

固体物理学：理学科物理コース

Y. Kondo

Department of Physics, Kinki University, Higashi-Osaka, Japan*

(Dated: September 3, 2007)

量子力学を固体中の電子に適用して固体の性質を理解することがこの講義の目的である。最初に金属の自由電子モデルに触れて、次に結晶のような周期的な場の中の電子の振る舞いについて考察する。金属と絶縁体の違いや金属の電気抵抗の由来が理解できる。さらに電子間の相互作用を導入して、超伝導現象について学ぶ。講義は長岡の「遍歴する電子」[1]をベースとしているが、独自の拡張もある。

PACS numbers:

I. 金属中の電子の古典論

原子は約 10^{-10} m と小さいので、原子が集まって 1 cm^3 程度の巨視的 (マクロ) な大きさの固体になった場合、その中には約 10^{24} という多数の原子が含まれている。また、価電子も周囲の影響を受けて、固体全体を動き回るようになる。原子 1 個当たり、1 個の価電子を出すとすれば、遍歴する電子の数も莫大なものである。

電子の電荷

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As}$$

で、その質量

$$m = 9.107 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

である。これらの値は記憶することが望ましい。

A. Drude-Lorentz の金属電子論

金属が球形の金属イオンとその間隙を自由に運動する電子で構成されていると考えよう。この電子は伝導電子と呼ばれる。このようなモデルは Drude と Lorentz によって議論された。

体積 Ω の金属中に N の伝導電子が存在するとして、電気伝導や熱伝導について考察する。

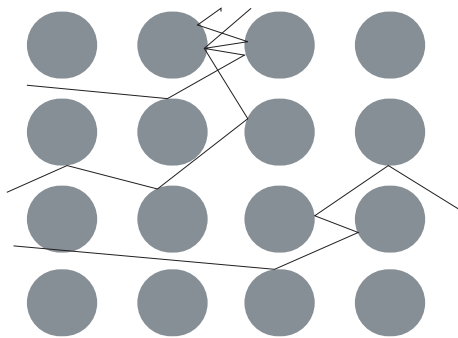


FIG. 1: Drude-Lorentz モデルによる金属中の電子の振る舞い。円は金属イオンを示している。電子は金属イオンに頻りに衝突しながら、運動する。

1. 電気伝導

i 番目の電子の速度を \vec{v}_i とすると、電流密度

$$\vec{j} = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N q_i \vec{v}_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N (-e) \vec{v}_i \quad (1)$$

が計算できる。電場がない場合には電子の運動はランダムなために、 \vec{v}_i はお互いにキャンセルして、その和はゼロになる。すなわち、電池を繋がないと電流は流れないという非常に当り前の結論が得られる。次に電場 \vec{E} を作用させよう。伝導電子は Newton の運動方程式

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -e\vec{E} \quad (2)$$

にしたがって、運動する。 Δt 後の速度は

$$\vec{v}_i - e\vec{E}\Delta t$$

である。これを、(1) に代入すると、

$$\vec{j} = \frac{ne^2}{m} \vec{E}\Delta t \quad (3)$$

となる。ただし、 $n = N/\Omega$ である。このままでは、電子の速度は時間に比例して増大し続ける。実際には、伝導電子は金属イオンと衝突して、元の不規則な運動に戻る。伝導電子が金属イオンと衝突せずに加速する平均の時間 (平均自由時間) τ を導入すると、おおよそ $\Delta t = \tau$ を (3) に代入して得られる \vec{j} が流れるだろうと期待できる。すなわち、オームの法則

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4)$$

が得られる。ここで、電気伝導度 σ が

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5)$$

と得られる。

2. 熱伝導

電気伝導の場合は、電子の移動に伴って電荷が移動すると考えた。熱伝導の場合には、エネルギーの移動を考慮する。 i 番目の電子の持つエネルギーを E_i とすると、エネルギー (すなわち、熱) の流れは

$$\vec{q} = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N E_i \vec{v}_i \quad (6)$$

*URL: <http://www.phys.kindai.ac.jp/kondo>; Electronic address: kondo@phys.kindai.ac.jp

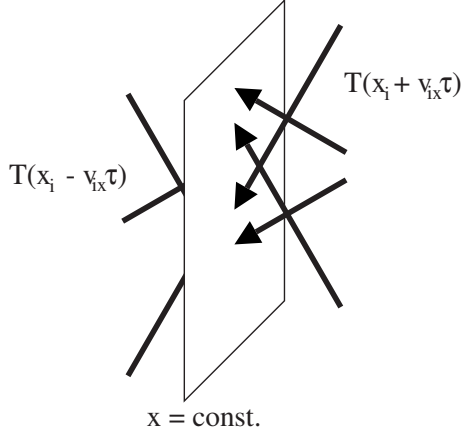


FIG. 2: $x = \text{const.}$ の仮想的な面を考えて、その面の両側から通過する電子を考える。通過する電子の運動エネルギーは最後に金属イオンと衝突した点における金属イオンの温度と等しいとする。

となる。後で議論するように、 E_i の平均値は絶対温度 T に比例し、

$$\langle E_i \rangle = cT \quad (7)$$

である。ここで、 c は電子 1 個当たりの比熱である。温度が一様な場合は、各電子からの寄与がキャンセルして $\vec{q} = \vec{0}$ となる。

今 x 方向に (dT/dx) の温度勾配があるとしよう。 $x = x_i$ に仮想的な面を考えて、その面を通過する電子とその電子の持つエネルギーを考察する。高温側から $x = x_i$ の面を通過する電子は平均自由時間 τ だけ $-v_{ix}$ で移動してきたと考えられる。したがって、この電子は $x = x_i + v_{ix}\tau$ の位置で金属イオンと最後に衝突している。この最後の衝突で金属イオンと伝導電子は熱平衡になったと考えれば、この電子の持つエネルギー E_i^+ の平均値は

$$\begin{aligned} \langle E_i^+ \rangle &= cT(x_i + v_{ix}\tau) \\ &= c \left(T(x_i) + \left(\frac{dT}{dx} \right) v_{ix}\tau \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。同様に低温側からこの仮想的な面を通過する電子の持つエネルギー E_i^- の平均値は

$$\langle E_i^- \rangle = c \left(T(x_i) - \left(\frac{dT}{dx} \right) v_{ix}\tau \right) \quad (9)$$

である。 $x = x_i$ の仮想的な面を通過する電子の持つエネルギーは来る方向に依存してエネルギーが異なっている。したがって、両側から面を通過する電子の数が等しいならば、その温度勾配に比例したエネルギーの流れが生じる。

以上の考察に基づいて計算してみよう。エネルギーの流れは以下のように考えることができる。

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N E_i \vec{v}_i \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_i cT(x_i - \vec{v}_i\tau) \vec{v}_i \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_i c \left(T(x_i) - \vec{\nabla}T \cdot \vec{v}_i\tau \right) \vec{v}_i \end{aligned} \quad (10)$$

ただし、 $\sum_{i=1}^N$ は \sum_i と省略表記している。このような省略はしばしば用いるので注意のこと。ここで、温度勾配は

x 方向にのみ存在すると考えると、 $\vec{\nabla}T = ((dT/dx), 0, 0)$ である。代入すると、

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \frac{c}{\Omega} \left(\sum_i T(x_i) \vec{v}_i - \sum_i \left(\frac{dT}{dx} \right) v_{ix}\tau \vec{v}_i \right) \\ &= -\frac{c\tau}{\Omega} \left(\left(\frac{dT}{dx} \right) \sum_i v_{ix}^2, 0, 0 \right) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。ここで v_{ix} , v_{iy} , v_{iz} の 1 次の項は平均するとゼロになることを使った。確かに温度勾配と逆向きにエネルギーの流れが生じている。次に、温度勾配の電子に対する効果は微小だとすると、

$$\langle v_{ix}^2 \rangle = \langle v_{iy}^2 \rangle = \langle v_{iz}^2 \rangle \quad (12)$$

と考えることができる。したがって、

$$\sum_i v_{ix}^2 = \frac{2cT}{3m} N \quad (13)$$

である。ここで、 $\langle E_i \rangle = cT$ を使った。最終的に

$$q_x = -\kappa \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (14)$$

となり、熱伝導度 κ は

$$\kappa = \frac{2nc^2T\tau}{3m} \quad (15)$$

となる。

3. Wiedelmann-Franz の法則

電気伝導度 σ と熱伝導度 κ は物質に固有の量である。しかしながら、Wiedelmann と Franz によって実験的に $\sigma/(\kappa T)$ は物質にあまり依存しないことが発見されており、Wiedelmann-Franz の法則と呼ばれていた。その具体的な実験値は物質に依らず、 $\kappa/(\sigma T) \sim 2 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ である。

先の議論で得られた σ と κ を用いて計算すると

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (16)$$

となり、物質に依存しない。ただし、 $c = \frac{3}{2}k_B$ を使った。これは Wiedelmann-Franz の法則を理論的に裏付けるものだと考えられる。

しかしながら、理論的に得られる $\kappa/(\sigma T)$ の値は $1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ となり、定量的な一致は必ずしもよくない。

B. エネルギー等分配則

統計力学の議論から、

1 自由度あたり平均的に $\frac{1}{2}k_B T$ の熱エネルギーが等しく分配される

ことが知られている。例えば、1 個の伝導電子は x, y, z 方向の速度 v_x, v_y, v_z の 3 自由度を持つので、

$$\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \rangle = \langle \frac{1}{2}mv_y^2 \rangle = \langle \frac{1}{2}mv_z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (17)$$

となる。

$$k_B = 1.308 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

で、記憶することが望ましい。一方自由度としては、位置座標 x, y, z も考えることができる。位置エネルギーを考慮しなければならない場合には、 x, y, z の自由度に対してそれぞれ $\frac{1}{2}k_B T$ の熱エネルギーが分配される。しかしながら、気体のように相互作用、すなわち位置エネルギーを考慮する必要のない場合には、 N 個の単原子気体の持つエネルギーは運動エネルギーだけで、

$$E = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) N = \frac{3}{2} N k_B T \quad (18)$$

となる。比熱 C は

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk_B T \quad (19)$$

のように求めることができる。

C. 金属中の電子の古典論の困難

Drude-Lorentz の金属中の電子の古典論は部分的には成功したものの、以下の大きな問題を抱えていた。

平均自由行程 モデルに従うと平均自由行程は金属イオン間の距離程度と考えることが妥当である。しかしながら、実験的に得られた電気伝導度を説明するためには、場合によってはイオン間距離の 100 万倍の平均自由行程を仮定しないと行けない。

比熱 電子は金属の中で気体のように振る舞っているのに、当然比熱を持っているはずである。しかしながら、室温における測定では伝導電子に起因する比熱は測定できない程小さい。すなわち、絶縁体と金属の比熱の差は伝導電子を金属中の気体と考えた場合に比べて非常に小さい。

また、金属中の電子の問題以外にも非常に深刻な問題が 1911 年のラザフォードの散乱実験から提起された。ラザフォードの散乱実験により、原子は原子核と電子から構成されていることがわかった。電子は原子核のまわりを軌道運動していると考えられるが、加速度運動を行う荷電粒子は電磁波を放出してそのエネルギーを失うはずである。言い替えると古典論に従うと原子は安定に存在することができなくなる。

このよな困難を克服するために、量子力学が発展した。この講義では量子力学を固体中の電子に適用して、固体の性質を明らかにしていく。

II. 量子力学の復習

A. Schrödinger 方程式

量子力学では、Schrödinger 方程式と波動関数を用いる。1 粒子が外部ポテンシャル $V(\vec{r}, t)$ の中で運動する場合、Schrödinger 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (20)$$

となる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (21)$$

という演算子 (Hamiltonian と呼ばれる) を使って、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (22)$$

と表す。波動関数の絶対値の 2 乗 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ は時刻 t 、位置 \vec{r} に粒子が存在する確率を表す。

1 粒子の存在確率は全空間で積分すると 1 にならないといけな。従って、

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1 \quad (23)$$

である。この式を規格化条件と言う。

ある A という物理量に対応した演算子を \hat{A} とする。波動関数が

$$\hat{A} \psi = a \psi, \quad (24)$$

になる場合、この波動関数によって表される粒子に対して物理量 A を測定した場合、 a という確定した値が得られる。ただし、 a は実数である。 a を演算子 \hat{A} の固有値、 ψ を固有関数と言う。 \hat{A} の具体例として運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ を挙げておこう。

B. 波動関数の重ね合わせ

簡単のために 1 次元の場合を考えよう。また、定常状態、すなわち時間 t は波動関数に含まれない場合を考える。

運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar \partial_x$ の固有関数は

$$-i\hbar \partial_x \phi(x) = p \phi(x) \quad (25)$$

$$\phi_k(x) \propto e^{ikx} \quad (26)$$

である。ここで、 $p = \hbar k$ である。一般の波動関数 $\psi(x)$ は $\phi_k(x)$ の重ね合わせとして、

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c_k e^{ikx} dk \quad (27)$$

と表すことができる。ただし、 c_k は波 e^{ikx} の成分がどの程度波動関数 $\psi(x)$ に含まれているかを示す係数である。これは、Fourier 変換に他ならない。 e^{ikx} は直交関数系をなすことに注意。

C. 1 次元の箱の中の粒子 (1)

1 次元の箱の中に閉じ込められた粒子の運動を考えよう。ここでは、箱の壁の位置に無限大のポテンシャルの壁があって、粒子は箱の外には出て行かないと考える。しかしながら、箱の中ではポテンシャルはゼロで粒子は力を受けないで自由に運動する。

箱の中で粒子の感じるポテンシャルはゼロであるから、Hamiltonian は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (28)$$

である。また、箱の外には粒子は存在しないので、 $\phi(0) = \phi(L) = 0$ の境界条件を満たさないと行けない。したがって、粒子の波動関数は、

$$\phi_k(x) \propto \sin kx \quad (29)$$

$$\sin kL = 0 \quad (30)$$

とすればよい。2番目の式から k について、

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (31)$$

という条件が得られる。

規格化条件を考慮すると、

$$\phi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx \quad (32)$$

となる。また、そのエネルギーは

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad (33)$$

となる。この波動関数は定在波を表している。

D. 1次元の箱の中の粒子 (2)

1次元の箱の両端を繋いでドーナツ状の箱を考えよう。電子はこのドーナツの中を無限に動くので、自由に動く電子のモデルとしては、先の箱より適当である。

このとき、境界条件として、 $\phi(x) = \phi(x+L)$ を採用する必要がある。先と同様の考察を行うと

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (34)$$

となる。 k に関する条件は $k = 2\pi n/L$ となる。また、そのエネルギーは

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\hbar^2 \pi^2 n^2}{mL^2} \quad (35)$$

となる。

エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある状態の数を数えてみよう。エネルギーの幅に対応する波数の幅を Δk とする。すなわち、

$$E + \Delta E = \frac{\hbar^2 (k + \Delta k)^2}{2m}$$

となり、

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{m} k \Delta k \quad (36)$$

である。物理では極限を省略して式を書いてしまうことが多いので注意。上の場合は厳密には

$$\lim_{\Delta k \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\frac{\hbar^2}{m} k \Delta k} = 1$$

と書くべきである。 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ とエネルギーで表して Δk の表式に代入すると、

$$\Delta k = \frac{2m}{\hbar^2 k} \Delta E = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} \Delta E = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar \sqrt{E}} \Delta E$$

となる。 k と $k + \Delta k$ の中に含まれる状態の数は

$$\frac{\Delta k}{2\pi/L} = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E \quad (37)$$

である。 $\pm k$ は同じエネルギーを与えるので、あるエネルギーの幅にある状態の数を数えるためには、2倍する必要がある、

$$\Delta N = D(E) \Delta E \quad (38)$$

$$D(E) = 2 \left(\frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \right) = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (39)$$

