物性論

佐藤 誠一

平成 13 年 12 月 30 日

目 次

第 1 章　結晶 **3**
1.1　基本格子 3
1.2　対称操作 4
1.3　Bravais 格子 4
1.4　Miller 指数 4

第 2 章　逆格子と X 線回折 **5**
2.1　Bragg の法則 5
2.2　逆格子ベクトル 5
2.3　散乱波の振幅 7

第 3 章　電子線回折と Brillouin 帯 **13**
3.1　電子線の波長 13
3.2　Brillouin 帯 13
3.3　Brillouin 帯境界で起きること 14
3.4　Bloch の定理 16
3.5　Bloch 関数 17
3.6　Bloch 関数と波数の還元 18

第 4 章　有効質量 **20**
4.1　波束 20
4.2　波束の運動方程式 22

第 5 章　ホール **24**
5.1　ホールの特徴 24

第1章　結晶

物性論では結晶内の電子、特に最外殻にある電子を扱うことが多い。そして、結晶とは一定の規則に従って原子または原子団が空間的に並んでいるものと言える。そして、結晶構造は、空間上の点の配列と、その点の上に配置された実際の原子団 (単位構造(basis) という) の二つによってできていると考えることがある。つまり、

$$(\text{空間格子}) + (\text{単位構造}) = (\text{結晶構造})$$

ということである (図 1.1)。

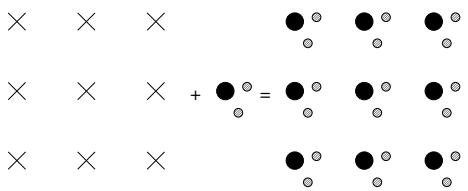

図 1.1: (空間格子) + (単位構造) = (結晶構造)

1.1　基本格子

すると、このような原子配列を点 $\boldsymbol{r}$ から見た景色が、点 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + u\boldsymbol{a_1} + v\boldsymbol{a_2} + w\boldsymbol{a_3}$ から見たときの景色 (u, v, w は任意の整数) と区別ができないようなベクトルの組 $(\boldsymbol{a_1}, \boldsymbol{a_2}, \boldsymbol{a_3})$ が複数見つかる。そのようなベクトルの組の中で最も小さいベクトルの組 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ を基本並進ベクトル(primitive translation vectors) という。基本並進ベクトルも複数存在する。何れの基本並進ベクトルを用いるにせよ、任意の点の位置ベクトルは $\boldsymbol{R} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$ で表される。その内、係数 u, v, w が全て整数の点を格子点(lattice points) と呼ぶ。

基本並進ベクトルを結晶の軸とする、つまり $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ を稜とする平行六面体を基本単位格子(primitive cell) という。また、基本単位格子とは、次の条件を満たすものであるとも言える。

1. 単位格子(unit cell) である、即ち、この格子を並べると全空間を充填できる。
2. 単位格子の内で体積 $|\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}|$ が最小である。

さて、基本並進ベクトルの採り方が複数あるので、基本単位格子の採り方も複数存在する。格子の各頂点に格子点を配置した所謂「普通の」採り方もあるし、**Wigner-Seitz** セルという基本単位格子の採り方もある。これは、或る格子点と隣接する格子点とを結ぶ線分の垂直二等分面のみで構成された格子である (図 ??)。

1.2　対称操作

結晶格子は並進操作以外の操作に関して対称である場合がある。その様な操作の内、重要な対称操作(symmetric operation) を 5 つ挙げる。対称操作には、それぞれ欠かせない要素 (回転なら回転軸、鏡に映すなら鏡を置く面といったような) が存在し、その要素を対称要素(symmetric element) と呼ぶ。

恒等(identity) 何もしない操作。何もしないので全てが対称に保たれ、全てが対称要素となる。

n 回回転(n-fold rotation) ある軸 (**n** 回対称軸(n-fold axis of symmetry) と云い、C_n で表す) の周りに $\frac{2\pi}{n}$[rad] だけ回転させる操作。[1]

鏡映(reflention) ある面 (鏡映面(mirror plane) と云い、σ で表す) に鏡を置く操作。[2]

反転(inversion) ある点 (反転中心(center of inversion) と云い、i で表す) に関して全ての点を反対側に移す操作。

n 回回映(n-fold improper rotation) (**n** 回回映軸(n-fold improper rotation axis) と云い、S_n で表す) の周りに $\frac{2\pi}{n}$[rad] だけ回転させた後に、この軸と直交する面で鏡映を行う操作。

以上の対称操作の組み合わせに拠って結晶、分子などの対称性が議論される。

1.3　Bravais 格子

実は全空間を充填できる三次元格子は 14 種類しか存在しないことが知られており、これらを**Bravais** 格子(Bravais lattices) と呼ぶ。Bravais 格子の詳細は [3] や無機化学 2 のプリント等を参照して欲しい。

1.4　Miller 指数

固体物理学では、結晶格子の中での方向や結晶格子中の様々な面に就いて考えなければならない。そこで、これらの方向や面を表現するために**Miller** 指数(Miller indices) というものを用いる。これは決まりであるので、慣れてしまうのがよいと思う。

$\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ で表される格子があったときに、$\boldsymbol{T} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$ で表される方向を $[uvw]$ 方向と名付ける。もし対称性から等価であると判る方向が複数ある場合には、最も簡単な uvw の組で $< uvw >$ と表す。面の場合は、注目している面が

$$\frac{1}{h}\boldsymbol{a} + 0\boldsymbol{b} + 0\boldsymbol{c} \qquad 0\boldsymbol{a} + \frac{1}{k}\boldsymbol{b} + 0\boldsymbol{c} \qquad 0\boldsymbol{a} + 0\boldsymbol{b} + \frac{1}{l}\boldsymbol{c}$$

の 3 点を通るとき、その面を (hkl) と名付ける。対称性から等価である面が複数ある場合には、最も簡単な hkl の組を用いて $\{hkl\}$ と表す。

[1] 対称軸が複数ある場合には、n が最大の軸を基本軸(primitive axis) と呼ぶ。
[2] 基本軸と直交する鏡映面は σ_v、基本軸を含む鏡映面は σ_h、基本軸とは関係なしに 2 本の C_2 がなす角を二等分する鏡映面は σ_d と添字をつける。

第2章　逆格子とX線回折

2.1　Braggの法則

物質の結晶構造解析には光、中性子、電子といった波の回折(diffraction) を用いる。この回折に関する説明の基となるのが**Bragg** の法則(Bragg law) である。

面間隔 d で平行に並ぶ面に入射角 θ で入った波がエネルギーを損失せずに反射した (これを弾性散乱(elastic diffraction) という) とき、反射光が強め合う条件は

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.1}$$

となる。これが Bragg の回折条件である[1]。

$|\sin\theta| \leq 1$ と、d の値が大体Å のオーダーであることより、(2.1) の成立する λ の範囲も自ずと決まってくる。即ち、λ もÅ オーダーでなければならず、光で言うなら X 線を用いる必要が出てくるのである。因みに、光の波長 λ が小さすぎると、(2.1) より、θ が小さくなってしまい、計測の誤差が大きくなってしまう。また、各面の反射率は大体 10^{-3} ~ 10^{-5} なので、表面から数えて大体 10^3 ~ 10^5 枚の結晶面が Bragg 反射に寄与していることになる。

この Bragg の法則が全てであると言ってもよいのだが、実際の結晶は三次元的で様々な方向の面が存在する。そのため、実験で得た回折パターンは色々な θ にピークを持ち、且つピークにも強度差が存在する。この辺りを説明、予測することが望まれる。次節では、(2.1) を三次元での扱いに向いた形に書き直し、その中で逆格子ベクトル(reciprocal lattice vector) を導入する。

