

バンドでみる固体の中の電子

岡山大学理学部物理学科 4 回生

上村 直樹

「バンド理論」は、1920 年代における量子力学の完成以降、量子力学の固体結晶系への応用を目指して繰り広げられた理論研究分野である。固体中電子に対する現代的な理論の基礎をなすものであり、それは結晶構造の周期性に関する考察から始まる。この周期性がバンドの形成へとつながるのである。その際に根底にある仮定は、電子間相互作用のすべてが、独立な電子近似によって説明されうるとすることである。すなわち、1つの電子と他のすべての電子との相互作用は、ある平均された有効周期ポテンシャルで近似できると考えるのである。つまり、独立電子近似をする際に無視されたエネルギーと比較して、結晶の周期性に起因する周期的なポテンシャル・エネルギーの方がずっと重要なのである。今回は、バンド理論を通して、金属中の電子の様子をみていく。

第 1 章 周期性

第 1 節 並進対称性

固体結晶は、ある変位ベクトル \mathbf{R}_n だけ座標を移動させると元の結晶とすべてが全く同じく重なるような性質をもっている。これを並進対称性といい、変位ベクトルの集まり $\{\mathbf{R}_n\}$ は格子ベクトルとよばれ、そのベクトルが示す座標の集まりを格子点という。3次元空間での格子点 \mathbf{R}_n は、一般に3個の整数 $n = (n_1, n_2, n_3)$ により表現される。

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

この基本並進ベクトル、すなわち3次元結晶の格子は14種類に分類されブラベー格子とよばれている。3つの基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 が作る平行六面体は、3次元空間を隙間なく埋める単位胞 (ユニットセル) とよばれている。その単位胞の体積は $\Omega_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ で与えられる。体心立方格子 (b c c) や面心立方格子 (f c c) などのように単位胞に一つの原子だけが含まれている場合は、ある原子とその周辺の原子とを結ぶ線分の2等分面から作られる最小体積がやはり単位胞である。これは、ウィグナー・サイツセルとよばれ、原子の周りの点群の回転操作に対して不変な形状をもっている。

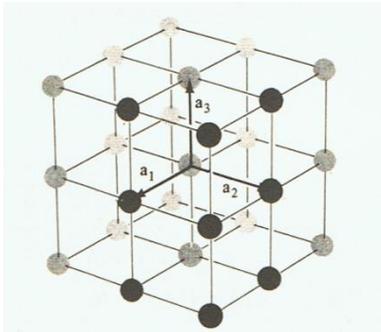


図1 3次元単純立方ブラベー格子

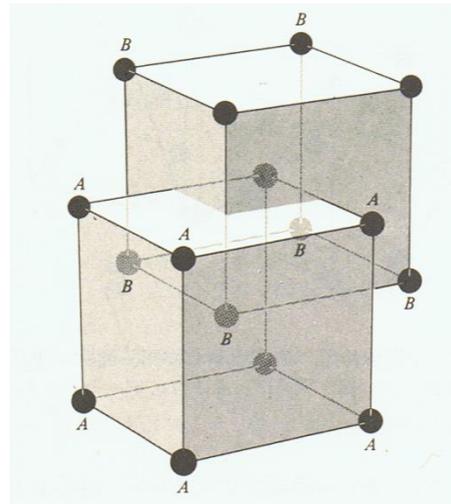


図2 体心立方ブラベー格子の格子点

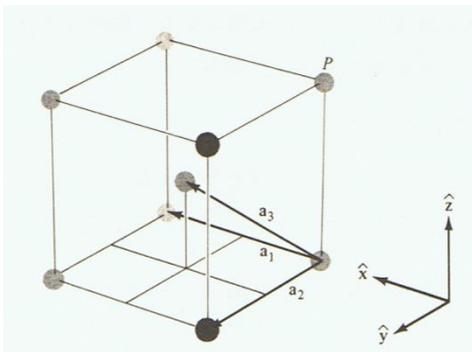


図3 体心立方ブラベー格子の3個の基本ベクトル。点Pは $\mathbf{P} = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3$