となる。 $D(E)$ は状態密度と呼ばれる。状態密度は比熱などの様々な物理量の計算に用いられる。

III. 金属の自由電子模型

A. 金属の伝導電子

1. 箱の中の電子

金属の電子は通常金属の中に閉じこめられているので、これを箱の中に入った粒子の集団と考えると議論を進めよう。簡単のために Coulomb 相互作用などの電子間の相互作用は無視すると、電子系は箱の中に入った理想気体になる。

箱は1辺が L の立方体 (体積 $L^3 = \Omega$) で、各辺の方向に x, y, z 軸を取る。自由粒子に対する Hamiltonian は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (40)$$

である。境界条件として x, y, z 3方向に対して周期 L の周期性を条件とする。

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi(x+L, y, z) \\ &= \psi(x, y+L, z) \\ &= \psi(x, y, z+L) \end{aligned} \quad (41)$$

Hamiltonian の式 40 の固有状態は運動量の固有状態になる。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (42)$$

ここで、係数は規格化の条件を満たすように選んである。この固有状態が先の周期境界条件を満たすためには

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L} n_1, \\ k_y &= \frac{2\pi}{L} n_2, \\ k_z &= \frac{2\pi}{L} n_3 \end{aligned} \quad (43)$$

でなければならない。ここで、 n_1, n_2, n_3 は整数である。粒子が箱に閉じこめられているために、波数ベクトル \mathbf{k} は離散的になる。また、エネルギー固有値は

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \end{aligned} \quad (44)$$

となり、やはり離散的になる。

粒子の状態は波数ベクトルで指定できるから、空間の点に対応させることができる。このような空間のことを波数空間あるいは \mathbf{k} 空間と呼ぶ。固有状態を表す \mathbf{k} 空間の点は今の場合、立方格子をなしその格子間隔は $2\pi/L$ である。すなわち波数空間の体積 $(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/\Omega$ に1個の割合で状態が存在する。言い換えると、波数空間中の状態の密度は

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \quad (45)$$

となり、箱の体積が大きいほど状態は密に分布する。

次にエネルギー固有値が E と $E + \Delta E$ の間になる状態がいくつあるか、考えてみよう。このような状態は波数空間で原点を中心として、

$$\begin{aligned} \frac{k^2 \hbar^2}{2m} &= E \\ \frac{(k + \Delta k)^2 \hbar^2}{2m} &= E + \Delta E \end{aligned}$$

から決まる $k, k + \Delta k$ を半径とする球面の間にある。その体積は Δk を十分小さく取れば、 $4\pi k^2 \Delta k$ である。一方、 $2\pi/L$ が非常に小さいので、この球殻に含まれる状態の数は非常に多く、

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \Delta k \quad (46)$$

と表すことができる。上の式を $D(E)\Delta E$ の形式で表すと $D(E)$ は

$$D(E) = \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (47)$$

となる。ここで、 $D(E)$ は状態密度と言う。ただし、 $k, \Delta k$ をエネルギー E を用いて表すと、それぞれ $\hbar^2 k \Delta k / m = \Delta E, k = \sqrt{2mE}/\hbar$ となることを用いた。

2. 電子の理想気体：基底状態

箱の中に電子があり相互作用がない場合、電子全体の量子状態は1電子状態への電子の分布の仕方によって決まる。前節で求めたのは軌道運動の状態であるので、電子のスピンの自由度 (up, down の2つ) も考慮すると、一つの軌道状態に2つの電子を割り当てることができる。

電子の分布はその全エネルギーが最小になるように分布する。すなわち、エネルギーの低い方から順番に一つの軌道状態に2つの電子を詰めていけば良い。このとき、波数空間で考えればわかりやすい。波数ベクトル k の大きさが小さいほどその状態のエネルギーは小さいから、原点を中心とするある半径 k_F の球の内部の軌道状態に2個づつ電子を詰めたものになる。この球の半径は全電子数 N_e を考察することによって、次の式によって決めることができる。

$$N_e = \frac{4\pi}{3} k_F^3 \times \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \times 2 \quad (48)$$

$\frac{\Omega}{(2\pi)^3}$ は軌道状態の波数空間での密度で、最後の2はスピンの自由度を考慮したものである。ここでは軌道状態での波数空間での密度が非常に大きい(マクロな系)場合を考えているので、状態が離散的であることを無視できる。(注意：最近注目されているメソスコピック系のように関与している粒子の数が少ない場合、このような無視はできないこともある)

このような球が電子の集団の基底状態になるのは、電子が Fermi 粒子だからである。また、この球のことを Fermi 球、その表面を Fermi 面、 k_F を Fermi 波数、等と Fermi の名前をつけて呼ぶ。

Fermi 球に関する量を数値的にチェックしておこう。大きさ 1 cm 程度のマクロな金属を考えた場合、そのなかに含まれる電子の数は 10^{24} の程度である。これを Fermi 波数に直すと $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ になる。また、Fermi 速度 $v_F \equiv \hbar k_F / m \sim 3 \times 10^8 \text{ cm/s}$ となる。光速と比べてみると、その速さがわかる。基底状態にも関わらず、このように電子が高速で動くのは Pauli の排他律によっている。

3. 電子の理想気体：有限温度

有限温度になると、基底状態よりエネルギーの高い励起状態がある確率で実現するようになる。これを波数空間で考えると、Fermi 球の内部で電子が詰められていない状態や Fermi 球の外で電子が存在する状態が存在することである。

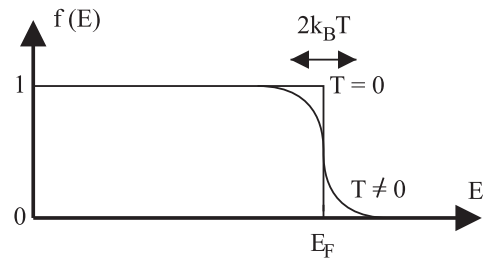


FIG. 3: Fermi 分布関数

このような有限温度における電子の振る舞いを記述するために分布関数を用いる。分布関数 $f(E)$ とはエネルギー E の状態に存在する電子の平均の数である。絶対零度では

$$f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases} \quad (49)$$

となるが、有限温度ではその境界が図3のようにぼやける。これは次のように考えるとわかる。温度 T のとき粒子が受ける熱的な励起のエネルギーは $k_B T$ の程度である。Fermi 面から $k_B T$ よりはるかに低いエネルギー状態にある電子は熱的な励起を受けてより高いエネルギー状態に移ろうとしても、そこには他の電子が存在する。そのため Pauli の排他律より、このような電子は励起されない。一方 Fermi 面からのエネルギー差が $k_B T$ より小さい場合は、励起された先のエネルギーは Fermi 面より上になる。この状態には電子は存在しなかったから、Pauli の排他律は働かず、電子は励起されることが可能である。結局、励起される電子はそのエネルギーが Fermi 面から $k_B T$ だけ低いエネルギー状態にあるものだけである。受けた励起のエネルギーが $k_B T$ の程度なので、熱的に励起された電子が存在するのは Fermi 面から $k_B T$ だけエネルギーの高い状態に限られる。これを図にすると図3のようになる。

有限温度における分布関数は

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (50)$$

と与えられる。これを Fermi 分布関数と言う。ここで μ は化学ポテンシャルと呼ばれる量で、全電子数が N_e になるように決められる。すなわち、

$$N_e = 2 \int_0^\infty \frac{D(E)}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} dE \quad (51)$$

を満たすように μ が決められる。

復習：1粒子量子状態 τ のエネルギーを ϵ_τ とし、その量子状態にある粒子数を n_τ と書く。全系の量子状態は $\{n_\tau\} = (n_1, n_2, \dots)$ によって指定される。粒子数 $N = \sum_\tau n_\tau$ のとき、全系のエネルギー $E_N = \sum_\tau \epsilon_\tau n_\tau$ である。分配関数は

$$Z_N = \sum_{\{n_\tau\}} e^{-\beta \sum_\tau \epsilon_\tau n_\tau}$$

である。大分配関数は

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \sum_{\{n_\tau\}} e^{-\beta \sum_\tau \epsilon_\tau n_\tau} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\tau\}} e^{\beta \sum_\tau (\mu - \epsilon_\tau) n_\tau} \\ &= \prod_\tau \sum_{n_\tau} e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau) n_\tau}\end{aligned}$$

である。ここで Fermi 粒子の場合は $n_\tau = 0, 1$ だけであるから $\sum_{n_\tau} e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau) n_\tau} = 1 + e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau)}$ となり、結局

$$\Xi = \prod_\tau \{1 + e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau)}\}$$

となる。1 粒子状態 τ を占めている粒子数が n_τ である確率 $P_r(n_\tau)$ は

$$\begin{aligned}P_r(n_\tau) &= \frac{e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau) n_\tau} \prod'_\sigma \sum_{\{n_\sigma\}} e^{\beta (\mu - \epsilon_\sigma) n_\sigma}}{\Xi} \\ &= \frac{e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau) n_\tau}}{1 + e^{\beta (\mu - \epsilon_\tau)}}\end{aligned}$$

となる。ただし、 \prod'_σ は σ に関する積から τ を除くことを意味している。平均粒子数 \bar{n}_τ は

$$\begin{aligned}\bar{n}_\tau &= \sum_{n_\tau=0,1} n_\tau P_r(n_\tau) \\ &= \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_\tau - \mu)} + 1}\end{aligned}$$

となり、Fermi 分布関数が導かれた。久保亮五著、熱学・統計力学演習、p217 参照。

4. 金属の電子比熱

古典論によれば、金属中の電子にエネルギー等分配則に従って 1 個の電子当たり平均 $3k_B T/2$ だけの熱エネルギーが与えられる。ここから計算される金属の比熱は現実に観察される比熱より非常に大きいものである。どのように理解すれば良いだろうか？

実際には熱的な励起を受けるのは Fermi 面近傍の (エネルギーにして幅 $k_B T$ の程度の領域にある) 電子であり、その数は $2D(E_F)k_B T$ の程度である。1 個の電子の励起エネルギーは $k_B T$ の程度であるから、電子全体の励起エネルギーは

$$2D(E_F)(k_B T)^2$$

の程度である。比熱はこれを T で微分すれば良いから

$$C_e \sim 4D(E_F)k_B^2 T$$

となる。すなわち、比熱は温度に比例して絶対 0 度ではゼロになる。Fermi 面における状態密度 $D(E_F)$ は

$$\begin{aligned}D(E_F) &= \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}\right)^{1/2} \\ &= \frac{3 N_e}{4 E_F}\end{aligned}\quad (52)$$

となる。従って、比熱は

$$C_e \sim 3N_e k_B \frac{k_B T}{E_F}\quad (53)$$

となる。 $\frac{k_B T}{E_F}$ に注目のこと。

最後に $k_B T \ll E_F$ を確かめておく。

$$\frac{E_F}{k_B} \sim 4 \times 10^4 \text{ K}\quad (54)$$

となり、常温の 300 K に比べてはるかに高温である。

IV. 固体の結晶構造

A. 結晶の周期性

1. 単位胞

固体の多くは構成している原子が規則正しく周期的に配列している。例えば、NaCl の結晶を思い浮かべると良い。ここで、この結晶内の空間を分割して周期構造の最小単位を考えよう。最小単位と言うからにはこの領域を並進運動させることによって、結晶全体を再構成することができなければならない。このような最小単位のことを単位胞という。単位胞の選び方は必ずしも一意的に決まるものではないことに注意すること。

図 4 に 2 次元結晶の例を図示している。

2. 格子点

固体が多種の原子から構成されていたりして単位胞に内部構造がある場合には、その単位胞の内部構造と結晶の周期性を分離して考えると便利である。そのために、すべての単位胞に同等な点を代表点として選び、その空間的な配列を考える。これらの点の配列によって結晶の周期性を議論することができ、これらの点のことを格子点という。そして格子点の配列のことを格子と呼ぶ。

単純な結晶の場合は原子の存在する位置に格子点に取ることができる。しかしながら、単位胞に内部構造を持つ場合はすべての原子の位置が格子点になる訳ではないことに注意。

以後、この章では単位胞にひとつの原子しか含まれていない単純な結晶を考える。

3. 基本ベクトル

まず、2 次元の場合を考えよう。結晶格子の中で任意の格子点の位置を表すために図 5 のように基本ベクトル \mathbf{a} 、 \mathbf{b} を定義する。基本ベクトルはある格子点をから最近接の格子点に向かうベクトルに取れば良い。ただし、平行になるようなベクトルの組み合わせは避ける。図 5 で図示されたように、基本ベクトルの取り方は必ずしも一意的に決まらないことがある。

格子点 P の座標 \mathbf{R}_P は 2 個の整数の組によって、

$$\mathbf{R}_P = m\mathbf{a} + n\mathbf{b}\quad (55)$$

のように表すことができる。考えている結晶を決めれば基本ベクトルは決まるので、2 個の整数の組だけを指定すれば、格子点の座標を指定することができる。

3 次元の場合は基本ベクトルとして 3 つのベクトルが必要である。そして格子点は 3 個の整数の組み合わせで指定することができる。

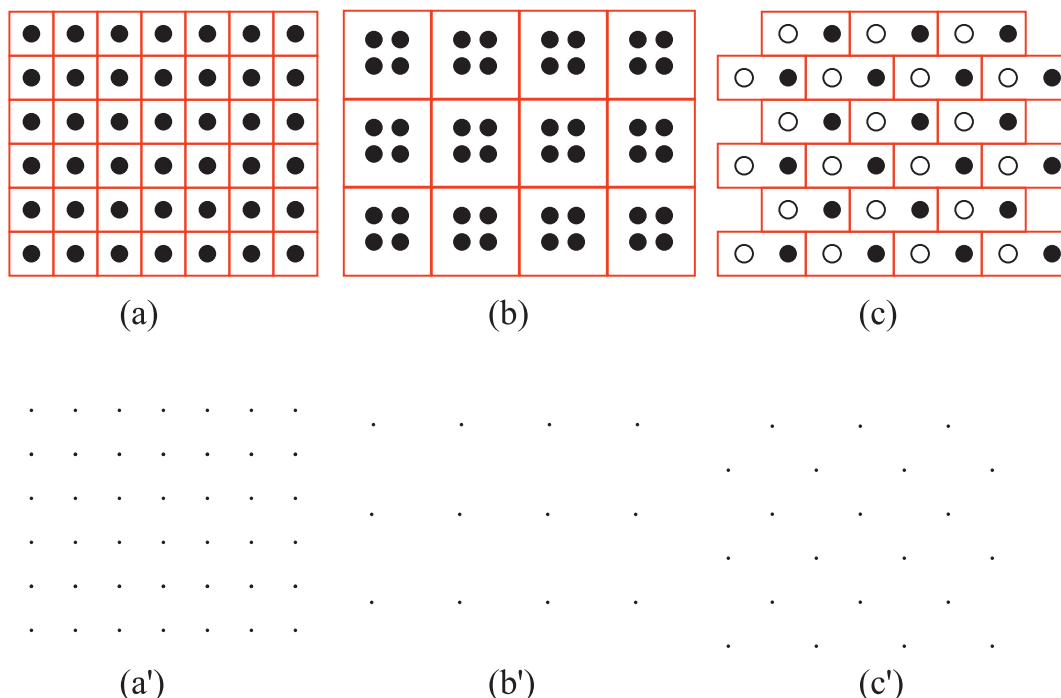


FIG. 4: 結晶構造の例。上側は2次元結晶の例である。(a) 単位胞に1原子しかない。(b) 同種の原子のみからできている結晶であるが、単位胞には4原子が含まれている。(c) 2種類の原子から構成されている。赤い正方形と長方形は単位胞を表している。(a'),(b')および(c')はそれぞれ(a),(b)および(c)の結晶の格子である。