2.2　逆格子ベクトル

(hkl) 面で波数 $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y, k_z)$ の入射波[2]が波数 $\boldsymbol{k}'$ の反射波として反射された場合を考える。強め合いがあるかどうかは今の所関係ない事に注意しよう。弾性散乱を考えているので、

$$|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.2}$$

となる。すると、図 2.1 のような球 (三次元なので球なのだ) を描くことができる。この図に於いて、

$$\Delta\boldsymbol{k} = \vec{\mathrm{OP}} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} \tag{2.3}$$

を散乱ベクトル(scattering vector) と呼ぶ。

[1] 今後、Bragg 反射を Bragg 回折や Bragg 散乱と書いたり、反射波を回折波とか散乱波と記したりするが、どれも同じことである。一つに統一するとどうもしっくり来ない箇所が出てくるので場合に応じて書き分けているが、適宜読み替えてもらいたい。

[2] つまり、(x, y, z) 方向の波長 $(\frac{2\pi}{k_x}, \frac{2\pi}{k_y}, \frac{2\pi}{k_z})$ の平面波である。

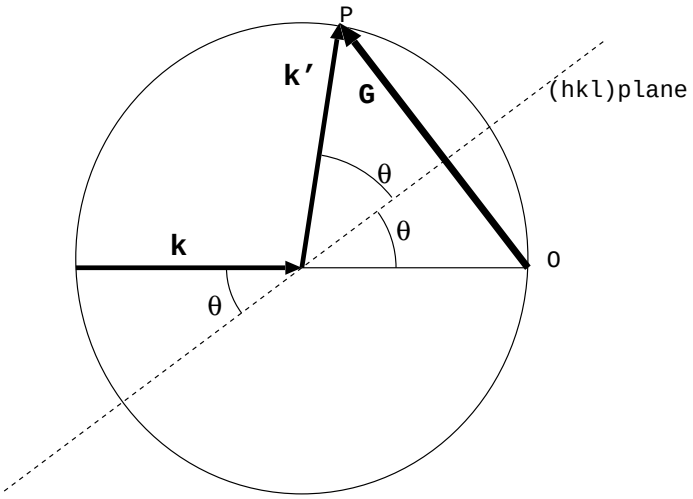

図 2.1: Ewald 球

そして、Bragg 回折は散乱ベクトルが逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ と等しい、

$$\Delta \boldsymbol{k} = \boldsymbol{G} \tag{2.4}$$

の時に起こるのである。(2.4) に (2.3) を代入すると、Bragg 回折が起こる条件は

$$\begin{aligned} \Delta \boldsymbol{k} = \boldsymbol{G} \quad &\Leftrightarrow \quad \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{G} + \boldsymbol{k} \\ &\rightarrow \quad |\boldsymbol{k}'|^2 = |\boldsymbol{G} + \boldsymbol{k}|^2 \\ &\Leftrightarrow \quad k^2 = G^2 + k^2 + 2\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{k} \qquad (\leftarrow (2.2)) \\ &\Leftrightarrow \quad G^2 + 2\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{k} = 0 \end{aligned} \tag{2.5}$$

と書き直すことができる。

このとき、図 2.1 より、$\boldsymbol{G}$ は (hkl) 面と直交し、その長さは

$$|\boldsymbol{G}| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

であるが、$n = 1$ のときの (hkl) 面に因る Bragg 反射の条件

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

を代入すれば、

$$|\boldsymbol{G}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

となることが解る。そして、これを満たす逆格子ベクトル$\boldsymbol{G}$ として、

$$\boldsymbol{G} = h \cdot 2\pi \frac{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}} + k \cdot 2\pi \frac{\boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{a}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}} + l \cdot 2\pi \frac{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{d}} \tag{2.6}$$

$$\equiv \quad h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \tag{2.7}$$

を採用する[3]。

(2.7) で定義される $|\boldsymbol{G}|$ が各 (hkl) 面に対して存在しているわけである。すると、位置ベクトルが $\boldsymbol{G}_{hkl}$ であるような点が沢山あることになる。(hkl) は Miller 指数の定義より整数であるから、そのような点を逆格子点(reciprocal lattice points) と呼び、(2.7) での$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ を単位ベクトルとする空間を逆格子空間と呼び、$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ を逆格子空間での基本並進ベクトルと呼ぶ。また、逆格子空間の単位は (長さ)$^{-1}$ で波数と同じ次元であることから、逆格子空間を波数空間、$\boldsymbol{k}$ 空間と呼ぶことも多い。波数空間における一つの点は、実空間である周期で並んでいる物に対応している。例えば、逆格子点 (111) は、定義から、実空間に於いて $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}$ 方向に周期 d_{111} で並ぶ面を表しているのだった。同様に、波数空間上の点$\boldsymbol{k}$ は、実空間に於いて $k_1\boldsymbol{a}+k_2\boldsymbol{b}+k_3\boldsymbol{c}$ 方向に周期 (つまり波長)$\frac{1}{|\boldsymbol{k}|}$ の波を表している。

また、逆格子空間での基本並進ベクトルの定義に拠り、$\boldsymbol{G}$ は次の性質を持つ事が解ろう。

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{a} &= 2\pi h\\ \boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{b} &= 2\pi k\\ \boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{c} &= 2\pi l\end{aligned}$$

2.3 散乱波の振幅

前節の議論で、ある結晶面 (逆格子空間での (hkl) 点) で Bragg 回折をされる波の波数に関する条件が (2.5) で表される事が解った。しかし、言うなればこれは、結晶面と入射角との関係式であって散乱波がどのような強度で出てくるかに就いては何ら情報を持たない。そこでこの節では、散乱波の強度、実際には波の強度が振幅の二乗に比例することから散乱波の振幅に関する考察をする。

2.3.1 電子密度

入射線として X 線を考える時、X 線と相互作用するのは結晶中にある電子である。X 線とは言え電磁波である。電磁波なのだから何かとの相互作用は電磁気力を介して行われるに違いない[4]。

ということは、電子が沢山ある原子上では、電子と光子 (X 線) との相互作用が強く、より多くの光子が散乱されそうである。逆に電子が少ない原子上では、散乱される光子が少なそうである。これを数式に纏めると、位置$\boldsymbol{r}$ の周り dV 内の電子の数に比例しただけの光子が散乱される、つまり、電子密度 $n(\boldsymbol{r})$ とすると、位置$\boldsymbol{r}$ での散乱波が振幅へ寄与する分 $dF(\boldsymbol{r})$ は

$$dF(\boldsymbol{r}) \propto n(\boldsymbol{r})dV \tag{2.8}$$

と書ける。

今は結晶中の電子密度を考えているので、電子密度にも並進対称性 (= 周期性) がある。即ち、電子密度 $n(\boldsymbol{r})$ は結晶全体の平行移動 $\boldsymbol{T}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}(u,v,w$ は整数$)$ に対して

$$n(\boldsymbol{r}) = n(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})$$

[3]場合に依っては 2π が乗けられていない定義もある。が、後に位相差を考える都合上、2π 付きの定義を採用した。

[4]余談。普通の世界に於ける相互作用は、強い相互作用、弱い相互作用、電磁気的相互作用、重力相互作用の 4 種類に分類される。前者二つは原子核かそれより下の構造で有効な相互作用であるのでこの場合は考えない。そして、光子の質量は厳密に 0 なので、光子のできる相互作用は電磁気相互作用のみとなる。寧ろ、電磁気相互作用を媒介する粒子が光子なのであるが、もう面倒なので詳しくは素粒子論の成書を参照されたい。