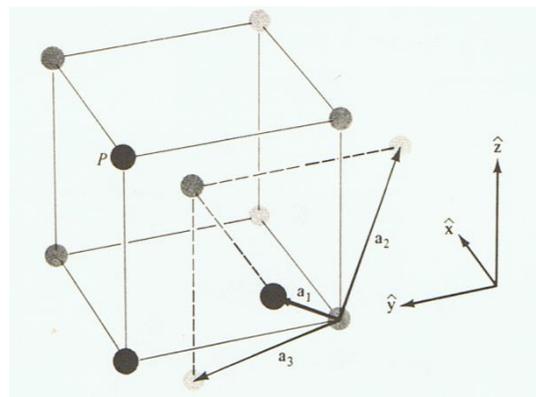


図4 体心立方ブラベー格子の基本ベクトル点Pは $\mathbf{P} = 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$

第2節 逆格子

前節で定義した格子ベクトル $\{\mathbf{R}_n\}$ に対応して

$$\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi I_{mn} \quad (1.2)$$

の関係を満たす格子点 $\{\mathbf{K}_m\}$ を考えてみよう。ここで、 I_{mn} は整数である。このベクトルの次元は、長さの逆数の次元をもっていることから、逆格子空間での格子ベクトル、もしくは単に逆格子ベクトルという。実空間での格子の基本並進ベクトル $\{\mathbf{t}_i\}$ ($i = 1, 2,$

3) と

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.3)$$

の関係にあるベクトル $\{\mathbf{b}_j\}$ ($j=1, 2, 3$) を新たに定義すると、任意の整数組 $m=(m_1, m_2, m_3)$ に対して、逆格子ベクトル $\{\mathbf{K}_m\}$ が、

$$\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (1.4)$$

のように書き下せていけば、(1.2)は満たされることが分かる。ここで、(1.3)を与えるためには、 $\{\mathbf{b}_j\}$ は

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.7)$$

であればよい。この $\{\mathbf{b}_j\}$ は、(1.4)から分かるように逆格子の基本並進ベクトルになっている。この3つの基本並進ベクトルがつくる逆格子の単位胞の体積は

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \quad (1.8)$$

である。さて、(1.3)で定義された逆格子ベクトル $\{\mathbf{K}_m\}$ は大変重要な性質をもっている。ある任意の逆格子ベクトル \mathbf{K}_m を波数とする平面波 $\exp(i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r})$ を考え、実格子の並進操作（実格子ベクトル分だけ座標を移動させる操作 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ のこと。また、 \mathbf{r} は3次元ベクトルである。）を作用させると次のようになる。

$$\begin{aligned} \exp[i\mathbf{K}_m \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)] &= \exp[i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}] \cdot \exp[i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{R}_n] \\ &= \exp[i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}] \cdot \exp[2\pi i I_{mn}] \\ &= \exp[i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (1.9)$$

すなわち、逆格子ベクトルを波数にもつ平面波は格子の並進操作に対して不変である。

第3節 ブロッチホの定理

結晶中の電子に関する1つの基本的な定理が1928年にブロッチホによって証明された。これは結晶中の電子の波動関数は次のようなブロッチホ型をしているという主張である。

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.10)$$

ここで $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は結晶格子の周期性 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ をもつ関数である。この関数は一般には波数ベクトル \mathbf{k} に依存する。ブロッチホ関数は自由電子の波動関数 $\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ が、結晶格子の対称性をもつ関数で変調を受けた形をしている。つまり、変調された平面波であるといえる。

● 1次元の場合のブロッチホの定理の証明

長さ a をもった基本単位格子 N 個からなる長さ $L = Na$ の1次元的な結晶を考える。このとき波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + V(x) \phi(x) = E \phi(x) \quad (1.11)$$