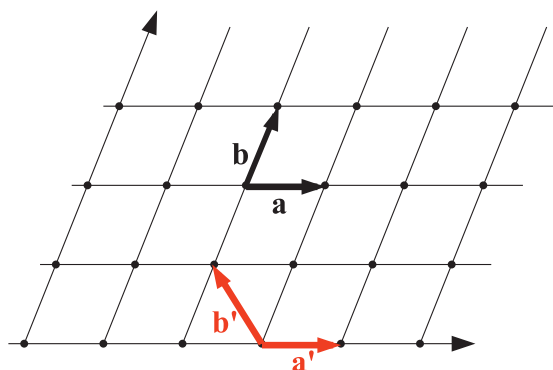


FIG. 5: 格子の基本ベクトル

B. 結晶の X 線回折

結晶の構造を調べる方法として、X線回折が広く使われてきた。X線を結晶に当てると、結晶の構造に特有な反射が起こる。その反射の仕方を解析することによって結晶の構造を決定することができる。

1. 1次元結晶による X 線回折

原子が直線上を等間隔 a で並んでいるところに、左から波数 $k = 2\pi/\lambda$ の X 線が入射した場合を考えよう。X 線は各原子で反射されて、左方向に進む反射波を生じる。ここで、各原子による反射波の位相について考察しよう。

第1の原子から反射された波が左側の観測点0で $Ae^{-i\omega t}$

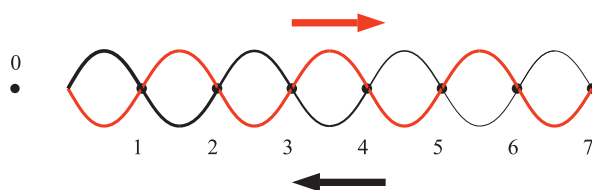


FIG. 6: 1次元結晶による X 線回折

で振動していたとする。第2の原子から反射された波による振動は

- 入射波が第1の原子から第2の原子に進むために要する時間
- 反射波が第2の原子から第1の原子まで進むのに要する時間

があるので、第1の原子から反射された波による振動より位相が遅れる。すなわち、 $Ae^{-i(\omega t - 2ka)}$ で振動することになる。以下同様に第3、第4、...の原子から反射される波を足し合わせると、観測される反射波の総和は以下の式で表される。

$$Ae^{-i\omega t} \{1 + e^{2ika} + e^{4ika} + e^{6ika} + \dots\} = \begin{cases} Ae^{-i\omega t} \frac{1 - e^{2Nika}}{1 - e^{2ika}} & \text{for } e^{2ika} \neq 1 \\ NAe^{-i\omega t} & \text{for } e^{2ika} = 1 \end{cases} \quad (56)$$

$e^{2ika} \neq 1$ の場合には各原子による反射波の位相が揃っていないので、反射波はお互いに弱め合う。ところが、 $e^{2ika} = 1$ の場合には、位相が揃っているので強い反射が起こる。

反射波の位相が揃っているのはとりもなおさず、原子が等間隔に配列されているためである。X線の波長 λ (波数 k)を変えて強く反射を起こす波長を求めれば、 $e^{2ika} = 1$ より原子の間隔 a を求めることができる。

2. 3次元の場合

3次元の結晶でも同様である。この結晶にX線が入射する場合を考える。任意の点における波の大きさは

$$Ae^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

である。任意の時刻を考えても同等なので $e^{-i\omega t}$ の項は今後無視することにする。すると、格子点 \mathbf{R}_i (すなわち、結晶中の原子)に到達する波は

$$Ae^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (57)$$

である。この原子からは入射波と同じ波数を持つ反射波が球面波となって空間を伝搬する。十分遠方では球面波は平面波と近似しても良いので、結晶から遠く離れた観測点 \mathbf{R} における反射波は

$$A'e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_i)} \quad (58)$$

となる。ここで \mathbf{k}' は入射波と同じ大きさで、方向が原子から観測点に平行なベクトルである。 $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ は反射の際にX線のエネルギーが変化しないことを意味している。(この章ではそのような近似の下で考察する。)第1の因子は反射する原子に入射波が到達するために生じた位相差によるものである。第2の因子は反射波が観測点に到達するために生じた位相差によるものである。観測点における反射波の総和は、各原子からの反射波を重ね合わせて

$$A'e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \sum_i e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (59)$$

$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ は反射による波数ベクトルの変化である。すべての反射波に対して共通の A' が使えるのは観測点が反射を起こす原子の間隔より十分に遠い場合を考えているからである。実際の回折実験ではそのような条件で行う。次に3次元では格子点が基本ベクトルを用いて3個の整数の組で指定できることを思い出すと、反射波の総和(式59)は

$$A'e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \sum_{\ell} e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a})\ell} \sum_m e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{b})m} \sum_n e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c})n} \quad (60)$$

と書き直すことができる。この式より、1次元の場合と同様に特別な \mathbf{K} を除いては一般に各原子による反射波は互いに弱めあって、大きな反射波にならないことがわかる。この特別な場合とは1次元の場合と同様に \mathbf{K} が以下の条件を満たす場合である。

$$e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a})} = e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{b})} = e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c})} = 1$$

言い換えると、

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi p, \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi q, \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} &= 2\pi r, \end{aligned} \quad (61)$$

$p, q, r : \text{integer}$

の場合に強い反射が生じるのである。このように結晶にX線を照射したときに生じる強い反射のことをBragg反射という。

3. 3次元の逆格子

次に格子の基本ベクトルに対して、

$$\begin{cases} \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi & \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0 \\ \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = 2\pi & \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = 0 \\ \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi & \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = 0 \end{cases} \quad (62)$$

となる3つのベクトル $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ を定義しよう。これら3つのベクトルを基本ベクトルとする仮想的な格子を考え、これを逆格子と呼ぶ。もしも、 $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ がこの逆格子にあれば(これをBragg条件と言う)、大きな反射波を生じるのは明らかであろう。このように逆格子を考えることによってX線の回折現象を効率よく考察する事が出来る。

逆格子上的格子点の位置ベクトルを \mathbf{G} とする。ある波数 \mathbf{k} の入射波が強く回折されるのは

\mathbf{G} を垂直二等分する面の上に \mathbf{k} を置くことができるような \mathbf{G} を見つけることができる

場合と言い換えることができる。 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ を思い出すこと。

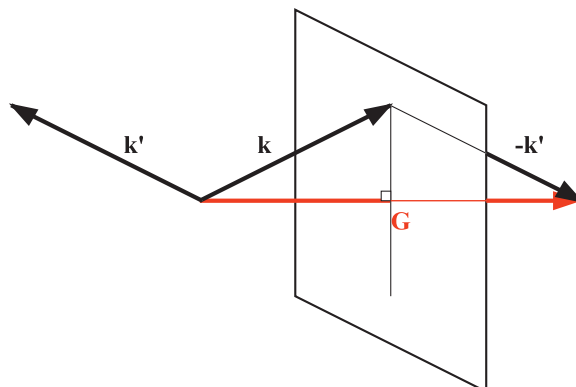


FIG. 7: Bragg 反射の条件

4. 逆格子の基本ベクトルの計算法

$\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0$ より \mathbf{A} はベクトル \mathbf{b} と \mathbf{c} に直交している。すなわち、

$$\mathbf{A} = \alpha(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (63)$$

でなければならない。一方 \mathbf{a} との内積が 2π になることより

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = \alpha(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a} = 2\pi \quad (64)$$

である。この式より α を求めることができ、

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (65)$$

と \mathbf{A} を求めることができる。ここで、 $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ は格子の単位胞の体積であることに注意。 \mathbf{B}, \mathbf{C} についても同様に計算できる。

V. 固体電子のバンド構造

A. 周期場の中の電子

1. 周期場の起源

固体（結晶）は原子核の周囲に閉殻電子を強く束縛したイオンの周期的な配列とその隙間を連歴する価電子の集団の2つから成り立つと考えることができる。従って、電子にはイオンからの力も働かし、電子同士の Coulomb 相互作用もある。個体内の電子の集団は「箱の中に入った理想気体」とは随分異なったものである。

この章では電子間の Coulomb 相互作用は考えずに正イオンの効果だけを考えよう。格子点 \mathbf{R}_i に存在する1個の正イオンの作るポテンシャルを $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ とすれば電子が正イオン全体から受けるポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (66)$$

となるはずである。正イオンは規則正しく配列しているために、電子が正イオンから受けるポテンシャルは周期的でなければならない。すなわち、

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (67)$$

となる。これは、任意の格子ベクトル $\mathbf{R} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$ について成立する。

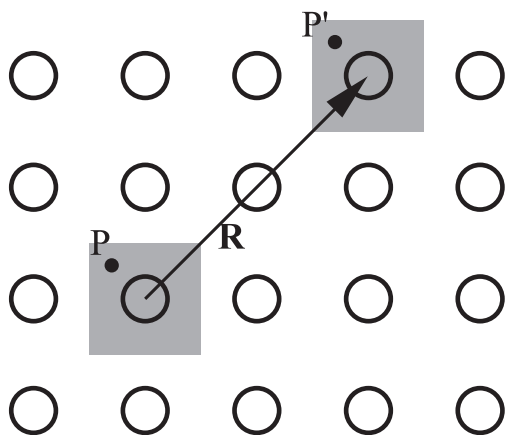


FIG. 8: 点 P と P' におけるイオンの作るポテンシャルは同じである。

固体中の電子はこのような周期場の中を運動している。従って、固体中の電子について理解したければ次のような固有値方程式を解かなければならない。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (68)$$

2. 1次元の周期ポテンシャル中の電子の運動

簡単のために、1次元周期ポテンシャル中の電子の運動を考察する。正イオンが間隔 a で等間隔に並んでいると

する。

$$V(x) = \sum_n v(x - R_n) \quad (69)$$

$$R_n = na$$

となり、解くべき固有値方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\phi(x) = E\phi(x) \quad (70)$$

になる。ただし、ここではイオンが輪になっている場合を考えよう。輪の長さは $L = Na$ で、 N はこの固体の中にある正イオンの数である。また、波動関数は

$$\phi(x) = \phi(x + L) \quad (71)$$

の周期的境界条件を満たす必要がある。

もしも、 $V(x) = 0$ であれば箱の中の自由粒子の場合になり、その解は

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}, \quad k = \frac{2\pi}{L}m \quad (72)$$

になる。 $v(x) \neq 0$ の場合は、式 72 はもちろん解にはならない。しかしながら、正規直交系になっているので解を式 72 の重ね合わせで表すことができる。

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_k c_k e^{ikx} \quad (73)$$

$\phi(x)$ も周期的境界条件を満たしていることに注意すること。式 73 を式 70 に代入すると

$$\frac{1}{\sqrt{L}}\sum_{k'} [E_{k'}c_{k'} + c_{k'}V(x)]e^{ik'x} = \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_{k'} E_{k'}c_{k'}e^{ik'x}$$

$$E_{k'} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$$

となる。両辺に $L^{-1/2}e^{-ikx}$ を掛け、 x について積分すると

$$\sum_{k'} E_{k'}c_{k'}\frac{1}{L}\int_0^L e^{i(k'-k)x}dx$$

$$+ \sum_{k'} c_{k'}\frac{1}{L}\int_0^L V(x)e^{i(k'-k)x}dx$$

$$= \sum_{k'} E_{k'}c_{k'}\frac{1}{L}\int_0^L e^{i(k'-k)x}dx$$

ここで、積分について考える。 $k' \neq k$ の場合

$$\frac{1}{L}\int_0^L e^{i(k'-k)x}dx = \frac{1}{L}\int_0^L e^{i(2\pi/L)(m'-m)x}dx$$

$$= \frac{1}{L}\left[\frac{e^{i(2\pi/L)(m'-m)x}}{i(2\pi/L)(m'-m)}\right]_0^L$$

$$= 0$$

また、 $k' = k$ の場合は 1 になる。これを Dirac の δ 関数で表すと、

$$\frac{1}{L}\int_0^L e^{i(k'-k)x}dx = \delta(k' - k) \quad (74)$$

となる。これは、 $\phi_k(x)$ の直交性を表しているにすぎない。この関係を用いると、

$$E_k c_k + \sum_{k'} \frac{c_{k'}}{L} \int_0^L V(x) e^{i(k'-k)x} dx = E c_k$$

と簡単になる。次に、左辺第 2 項について考察する。式 69 を用いると、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \int_0^L V(x) e^{i(k'-k)x} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_n \int_0^L v(x - R_n) e^{i(k'-k)x} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_n e^{i(k'-k)R_n} \int_{-R_n}^{L-R_n} v(x') e^{i(k'-k)x'} dx' \end{aligned}$$

ここで、変数変換 $x - R_n \rightarrow x'$ を行っている。 $v(x')$ は正イオンの作るポテンシャルであるから、 $x' \sim 0$ の狭い領域でのみ 0 でない値をもつ。そのために、積分領域を $(-R_n, L - R_n) \rightarrow (-\infty, \infty)$ としても構わなく、この積分は n に依存しないことになる。そこで、 n の和について注目しよう。

$$\sum_n e^{i(k'-k)R_n} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(k'-k)na}$$

であるから、 $k' - k = (2\pi/a)m$ (m は整数) とき、各項が 1 となるからその和は N になる。一方、 $k' - k \neq (2\pi/a)m$ の場合は等比級数の和の公式より

$$\begin{aligned} \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(k'-k)na} \right| &= \left| \frac{1 - e^{i(k'-k)Na}}{1 - e^{i(k'-k)a}} \right| \\ &= \left| \frac{1 - e^{i \frac{2\pi(n'-n)}{L} Na}}{1 - e^{i(k'-k)a}} \right| \\ &= \left| \frac{1 - e^{i2\pi(n'-n)}}{1 - e^{i(k'-k)a}} \right| \\ &= 0 \ll N \end{aligned}$$

となる。結局、左辺第 2 項からは $k' = k + G_m$ ($G_m = (2\pi/a)m$, m は整数: 逆格子ベクトル) となる項のみが残る。まとめると、

$$(E_k - E) c_k + \sum_m v_{G_m} c_{k+G_m} = 0 \quad (75)$$

となる。ただし、 v_G は以下の式で表される。

$$v_G = \frac{1}{a} \int v(x) e^{iGx} dx \quad (76)$$

このようにして、得られた 1 次連立方程式を解くことは元の固有値方程式 (微分方程式) を解くことと同等である。あるいは、「自由電子の波動関数」という直交関数系を用いて、式 70 の固有値方程式を 1 次連立方程式に書き換えていると言っても良いだろう。

この連立方程式では k 毎に式があるので、未知数と方程式の数は等しい。しかしながら、定数項を含んでいないのである係数を 1 に選んでもその一般性は失われない。すなわち、本当の未知数の数は方程式の数より 1 だけ少ないのである。このような連立 1 次方程式が解を持つためには、連立方程式の係数の作る行列の行列式が 0 にならないといけない。この条件はある特定のエネルギー E について成立する。言い換えると、「行列式=0」よりエネルギー E を計算することができる。

3. 3次元周期ポテンシャル中の電子の運動

3次元の場合への拡張も簡単に行うことができる。波動関数を平面波

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(\ell, m, n) \quad (77)$$

で展開する。すなわち、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (78)$$

これを固有値方程式に代入して、整理する。この時、平面波に関する直交性

$$\frac{1}{\Omega} \int e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \quad (79)$$

と周期場に関する式、

$$\frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = v_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (80)$$

$$v_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega_0} \int v(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (81)$$

を用いると (\mathbf{G} は逆格子ベクトル、 Ω_0 は単位セルの体積) 次の式が得られる。

$$(E_{\mathbf{k}} - E) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} v_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = 0 \quad (82)$$