が成立していなければならない。ある一定の周期を持った関数は Fourier 級数で表すことができるので、$n(\boldsymbol{r})$ も Fourier 級数で表すことにすると、

$$n(\boldsymbol{r}) = \Sigma_j C_j \exp\left[i\boldsymbol{X}_j \cdot \boldsymbol{r}\right] \tag{2.9}$$

となる (らしい)。そして、この級数展開表示された時の $\boldsymbol{X}_j$ として、逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}_{hkl}$ を採ることができる。(2.8) と (2.9) とを合わせると、結晶中の電子密度は次のように表せる。

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{h,k,l} C_{hkl} \exp\left[i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot \boldsymbol{r}\right] \tag{2.10}$$

しかし、(2.10) に於ける複素係数 C_{hkl} を決定するのは容易ではない。そこで、点$\boldsymbol{r}$ に於ける電子密度が、点 $\boldsymbol{r}_j$ にある j 番目の原子が点$\boldsymbol{r}$ に作る電子密度 $n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)$ の和で表されると仮定する。つまり、電子密度を次のように置いて、問題を $n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)$ に押し込んでしまうのである。

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_j n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \tag{2.11}$$

2.3.2　反射波同士の干渉の影響

さて、図 2.2 の様に、ある点 O から$\boldsymbol{r}$ だけ離れた点 A があって、そこに波数$\boldsymbol{k}$ の平面波が入射し、この二つの点の波との相互作用の結果、波数 $\boldsymbol{k}'$ の反射波として出ていったとする。この時の位相差を考えよう。

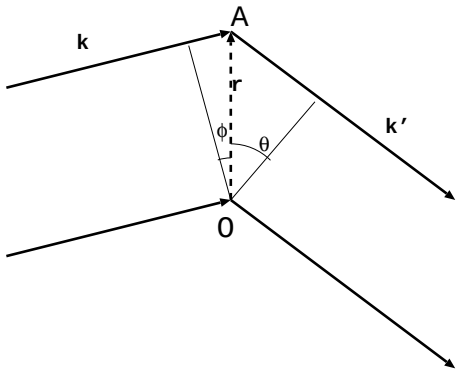

図 2.2: 平面波の反射で生じる行路差

入射波、反射波共に平面波なので、面 OB 上と面 OC 上の位相は等しい。それを p_O と置く。
入射波のうち点 A で反射を受けるものは、点Oで受けるものよりも $|\boldsymbol{r}|\sin\phi$ だけ余計に進んでいるので、点 A に於ける位相 $p_{A(inc)}$ は

$$\begin{aligned} p_{A(inc)} &= p_O + \frac{2\pi|\boldsymbol{r}|\sin\phi}{\lambda} \\ &= p_O + \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} \\ \Leftrightarrow\quad \Delta p_{inc} &= \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{2.12}$$

と書ける。
同様に、点 A で反射を受けて点 C での位相が点Oでの位相と等しくなるためには、点 A で $|\boldsymbol{r}|\sin\theta$ だけ位相が遅れていなければならないので、点 A に於ける位相 $p_{A(ref)}$ は

$$\begin{aligned} p_{A(ref)} &= p_O - \frac{2\pi|\boldsymbol{r}|\sin\theta}{\lambda} \\ &= p_O + \boldsymbol{k}' \cdot \boldsymbol{r} \\ \Leftrightarrow\quad & \Delta p_{inc} = \boldsymbol{k}' \cdot \boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{2.13}$$

である。
(2.12) と (2.13) より、合計の位相差 Δp は、

$$\begin{aligned} \Delta p &= \Delta p_{inc} + \Delta p_{ref} \\ &= (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{r} \\ &= -\Delta\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} \end{aligned}$$

となる。位相差 Δp の波の振幅は、位相因子 $\exp[i\Delta p]$ に比例する。よって、点 A での位相因子 $i(\boldsymbol{r})$ は

$$i(\boldsymbol{r}) = \exp[-i\Delta\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}] \tag{2.14}$$

となる。

2.3.3 散乱振幅

以上で、点$\boldsymbol{r}$ での散乱波の振幅を評価する上で必要な電子密度 $n(\boldsymbol{r})$ と位相因子 $i(\boldsymbol{r})$ を求めた。これらを纏めると、$\boldsymbol{r}$ の周り微小体積 dV で散乱されて波数 $\boldsymbol{k}'$ を持つようになった散乱後の波の振幅 dF はこの両者を乗けた値となる。(2.11) と (2.14) より、

$$dF = \sum_j n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)dV \times \exp[-i\Delta\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}] \tag{2.15}$$

さて、そもそもこの節の目的は「Bragg の条件 (2.5) を満たすというだけでは散乱波の強度が分からない。そこで、別のアプローチで散乱波の強度を求めよう」というものだった。つまり、Bragg の条件が満たされている場合のみ考えればよいと言える。ということで、(2.4) を代入して、更にある空間 Ω で dF を積分してやる。この積分の値を (hkl) 面での散乱振幅(scattering amplitude)F_{hkl} と言う。実際に観測されるのは振幅の絶対値の二乗である強度なので、散乱振幅は複素数でもよい。

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \int_\Omega \sum_j n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)dV \times \exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot \boldsymbol{r}] \\ &= \sum_j \int_\Omega n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)\exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)]\exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot \boldsymbol{r}_j]dV \\ &= \sum_j \exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot \boldsymbol{r}_j] \int_\Omega n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)\exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)]dV \end{aligned}$$

Ω の中に N 個の単位格子が入っていたとすると、この式は、

$$F_{hkl} = N\sum_j \exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot \boldsymbol{r}_j] \int_{unit\,cell} n_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)\exp[-i\boldsymbol{G}_{hkl} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)]dV \tag{2.16}$$

と表せる。この式に於ける右辺の積分は、第 j 原子の散乱因子(scattering factor) と呼ばれ、f_j で表す。これは単位格子中の第 j 原子が (hkl) 面での反射に寄与する度合である[5]。散乱因子を用いると (2.16) は、

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= N\sum_j f_j \exp\left[-i\boldsymbol{G}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}_j\right] \\ &\equiv NS_C(hkl) \end{aligned} \tag{2.17}$$

と書ける。この時の $S_C(hkl)$ を結晶の構造因子(structure factor) と呼び、単位格子中全原子の (hkl) 面反射への寄与を表している。

そんなことを言われてもどう計算すればよいのかピンと来ない。実際には、結晶格子の基本並進ベクトルを用いれば単位格子中 j 番目の原子座標は

$$\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c}$$

と表せ、逆格子ベクトル$\boldsymbol{G}$ は

$$\boldsymbol{G}_{hkl} = h\boldsymbol{a^*} + k\boldsymbol{b^*} + l\boldsymbol{c^*}$$

なので、(2.17) の指数関数の引数は、

$$\begin{aligned} -i\,\boldsymbol{G}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}_j &= -i\left(h\boldsymbol{a^*} + k\boldsymbol{b^*} + l\boldsymbol{c^*}\right)\cdot\left(x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c}\right) \\ &= -2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \tag{2.18}$$

と表せる。ゆえに、結晶構造因子 $S_C(hkl)$ は、

$$S_C(hkl) = \sum_j^{unit\,cell} f_j \exp\left[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \tag{2.19}$$

となる。$F_{hkl} = NS_C(hkl)$ より、$S_C(hkl) = 0$ か否かが Bragg 条件を満たしながら散乱波が出るか否かに対応する。以下、幾つかの結晶構造に於いて、どの面の散乱が観察されるのかを実際に $S_C(hkl)$ を計算することで見てみることにしよう。