となる。ただし、周期ポテンシャル $V(x)$ の中で運動する電子を考えるので、 $V(x) = V(x + a)$ を満たす。周期境界条件から $\phi(x) = \phi(x + L)$ が要請され、電荷密度は $x + a$ でも $x + ma$ でも x での値と同じである。つまり $|\phi(x + ma)|^2 = |\phi(x)|^2$ である（ここで m は任意の整数）。以上から、

$$\phi(x + a) = A \phi(x) \quad (1.12)$$

$$\phi(x + ma) = A^m \phi(x) \quad (1.13)$$

係数 A は $A^* A = 1$ を満たす複素数である（電荷密度は $\phi^* \phi$ に比例する）。 N 回繰り返せば次式を得る。

$$\phi(x + Na) = A^N \phi(x) = \phi(x) \quad (1.14)$$

$$A^N = 1 \quad (1.15)$$

$$A = \exp(2 \pi i m / N) \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.16)$$

式(1.15)は、 A が式(1.16)で表される 1 の N 乗根のうちの 1 つであることを示している。すなわち、波動関数は次のような形でなければならない。

$$\phi(x+a) = \exp\left(\frac{2\pi im}{N}\right) \phi(x) \quad (1.17)$$

これを波動関数のブロッホ条件という。この条件を満たす関数は並進対称性から必要とされる条件(つまり、並進操作に対して不変という条件)を満たしている。この結果が示唆しているのは、電子の波動関数(つまり式(1.11)を満たす関数)を求めたければ、まずは変調された自由電子の波動関数 $\phi(x) = \exp(ikx)u(x)$ を試してみて、その関数がブロッホ条件式(1.17)を満足するように条件を定めればよい、ということである。この変調された平面波を式(1.17)の両辺に代入すると、

$$k = 2\pi m / (Na) \quad (1.18)$$

$$u(x+a) = u(x) \quad (1.19)$$

であれば等式が成り立つことがわかる。もし $u(x)$ が定数であれば、 k の値に同じ条件がつけられた自由電子の波動関数がえられる。したがって、結晶格子の周期性をもつ波動方程式(1.11)の解は、1次元の場合次の形に書ける。

$$\phi(x) = \exp(ikx)u_k(x) \quad (1.20)$$

k の値は m を任意の整数として式(1.18)で与えられ、 $u(x)$ は結晶格子の周期性をもつ。これは1次元の場合のブロッホの定理の証明を与えている。

第2章 結晶の中の電子

第1節 エネルギーバンド

固体中での電子は大きく二種類に分けて考えることが出来る。一つは内殻電子と呼ばれ、原子核の周りの比較的内側の電子軌道にいて、原子核に強く結合し、その原子核の周辺にのみとどまっている電子である。二つ目は外側の電子軌道で原子核とはあまり強く結合していない電子である。固体中ではこの電子は特定の原子に属していると言うことは出来ない。物質の性質を決めているのはこの電子である。電子のエネルギーの観点からいえば、固体中でも電子には存在できるエネルギー状態と存在できないエネルギー状態があり、存

在できるエネルギー領域をエネルギーバンドと呼び、存在できない状態をバンド・ギャップと呼ぶ。それぞれのバンドは受け入れられる電子の数が決まっており、電子は原子での場合と同様にエネルギーの低い状態から先に埋まっていく。

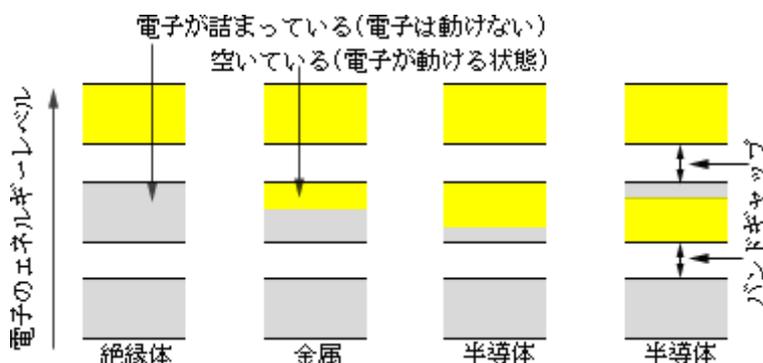


図5. 絶縁体と金属と2種類の半導体のそれぞれのエネルギーバンドが電子によって占められている様子を模型的に示す。

第2節 ほとんど自由な電子の模型

この節では固体のエネルギーバンド構造を、ほとんど自由な電子の模型と、強結合模型によって考察する。この2つの模型は、エネルギーバンドの異なる2つの極限に対応しており、現実の結晶のエネルギーバンドでは両方の中間的な特徴を示すことが多い。