1次元の場合と同様に、このようにして得られた 1 次連立方程式を解くことは元の固有値方程式 (微分方程式) を解くことと同等である。

B. 弱い周期場

再び、1次元の場合に戻り弱い周期場を考えよう。弱い周期場とはそこを運動する電子の状態が自由電子のそれと大きくは異なることを意味している。

1. Nearly Free Electron 近似

自由電子の場合はある k に対応する c_k のみがゼロでなく (ここでは 1 とする) 他はすべてゼロであった。弱い周期場では、この自由電子の状態からは大きく異ならないと期待されるので、 $c_k \sim 1$ で、他はすべて小さいと予想される。また、エネルギー固有値も自由電子のときの値からは大きくは変わらない。式 75 より、 c_{k+G_m} に関して、

$$(E_{k+G_m} - E) c_{k+G_m} + \sum_{m'} v_{G_{m'}} c_{k+G_m+G_{m'}} = 0 \quad (83)$$

が得られる。第 2 項の和の中で、無視できない項は $G_{m'} = -G_m$ となる項だけである。エネルギー固有値 E はまず、自由電子の E_k と近似しておく。すると、

$$c_{k+G_m} \simeq \frac{v_{-G_m}}{E_k - E_{k+G_m}} c_k \quad (84)$$

式 75 に上で求めた c_{k+G_m} の表式を代入すると ($G_m = 0$ の場合は除く)

$$[E_k + v_0 + \sum_{m \neq 0} \frac{|v_{G_m}|^2}{E_k - E_{k+G_m}} - E] c_k = 0 \quad (85)$$

となる。注意 ($v_{-G} = v_G^*$)。 $c_k \neq 0$ であるから [] 内
がゼロでなければならず、

$$E \simeq E_k + v_0 + \sum_{m \neq 0} \frac{|v_{G_m}|^2}{E_k - E_{k+G_m}} \quad (86)$$

と得られることになる。波動関数は式 84 を式 73 に代入して

$$\varphi_k(x) = e^{ikx} \frac{c_k}{\sqrt{L}} \left[1 + \sum_{m \neq 0} \frac{v_{-G_m}}{E_k - E_{k+G_m}} e^{iG_m x} \right] \quad (87)$$

となる。注意 \sum は G_m で取ると考えると良い。

このように弱い相互作用を考慮する場合、その相互作用がゼロの場合の固有状態を出発点としてその相互作用の影響を求める手法を摂動論という。以上の計算では波動関数には 1 次まで、エネルギー固有値には (1 次の効果はなく) 2 次の効果までの影響が求められている。特に、自由電子を出発点として弱い周期場を導入する場合、Nearly Free Electron Approximation (NFE 近似) という。

2. エネルギーギャップ

式 84 は $E_k = E_{k+G_m}$ のとき \sum の中の分母がゼロになり、 $c_{k+G_m} \gg c_k$ の条件を満たさなくなる。言い換えると、 $k^2 = (k + G_m)^2$, ($k = -G_m/2$) のとき NFE 近似が成立しない。このような条件を満たす k と G_m の組み合わせを探そう。式 75 を展開すると、

$$(E_k + v_0 - E)c_k + \dots + v_{G_{m-1}}c_{k+G_{m-1}} + v_{G_m}c_{k+G_m} + v_{G_{m+1}}c_{k+G_{m+1}} + \dots = 0$$

となる。一方、最初の c_k を c_{k+G_m} と考えると、

$$(E_{k+G_m} + v_0 - E)c_{k+G_m} + \dots + v_{G_{-m-1}}c_{k+G_{-1}} + v_{G_{-m}}c_k + v_{G_{-m+1}}c_{k+G_1} + \dots = 0$$

c_k と c_{k+G_m} の項のみを取り出す (他の項はゼロと近似する) と、

$$(E_k + v_0 - E)c_k + v_{G_m}c_{k+G_m} = 0 \quad (88)$$

$$(E_{k+G_m} + v_0 - E)c_{k+G_m} + v_{-G_m}c_k = 0$$

という 2 元連立 1 次方程式になる。この方程式が解を持つためには

$$\begin{vmatrix} E_k + v_0 - E & v_{G_m} \\ v_{-G_m} & E_{k+G_m} + v_0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (89)$$

にならないといけない。解は

$$E = \frac{1}{2}(E_k + E_{k+G_m}) + v_0 \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_k - E_{k+G_m})^2 + 4|v_{G_m}|^2} \quad (90)$$

となり、 $k = -G_m/2$ の近傍でのエネルギー E の振る舞いを与える。特に $k = -G_m/2$ の場合

$$E = E_{G_m/2} + v_0 \pm |v_{G_m}| \quad (91)$$

となり、 E をプロットすると図 9 のようになる。逆格子ベクトル $G_m = \pm(2\pi/a)m$ (m は自然数) に対応して

$$k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{2\pi}{a}, \dots \quad (92)$$

の近くで自由電子の場合と大きく異なり、不連続になる。ギャップの大きさは $2|v_{G_m}|$ である。

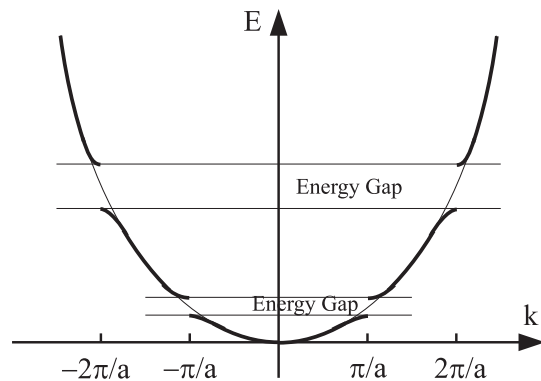


FIG. 9: Nearly Free Electron Approximation で得られる 1 次元固体中の電子のエネルギーの波数依存性。格子との相互作用により、エネルギーギャップが現れている。また、細線は NFE 近似による電子のエネルギーの波数依存性を表している。

3. エネルギーギャップの物理的意味

$k = -G_m/2$ (m は自然数) のときにエネルギーギャップが生じ、その大きさが $2|v_{G_m}|$ になるのは以下のように考えると理解できる。

$k = -G_m/2$ のとき、波動関数は格子による Bragg 反射の起こる条件を満たしている。そのために、電子の波動関数の定常波ができてしまう。例えば $G_m = -2\pi/a$ の場合に生じる定常波は

$$\varphi_+(x) \sim \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad \varphi_-(x) \sim \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (93)$$

であり、その腹の位置は $a/2$ だけずれている。この定常波を正イオンによるポテンシャルと重ね合わせると図 10 のようになる。ポテンシャルの深いところの電子の存在確率は

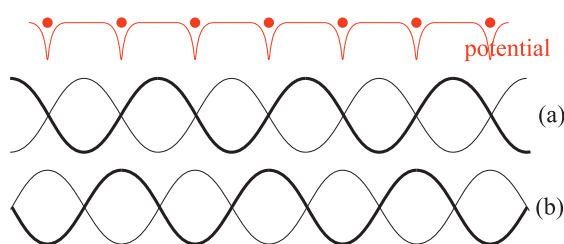


FIG. 10: 正イオンの配置とポテンシャル。同じ周期の定常波でも、その腹の位置がポテンシャルの深い位置に重なっていないもの (a) と、いるもの (b) がある。

が高ければ、それだけエネルギーを得する。そのため、図 10 の (a) と (b) の定常波ではポテンシャルに比例したエネルギー差が生じることになる。

4. 3次元の場合

3次元の場合も同様である。以下の条件を満たすときに電子の波動関数は強く Bragg 反射を受け、定常波を作る。

すなわち、ポテンシャルの影響が現れる。

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \rightarrow \mathbf{k} \cdot \left(\frac{-\mathbf{G}}{G}\right) = \frac{1}{2}G \quad (94)$$

ここで、 $G \equiv |\mathbf{G}|$ である。 \mathbf{k} が $-\mathbf{G}$ を垂直に 2 等分する面上にあることに注意。

C. Brillouin zone

周期場中を運動する電子のエネルギー固有値を波数ベクトルの関数として見ると、1次元では点上で3次元では面上で不連続になることが分かった。このような不連続「面」で挟まれた領域ではエネルギーは波数ベクトルの連続関数である。このようにエネルギーが連続である領域を Brillouin zone と言う。特に原点を含んでいる Brillouin zone を第 1 Brillouin zone と言う。

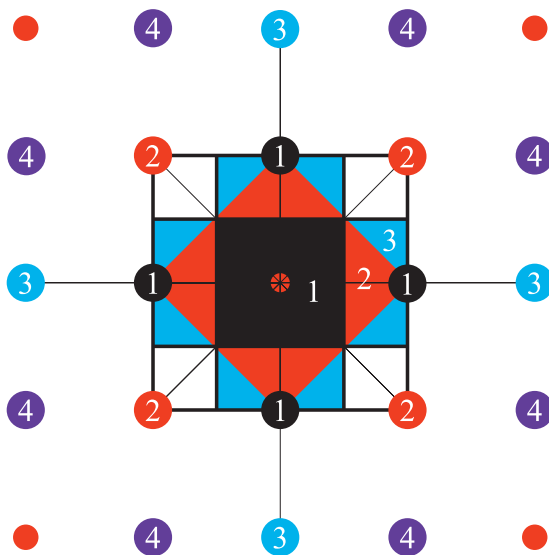


FIG. 11: 2次元正方格子の Brillouin zone. 第 1 近接逆格子点と中心を結んだ線に対して直交した線によって囲まれた領域 (黒い領域) が第 1 Brillouin zone である。第 2 Brillouin zone は第 2 近接逆格子点と中心を結んだ線と直交する線に囲まれた領域で、第 1 Brillouin zone の外の領域 (赤い領域) である。第 3 Brillouin zone は第 3 近接逆格子点と中心を結んだ線と直交する線に囲まれた領域で第 2 Brillouin zone と接しており、しかも先に引いた線を越えない領域 (水色の領域) である。以下、同様に第 4, 第 5... Brillouin zone を決めることができる。

Brillouin zone の "体積" は $(2\pi)^n/\Omega_0$ になる。ここで Ω_0 は結晶格子の unit cell の体積である。例えば、1次元の場合は $2\pi/a$ であるし、3次元の simple cubic 構造では $(2\pi)^3/a^3$ である。

波数空間における状態密度から、一つの Brillouin zone に含まれる状態の数を求めると、

$$\begin{aligned} 1 - dim : \quad & \frac{L}{2\pi} \times \frac{2\pi}{a} = \frac{L}{a} = N \quad (95) \\ 3 - dim : \quad & \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \times \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} = \frac{\Omega}{\Omega_0} = N \end{aligned}$$

となり、格子点の数 N になる。

1次元の場合は状態の存在する領域と存在しない領域が交互に繰り返されて、"バンド構造" を作る。一方、3次元の場合も各 Brillouin zone に属する状態のエネルギーは連続的に分布していて、バンドを作る。また、Brillouin zone の境界では必ずエネルギーに不連続がある。しかしながら、2次元以上の場合には波数には 2 つ以上の自由度があるので、バンド間に必ずエネルギーギャップが存在するとは限らない。

D. Bloch の定理

弱い周期ポテンシャル中の電子の運動は波数 k の自由粒子を出発点として摂動論によって理解することができる。自由粒子の場合は運動量は $p = \hbar k$ によって与えられ、 k の物理的意味は明らかであった。しかしながら、周期場中の電子では $p = \hbar(k + G_m)$ の状態も混ざってきており、波動関数を決める k の物理的意味が曖昧になってきている。これは、電子が質量無限大の周期場 (格子) と相互作用しているので、運動量の保存則が成り立たなくなっていることに対応している。

1. k の意味

しかしながら、 k が全く意味を失っている訳ではない。弱い周期場中の電子の波動関数が

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_m c_{k+G_m} e^{i(k+G_m)x}, \quad (96)$$

ここで $G_m = \pm \frac{2\pi}{a}m$ 、 m は自然数である。このように表されるように、 k を指定すれば波動関数が決定できる。すなわち、 $2\pi/a$ 間隔に並んだ波数の組の代表としての役割を持っている。代表として k を選ぶときは第 1 Brillouin zone の中にある波数を通常選ぶ。(注意: 波数の組の間隔は $2\pi/a$ であるので、波数の組の内一つは必ず第 1 Brillouin zone に存在する。)

式 96 は以下のように書き換えることができる。

$$\varphi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (97)$$

$$u_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_m c_{k+G_m} e^{iG_m x} \quad (98)$$

ここで $u_k(x)$ は結晶周期と同じ周期 a を持つ関数である。次の式を参照。

$$\begin{aligned} u_k(x+a) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_m c_{k+G_m} e^{iG_m(x+a)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_m c_{k+G_m} e^{iG_m x} \\ &= u_k(x) \quad (99) \end{aligned}$$

$e^{iG_m a} = 1$ を用いて式変形している。また固有関数 $\varphi_k(x)$ について、

$$\varphi_k(x + R_n) = e^{ikR_n} \varphi_k(x), \quad R_n = na \quad (100)$$

となる。これは周期場中の電子の定常状態の波動関数の基本的な性質で Bloch の定理という。

Bloch の定理から、波数 k の意味が明らかになる。図 12 を参照。

- 結晶のイオンの周辺では大きく影響 ($u_k(r)$ の部分) を受ける。

しかしながら、

- 大きなスケールで見れば (そのエンベロープ ($\exp(ikr)$ の部分) に注目すれば)、自由電子のように振る舞う。

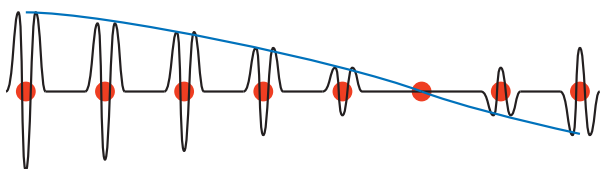


FIG. 12: Bloch 波：赤丸は正イオンの位置を示している。

2. バンド構造

Bloch の定理を用いることによって、 k として第 1 Brillouin zone だけを取れば十分であることがわかる。しかしながら、この場合は同じ k に対して、異なったバンドにある状態は異なったエネルギーを与える。これは、 $u_k(x)$ の部分、すなわち unit cell 内での波動関数の振る舞いがバンド毎に異なっているためである。図 13 参照。

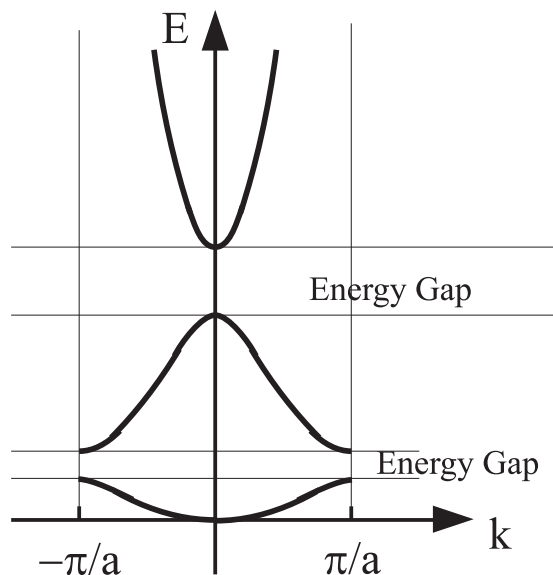


FIG. 13: 第 1 Brillouin zone に描いた NFE 近似での電子のバンド構造

3. 3次元の場合

3次元の場合への拡張はスカラー量をベクトル量に変え、積を内積に置き換えれば良い。

E. 強い周期場：Tight Binding 近似

1. NFE 近似の問題点

NFE 近似における電子状態は、その名の示す通り自由電子に近いものである。これは実際の固体を表しているとは言い難い。

例えば、ナトリウムでは原子の状態では 3s 軌道にあった電子が伝導電子になっている。そのために、伝導電子は個々の正イオンに近づいた場合、正イオンからの影響を強く受けてもとの 3s 軌道に似た軌道 (波動関数の値がゼロになるノードが存在することに注目) を取るはずである。しかしながら、NFE 近似での波動関数はバンドギャップ近傍を除いては自由電子のそれとあまり異ならず、ノードを再現することはできない。

周期的な場の効果を理解するために NFE 近似は有効であった。しかしながら、固体内の電子の振る舞いをより良く理解するためには NFE 近似 (摂動論) だけでは不十分である。

