0, C_{G_m} の連立方程式となる。これを整理して行列形式に書き直すと

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E + V_0 & V_{-G_m} \\ V_{G_m} & \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 - E + V_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_{G_m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (7.28)$$

C_0, C_{G_m} が 0 とならない解となるためには

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E + V_0 & V_{-G_m} \\ V_{G_m} & \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 - E + V_0 \end{vmatrix} = 0$$

とならなくてはいけないから

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 - E \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 + V_0 - E \right) - V_{-G_m} V_{G_m} = 0.$$

ここで

$$A = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0, \quad B = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 + V_0, \quad C = V_{-G_m} V_{G_m} = |V_{G_m}|^2$$

とすれば (7.23) から V_{-G_m} は V_{G_m} の複素共役であるので $V_{-G_m} V_{G_m} = |V_{G_m}|^2$ となる)

$$(A - E)(B - E) - C = 0,$$

$$AB - E(A + B) + E^2 - C = 0,$$

$$E = \frac{(A + B) \pm \sqrt{(A + B)^2 - 4(AB - C)}}{2} = \frac{(A + B) \pm \sqrt{(A - B)^2 + 4C}}{2}$$

なので

$$E = V_0 + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 \right\} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_m)^2 \right\}^2 + 4|V_{G_m}|^2} \quad (7.29)$$

となる。これを図示したものが Fig. 7-4 となる。図からわかるように $k = -G_m / 2$ で $2|V_{G_m}|^2$ のバンドギャップが生じていることがわかる。つまり、周期ポテンシャル $V(r)$ を逆格子 G_m でフーリエ級数展開した場合、フーリエ係数 V_{G_m} が 0 出ない時 (波数 G_m の周期で並んでいるポテンシャルの大きさ (振幅) が V_{G_m} であるということ) バンドギャップが生じることになる。

フーリエ係数 V_{G_m} が負の実数であると仮定して $k = -G_m / 2$ の場合について考えてみる。

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_m}{2} \right)^2 + |V_{G_m}|^2 \quad \text{では (7.28) は}$$

$$\begin{bmatrix} -|V_{G_m}| & V_{-G_m} \\ V_{G_m} & -|V_{G_m}| \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_{G_m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

となるので $V_{G_m} C_0 - |V_{G_m}| C_{G_m} = 0 \Rightarrow C_0 = -C_{G_m}$

(V_{G_m} は負の実数なので絶対値がつくと符号が逆転する),

$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_m}{2}\right)^2 - |V_{G_m}|^2$ では

$$\begin{bmatrix} |V_{G_m}| & V_{-G_m} \\ V_{G_m} & |V_{G_m}| \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_{G_m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

となるので $V_{G_m} C_0 + |V_{G_m}| C_{G_m} = 0 \Rightarrow C_0 = C_{G_m}$ となる。

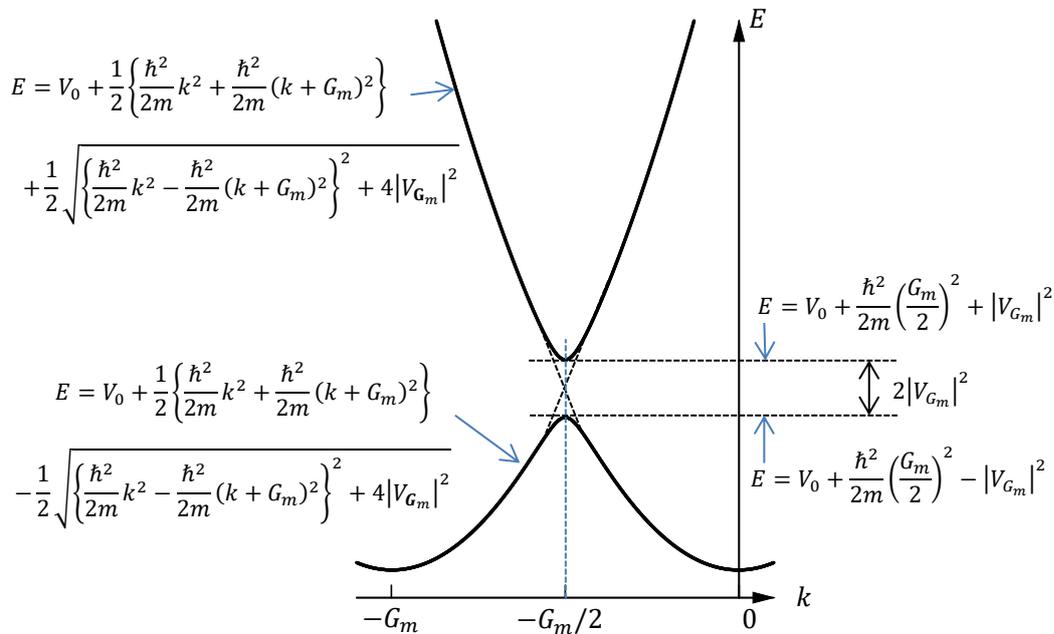


Fig. 7-4 ほとんど自由な電子モデルから求めた電子のエネルギー

$k = -G_m/2$ で $C_0 = C_{G_m}$ では(7.24)より

$$\begin{aligned} \phi(x) &\propto C_0 \exp[i(k+0)x] + C_{G_m} \exp[i(k+G_m)x] \\ &\propto C_0 \exp[i((-G_m/2)+0)x] + C_0 \exp[i((-G_m/2)+G_m)x] \propto \cos(G_m x/2) \end{aligned}$$