完全に自由な電子の状態とは一様なポテンシャル場の中にある電子の状態をいうのであるが、このとき電子の波動関数は平面波、あるいは大きさの等しい波数ベクトルの平面波の重ね合わせで記述される。一方、ほとんど自由な電子の状態は、波数が互いに逆格子ベクトルだけ異なるごく少数の平面波から構成される状態で、ポテンシャル場の変動が小さい周期場で実現される。すなわち、電子の感じる結晶場のポテンシャルは逆格子 $\{\mathbf{K}_m\}$ により、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_m v_{\mathbf{K}}(\mathbf{K}_m) \exp(i \mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

と展開されるのであるが、一様でないポテンシャルの成分 $v_{\mathbf{K}}(\mathbf{K}_m)$ ($\mathbf{K}_m \neq \mathbf{0}$) は運動エネルギーに比べ小さいと仮定する。一方、電子の波動関数、すなわちブロッホ関数 $\psi(\mathbf{r}) = \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は結晶の並進対称性をもつ関数なので、同じように

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m C(\mathbf{K}_m) \exp(i \mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

と展開することができる。(2.1)、(2.2)のmについての和は、すべての逆格子ベクトルについての和である。これらの展開形を結晶の3次元のシュレーディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

に代入し、波数ベクトル $\mathbf{k} + \mathbf{K}_m$ の平面波成分に注目すれば

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)^2 - E(\mathbf{k}) \right\} C(\mathbf{K}_m) + \sum_n v(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_n) C(\mathbf{K}_n) = 0 \quad (2.4)$$

の関係が成立することがわかる。エネルギーの一番低い状態については、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の展開係数の中で、 $C(\mathbf{K}_m)$ は、運動エネルギーが最も小さい項に対応するものが大きく、 $|C(\mathbf{0})| \gg |C(\mathbf{K}_m \neq \mathbf{0})|$ が成り立つ。そのため、(2.4)の左辺第2項の中で、 $\mathbf{K}_n = \mathbf{0}$ の項が圧倒的に大きい。そこで、その項だけを残して他を無視すれば、

$$C(\mathbf{K}_m) \cong \frac{v(\mathbf{K}_m) C(\mathbf{0})}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)^2} \quad (2.5)$$

が得られる。この関係式を、(2.4)で $\mathbf{K}_m = \mathbf{0}$ の場合の式に代入すると、エネルギー $E(\mathbf{k})$ について、次の結果をえられる。

$$E(\mathbf{k}) \cong \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{v(-\mathbf{K}_n) v(\mathbf{K}_n)}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2} \quad (2.6)$$

$v(\mathbf{K}_n)$ は小さい量であるから、その2乗のオーダーとなる第2項は分母が特に小さくならない限り第1項に比べ小さい。第1項は自由電子のエネルギーなので(2.6)で決まるエネルギーバンドは大部分の \mathbf{k} 空間の領域で、自由電子とほとんど同じように振舞う。したがって、この模型をほとんど自由な電子の模型という。

1次元結晶の場合について、ほとんど自由な電子の模型のエネルギーバンドを図示すると、図2のようになる。すなわち、各逆格子点を中心として放物線を成して上昇するエネルギーバンドは電子波に対応するのであるが、それらの交点ではエネルギーバンドは互いに反発し合い、バンドギャップとよばれるエネルギーバンドのない領域を形成する。