2. Tight Binding 近似

NFE 近似とは違って、出発点となる波動関数を N 個の原子の原子軌道の和としてみよう。このようにすれば、先の節で議論した NFE 近似の問題点を克服できるであろう。すなわち、

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (101)$$

ここで、 $\phi(\mathbf{r})$ は電子が原子内にあった場合の原子軌道の波動関数である。また、 \mathbf{R}_i は i 番目のイオンの位置である。

水素分子の場合、係数 c_i は \pm に選べば良かった。固体の場合 Bloch の定理を満たすように係数を決めれば良い (なければならない)。そのために、 $c_i \propto e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}$ とおくと、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (102)$$

と表すことが出来る。Bloch の定理を満たすことを確かめておこう。

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j + \mathbf{R})} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (103)$$

式変形は変数変換 $\mathbf{R}_i - \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}_j$ を用いた。規格化については後で考察する。

3. 1次元の場合

エネルギーは Hamiltonian の期待値として計算すれば良い。波動関数 101 は

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikR_n} \phi(x - R_n), \quad (104)$$

となる。周期場中の電子の Hamiltonian は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (105)$$

で $V(x)$ は周期場 (式 69 を思い出すこと) である。エネルギーの期待値は、波数 k の状態のエネルギーを \tilde{E}_k とすると

$$\tilde{E}_k = \frac{\int_0^L \psi_k^*(x) \hat{H} \psi_k(x) dx}{\int_0^L \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx} \quad (106)$$

分母から計算する。

$$\begin{aligned} & \int_0^L \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n'} \exp(-ik(R_{n'} - R_n)) \\ & \times \int_0^L \phi(x - R_{n'}) \phi(x - R_n) dx \end{aligned}$$

ここで $\phi(x)$ は実数とした。まず、 $n = n'$ の場合について考えよう。右辺の積分は $\phi(x)$ の規格化の積分に他ならない。そこで、 $\phi(x)$ は規格化されているとすれば、

$$\int_0^L |\phi(x - R_n)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x')|^2 dx' = 1$$

$\phi(x)$ は長さ a (原子スケール) 程度の狭い領域でしか 0 でない関数なので、上の式のように積分範囲を $(0, L)$ を $(-\infty, \infty)$ としても問題ない。次に $n \neq n'$ の場合を考える。ここで $\phi(x)$ は $x = 0$ から離れるに従って、急激に小さくなる性質を利用する。すなわち、 $R_{n'}$ と R_n が離れると $\phi(x - R_{n'})$ と $\phi(x - R_n)$ がともに 0 でない領域は小さくなり、積分は 0 になる。そこで、 $n' = n \pm 1$ の項だけを考えれば十分であることがわかる。

$$\begin{aligned} & \int_0^L \phi(x - R_{n \pm 1}) \phi(x - R_n) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x' \mp a) \phi(x') dx' \\ &\equiv S \end{aligned} \quad (107)$$

を重ねる積分という。 S は隣り合う原子の原子軌道の重ねるの程度を表しているからである。以上の考察により、

$$\begin{aligned} & \int_0^L \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \left\{ \underbrace{1}_{n'=n} + S \left(\underbrace{e^{ika}}_{n'=n-1} + \underbrace{e^{-ika}}_{n'=n+1} \right) \right\} \\ &= 1 + 2S \cos ka \end{aligned} \quad (108)$$

が得られる。エネルギー表式 106 の分子も同様に計算することができる。

$$\begin{aligned} & \int_0^L \psi_k^*(x) \hat{H} \psi_k(x) dx \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n'} \exp(-ik(R_{n'} - R_n)) \\ & \times \int_0^L \phi(x - R_{n'}) \hat{H} \phi(x - R_n) dx \end{aligned}$$

ここでも、 $n' = n, n' = n \pm 1$ の項だけを残す。

$$\begin{aligned} E_0 &= \int_0^L \phi(x - R_n) \hat{H} \phi(x - R_n) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \hat{H} \phi(x) dx \end{aligned} \quad (109)$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \int_0^L \phi(x - R_{n \pm 1}) \hat{H} \phi(x - R_n) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x \mp 1) \hat{H} \phi(x) dx \end{aligned} \quad (110)$$

とおくと、

$$\begin{aligned} & \int_0^L \psi_k^*(x) \hat{H} \psi_k(x) dx \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \left\{ \underbrace{E_0}_{n'=n} + E_1 \left(\underbrace{e^{ika}}_{n'=n-1} + \underbrace{e^{-ika}}_{n'=n+1} \right) \right\} \\ &= E_0 + 2E_1 \cos ka \end{aligned} \quad (111)$$

式 108 と 111 を式 106 に代入する。更に $S \ll 1$ を仮定して分母を展開し、 S と E_1 の一次の項まで取ると

$$\tilde{E}_k = E_0 + 2(E_1 - E_0 S) \cos ka \quad (112)$$

が得られる。

3 次元の場合も同様に計算できる。simple cubic 構造の場合で、しかも原子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ として s 軌道をとると、

$$\tilde{E}_k = E_0 + 2(E_1 - E_0 S) (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (113)$$

となる。

以上の計算では電子はイオンの作るポテンシャルに強く引かれて、各イオンの近くでは原子内にあった場合とほとんど同じ状態になる。その意味で、電子は原子に強く束縛された状態と言うことができ、この近似法を Tight Binding 近似と呼ぶ。

4. NFE 近似と Tight Binding 近似の比較

1 次元の場合のエネルギーと波数 k の間の関係は式 112 に表されている。NFE 近似の場合と同様に、 $k \sim 0$ ではエネルギーは k^2 に比例し、Brillouin zone の境界では自由電子の場合よりエネルギーは小さくなっている。しかしながら、NFE 近似の方が $\epsilon_k \propto k^2$ になる領域は大きい。

特にバンドの底、すなわち $ka \ll 1$ 、に注目しよう。式 112 を展開して

$$\tilde{E}_k \cong \text{const.} - (E_1 - E_0 S) a^2 k^2 \quad (114)$$

が得られる。すなわち、バンドの底でのエネルギーの波数依存性は自由電子と同じになる。その "質量" = 有効質量 m^* は以下の式で与えられると、

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2(E_1 - E_0 S) a^2} \quad (115)$$

エネルギーの表式は

$$\tilde{E}_k \cong \text{const.} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (116)$$

となる。3次元の simple cubic 構造の場合も同様に

$$\tilde{E}_k \simeq const + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} \quad (117)$$

となる。

ここで得られたのは NFE 近似での一番エネルギーの低いバンドに相当する。もとなる波動関数によりエネルギーの高い励起状態を用いれば、よりエネルギーの高いバンドを作ることができる。例えば、 p 軌道を使えば p バンドが得られる。

バンドの幅は $4|E_1 - E_0 S|$ (3次元の場合は $12|E_1 - E_0 S|$) に比例する。 E_1 も S も原子の波動関数の重なり程度に比例した量であるから、原子間の距離を近づけるとバンド幅は広くなる。また、バンド幅が広くなると有効質量は小さくなり、電子はバンド内で動きやすくなる。

5. 重なり積分の物理的意味

TB 近似では電子は各原子に局在しているものとする。原子が配列して固体を作った場合には、波動関数の重なりによって電子は一つの原子から隣の原子へと飛び移ることができるようになる。すなわち、この波動関数の重なりによって電子は固体内を動くことができるようになる。この効果を表しているのが重なり積分である。

実際の固体ではこのような TB 近似は絶縁体内での価電子の状態を良く表すことができる。金属内では、NFE 近似も有用である。

F. 電子に働くポテンシャル

固体を正イオンの周期的な配列とそこを動く価電子の集まりと考え、電子間の相互作用を無視して1電子の運動を考えてきた。その時、各正イオンによるポテンシャルはその正イオンの近傍でしかゼロでないと考えた。しかしながら、Coulomb ポテンシャルは $1/r$ でしか小さくならず、正イオンのポテンシャルだけを考えると先の仮定は成り立たない。すなわち、正イオンによる Coulomb ポテンシャルのみを考えると、固体中のポテンシャルは周期的にならない。

固体内のポテンシャルを正しく理解するためには価電子の振る舞いも考慮に入れる必要がある。価電子間には Coulomb 斥力が作用し、正イオンとの間には引力が働く。その結果、正イオンの周りには負の価電子が集まり、少し遠く(隣の正イオン)からこの系(正イオンとその周りの価電子)を見ると電氣的に中性に見える。すなわち、この系によるポテンシャルはゼロになる。このように NFE 近似や TB 近似で考えた周期的ポテンシャルは価電子の効果考えた後のものであることを忘れてはいけない。そして、そのポテンシャルは裸の正イオンによるポテンシャルに比べて小さなものになっている。

以上のことを Bloch の定理から考えてみよう。正イオンのポテンシャルによる波数 \mathbf{k} の平面波への散乱の効果は

$$\underbrace{v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}_{\text{matrix-element}} = \int \underbrace{\phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r})}_{\text{creation}} \underbrace{v(\mathbf{r})}_{\text{interaction}} \underbrace{\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}_{\text{annihilation}} d^3\mathbf{r} \quad (118)$$

と表される。上の式は波数 \mathbf{k} の平面波がポテンシャル $v(\mathbf{r})$ によって散乱されて波数 \mathbf{k} の平面波ができ、その強さは $v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ になることを意味している。さて、Bloch の定理は節 VD で議論したように波動関数がゆっくりした周期の部分

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ と正イオン周辺で(正イオンのポテンシャルの影響を強く受けて)早い周期で変動する $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の部分に分かれることが重要である。この Bloch 波 $\tilde{\phi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を平面波の代わりに式 118 に代入して Bloch 波の実効的な散乱を考えてみよう。その時の散乱の行列要素は

$$\tilde{v}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int \tilde{\phi}_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (119)$$

となる。 $v(\mathbf{r})$ が大きい領域では $\tilde{\phi}_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r})\tilde{\phi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は激しく振動し、その積分は正と負の寄与が打ち消しあって小さくなる。このように、Bloch 波を考えると、「正イオンによる散乱の効果が実効的に小さくなる」=「NFE 近似が良い」ことが理解できる。

G. 電場中の電子の運動

1. 自由電子の波束

1個の電子の電流に対する寄与は、その速度を \mathbf{v} とすると $-e\mathbf{v}$ である。しかしながら、Bloch 波の波動関数は結晶全体に広がっていて、1個の電子やその速度という概念にはそぐわない。そこで、位置がある程度決まった状態である波束を考えなければならない。

自由電子の場合、波束の波動関数(1次元の場合)は

$$\psi(x) = \int \phi(k) e^{ik(x-x_0)} dk \quad (120)$$

のように平面波の重ね合わせで表される。 $\phi(k)$ は $k = k_0$ を中心として δk の幅を持った関数で、 $\delta k \ll k_0$ とする。この時、 $\varphi(x)$ は x_0 を中心に $\delta x \sim 1/\delta k$ の広がりを持った関数になる。式 120 が $t = 0$ の瞬間の状態とすると、 $t = t$ の波束の状態は

$$\psi(x, t) = \int \phi(k) e^{i[k(x-x_0) - E_k t/\hbar]} dk \quad (121)$$

となる。 E_k を k_0 の周りで展開すると、

$$E_k \simeq E_{k_0} + \left(\frac{dE_k}{dk}\right)_{k_0} (k - k_0) \quad (122)$$

となる。この式を時刻 $t = t$ の波束の式に代入すると、

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &\simeq e^{-i[E_{k_0} - (\frac{dE_k}{dk})_{k_0} k_0]t/\hbar} \int \phi(k) e^{ik[(x-x_0) - (\frac{dE_k}{dk})_{k_0} t/\hbar]} dk \\ &\quad (123) \end{aligned}$$

積分の中の e の肩を見ると、波束の中心が時刻 $t = 0$ で x_0 であったものが、 $t = t$ で

$$x_0 + \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE_k}{dk}\right)_{k_0} t \quad (124)$$

に移動したことが分かる。これは電子が

$$v = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE_k}{dk}\right)_{k_0} \quad (125)$$

の速度で運動していることに対応している。

$E_k/\hbar = \omega_k$ とおくと、自由電子の波動関数は $e^{i(kx - \omega_k t)}$ となる。この波の伝わる速さは ω_k/k で、位相速度と言う。一方波束の移動する速度は一般に $d\omega_k/dk$ となり、群速度と呼ぶ。電子の速度は電子の波の群速度で与えられる。

波束の作り方は任意であるから、上記の結果は波数 k の状態にある電子の速度が

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk} \underset{E_k = \hbar^2 k^2 / 2m}{=} \frac{\hbar k}{m} \quad (126)$$

と解釈しても良い。 $\hbar k$ が運動量だからこれは古典論の $v = p/m$ という関係式と同じである。

2. Bloch 波の波束

自由電子の場合と同様に Bloch 波についても、波束を考え電子の速度を定義することができる。特に有効質量 m^* を使えば、

$$v_k = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (127)$$

と表すことができる。

3. 電場の効果

時間 δt の間に電場 E による電子の運動エネルギーの変化は

$$\delta E = \underbrace{-eE}_{\text{force}} \underbrace{v_k \delta t}_{\text{distance}} \quad (128)$$

である。一方、この間に電子状態の波数は k から $k + \delta k$ だけ変化したとしよう。エネルギーの変化は

$$\delta E = \frac{dE_k}{dk} \delta k \quad (129)$$

となる。よって、

$$\delta k = -\frac{e}{\hbar} E \delta t \iff \frac{d(\hbar k)}{dt} = -eE \quad (130)$$

となる。これは古典論の $\dot{p} = -eE$ に対応している。3次元への拡張も簡単である。

以上の結果は驚くべきものである。正イオンがあるにも関わらず、Bloch 波（固体中の電子）は電場によって一様に加速されることになる。すなわち、正イオンは電子の運動を妨げないのである。言い換えると、正イオンの配列が規則的である限り、電子は散乱されない。

ection 金属と絶縁体

H. バンド構造と金属・絶縁体

固体中を運動する電子の状態は Bloch 状態になり、そのエネルギーはバンド構造をなす。一つのバンドには固体の格子点に等しい数の状態（軌道によって区別される）がある。スピンの自由度まで考えるとひとつのバンドに属する状態は $2N$ になる。固体の様々な性質は電子がこれらのバンドをどのように占有するかによって決まる。図 14 を参照。

電子のバンド構造と電場の効果を、1次元のバンドを例にとって考えてみよう。詰まっていないバンドがある場合を考えよう。電場がかかっていないときには全電流 $\mathbf{J} = -e \sum_k \mathbf{v}_k$ はゼロになる。これはいろいろな方向に動いている電子による電流がお互いにキャンセルするからで

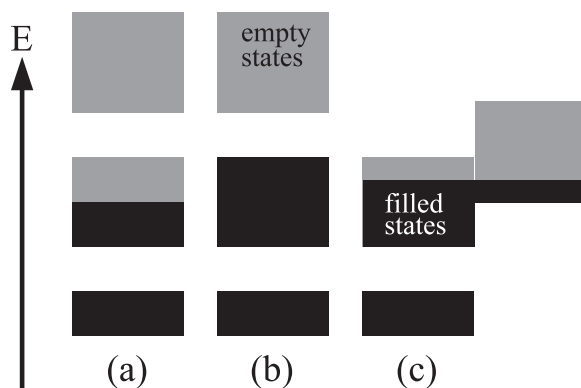


FIG. 14: バンド構造と電子分布。(a) 価電子数が奇数のとき。あるバンドはフルに詰まっていない。(b) 価電子数が偶数でバンドが重なっていないとき。フルに詰まっていないバンドは存在しない。(c) 価電子数が偶数でバンドが重なっているとき。フルに詰まっていないバンドが存在する。