体心立方格子での散乱

単位格子における原子の座標は、$(x_j, y_j, z_j) = (0,0,0), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ である。これ以外の位置の原子は他の単位格子に属すると考える。因みに、構造因子を計算するときに、余計な原子を含めたり原子座標を間違って採用すると正しい値を得られなくなるので注意。

$$\begin{aligned} S_{bcc}(hkl) &= f\{\exp[0] + \exp\left[-2\pi i\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right]\} \\ &= f\{1 + \exp\left[-i\pi(h+k+l)\right]\} \end{aligned}$$

よって、$h+k+l$ が奇数の面では $S_{bcc}(hkl) = 0$ となり、対応するピークが消滅する。
$h+k+l$ が偶数の面では $S_{bcc}(hkl) = 2f$ となり、対応するピークは消滅しない。

[5] f_j の値は原子 (イオン) 内の電子の個数とその分布、使用する X 線の波長と入射角などに依存する。だが、古典的には原子 (イオン) 内の全電子数と等しくなる。詳細は [1] 52 ページ参照。

面心立方格子での散乱

単位格子における原子の座標は、$(x_j, y_j, z_j) = (0,0,0), (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ なので、構造因子は次のように求められる。

$$\begin{aligned} S_{fcc}(hkl) &= f\{\exp[0] + \exp\left[-2\pi i\left(0h+\frac{1}{2}k+\frac{1}{2}l\right)\right] + \exp\left[-2\pi i\left(\frac{1}{2}h+0k+\frac{1}{2}l\right)\right] + \exp\left[-2\pi i\left(\frac{1}{2}h+\frac{1}{2}k+0l\right)\right]\} \\ &= f\{1+\exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(l+h)] + \exp[-i\pi(h+k)]\} \end{aligned}$$

よって、(hkl) が全て奇数または全て偶数の面では $S_{fcc}(hkl) = 4f$ となり、対応するピークは消滅しない。
(hkl) に偶数奇数共にある面では $S_{fcc}(hkl) = 0$ となって対応するピークが消滅する。

塩化ナトリウム構造での散乱

各イオンに就いてそれぞれ単位格子における原子座標を考えると、Na^+ イオンに就いて、$(x_j, y_j, z_j) = (0,0,0), (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ と面心立方格子そのものである。そこで、以降、表記を簡単にするために

$$S_{fcc}(hkl) = \sigma_{fcc} f$$

とおく。
Cl^- イオンに就いて、$(x_j, y_j, z_j) = (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},1,1), (1,\frac{1}{2},1), (1,1,\frac{1}{2})$ となる。この時に、Cl^- イオンの座標の採り方を誤ると、正しい構造因子を得られない。各自暇なときにでも試して欲しい。ともかく、この結晶系の構造因子は、

$$\begin{aligned} S_{rs}(hkl) &= f_{\mathrm{Na}}\sigma_{fcc} + f_{\mathrm{Cl}}\left\{\exp\left[-2\pi i\left(\frac{1}{2}h+\frac{1}{2}k+\frac{1}{2}l\right)\right] + \exp\left[-2\pi i\left(1h+\frac{1}{2}k+\frac{1}{2}l\right)\right]\right. \\ &\quad \left. + \exp\left[-2\pi i\left(\frac{1}{2}h+1k+\frac{1}{2}l\right)\right] + \exp\left[-2\pi i\left(\frac{1}{2}h+\frac{1}{2}k+1l\right)\right]\right\} \\ &= f_{\mathrm{Na}}\sigma_{fcc} + f_{\mathrm{Cl}}\exp[i\pi(h+k+l)]\{1+\exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(l+h)] + \exp[-i\pi(h+k)]\} \\ &= \sigma_{fcc}(f_{\mathrm{Na}} + f_{\mathrm{Cl}}\exp[i\pi(h+k+l)]) \end{aligned}$$

よって、$h+k+l$ が奇数且つ hkl 全てが奇数の面では $S_{rs}(hkl) = \sigma_{fcc}(f_{\mathrm{Na}} - f_{\mathrm{Cl}})$ となり、散乱因子によってピークの有無が決まる。
$h+k+l$ が奇数且つ hkl に偶数奇数共にある面のピークは消滅する。
$h+k+l$ が偶数且つ hkl 全てが偶数の面では $S_{rs}(hkl) = \sigma_{fcc}(f_{\mathrm{Na}} + f_{\mathrm{Cl}})$ となり、ピークは消滅しない。
$h+k+l$ が偶数且つ hkl に偶数奇数共にある面のピークは消滅する。

ダイヤモンド構造での散乱

単位格子における原子の座標は、$(x_j, y_j, z_j) = (0,0,0), (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0), (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}), (\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}), (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}), (\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$ である。前半の 4 つは面心立方格子なので、構造因子計算の際には σ_{fcc} にて略記する。すると、構造因子は、

$$\begin{aligned} S_{dia}(hkl) &= f\{\sigma_{fcc} + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right] \\ &\quad + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h+3k+3l)\right] + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(3h+k+3l)\right] + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(3h+3k+l)\right]\} \\ &= f\{\sigma_{fcc} + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right](1 + \exp\left[-i\pi(k+l)\right] + \exp\left[-i\pi(l+h)\right] + \exp\left[-i\pi(h+k)\right])\} \\ &= f\sigma_{fcc}(1 + \exp\left[i\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right]) \end{aligned}$$

よって、
$h+k+l$ が奇数且つ (hkl) が全て奇数の面では $S_{dia}(hkl) = 4f$ となり、ピークが現れる。
$h+k+l$ が奇数且つ (hkl) が偶数奇数共にある面では $S_{dia}(hkl) = 0$ となり、ピークは消滅する。
$h+k+l = 4n+2$ の面では $S_{dia}(hkl) = 0$ となり、ピークは消滅する。
$h+k+l = 4n$ 且つ (hkl) が全て偶数の面では $S_{dia}(hkl) = 8f$ となり、ピークが現れる。
$h+k+l = 4n$ 且つ (hkl) が偶数奇数共にある面では $S_{dia}(hkl) = 0$ となり、ピークは消滅する。

閃亜鉛構造での散乱

単位格子における原子の座標は、殆んどダイヤモンド構造と同じで、原子が異なるだけと言える。まず、Zn に就いては、$(x_j, y_j, z_j) = (0,0,0), (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ の面心立方格子。次に、S に就いては、$(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}), (\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}), (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}), (\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$ これも実は平行移動してはいるが面心立方格子である。この事は、ダイヤモンド構造の構造因子計算を通しても判ることである。
結局、閃亜鉛構造の構造因子は、

$$\begin{aligned} S_{zb}(hkl) &= f_{\mathrm{Zn}}\sigma_{fcc} + f_{\mathrm{S}}\exp\left[i\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right]\sigma_{fcc} \\ &= \sigma_{fcc}\left(f_{\mathrm{Zn}} + f_{\mathrm{S}}\exp\left[i\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right]\right) \end{aligned}$$

よって、
$h+k+l$ が奇数且つ (hkl) が全て奇数の面では $S_{zb}(hkl) = 4f_{\mathrm{Zn}}$ となり、ピークが現れる。
$h+k+l$ が奇数且つ (hkl) が偶数奇数共にある面では $S_{zb}(hkl) = 0$ となり、ピークは消滅する。
$h+k+l = 4n+2$ の面では $S_{zb}(hkl) = 4(f_{\mathrm{Zn}} - f_{\mathrm{S}})$ となり、ピークの有無は散乱因子に依存する。
$h+k+l = 4n$ 且つ (hkl) が全て偶数の面では $S_{zb}(hkl) = 8(f_{\mathrm{Zn}} + f_{\mathrm{S}})$ となり、ピークが現れる。
$h+k+l = 4n$ 且つ (hkl) が偶数奇数共にある面では $S_{zb}(hkl) = 0$ となり、ピークは消滅する。