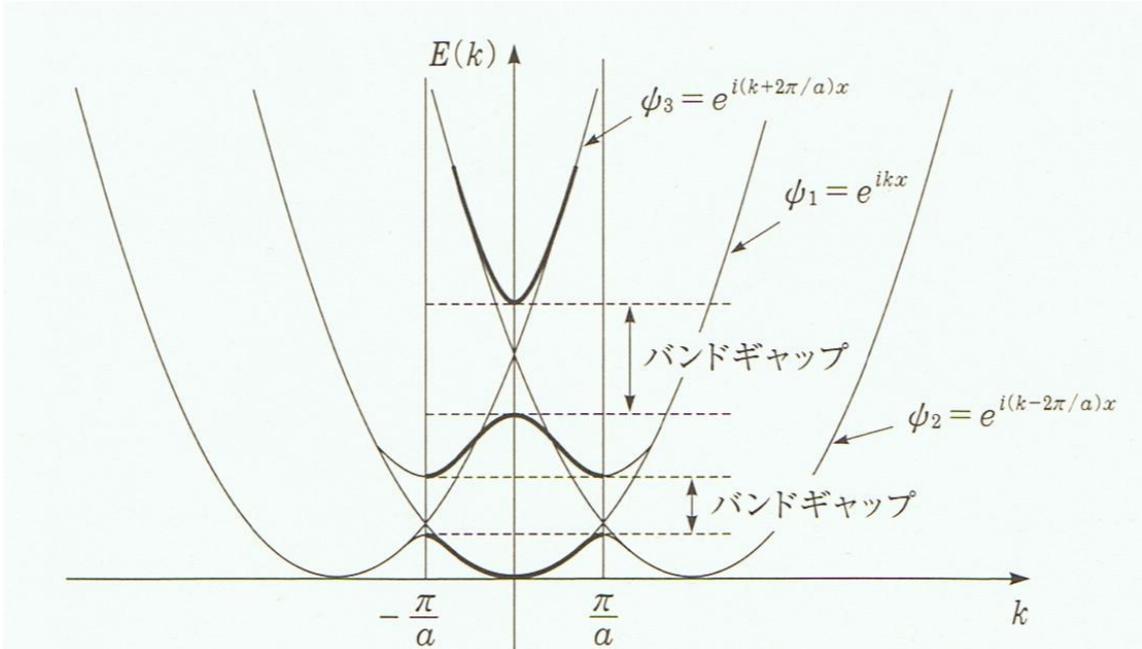


図6 1次元結晶における種々の平面波のエネルギーとエネルギーバンドの関係

第3節 強結合模型

前節では電子の振舞が自由電子とそれほど変わらないほとんど自由な電子の模型について述べたが、強結合模型はこれと逆の極限になっている。すなわち、この模型では電子はどれかの原子に強く束縛させているが、全体としては結晶内の全ての原子を巡り歩いている。

これを記述する波動関数は、電子を束縛している原子の付近では、その原子の軌道で記述されるが、原子の存在する位置に応じて平面因子が掛かる。すなわち、この模型では電子の波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

のように表される。ここで $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ は、 \mathbf{R} に位置する原子の n 番目の原子軌道関数である。また N は、結晶中の格子点の数である。もっと正確には、電子の波動関数は何種類かの原子軌道の重ね合わせとして、

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} C_{n\mathbf{k}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

のように書かれる。さて、(2.7)または(2.8)のように書かれる波動関数はブロッホ和と呼ばれるが、これらがブロッホの条件を満たすことは容易に示せる。すなわち、これらの式において、

$$\psi(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp\{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})\} \quad (2.10)$$

とおくと、 $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が結晶格子の並進対称性を満たすからである。このようにブロッホ和で波動関数が表わされるとき、それに対応するエネルギーバンド $E(\mathbf{k})$ はどのようなものであろうか。これは(2.7)または(2.8)で表わされる状態について、ハミルトニアン H の期待値をとればよい。(2.7)の場合

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \langle \psi(\mathbf{r}) | H | \psi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \phi_n(\mathbf{r}) | H | \phi_n(\mathbf{r}) \rangle + \sum_{\mathbf{d}} \langle \phi_n(\mathbf{r}) | H | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