ある。ところが、電場をかけると時間 δt の間に一様に波数が $-(e/\hbar)E\delta t$ だけ変化する。電子の状態の分布を見ると、対称ではなくなり、全電流を考えるとゼロでない値を持つことになる。これが金属に相当する。一方バンドが詰まっている場合はどうなるであろうか？図 15(b) で示されているように個々の電子の波数は一様に変化するが、電子状態の周期性のために電子全体の状態は変化しない。すなわち、電子の分布は電場がある場合も対称であり、電流はゼロである。これが絶縁体に対応する。

絶縁体では電子にエネルギーを与えて電子の分布を変えようとした場合、最低バンドギャップ E_G に相当するエネルギーを与えなければならない。一方金属の場合はこのようなエネルギーギャップは存在しないから、わずかなエネルギーによって電子の分布を変えることができる。このようなバンド構造の違いは光吸収の実験によって直接的に明らかにすることができる。ある周波数 ω の光子（エネルギー $\hbar\omega$ ）を物質に当てた場合、金属の場合と絶縁体の場合では、吸収される光子のエネルギーに違いが生じる。金属の場合はわずかなエネルギーで電子を励起することができるので、エネルギーの小さな光子でも吸収することができる。一方、絶縁体の場合は、電子を励起するための最低のエネルギーがあるから、ある特定の周波数以上でないと光子は吸収されない。この違いが金属と絶縁体の色の違いになる。

I. 金属の Fermi 面

金属では満たされていないバンドがある。これを波数空間で見ると、Brillouin zone は電子の占めている領域と占めていない領域に分けられ、その間に境界（界面）が存在する。この界面のことを Fermi 面と呼ぶ。

図 14 で示したように、電場などの外力によって影響を受けるのはこの Fermi 面近傍の電子である。そのために、Fermi 面の性質は金属の性質に大きな影響を与える。金属とは Fermi 面を持つ物質のことであると言う人もいるくらいである。

1 価のアルカリ金属（Li, Na, K, Rb, Cs）の場合、価電子は 1 原子あたり 1 個でバンドはちょうど半分詰まることになる。アルカリ金属で電子の占めている領域は Brillouin zone の境界に達していないから、格子の影響をあまり受けず（Fermi 面の形は球形に近く）NFE 近似が良い近似

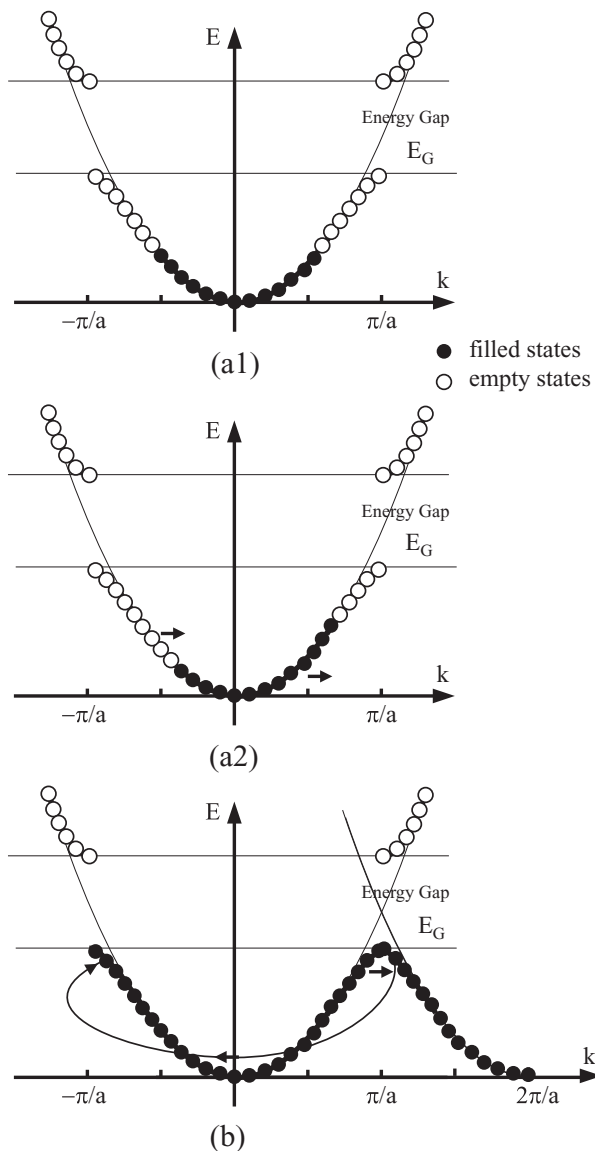


FIG. 15: 1次元バンドと電場の影響。(a1) 価電子数が奇数で、電場がない状態。(a2) 価電子数が奇数で、電場がある状態。電場のために電子には波数の変化が起こる。そのために、分布の様子が変化する。(b) 価電子数が偶数の場合。電場によって個々の電子の波数は変化するが、電子全体の分布の様子は変化しない。これは波数 k の状態と波数 $k + 2\pi/a$ の状態が等価であるためである。

になっている。

2 価のアルカリ土類金属 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) の場合は第 1 のバンドと第 2 のバンドが重なり合うために、電子は第 1 のバンドに空きを残したまま、第 2 のバンドの一部を占めることになる。2 次元正方格子をモデルに描くと図 16 のようになる。(Chapter 9 in "Solid State Physics", Saunders College, by Ashcroft and Mermin, ISBN # 0-03-049346-3 を参照) このように、Fermi 面は一見自由電子の場合とは大きく異なるものになる。Al など 3 価の金属の場合も同様である。

Cu, Ag, Au 等の貴金属は 1 価の金属であるが、アルカリ金属の場合とは異なっている。これは、d 軌道にある電子の影響である。

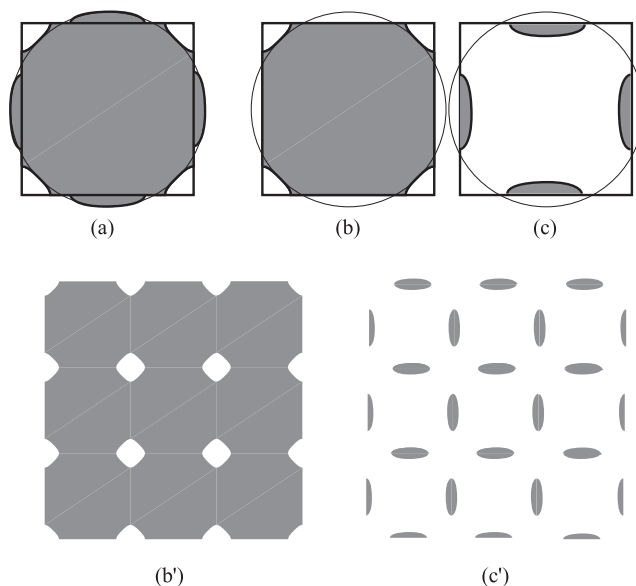


FIG. 16: 2 価のアルカリ土類金属の 2 次元正方格子によるモデル。(a) 第 1 と第 2 Brillouin zone に表した Fermi 面。価電子は 1 原子当たり 2 個あるので、バンドは第 1 Brillouin zone には収まらない。第 1 Brillouin zone の 1 辺の大きさは $2\pi/a$ である。(b) 第 1 Brillouin zone にある低エネルギーのバンド。(c) 第 1 Brillouin zone にある高エネルギーのバンド。(b') 低エネルギーバンドの Fermi 面。(b) を周期的に繰り返すことによって得られる。(c') 高エネルギーバンドの Fermi 面。(b') と同様に考える。

J. 半導体

1. キャリア

絶縁体の中でバンドギャップが小さく、価電子バンド (価電子帯) から 0 K なら空のバンド (伝導帯) に熱的に電子が励起され得る物質を半導体という。典型的な半導体は Ge ($E_G = 4.3$ eV) と Si ($E_G = 4.0$ eV) である。化合物として GaAs, InAs や CdS が挙げられる。室温の 1 原子のもつ熱エネルギー ($300k_B \sim 0.017$ eV) と比較すること。

熱的に励起される電子の数 n_e は

$$n_e \propto e^{-E_G/k_B T} \tag{131}$$

となり、温度が上昇すると増大する。これらの電子は金属中の電子と同じように電界が加えられるとその位相空間での分布が変わり、電流を流すことができる。ただし、電流を担うことの出来る電子の数は少ないので、電気伝導度は金属の場合に比べて小さく、半導体と言われる所以である。また、半導体の最大の特徴は、温度が上昇すると電気伝導度も増大することである。

価電子帯から電子が伝導帯に励起された跡には、電子の孔が残る。この孔は水の中の泡のように、動くことができる。ピンのなかの水滴を考えてみよう。この水滴はピンの中を重力のために落下する。次に、水を詰めたピンのなかの空気の泡 (水が存在しない領域) を考えよう。この時、この泡は "反" 重力を受けているように上の方に "落下" する。この空気の泡のような現象が電子の孔 (電子の泡) にも起こる。すなわち、電界が加えられると電子が動くのとは反対方向に動くのである。電子と反対の方向に動くことより、この電子の孔は正の電気を持った粒子のように振

る舞うと言ってもよい。そこで、この電子の孔のことを、正孔という。

半導体の電気伝導度 σ は電流の担い手（キャリアと言う）である電子や正孔の密度に比例するので

$$\sigma \propto e^{-E_G/k_B T} \quad (132)$$

となる。従って、横軸を温度の逆数に取り、電気伝導度を縦軸に取って方対数グラフを作ると、直線になる。その直線の傾きから E_G の大きさがわかる。

2. 不純物の効果

4 価の原子である Ge の結晶に 5 価の原子である As 原子が不純物として混入した場合を考える。As 原子から電子を 1 個取った As^+ イオンは Ge 原子と同じ電子配位になるので、Ge 原子に置き換わって結晶を構成することができる。このときのバンド構造は元の Ge 原子だけの場合とほとんど同じである。

As 原子から取り去られた電子は価電子帯に入ることが出来ないで伝導体に入ることになる。この電子は As^+ イオンからの Coulomb 引力を受けて、このイオンに束縛される。この状況は水素原子の場合と良く似ている。違いは

- 伝導体を運動するのでその質量は伝導体における電子の有効質量 m^* を用いないといけない
- 物質中なので Coulomb 引力は誘電率の影響を受け、 As^+ イオンによるポテンシャルは $-e^2/\epsilon r$ になる

の 2 点である。よって、基底状態の波動関数の広がりエネルギーは

$$a_B^* = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2} = \frac{m}{m^*} \epsilon a_B \quad (133)$$

$$E_g^* = -\frac{m^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = -\frac{1}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m} |E_g|_{hydrogen} \quad (134)$$

となる。実際に $m^* \sim 0.25m$ と $\epsilon = 16$ を当てはめると $a_B^* \sim 60a_B$ となる。そのエネルギーも水素原子の 1/1000 程度、 $|E_g^*| \sim 0.01$ eV となり、非常に弱い束縛状態と言うことができる。

室温での原子の振動の熱エネルギーは 0.017 eV 程度であるから、この電子は不純物イオンの束縛から離れて室温ですでに自由に動き回ることができる。このように Ge 結晶中の As 不純物は伝導帯に電子を提供するので donor と呼ばれる。

一方、3 価の Ga の場合は価電子帯から電子を引き抜き、正孔を作る。その意味で Ga 原子のような不純物のことを acceptor と言う。

K. 固体の凝集エネルギー

この講義では議論しない。

VI. 格子振動と電子

A. 格子振動

固体中のイオンは室温では熱振動をしている。また、光が入射すれば光の電場の効果でイオンが協調的に動くこともある。イオンが動けば電子に働くポテンシャルも変化する

から、電子の運動に影響を与えることになる。この節では今まで無視してきた、イオンの運動について考察しよう。

固体内でイオンは規則的な配置をしている。イオンの配置がこの平衡位置からずれると、イオンを元の位置に引き戻そうとする力が作用する。しかしながら、1 個のイオンが動くと、周囲のイオンもそのイオンから力を受けることになる。それぞれのイオンは他のイオンとお互いに力を及ぼしあいながら平衡位置の周りに振動することになる。この様子は多数のイオンを多数のパネで結んで規則的に並べたものを思い浮かべると良い。

1. 1 次元固体

1 次元の場合について考えてみよう。N 個のイオンが輪を作っている系を考える。n 番目のイオンの平衡位置を R_n 、その変位を u_n とする。2 個のイオン間に働く力のポテンシャルを $U(R)$ (R はイオン間の距離) とする。n 番目と $n+1$ 番目のイオンの間に働く力のポテンシャルは

$$\begin{aligned} & U((R_{n+1} + u_{n+1}) - (R_n + u_n)) \\ &= U(a + u_{n+1} - u_n) \\ &\simeq U(a) + \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 \end{aligned} \quad (135)$$

となる。ただし、 $|u_{n+1} - u_n| \ll a$ と仮定している。また、 K は $R = a$ における $U(x)$ の 2 階微分である。 $u_{n+1} - u_n$ の 1 次項は現れない。理由を考えること。すぐ隣のイオン間のポテンシャルだけを考えると全イオンのポテンシャルエネルギーは

$$U_T = NU(a) + \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (136)$$

となる。ただし、 $u_{N+1} = u_1$ である。

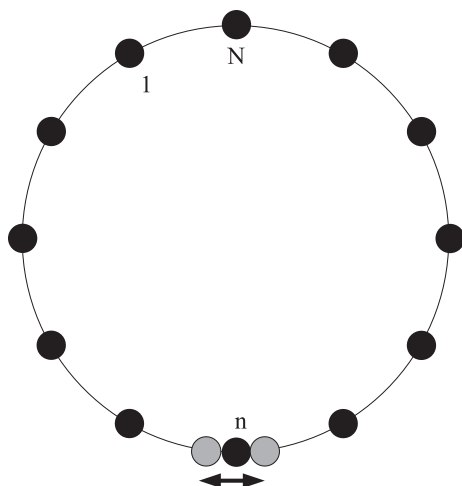


FIG. 17: 1 次元 "固体" の各イオンの振動。周期的境界条件を満たす場合を考える。

n 番目のイオンの運動方程式は

$$\begin{aligned} M \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_n &= -\frac{\partial U_T}{\partial u_n} \\ &= -K(u_n - u_{n-1}) + K(u_{n+1} - u_n) \\ &= -K(-u_{n-1} + 2u_n - u_{n+1}) \end{aligned} \quad (137)$$

となり、隣のイオンの運動が影響していることがわかる。
この方程式を解くために

$$u_n(t) = Q_q(t)e^{iqR_n} \quad (138)$$

とおいて、式 137 に代入すると、

$$\begin{aligned} M \frac{\partial^2}{\partial t^2} Q_q &= -K(-e^{-iqa} + 2 - e^{iqa})Q_q \\ &= -4K \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)Q_q \end{aligned} \quad (139)$$

となる。ここで、イオンは輪を作っていることから、周期的境界条件 ($u_{n+N} = u_n$) を満たさないとはいけない。この条件より

$$q = \frac{2\pi}{L}n \quad (140)$$

であることがわかる。 $L = Na$ は 1 次元 "固体" の大きさである。運動方程式 137 は Q_q に関する単振動の運動方程式 139 に還元された。その角振動数は

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (141)$$

である。

実際の運動は多数の q に対応する振動 (固有モード)

$$u_n(t) = Q_{q0}e^{i(qR_n - \omega t)} \quad (142)$$

の重ね合わせとして表すことができる。 q の正負に応じて正負の方向に進む波を表していることに注意。

図 18 は振動数と波数の関係を示す。電子の波動関数の場合と同様に第 1 Brillouin zone ($-\pi/a < q < \pi/a$) のみを考えれば十分である。また、長波長 ($q \ll 1/a$) の極限で

$$\omega \simeq \pm c|q|, \quad c = \sqrt{\frac{K}{M}}a \quad (143)$$

となる。これは弾性体を伝える波 (弾性波) と同じで、 c は音速にあたる。長波長の波にとっては結晶の細かい構造は "見えず" に、固体は連続体のように振る舞うためである。

