数理物理演習 III　No.10

摂動 (第二回) ——— 「ほとんど自由な電子」(Nearly Free Electron)

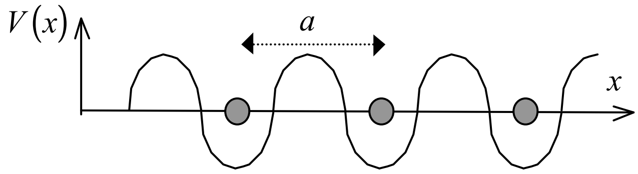
復習

$-1)$ **自由な電子のハミルトニアン** H_0 **、固有状態** $y^{(0)}(x)$ **、固有エネルギー** $E^{(0)}$ **を記し、下のシュレディンガー方程式を満たしていることを確かめよ。**

$$H_0\, y^{(0)}(x) = E^{(0)}\, y^{(0)}(x) \qquad \text{———— (1)}$$

$y^{(0)}$ **は、波数演算子** $k \equiv \frac{p}{\hbar} \equiv -i\frac{¶}{¶x}$ **の固有状態でもあることを確かめ、エネルギー固有値** $E^{(0)}$ **を波数固有値** k **の関数** $E_k^{(0)}$ **としてグラフにしてみよ。**

0) **上の自由電子が、長さ** Na (N **は整数、** a **は実数)の一次元空間を動き回るとし、波動関数は周期的境界条件** $y^{(0)}(x) = y^{(0)}(x+Na)$ **を満たすとする。その場合、** k **の取り得る値にはどのような条件が付け加わるか。**



本題

右図のように N **個の金属イオンが一次元的に間隔** a **で等間隔に配列しているとする。このイオンによって作られるポテンシャルを** $V(x)$ **とする。ポテンシャルの詳細な形は不明であるが少なくとも** $V(x+a) = V(x)$ **のような周期関数である。** $V(x)$ **が非常に小さいとして摂動論を適用し、自由電子のエネルギー** $E^{(0)}$ **や固有状態** $y^{(0)}$ **からどのようにずれるのか見てみよう。すなわち、**

$$y(x) = y^{(0)}(x) + y^{(1)}(x) + \cdots,\quad E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots \qquad \text{———— (2)}$$

と展開する。なお、以下では $y^{(0)}(x)$ **を波数の固有値を目印にして** $\langle k|$ **と書く。**

1) **まず、一次摂動によるエネルギーのずれ** $E_k^{(1)} = \langle k|V(r)|k\rangle$ **は、** k **によらない定数項である**

ことを示せ。

2) 次に進む前に準備として、$V(x)$に関する性質を確かめておこう。

$$V_{kk'} = \frac{1}{Na}\int_0^{Na} e^{-ik'x}\,V(x)e^{ikx}dx \qquad \text{————} (3)$$

とおくとき、$V_{kk'}$がゼロとならないない条件は、$k' = k + \frac{2p}{a}\times$整数、であることを示せ (ヒント：0~$Na$ から -a~(N–1)a にずらしても結果は変わらないことに注意せよ)。

3) 一次摂動による波動関数のずれは、

$$y^{(1)} = \sum_{k'} |k'\rangle \frac{\langle k'|V(x)|k\rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \qquad \text{————} (4)$$

で与えられる。$V(x)$が十分小さな場合、分母$E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}$がゼロにならない限りは、和の中の項が大きくなることはない。例えばkが小さい間は、分母がゼロになることはあり得ず、そのため、波動関数は自由電子の場合とほとんど変わらないことを示せ。また、二次摂動によるエネルギーのずれ

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{\left|\langle k'|V(x)|k\rangle\right|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \qquad \text{————} (5)$$

についても同様であることを説明せよ。

4) 今度は逆に、分母がゼロとなる場合は$k = -\frac{pn}{a}$, $k' = \frac{pn}{a}$ であることを示せ。それらの値と近い波数kを持つ電子のエネルギーと波動関数は、自由電子とは著しく異なっていると期待される。しかし、分母が完全にゼロになってしまうと、発散してしまうので、上の摂動公式はそのまま使えない。

5) 前問で分母がゼロとなる場合は、同じエネルギーを持つ異なる状態$\left|k = -\frac{pn}{a}\right\rangle$と$\left|k' = \frac{pn}{a}\right\rangle$が縮退していることに注意して、縮退がある場合の摂動公式に従って、ハミルト

ニアンを対角化し、固有値を求めよう。ハミルトニアンは、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \qquad \text{———— (5)}$$

で、二つの基底ベクトルは$\left|k = -\frac{pn}{a}\right\rangle, \left|k' = \frac{pn}{a}\right\rangle$である。ハミルトニアンを行列表示すると、

$\langle k|H|k'\rangle = V_{kk'}$，$\langle k'|H|k\rangle = V_{k'k}$，$\langle k|H|k\rangle = E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = \langle k'|H|k'\rangle$

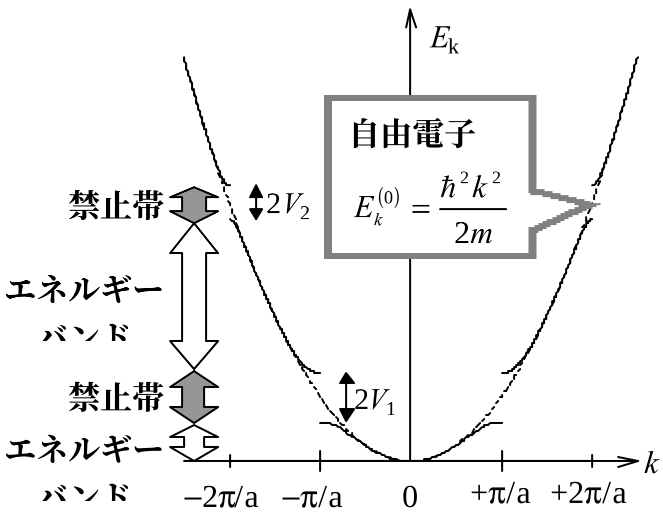
であるから、

$$H = \begin{pmatrix} E_k^{(0)} & V_{kk'} \\ V_{k'k} & E_k^{(0)} \end{pmatrix} \qquad \text{———— (6)}$$

となる。これを対角化して固有値$E_\pm$及び固有関数$a|k\rangle + b|k'\rangle$を求めよ。

6) 以上より、$k = \pm\frac{pn}{a}$では、電子の振る舞いは自由電子から著しくずれ、エネルギーは二つの値$E_\pm$に分裂し、その間(禁止帯またはギャップ)のエネルギー値を電子はとることが出来ない(右下図)。よって、この禁止帯直下の電子を電場をかけて加速しようとしても、加速できないのである。これが半導体や絶縁体が$\boxed{}$原因である。

7) 前々問より、$k = \pm\frac{pn}{a}$において、波動関数は、$a|k\rangle + b|k'\rangle$のように、著しい混成が起こっていることがわかる。このことを「Bragg 散乱」というキーワードを使って説明してみよ。



後藤 gotoo-t@hoffman.cc.sophia.ac.jp (3-335B)