螢石構造での散乱

Ca イオンに就いては面心立方格子をなす。F イオンに就いては、閃亜鉛構造の S イオンの原子座標に加えて、$(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}), (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}), (\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}), (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$ の 4 つを加えた 8 つが F イオンの原子座標となる。

第3章　電子線回折とBrillouin帯

3.1　電子線の波長

全章では入射線に X 線を用いたが、電子ピームでも同様の議論が可能である。エネルギーと運動量の関係式

$$E = \frac{|\boldsymbol{p}|^2}{2m}$$

と de Broglie の式

$$\lambda = \frac{\hbar}{p}$$

とを用いると、電子線のエネルギーを求めることができる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\lambda}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\lambda^2} \\ \rightarrow \lambda &= \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{1}{\sqrt{E}} \end{aligned}$$

これを電子線回折で通常用いる単位である $\mathring{A}$ と eV で表すと、

$$\lambda[\text{Å}] \cong \frac{12}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$$

となる。

更に、外部から入射する電子波ではなく、結晶内部を走る伝導電子が結晶格子と相互作用して回折を受けるという事態を考えても、今まで X 線に対して行ってきた議論がそのまま成立するのである。

3.2　Brillouin帯

突然だが、波数空間において、ある逆格子点 $\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + \boldsymbol{c}^* l$ と原点とを結ぶ線分の垂直二等分面が満たす条件を考える。

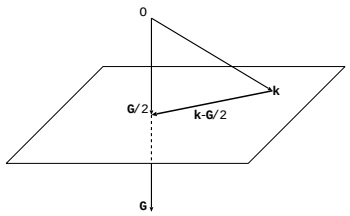

図 3.1: 波数空間における垂直二等分面

面上の任意の点の位置ベクトルを$\boldsymbol{k}$ とすると、図 3.1 より、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\boldsymbol{G}}{2} - \boldsymbol{k}\right) \cdot \frac{\boldsymbol{G}}{2} = 0 \\ \Leftrightarrow \quad & \boldsymbol{k} \cdot \frac{\boldsymbol{G}}{2} = \frac{G^2}{4} \\ \Leftrightarrow \quad & 2\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{G} = G^2 \end{aligned} \tag{3.1}$$

を得るが、最後の式は (2.5) そのものである。つまり、この垂直二等分面上の任意の点で表される一連の実空間における電子波は、実空間の (hkl) 面で Bragg 反射を受ける。そして、全ての逆格子点がそのような垂直二等分面を持っている。こうして多くの垂直二等分面を描き、一番内側にある「箱」の内側を第一 **Brillouin** 帯、二番目に内側の箱で第一 Brillouin 帯の外側にある部分を第二 **Brillouin** 帯、と順次内側から第三、第四と名付けていく。すると、電子波は Brillouin 帯境界で Bragg 反射を受けると言える。

例として、二次元正方格子の Brillouin 帯を第三 Brillouin 帯まで示す (図 3.2)。因みに、第四 Brillouin 帯は八角形になるので確認してみよう。

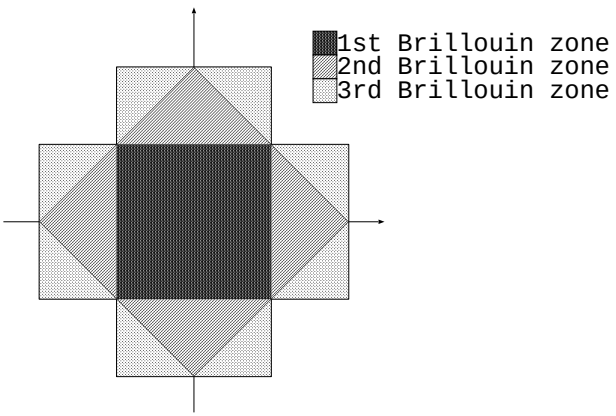

図 3.2: 2 次元正方格子の Brillouin 域

3.3　Brillouin 帯境界で起きること

この節の一次元における議論は物性論 1 で行っている。そちらのプリントも参照されたい。

前節の結果より、帯境界面にある電子波は、対応する$\boldsymbol{G}$ で表される結晶面で回折されることが解った。回折されて、電子は$\boldsymbol{k}'$ になる。波が平面波であるとすれば、結晶内を走る入射波は係数を省いて $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$、回折波は同様に係数を省いて $e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}$ と表せる。

ここで、散乱ベクトルの定義 (2.3) と Bragg 回折のときの条件 (2.4) より、

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G} \tag{3.2}$$

を思い出しておく。

入射波と回折波との干渉を考えよう。干渉によってできる新たな電子波は

$$\phi_+ \quad = \quad e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$\phi_- = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} - e^{i\boldsymbol{k'}\cdot\boldsymbol{r}}$$

となる。(3.2) より、

$$\begin{aligned}\phi_+ &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(1+e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}})\\ \phi_- &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(1-e^{i\boldsymbol{k'}\cdot\boldsymbol{r}})\end{aligned}$$

この波で表される電子の存在確率は、

$$\begin{aligned}|\phi_+|^2 &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(1+e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(1+e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}})\\ &= 1+e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}+e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}+1\\ &= 2+2\cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\\ &= 4\cos^2\left(\frac{\boldsymbol{G}}{2}\cdot\boldsymbol{r}\right)\end{aligned} \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}|\phi_-|^2 &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(1-e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(1-e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}})\\ &= 1-e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}-e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}+1\\ &= 2-2\cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\\ &= 4\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{G}}{2}\cdot\boldsymbol{r}\right)\end{aligned} \tag{3.4}$$

よって、

$$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r} = 2n\pi$$

が成立する点$\boldsymbol{r}$ で $|\phi_+|^2$ は極大をとり、$|\phi_-|^2$ は極小をとる。

$\boldsymbol{r}$ は実空間内の点なので、結晶の基本並進ベクトルを用いて、

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c}$$

と表せる。これと、

$$\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$$

を用いて $\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}$ を計算すると、

$$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r} = 2\pi(hx+ky+lz) \tag{3.5}$$

これが $2n\pi$ となる点とは、$hx+ky+lz$ が整数となる、実空間における格子点、原子核 (イオン芯) がある位置であると解る。つまり、$|\phi_+|$ で表される電子波はイオン芯近くの存在確率が大きく、$|\phi_-|$ で表される電子波はイオン芯近くの存在確率が小さい。

ということは、この二つの波は、足される前の波の波数が等しくとも、感じるポテンシャルが異なる。$|\phi_+|$ がより安定な波となり、$|\phi_-|$ がより不安定な波となる。このようにして、Bragg の条件を満たす ($\Leftrightarrow$ 帯境界上の波数を持つ) 電子波のエネルギーは低いものと高いものに分裂する。このような経過によってできた、電子が採ることのできないエネルギー領域を禁制帯(forbidden band)、採ることのできるエネルギー領域を許容帯(allowed band) と呼ぶ。

3.4　Bloch の定理

これまでは電子を自由電子と看做していたので、その波は $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ という平面波として記述されてきた。が、実際にはイオン芯のある位置とない位置とでは伝導電子が感じるポテンシャルは異なっている筈で、特に結晶中ならばそのポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ は周期的になると予想される。つまり、結晶の並進ベクトル$\boldsymbol{T}$ に対して、

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = V(\boldsymbol{r}) \tag{3.6}$$