である。右辺の第2項は異なる格子位置にある原子軌道 ϕ_n の間の行列要素であるが、格子点同士を結ぶベクトル \mathbf{d} が大きくなると、 \mathbf{d} について指数関数的に小さくなる。そこで通常は、第2項は最近接格子点にわたる和だけをとることが多い。すなわち、この場合のエネルギーバンドは

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_n + J \sum_{\mathbf{d}} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) \quad (2.12)$$

と表わされる。ただし

$$\varepsilon_n = \langle \phi_n(\mathbf{r}) | H | \phi_n(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.13)$$

は、 n 番目の原子軌道のエネルギー準位に近いが、結晶中での他の原子のポテンシャルの影響を受けて多少の変化をしたものである。また

$$J = \langle \phi_n(\mathbf{r}) | H | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \quad (2.14)$$

は電子 \mathbf{d} だけ隔たった格子点上の軌道に飛び移る確率に比例するので、ホッピング積分またはトランスファー積分とよばれる(共鳴積分とよばれることもある)。

現実の結晶のエネルギーバンドは、強結合モデルによるものと、ほとんど自由な電子の模

型によるものと、どちらに近いだろうか。これは、考えているエネルギーの領域によって違ってくる。結晶の中でも原子の中心にごく近ければ、そこでは結晶中のポテンシャルは原子のポテンシャルとほぼ等しく、非常に深く鋭くなっている。したがって、その中心付近に束縛された電子軌道（これを内殻状態という）はこの原子の周りに強く局在しており、隣の原子との間のホッピング積分も小さく、バンド幅は狭い。そのため、エネルギーが低い軌道にある電子については、強結合模型の方がほとんど自由な電子の模型よりも良い描像を与える。

内殻状態よりエネルギーの高い状態は価電子状態とよばれる。価電子状態のエネルギーは結晶中のポテンシャル（結晶ポテンシャル）の最大値の付近となるので、波動関数は個々の原子に局在するのではなく、結晶全体に広がった波として表す方が現実になる。結晶ポテンシャルの最大値よりエネルギーの高い領域では、ほとんど自由な電子の模型の方が良い近似になる。

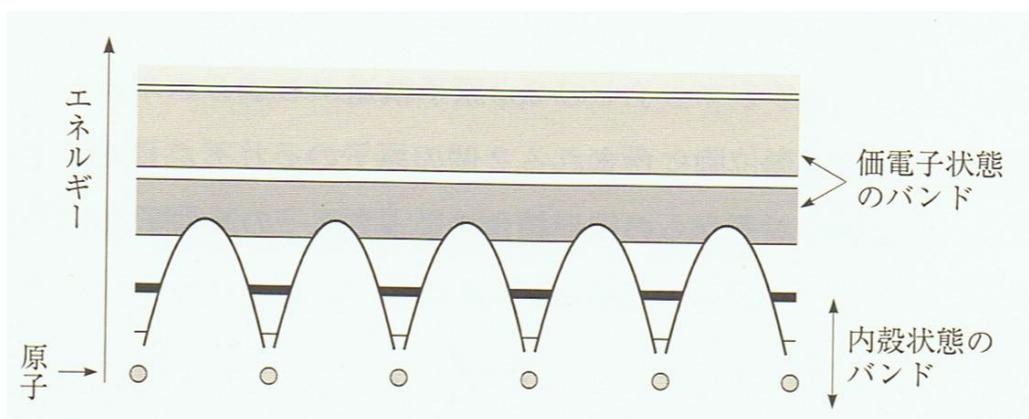


図7 結晶中のポテンシャルとエネルギーバンドの概念図

参考資料

[固体の電子論、(訳)長尾辰哉、米沢富美子、澤田昭勝、小島誠治、中村輝太郎、東海大学出版、1991年]

[固体物理学、(著)鹿兒島誠一、裳華房、2002年]

[物性物理学、(著)塚田捷、裳華房、2007年]

[バンド理論 物質科学の基礎として、(著)小口多美夫、内田老鶴圃、1999年]

[固体物理の基礎 (著)アシュクロフト、マーミン 1981年]

[KEK キッズサイエンティスト (<http://www.kek.jp/kids/index.html>)]