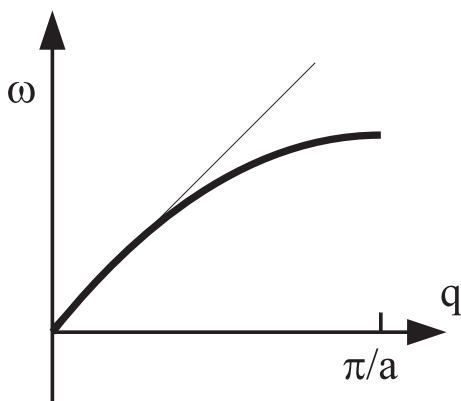


FIG. 18: 格子振動の振動数と波数の関係

3 次元の結晶についても同様である。ただし、波数をベクトルで表す必要がある。また、1 つの縦波と 2 つの横波がひとつの波数ベクトル毎に存在できることが異なっている。

2. 光学型振動

結晶の単位胞にイオンが一つしか含まれない結晶では波数 $q = 0$ に対応する振動数は常に 0 (エネルギーも 0) である。しかしながら、結晶構造が複雑になると、波数 $q = 0$ でも振動数が 0 にならない場合がある。

図 19 のように単位胞に 2 個のイオンがある場合を考えよう。ひとつの単位胞内で 2 つのイオンがお互いに逆向きに動くと、そのイオン間には力が働き、そのような振動の振動数は 0 にならない。(言い換えると、振動のエネルギーが 0 にならない。) 光の波長を適当に選べば、単位胞内の各イオンに向きの異なる力を与えるような電場を作ることができるので、このような振動を起こすことができる。そのため、このような振動モードを光学型と言う。波数 $q = 0$ とは各単位胞でイオンの運動が同じように起きていることを表していることに注意すること。

一方、単位胞内のイオンの運動が同じであるとき、波数 $q = 0$ に対応する "振動" は固体全体を並進運動することになる。そのために、"振動" のエネルギーはゼロであり、このような "振動" に対応する振動数は 0 になる。このような振動は (格子定数より) 波長の長い音波によって起こすことができるので、音響型振動と呼ばれる。

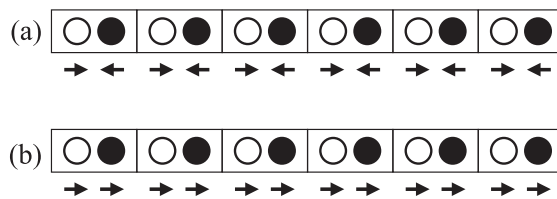


FIG. 19: $q = 0$ の光学型振動 (a) と音響型振動 (b)

3. 自由度と比熱

固体内のイオンの運動は波数、振動数の異なる多数の固有モード (独立に運動する振動子) の重ね合わせと考えることができる。固有モードの数はもともと全イオンの持っていた自由度 $3N$ に等しい。これは、イオンの運動の見方を変えただけなので自由度の数が増えるはずのないことから明らかである。

孤立したイオンの場合は、独立に振動していた。すなわち、各イオンが同じ振動数で振動しても各イオンに番号を振ることによって振動を区別することができた。一方、固体の場合は各イオンが独立に振動することはできず、イオンに番号を振ることによって振動を区別することはできない。そこで、固体内のイオンの振動では、振動数を変える (振動数に番号を振る) ことによって区別することになる。

固有モードは量子力学によれば $(n + 1/2)\hbar\omega$ という離散的なエネルギーしかとらない。そこで、0 点振動のエネルギー $\hbar\omega/2$ を別にして n 個の粒子 (個々のエネルギーは $\hbar\omega$) が存在すると見なすことができ、その粒子のことを phonon と呼ぶ。光の場合に photon と呼ばれることは良く知られたことである。

格子振動のモードにおいて一番高い振動数を持つものは波数が Brillouin zone の境界にあるモードである。その振動数を ω_D とする。もしも、 $k_B T \gg \hbar\omega_D$ ならば、固有モードはすべて古典論で扱うことができ、そのエネルギーの平均値は $k_B T$ になる。また、この時のイオンの振

動の有効な自由度は $3N$ あるから、固体全体の比熱 C は $C = 3Nk_B$ となる。これは Dulong-Petit の法則に他ならない。Debye 温度

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (144)$$

を定義すると、先の条件は $T \gg \theta_D$ となる。 θ_D は金属では数百 K の程度である。

低温 ($T \ll \theta_D$) になると、 $k_B T \ll \hbar\omega$ となる固有モードは熱的に励起されない。言い換えると、このような固有モードは比熱に寄与しない。低温での比熱を見積もるために、 $\hbar\omega > k_B T$ となる固有モードは全く熱的に励起されず、 $\hbar\omega < k_B T$ となる固有モードには古典論が適用できると考えよう。波数 q が小さい領域では $\omega = cq$ であるから、励起され得る固有モードの波数は $q < k_B T / \hbar c$ である。その数は波数空間の体積に状態密度を掛けて

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \times 3 \quad (145)$$

となる。最後の $\times 3$ は縦波 (1) と横波 (2) の自由度を考慮したものである。これらのモードが古典論の比熱 $k_B/2$ を持つから、全体の比熱は

$$C_L \sim \Omega k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (146)$$

の程度となる。すなわち、低温では比熱が T^3 に比例することがわかる。このような計算で得られた比熱のことを Debye 比熱という。

B. 電子と格子振動の相互作用

結晶の中のイオンの配列が乱れていない場合、電子はイオンによって散乱されない。しかしながら、格子振動が起こるとイオンの配列が乱れ、電子の運動も乱されることになる。

1. 1次元の場合

1種類の原子が等間隔に並んだ1次元の結晶で、 n 番目のイオンが平衡位置 R_n から u_n だけ動いたとする。この時、イオンの作るポテンシャルは、完全な周期場

$$V(x) = \sum_{n=1}^N v(x - R_n) \quad (147)$$

から、乱れたポテンシャル

$$\tilde{V}(x) = \sum_{n=1}^N v(x - R_n - u_n) \quad (148)$$

になる。この乱れたポテンシャルを周期場 $V(x)$ とそこからのズレ $\delta V(x)$ との和で表すと、

$$\delta V(x) = \tilde{V}(x) - V(x) = - \sum_{n=1}^N v'(x - R_n) u_n \quad (149)$$

となる。ここで、 $v'(x)$ は $v(x)$ の微分である。

実際の格子の振動は固有モードの重ね合わせで表すことができるので、

$$u_n = \sum_q Q_q e^{iqR_n} \quad (150)$$

となる。式 150 を式 149 に代入すると

$$\delta V(x) = - \sum_q Q_q \sum_{n=1}^N v'(x - R_n) e^{iqR_n} \quad (151)$$

となり、変動する外力 (のポテンシャル) と考えることができる。この時、波数 k の Bloch 波から k' の Bloch 波への散乱の起こり方は、

$$[\delta V]_{k'k} = \int \varphi_{k'}^*(x) \delta V(x) \varphi_k(x) dx \quad (152)$$

の行列で表すことができる。

仮に電子の状態を自由電子で近似すると

$$\begin{aligned} [\delta V]_{k'k} &= - \sum_q Q_q \sum_{n=1}^N e^{iqR_n} \frac{1}{L} \int_0^L v'(x - R_n) e^{-i(k' - k)x} dx \\ &= - \sum_q Q_q \underbrace{\sum_{n=1}^N e^{i(q - k' + k)R_n}}_{N\delta(q - k' + k - G_m)} \underbrace{\frac{1}{L} \int_0^L v'(x') e^{-i(k' - k)x'} dx'}_{v'_{k-k'}/N} \end{aligned} \quad (153)$$

となる。ただし、

$$v'_{k-k'} = \frac{1}{a} \int v'(x) e^{i(k-k')x} dx \quad (154)$$

は n に依存しない。また、 G_m は逆格子ベクトル $(2\pi/a)m$ である。結局、

$$[\delta V]_{k'k} = -v'_{k'-k} Q_q \delta(q - k' + k - G_m) \quad (155)$$

が得られる。式 155 の物理的意味は

波数 k の電子が散乱されて波数 k' になるときは、波数 $q = k' - k + G_m$ の格子振動が関与する

ということである。

格子振動も量子力学の下では量子化されているので、格子振動のエネルギーの変化の最小単位 $\hbar\omega_q$ がある。そこで、波数 q の格子振動を多数の (エネルギー $\hbar\omega_q$ で波数が q の "粒子" = フォノン) の集まりと考えることができる。また、電子波の状態が変化するとき、格子振動の状態も変化しないとはいけないので、式 155 は次のように言い換えることもできる。

波数 k の電子波が波数 $q = k' - k + G_m$ のフォノンを吸収して波数 k' の電子波に変化する。

フォノンの波数の正負を考えると、

波数 k の電子波が波数 $-q = k' - k + G_m$ のフォノンを放出して波数 k' の電子波に変化する。

と言っても同じである。図 20 を参照。

$q = k' - k + G_m$ は運動量の保存則によく似ている。しかしながら、 G_m が入っていることに注意しなければなら

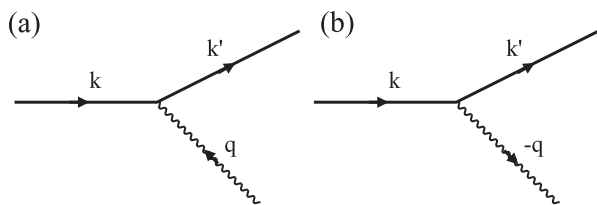


FIG. 20: 電子によるフォノンの吸収、放出

ない。 k, k', q は第 1 Brillouin zone 内で考えなければならなかった。しかしながら、 k, q が第 1 Brillouin zone 内にあっても k' は 1 Brillouin zone 内にない場合もある。しかしながら、 k' が逆格子上にくればそのような散乱も起こりうるのである。これは、周期場の中では運動量が保存されず、逆格子ベクトルだけの不定性があることから起こる。

このように完全に周期的なポテンシャルの中では波数ベクトルの変化しない "直進運動" を行うことが出来た電子も、格子振動との相互作用により電子の散乱が起こる。この散乱は電子の流れを妨げ、電気抵抗の原因になる。

2. 3次元の場合

3次元の場合も同様である。ただし、格子振動に縦波と2種類の横波があり、波数をベクトルで考えなければいけない。

C. フォノンの着物を着た電子

かりに1個の電子が結晶内のある点に静止しているとしよう。この電子は周りのイオンと力を及ぼしあっており、わずかではあるがイオンはその位置を変える。すなわち、電子の周辺の結晶格子に変形が生じる。電子はその周辺にフォノンを作り出しているのである。この電子が動くとき周囲の格子変形も電子につれて移動する。すなわち、固体内の電子は格子変形を引きずりながら移動する。すなわち、電子は "フォノンの着物を着る" のである。

格子変形が起こると、今度は逆に電子の運動に影響が現れる。Tight Binding Model を思いだそう。電子の移動度は波動関数の重なり (重なり積分) が大きいほど大きい。言い換えると、電子の質量は重なり積分が大きいほど、小さくなる。ここで、フォノンの着物を着た電子を考えよう。電子の周囲のイオンは電子との引力により、そのイオン間の距離は (電子がない場合の) 平衡状態 (最低エネルギー状態) より小さくなっている。このために、電子の軌道の内結合成分が減り、反結合成分が増えている。すなわち、先の重なり積分が小さくなっているのである。この結果、電子の有効質量はフォノンの着物を着た電子では大きくなる。

このような効果は金属よりもイオン結晶に顕著に現れる。イオン結晶に光を当てて、電子を励起すると伝導電子が生じる。イオン結晶の生成する由来 (イオン間の Coulomb 力) から分かるように、この伝導電子と格子の間の相互作用は大きい。よって、フォノンの着物も厚いものになり、電子の有効質量も大きくなる。このようにイオン結晶中の伝導電子は常にその周りに格子変形を伴っている。そのために、その格子変形も含めて1個の粒子 (準粒子) と考えることができポーラロン (polaron) と呼ぶ。

D. 電子間の有効相互作用

フォノンの着物を着た電子が2個近づいた場合を考える。電子同士は直接相互作用しなくても、着物が触れあって "電子を着物を含めた準粒子" は相互作用を行うこともある。ただし、ここでは電子間に働く Coulomb 相互作用は考えないことにする。

格子変形の大きさは変形に伴う電子と格子の相互作用のエネルギーの得と格子の弾性エネルギーの損との兼ね合いで決まる。相互作用エネルギー (重なり積分の変化) は変形の大きさ ξ に比例して減少し ($-a\xi$)、弾性エネルギー (バネのエネルギー) は ξ^2 に比例する。よって、1個の電子が孤立している場合の格子変形に関わるエネルギーは

$$\epsilon = -a\xi + \frac{1}{2}b\xi^2 \quad (156)$$

と表される。実際の変形はこのエネルギーを最小にするように落ち着く。その最小のエネルギー ϵ_{min} は

$$\epsilon_{min} = -\frac{a^2}{2b} \quad \text{at } \xi = \frac{a}{b} \quad (157)$$

である。電子が2個あれば、全エネルギーは $2\epsilon_{min}$ になる。

一方、変形領域が重なると相互作用エネルギーは2倍になるので、着物を着た電子2個に関わる格子変形のエネルギーは

$$\epsilon' = -2a\xi + \frac{1}{2}b\xi^2 \quad (158)$$

となる。この ϵ' は次のような最小値を持つ。

$$\epsilon'_{min} = -\frac{2a^2}{b} \quad \text{at } \xi = \frac{2a}{b} \quad (159)$$

$\epsilon'_{min} < 2\epsilon_{min}$ から分かるように変形領域が重なった方がエネルギーは低くなる。言い換えると、電子間に引力が働くことになる。

ここで得られた電子間の有効相互作用は格子変形、すなわちフォノンを媒介した相互作用である。図 21 に示すように、一方の電子が放出したフォノンを他方の電子が吸収することによって生じる相互作用と言うこともできる。

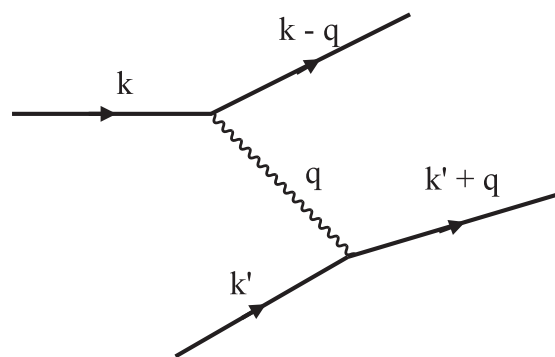


FIG. 21: フォノンによって媒介される電子間の相互作用

E. 金属の電気抵抗

電子に働くイオンのポテンシャルが完全に周期的なときには、前章で見たように電子の運動はイオンに妨げられな

い。電場をかけると、電子は加速する一方である。すなわち、電気抵抗 0 である。しかしながら、格子振動によってイオンの周期的な配列が乱されると、電子の散乱が起こるようになり、有限の電気抵抗が生じる。

波数 k から波数 k' の状態への遷移確率を $W_{k \rightarrow k'}$ とすれば、

$$W_{k \rightarrow k'} \propto |v'_{k'-k}|^2 |Q_q|^2 \quad (160)$$

となる。ただし

$$k' - k = q + G \quad (161)$$

とエネルギーの保存則

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar \omega_q \quad (162)$$

が成り立たないといけない。また、遷移する先の状態が空でない、Pauli の排他律によってそのような遷移は禁止される。

波数 k の状態にある電子が格子振動との相互作用によって別の状態に遷移するまでの平均時間を τ とすると、

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{k'} W_{k \rightarrow k'} \quad (163)$$

と表すことができる。ただし、和は先の条件を満たすような状態間の遷移についてである。

電子の散乱は起きないと仮定して、電場の影響を考えてみよう。電場の方向を x 軸にとると δt 後には波数の x 成分は

$$k_x \rightarrow k_x + \delta k, \quad \delta k = -\frac{e}{\hbar} E \delta t \quad (164)$$