が成立する事が予想される。これを Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.7}$$

に代入して解いて得られる波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r})$ が周期的ポテンシャル (3.6) における電子の波動関数となる。

(3.7) に $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}$ を代入すると、

$$\begin{aligned}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})\right)\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) &= E'\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) &= E'\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})\end{aligned} \tag{3.8}$$

(3.7) と (3.8) より、$\Psi(\boldsymbol{r})$ が E に属する固有関数であるならば、$\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})$ が $E'=E$ に属する固有関数なので, [1]

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = c\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \qquad (c \in \boldsymbol{C}^1) \tag{3.9}$$

と書ける[2]。また、電子の存在確率$\boldsymbol{T}$ に関して不変となるので、

$$|\Psi(\boldsymbol{r})|^2 = |\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})|^2 \tag{3.10}$$

(3.9) と (3.10) より、

$$\begin{aligned}|c|^2 &= 1 \\ \Leftrightarrow\ c &= \cos\theta + i\sin\theta = e^{i\theta} \equiv e^{i2\pi k}\end{aligned}$$

したがって、結晶の基本並進ベクトルを$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ と置くと、各軸方向の電子波は次のように記述される。

$$\begin{cases}\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}) = e^{i2\pi k_1}\,\Psi(\boldsymbol{r}) \\ \Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{b}) = e^{i2\pi k_2}\,\Psi(\boldsymbol{r}) \\ \Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{c}) = e^{i2\pi k_3}\,\Psi(\boldsymbol{r})\end{cases} \tag{3.11}$$

すると、一般の並進ベクトル $\boldsymbol{T} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$ に対して

$$\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = e^{i2\pi(uk_1+vk_2+wk_3)}\,\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.12}$$

となり、指数の肩が$\boldsymbol{T}$ と未知のベクトル$\boldsymbol{k}$ との内積で表せそうな形が現れる。

---

[1] Schrö dinger 方程式を解くことは、"$-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V$" という問題を解いて、$(E,\Psi)$ という答の組を得るということなので、同じ問題からは同じ答が得られる筈である。

[2] 複素係数分は決定できない。物性論 1 参照。

実はこの未知のベクトル$\boldsymbol{k}$は電子波の波数ベクトルである。即ち、周期的ポテンシャル (3.6) 内で、波数$\boldsymbol{k}$の電子波は次のような条件を満たす。

$$\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.13}$$

この定理を**Bloch** の定理(Bloch theorem) と呼ぶ。

では、本当に$\boldsymbol{k}$が波数ベクトルなのかを確認しよう。$\boldsymbol{k} \equiv k_1\boldsymbol{x}_1 + k_2\boldsymbol{x}_2 + k_3\boldsymbol{x}_3$ と措く。まず、(3.11) の時を考えると、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{T}\cdot\boldsymbol{k} &= (1\boldsymbol{a}+0\boldsymbol{b}+0\boldsymbol{c})\cdot(k_1\boldsymbol{x}_1+k_2\boldsymbol{x}_2+k_3\boldsymbol{x}_3) = 1k_1 \\ &\rightarrow \quad \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{x}_1 = 1,\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{x}_1 = 0 \end{aligned}$$

なる条件が得られる。(3.11) の他の場合も同様にして

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{x}_2 = 1,\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{x}_2 = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{x}_2 = 0 \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{x}_3 = 1,\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{x}_3 = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{x}_3 = 0 \end{cases}$$

となる条件が得られる。このような性質を持つ単位ベクトルの組として、我々は逆格子空間の基本並進ベクトルの組 $(\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*)$ を知っている。これを用いると、未知のベクトルは

$$\boldsymbol{k} = k_1\boldsymbol{a}^* + k_2\boldsymbol{b}^* + k_3\boldsymbol{c}^*$$

となり、$\boldsymbol{k}$ は逆格子空間内の一点、実空間内 (結晶内) で言うと $(k_1k_2k_3)$ 方向に向かう波長 $d_{k_1k_2k_3}$ の波を表す量、即ち波数となる。

3.5 Bloch 関数

Bloch の定理が得られたところで、電子の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r})$ のより具体的な表式を求めよう。Bloch の定理 (3.13) を満たすような $\Psi(\boldsymbol{r})$ に対して

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.14}$$

で定義される関数を考えると、この関数 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ は結晶格子の周期条件を満たしている。

$$\begin{aligned} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) &= e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \\ &= e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{T}}\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \qquad (\leftarrow (3.13)) \\ &= e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\Psi(\boldsymbol{r}) \\ &= u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{3.15}$$

そこで、(3.14) の両辺に $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ を乗けて、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.16}$$

という表式を得る。この形の波動関数を**Bloch** 関数(Bloch function) と呼ぶ。Bloch 関数は、(3.6) の中にいる電子波の波動関数を、扱っている結晶に依存する関数 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ と平面波の関数 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ との積で表している。

3.6　Bloch 関数と波数の還元

さて、Bloch 関数が $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}$ で不変に保たれる事が判った。次に、$\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}$ ではどうなのかを考えよう。そのための取っ掛かりとして、Bloch 関数を次のようにわざわざ書いてやることで $e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}$ の性質を調べる。

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \cdot e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \cdot u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.17}$$

さて、$\boldsymbol{G}$ の性質として、$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{T} = 0$ があったことを思い出すと、

$$\begin{aligned} e^{-i\boldsymbol{G}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})} &= e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{T}} \\ &= e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \end{aligned} \tag{3.18}$$

(3.18) を (3.17) に代入すると、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \cdot e^{-i\boldsymbol{G}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T})} \cdot u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

となる。つまり、$e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}$ は、$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 同様に $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}$ によって不変である。すると、$u_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r})$ を新たに

$$u_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}) = e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.19}$$

と定義してやっても、$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ の性質 (3.15) は満たされることになる。そこでその様に定義してしまう。すると、Bloch 関数の $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}$ に関する性質は次のように記述できる。

$$\begin{aligned} \Psi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}) &= e^{(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} u_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}) \\ &= e^{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} e^{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} e^{-\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \\ &= \Psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{3.20}$$

この式は、結晶格子内を波数$\boldsymbol{k}$ で走る電子波は、波数 $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}$ の電子波と実質上は同じ物であるという事を示している。また、定義から考えれば同様に、波数 $\boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}$ の波や$\boldsymbol{G}$ の整数倍の波も波数$\boldsymbol{k}$ の波と同じ物であると判る。そして、それらは同じ波なのだからエネルギーも等しく、$E_{\boldsymbol{k}} = E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}$ が成立する。

すると、一次元系の場合に図 3.3 の様に描かれていた $E - \boldsymbol{k}$ 曲線が、図 3.4 の様に描き直される。この様に $E - \boldsymbol{k}$ 曲線を表示する形式を周期的領域形式(periodic zone scheme) と呼ぶ。だが、実際の所、図 3.4 は第一 Brillouin 帯を横に繰り返して描いているだけなので、図 3.5 の様に描けば必要十分である。図 3.5 の表示形式を還元領域形式(reduced zone scheme) と呼び、幾つかの理由から以降の議論ではこの還元領域形式を用いるようになるだろう[3]。

[3]周期的領域形式や還元領域形式で $E - \boldsymbol{k}$ 曲線を表されると、一つの$\boldsymbol{k}$ の値に複数の E が対応するように見えて不可解かもしれない。そういうときには、元の表示形式である拡張領域形式(extended zone scheme) を思い出すとよいのかも知れない。