$k = -G_m/2$ で $C_0 = -C_{G_m}$ では(7.24)より

$$\begin{aligned} \phi(x) &\propto C_0 \exp[i(k+0)x] + C_{G_m} \exp[i(k+G_m)x] \\ &\propto C_0 \exp[i((-G_m/2)+0)x] - C_0 \exp[i((-G_m/2)+G_m)x] \propto \sin(G_m x/2) \end{aligned}$$

となる。

ここで、ポテンシャル $V(x)$ ならびにブロッホ関数（波動関数） $\phi(x)$ の絶対値の二乗を Fig. 7-5 に示す。なお、 V_{G_m} が負の実数であるとしたので、 $V_{-G_m} = V_{G_m}$ であり、今回は $G_m = 0$ or G_m のみとしているので、 $V(x)$ をフーリエ展開すると

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 + V_{G_m} \exp(iG_m x) + V_{-G_m} \exp(-iG_m x) \\ &= V_0 + V_{G_m} \exp(iG_m x) + V_{G_m} \exp(-iG_m x) = V_0 + 2V_{G_m} \cos(G_m x) \end{aligned}$$

となる。ここで、 V_{G_m} は負の実数なので $k = 0$ で $V(x)$ が最小になることに注意する。また、波動関数の二乗は電子の存在確率に対応している。

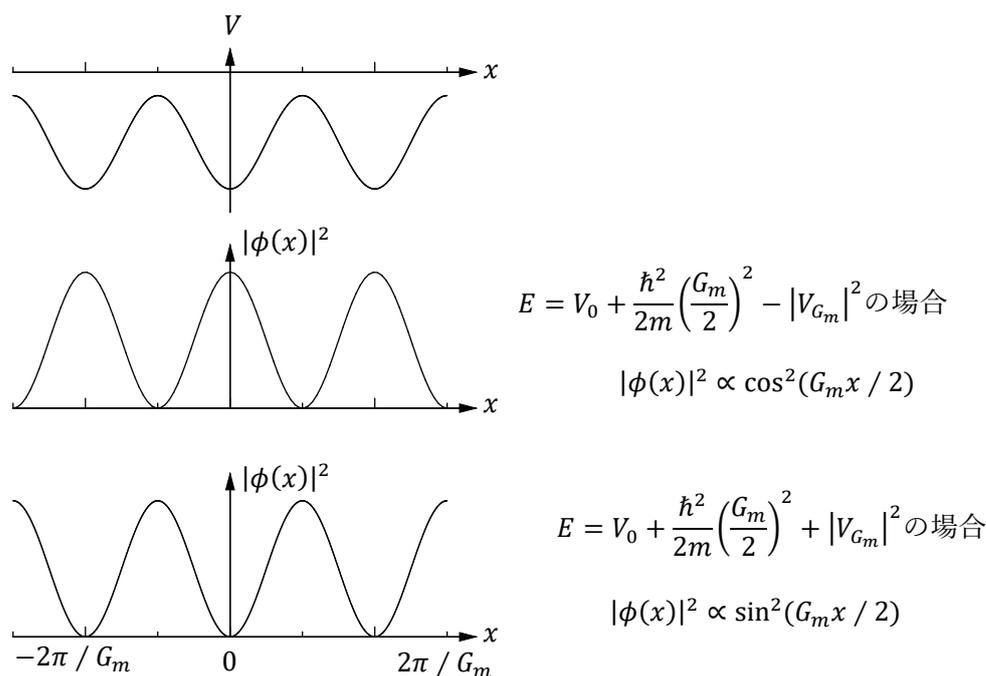


Fig. 7-5 $k = -G_m / 2$ での電子の存在確率

電子のエネルギーは電子の運動エネルギー+ポテンシャルエネルギーである。波数が同じならば運動エネルギーは同じである。

Fig. 7-5 より $E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_m}{2}\right)^2 - |V_{G_m}|$ では、ポテンシャルエネルギーが小さいときに電子の存在確率が高くなる。よって、 $k = -G_m / 2$ で電子のエネルギーは小さくなる。一方 $E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_m}{2}\right)^2 + |V_{G_m}|$ ではポテンシャルエネルギーが大きいときに電子の存在確率が高くなる。つまり、ポテンシャルエネルギーが高いところで存在確率が高くなるので、 $k = -G_m / 2$ で電子のエネルギーが大きくなる。このことから、ポテンシャルエネルギーの周期性によりバンドギャップが生じることがわかる。