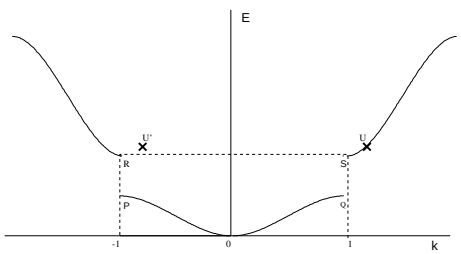

図 3.3: 拡張領域形式

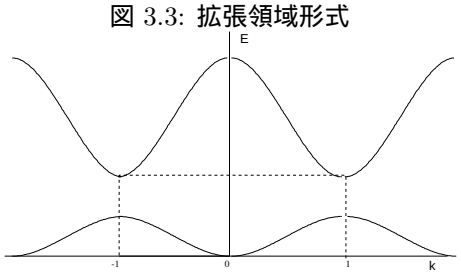

図 3.4: 周期的領域形式

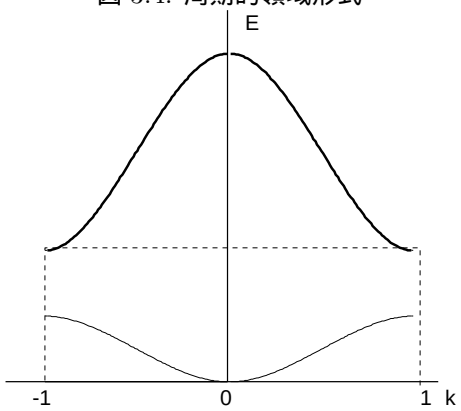

図 3.5: 還元領域形式

第4章　有効質量

4.1　波束

今迄は電子を波として扱ってきたが、de Broglie の式

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k} \tag{4.1}$$

に見られる様に、電子を粒子として扱う事もできる。しかし、電子のようなミクロな粒子が相手なので、古典力学では可能であった、時刻 t に於ける正確な運動量と位置 (p, q) の決定は不可能で、ある程度の広がりを持った空間 $(p \sim p + dp, q \sim q + dq)$ に電子が「在る」と言えるだけとなる[1]。このようなイメージで電子を扱おうとするときに、波束(wave packet) という概念を用いる。波束とは、図 4.1 のように、有限の値を持つ範囲が運動可能な範囲に比べて小さく、且つその有限値の塊が経時的に移動・変形する波動関数として定義される。[4]

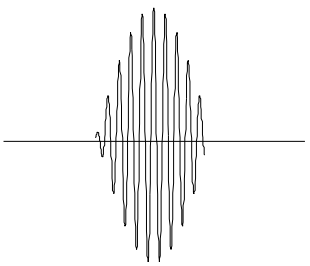

図 4.1: 波束

波束は多数の波 (定常状態) を重ね合わせる事で作られる。ここでは、それを確認するために、扱いの簡単な自由空間内で、波数と周波数の僅かに異なる二つの平面波の重ね合わせを扱ってみる。

$$\begin{cases} \phi_1 = C \exp\left[i\{(k - \delta k)x - (\omega - \delta\omega)t\}\right] \\ \phi_2 = C \exp\left[i\{(k + \delta k)x - (\omega + \delta\omega)t\}\right] \end{cases}$$

このとき、重ね合わせて得られた波は、

$$\begin{aligned} \phi_1 + \phi_2 &= C \exp\left[i(kx - \omega t)\right]\{\exp\left[-i(\delta k x - \delta\omega t)\right] + \exp\left[i(\delta k x - \delta\omega t)\right]\} \\ &= C \exp\left[i(kx - \omega t)\right] \times 2\cos\left[i(\delta k x - \delta\omega t)\right] \end{aligned}$$

と表せる。この重ね合わせ波 (図 4.2) の長い振動の波長 λ_l と、細かい振動の波長 λ_s とは、

$$\lambda_l = \frac{2\pi}{\delta k} \tag{4.2}$$

[1] 運動量 p と位置 q は共役な物理量なので、dp, dq の大きさは、Heisenberg の不確定性原理による制限 $dp \cdot dq \geq h$ を受ける。

$$\lambda_l = \frac{2\pi}{k} \tag{4.3}$$

になる。

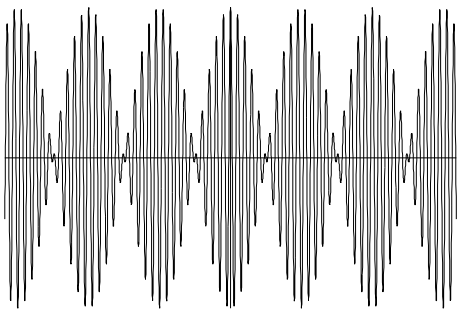

図 4.2: 重ね合わせ波の形

では、この波束の伝播速度と求めよう。時刻 t に波束の中心 x にあったとすると、

$$\delta k x - \delta\omega t = 0 \tag{4.4}$$

微小時間 dt が経って t' になり、波束の中心が x' に移動したとすると、

$$\delta k x' - \delta\omega t' = 0 \tag{4.5}$$

このとき、波束の速度 v_g は、

$$v_g = \frac{x' - x}{t' - t}$$

(4.4) と (4.5) をこれに代入すると、

$$\begin{aligned} v_g &= \frac{\delta\omega}{\delta k} \\ &\to \frac{d\omega}{dk} \qquad (\mathrm{as}\delta \to 0) \end{aligned}$$

となる。これを三次元に拡張すると、

$$\boldsymbol{v}_g = \frac{d\omega}{d\boldsymbol{k}} \tag{4.6}$$

であり、更に、$\epsilon = h\nu = \hbar\omega$ を用いれば、

$$\boldsymbol{v}_g = \frac{1}{\hbar}\frac{d\epsilon}{d\boldsymbol{k}} \tag{4.7}$$

となる。こうして (4.6) や (4.7) で定義された波束の進む速度を群速度(group velocity) と呼ぶ。この結果は結晶中でも用いる事ができ、そのとき、群速度は結晶中を走る電子の速度となる (Ehrenfest の定理) [2]。

[2]Ehrenfest の定理とは、緩やかに変化するポテンシャルの中に粒子がおり、その波束が変形しないならば、波束の重心運動と古典的粒子の運動が一致する、というもの。[4]

4.2　波束の運動方程式

波束が従う運動方程式を求めるのがこの節の目的である。まず、電子と相性のよさそうな電場を用いての記述をしてみよう。外部電場 $\boldsymbol{E}$ が時間 dt の間に速度 $\boldsymbol{v}_g$ の電子にする仕事 $d\epsilon$ を求める。仕事の定義より、

$$\begin{aligned} d\epsilon &= (-e\boldsymbol{E})\cdot\boldsymbol{v}_g dt \\ &= -\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}\cdot\left(\frac{d\epsilon}{d\boldsymbol{k}}\right)dt \qquad (\leftarrow (4.7)) \\ \Leftrightarrow d\boldsymbol{k} &= -\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}dt \qquad \left(\leftarrow d\epsilon = \frac{d\epsilon}{d\boldsymbol{k}}d\boldsymbol{k}\right) \\ \Leftrightarrow -e\boldsymbol{E} &= \hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} \end{aligned}$$

となる。これが波束が従う運動方程式である。では、左辺の外力を一般の力$\boldsymbol{F}$ に換えると、一般の力に対する波束が従う運動方程式を得る。

$$\boldsymbol{F} = \hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{p}}{dt} \tag{4.8}$$

運動方程式というと、右辺は (質量)×(加速度) と書く事も多い。そこで、(4.8) の右辺をその様に表す事を考える。まず、(4.6) を時間微分してみる。

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{v}_g}{dt} &= \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{d\epsilon}{d\boldsymbol{k}}\right) \\ &= \frac{1}{\hbar}\frac{d^2\epsilon}{d\boldsymbol{k}dt} \\ &= \frac{1}{\hbar}\frac{d^2\epsilon}{d\boldsymbol{k}^2}\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} \end{aligned}$$

(4.8) をこれに代入してやると、

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{v}_g}{dt} &= \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2\epsilon}{d\boldsymbol{k}^2}\boldsymbol{F} \\ \Leftrightarrow \boldsymbol{F} &= \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2\epsilon}{d\boldsymbol{k}^2}\right)}\frac{d\boldsymbol{v}_g}{dt} \\ &\equiv m^*\frac{d\boldsymbol{v}_g}{dt} \end{aligned}$$

こうして (4.8) を Newton の第二法則と同じ形にする事ができた。このときに定義した m^* を有効質量(effective mass) と呼び、その名の通り、結晶中にいるせいで動きづらくなった効果等を勘案した電子の質量を表している。

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2\epsilon}{d\boldsymbol{k}^2}\right)} \tag{4.9}$$

自由電子の場合、$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}|^2$ なので、その有効質量は、

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{2\hbar^2}{2m}\right)} = m$$

と、普通の質量と一致する。イオン芯の影響を完全に無き物と仮定した自由電子なので、このような結果が出るのである。

さて、有効質量はその定義から、$\epsilon - \boldsymbol{k}$ 曲線が上に凸の場合に負の値を採る。つまり、帯境界近くの波数ベクトルを持つ電子には、有効質量が負になるという一見奇妙な事態が起こる。が、実は質量が負であるのは、力を加えると加えられた力と逆方向に加速する事を意味するに過ぎない。つまり、結晶中で電場が電子を加速しても、$\boldsymbol{k}$ が帯境界に近い場合には結晶格子が電子を Bragg 反射する為に、結果的に電子が反対方向に進んでしまう、この事を「有効質量が負」と表現しているのである。

第5章　ホール

5.1　ホールの特徴

物性論 1 で、電子で盈たされたバンドから電子を一つ抜き取ると、その抜けた孔が宛らプラスの電荷を持った粒子の様に振舞う。その空席を正孔, ホール(hole) と呼ぶと学んだ。このホールに就いて詳しく考察する。

完全に電子で盈たされたバンドに電場を掛けても、電子は別の準位に移動できないので、電流が流れる事は無い。それでは、そのバンドから電子を一つ抜き取ってやる。その穴のあるバンドに電場を掛けるとどうなるだろう。

1. 空席の波数ベクトルを $\boldsymbol{k}_e$ とする。盈ちたバンド全体の波数ベクトル和は $\boldsymbol{0}$ なので、穴を一つ持つバンドの波数ベクトル和は $-\boldsymbol{k}_e$ となる。すると、ある空っぽの仮想的バンドの中に $-\boldsymbol{k}_e \equiv \boldsymbol{k}_h$ の粒子が一つだけ在る、と考える事ができる。

2. $\boldsymbol{k}$ に於ける電子のエネルギーを $\epsilon_e(\boldsymbol{k})$ と表し、$\epsilon_e(\boldsymbol{k}) = 0$ と措く (図 5.1) 。すると、空席が $\boldsymbol{k}_e$ にできる事は、全体のエネルギーを $-\epsilon_e(\boldsymbol{k}_e)$ だけ上げる事になる。
   さて、バンドが $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ に関して対称と仮定すると、

   $$-\epsilon_e(\boldsymbol{k}_e) = \epsilon_e(-\boldsymbol{k}_e) = -\epsilon_e(\boldsymbol{k}_h)$$

   と書けるので、前と同様に、空っぽの仮想バンドに $-\epsilon_e(\boldsymbol{k}_h) \equiv \epsilon_h(\boldsymbol{k}_h)$ のエネルギーを持った粒子が一つ在る、と考える事ができる。

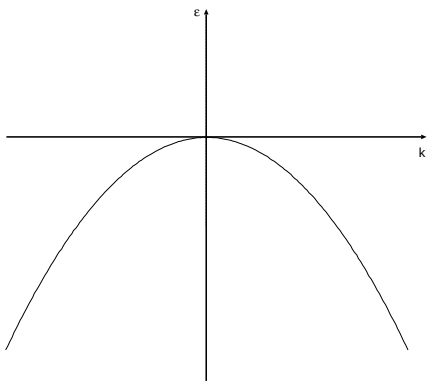

図 5.1: 価電子帯頂上をエネルギーの原点とする。

以上二つより、「空っぽの仮想バンド」は、一つ電子がいないバンドを上下左右対称に折り返した物で、粒子の有無も反転させたバンドである、と言える。この仮想バンドはホールバンドと呼ばれる。

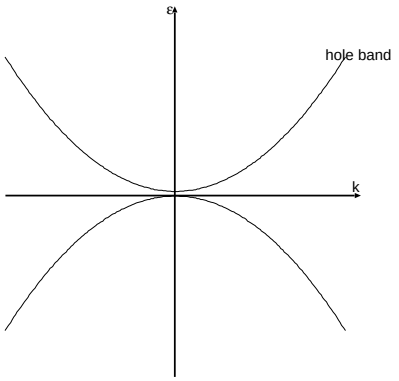

図 5.2: 価電子帯とホールバンド

3. ホールバンドと電子バンドは原点に関して対称なので、$(\boldsymbol{k}_e, \epsilon_e(\boldsymbol{k}_e))$ に於ける $\epsilon_e - \boldsymbol{k}$ 曲線の傾きと $(\boldsymbol{k}_h, \epsilon_h(\boldsymbol{k}_h))$ に於ける $\epsilon_h - \boldsymbol{k}$ 曲線の傾きとが等しい。即ち、

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_e}{d\boldsymbol{k}_e} &= \frac{d\epsilon_h}{d\boldsymbol{k}_h} \\ \Leftrightarrow \boldsymbol{v}_{ge} &= \boldsymbol{v}_{gh} \qquad (\leftarrow (4.7)) \end{aligned}$$

と、同じ速度でホールと電子が動く。

4. ホールバンドと電子バンドは原点に関して対称なので、$\epsilon - \boldsymbol{k}$ 曲線の曲率は符号が逆で絶対値は等しい。よって、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\epsilon_e}{d\boldsymbol{k}_e^2} &= -\frac{d^2\epsilon_h}{d\boldsymbol{k}_h^2} \\ \Leftrightarrow m_e^* &= -m_h^* \end{aligned}$$

5. $\boldsymbol{k}_e$ の電子の$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{H}$ に対する応答は、(4.8) より、

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}_e}{dt} = -e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v}_e \times \boldsymbol{H})$$

で、正孔の応答は、$\boldsymbol{k}_h = -\boldsymbol{k}_e$ と $\boldsymbol{v}_h = \boldsymbol{v}_e$ より、

$$\begin{aligned} \hbar\frac{d\boldsymbol{k}_h}{dt} &= -\hbar\frac{d\boldsymbol{k}_e}{dt} \\ &= e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v}_e \times \boldsymbol{H}) \\ &= e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v}_h \times \boldsymbol{H}) \end{aligned}$$

となる。つまり、正孔が電磁場に対してする振舞いは、電子の電荷符号を逆転した粒子としての振舞いとなることが判る。

以上に挙げたのが正孔の性質である。一般にバンド図を描くときには、電子バンドだけを描き、ホールバンドを描く事は少ない。すると、ホールも電子バンド図上に描く事となるが、その場合にホールはバンドの上に居る程安定である。この事くらいは心に留めておくと良いだろう。

関連図書

[1] C. Kittel, 固体物理学入門 第七版, 丸善

[2] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press

[3] 斎藤 博 他, 入門固体物性 基礎からデバイスまで, 共立出版

[4] 改訂版　物理学辞典, 培風館