と変化する。波数空間で見ると、始め原点を中心とした球状に分布していた電子は全体として δk だけ平行にずれることになる。波数 k の状態にあった電子の速度は x 成分が

$$v_{kx} \rightarrow v_{kx} + \frac{\partial v_{kx}}{\partial k_x} \delta k \quad (165)$$

と変化する。特に $v_{kx} = \hbar k_x / m^*$ と表せる場合には

$$v_{kx} \rightarrow v_{kx} - \frac{eE}{m^*} \delta t \quad (166)$$

となる。ただし、 m^* は有効質量である。従って単位体積当たりの電流は電子密度を n として

$$\mathbf{J} = -e \sum_{\mathbf{k}} (v_{kx} - \frac{eE}{m^*} \delta t) = \frac{ne^2 E}{m^*} \delta t \quad (167)$$

となり、時間とともに増大する。

電子の散乱が起こるとどうなるだろうか？散乱されて”遷移する先の状態”はどこだろうか？遷移する先の状態は、電場の影響によって空になった状態である。図 22 参照。すなわち、散乱は電子の分布を元に引き戻す役割を果たす。実際には電場によって電子の分布が動かされる効果と散乱によって電子の分布が元に戻る効果が釣り合って、定常的な分布が実現し電流が流れ続ける。電子が τ 時間だけ加速された後に散乱されると考えると、定常的な電流の大きさは式 167 の δt に τ を代入することによって得られる。結局、

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (168)$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \quad (169)$$

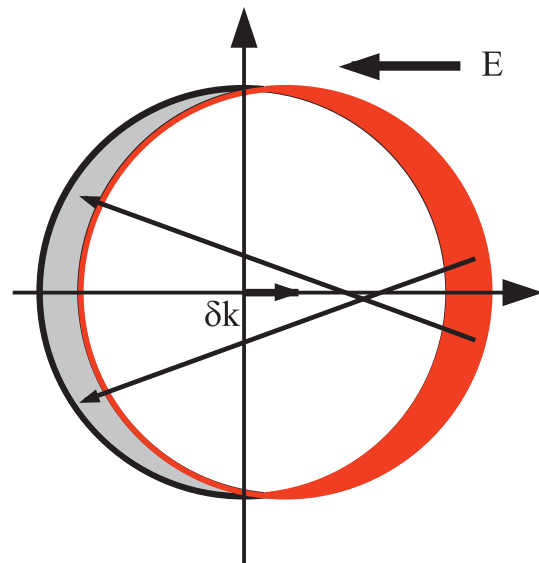


FIG. 22: 電場による電子分布の変化と格子による散乱の効果

が得られ、形式的には古典論の表式と等しい。

古典論では τ はイオンの間隔を電子の速さで割ったものであった。しかしながら、ここでは格子振動による電子の散乱によって決定される。高温では $|Q_q|^2$ はエネルギー等分配則によって温度 T に比例する。したがって、

$$\frac{1}{\tau} \propto T \iff \sigma \propto T^{-1} \quad (170)$$

となり、温度の低下に伴い電気伝導度は増大する。

より直感的に説明すると、以下のようなになる。温度上昇に伴って格子振動の振幅が大きくなる。すなわち、フォノンの数が温度に比例して増大する（エネルギー等分配則）電子は 1 個のフォノンと衝突することによって散乱されるので、電子が散乱される確率はフォノンの数に比例する。電気抵抗は電子の散乱の度合いを示すの指標と考えられるので、より多数のフォノンの存在する高温ほど電気抵抗が大きくなる。以上のことにより、温度に比例して電気抵抗が増大することが分かる。

絶対温度近くでは、大きく散乱される場合と小さく散乱される場合の違いを考えなければならず、電気伝導度の温度依存性は高温の場合と異なる。しがしながら、低温では散乱の原因であるフォノンがなくなるのだから、電気伝導度は無限大になると期待される。

実際の金属ではもちろん、電気伝導度が無限大になることはない。これは金属に含まれている不純物や結晶構造の乱れによるものである。

VII. BOSE-EINSTEIN CONDENSATION

A. Bose-Einstein Condensation

1997 年 5 月に Bose-Einstein condensation が中性原子気体で実現された。これは Bose 粒子の統計性に基づく相転移で、巨視的な量子状態が低温で実現された例の一つである。通常量子力学が適用できるのは、電子や原子のような小さなものに対してだけである。しかしながら、この相

転移で実現された低温相の大きさは 1μ 程度と人間が実感を持って扱えるスケール (巨視的) である。図 23 を参照。

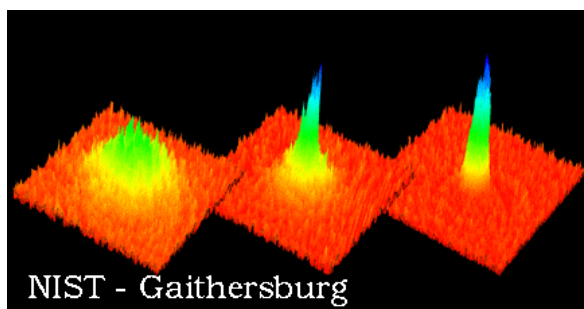


FIG. 23: 中性 Bose 粒子気体の運動量分布: 左 ($T > T_c$)、中央 ($T \sim T_c$)、右 ($T < T_c$)。相転移温度以下で運動量 0 の状態の密度が急激に大きくなっていることがわかる。Taken from "http://amo.phy.GaSoU.edu/bec.html".

1. Bose 粒子の統計性と BEC

Bose 粒子は同種粒子の交換に対して対称な波動関数を持つ。そのために、ひとつのエネルギー準位を占有する粒子の数に制限はない。同種の Bose 粒子でできた一様な気体を考えよう。簡単のために Bose 粒子間には力は働かないものとする。

有限温度では運動量 \mathbf{p} の平均粒子数は Bose-Einstein 分布関数より、

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{\exp[(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/k_B T] - 1} \quad (171)$$

で与えられる。ここで、 μ は化学ポテンシャルで、負でないといけない。もしも $|\mu| \gg k_B T$ ならば、Bose 分布は Boltzmann 分布とほとんど区別がつかず、ある特定のエネルギー準位にだけ、粒子が集中するようなことはない。しかしながら、全粒子数を変えずに温度を下げていき $|\mu| \sim k_B T$ になると最低エネルギー状態に多数の粒子が集中する (condensation) 現象が起こる。

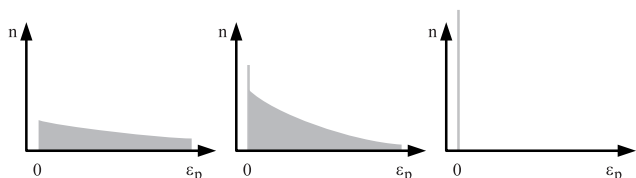


FIG. 24: 中性 Bose 粒子気体の粒子分布の温度変化。左 ($T \gg |\mu|$)、中央 ($T \sim |\mu|$)、右 ($T = 0$)。

0 K ではすべての Bose 粒子は最低エネルギー状態に落ち込む。すなわち、運動量 $\mathbf{p} = 0$ で運動エネルギー $\epsilon_{\mathbf{p}} = 0$ の状態である。ここで、Fermi 粒子との違いをよく理解しておくこと。Fermi 粒子では金属中の電子で勉強したように、0 K でも運動量 0 でない粒子がたくさんある。

2. Bose 粒子の波動性と BEC

BEC を Bose 粒子の波動性の観点から理解することもできる。運動量 \mathbf{p} を持った原子の de Broglie 波長は $\lambda = h/p$ である。温度 T で熱分布した原子気体の場合平均熱運動量は $\langle p \rangle \sim \sqrt{mk_B T}$ である。よって熱的 de Broglie 波長は

$$\lambda_{dB} \sim \frac{h}{\sqrt{mk_B T}} \quad (172)$$

である。個々の原子の de Broglie 波が重なり合うようになれば、それぞれの原子波の干渉が起こって全体として一つの大きな波になる。このようにしてできた大きな原子波は低温での運動量 0 の状態に対応している。このような観点から得られる BEC の条件は

$$n \cdot \lambda_{dB}^3 \sim 1 \quad (173)$$

となる。

3. 超流動ヘリウム 4

質量数 4 のヘリウムは 1 気圧の下では 0 K でも液体である。温度約 2 K で相転移する。この相転移は本質的には Bose 粒子 (核子 4 個と電子 2 個) の BEC であると考えられている。

低温相は超流動相と呼ばれ、以下に挙げるような様々な奇妙な現象が起きる。

- 粘性がなくなる
- 渦が量子化される
- 新しい音波のモードができる
- 容器の壁を這い上がってこぼれてしまう
- 熱伝導が非常に良くなる

B. 超伝導

ある種の金属や合金、セラミックスの電気抵抗は温度を下げていくと突然 0 になる。この現象は超伝導現象と呼ばれ、1911 年に Leiden にて Kamerlingh Onnes によって水銀で最初に観測された。ある温度で高温の常伝導相から超伝導相に相転移する。

1. 超伝導現象

超伝導相では電気抵抗が 0 になるだけでなく、物質は様々な特異な性質を示す。

- Meissner effect
試料が磁場中に置かれ超伝導転移温度を越えて冷却されると、高温で試料の中に存在していた磁束が試料から排除される。この現象は単に超伝導現象が抵抗 0 の状態ではないことを示している。電気抵抗 0 は超伝導体の中で磁束の時間変化が 0 でなければならないという要請をするだけで、初めから入っていた磁束を排除するものではない。
ただし、磁場がある値より大きいと超伝導状態は実現されない。この値は H_c と呼ばれ、温度の関数である。

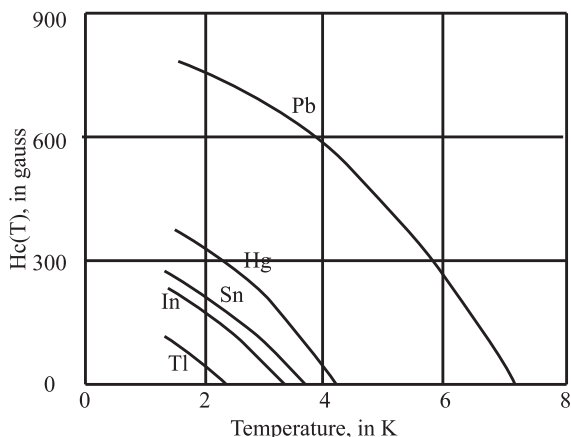


FIG. 25: 臨界磁場の温度依存性

- 磁場に対する応答の違いによって2種類の超伝導体がある。図26を参照。

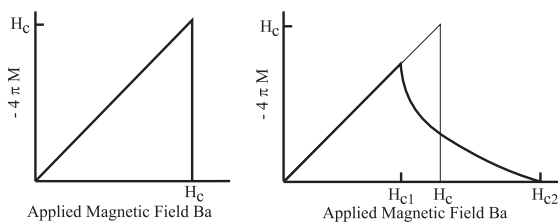


FIG. 26: 磁化と外部から与えられた磁場の関係。左の図は H_c 以下では完全な Meissner 効果が起こり、それ以上では超伝導が破壊される type I の超伝導体の場合である。縦軸が負の値を取っているのは反磁性に対応する。右の図は type II と呼ばれる超伝導体の依存性である。外部磁場が H_{c1} 以下の場合には完全な Meissner 効果が起こるが（超伝導状態）、それ以上では振る舞いが type I と異なる。磁束が徐々に超伝導体に侵入を始める。磁束が超伝導体に侵入するので、磁化は減少する。これは H_{c2} まで続き（vortex 状態）、それ以上では超伝導は完全に破壊される（常電導状態）。type II の超伝導体の H_c は磁化曲線の下面積が仮想的な type I の超伝導体の面積と同じになるように決める。

- 永久電流
超伝導体でループを作り、電流を流すと電流は永久に流れ続ける。同時にこのループは磁束を作るが、その磁束の大きさは量子化される。

その他、超伝導体の比熱や熱伝導は常電導体のものとは異なっている。

2. Cooper 対

1956 年 Cooper は超伝導の理解に対して、非常に重要なアイデアを提唱した。それは、束縛された1組の電子である。この2個の電子を Cooper 対と呼ぶ。Cooper は

相互作用の大きさがいかに小さくてもそれが引力である限り、金属中の電子の Fermi sea は

不安定になって1組の束縛した電子対を形成する。

ことを示した。この Cooper 対は Fermi 粒子が2個束縛されてきた準粒子であり、Bose "準" 粒子になる。この Bose 粒子は "BEC" を起こすことが可能であり、起こすと超伝導状態になると考える。

0 K の Fermi sea に2個の電子を付け加える場合を考えよう。2個の電子は相互作用をしているが、他の Fermi sea の電子とは相互作用していないと仮定する。ただし、Pauli の排他律は考慮する。この2個の電子のエネルギーを最小にするためには、その重心は静止していなければならない。従って、2個の電子はお互いに大きさが同じで反対向きの運動量を持っているはずである。この条件を満たす2個の電子の波動関数は

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (174)$$

の形でないといけな。2個の電子の交換に対して波動関数は反対称でないといけなから、singlet 状態の波動関数になるように式174を書き直す。

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ = (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (175)$$

ここで α_1 は電子1が up spin であることを示している。 β は down spin である。また、triplet 状態ではなく singlet 状態を選んだのは考えている相互作用が引力であるからである。引力であるから2個の電子は近くに居たがるはずで、そのような電子の波動関数は singlet 状態である。（ $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ が小さいとき、波動関数の振幅が大きくなる。まさに上記の式がそうなっている。）

この波動関数を Schrödinger 方程式に代入すると、エネルギー E について以下のように推察される。

$$E g_{\mathbf{k}} = 2\epsilon_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}' > k_F} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \quad (176)$$

2この電子を考えているので、自由電子2個のエネルギー $2\epsilon_{\mathbf{k}}$ に電子間の相互作用に基づく補正項がつく訳である。ただし、

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (177)$$

である。ただし、 \mathbf{r} は2個の電子の間の相対距離である。式176を満たす $g_{\mathbf{k}}$ が $E < 2E_F$ の条件の下で存在すれば、お互いに束縛された2個の電子が存在できることになる。

一般の $V(\mathbf{r})$ について解くことは難しいので、次のように単純化した場合を考えよう。

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & |\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F| < \hbar\omega_c \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (178)$$

ここで負の符号は2電子間の力が引力であることを示している。

$$g_{\mathbf{k}} = V \frac{\sum g_{\mathbf{k}'}}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} \quad (179)$$

となる。ここで式179を \mathbf{k} について足し合わせると両辺に $\sum g_{\mathbf{k}}$ が現れる。この項をキャンセルすると、

$$\frac{1}{V} = \sum_{\mathbf{k} > k_F} (2\epsilon_{\mathbf{k}} - E)^{-1} \quad (180)$$

ここで、和を積分に置き換えて、

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} &= N(0) \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E} \\ &= \frac{1}{2} N(0) \ln\left(\frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_c}{2E_F - E}\right) \end{aligned} \quad (181)$$

さらに $N(0)V \ll 1$ を仮定すると、

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_c e^{-2/N(0)V} < 2E_F \quad (182)$$

となり、2個の電子は束縛状態を作る。

ここで、注意すべき点は

- Fermi sea の外の2個の電子（運動エネルギーの和は $2E_F$ より大きい）から、引力のために束縛状態（総エネルギーが $2E_F$ より小さい）が形成された
- 束縛エネルギーは $V = 0$ において解析的ではない \iff 摂動論が適用できない

である。

波動関数の式 175 に式 179 を代入すると、

$$\psi_0(\mathbf{r}) = (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{2\xi_{\mathbf{k}} + E'} \quad (183)$$

となる。ただし、変数変換

$$\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - E_F \quad \text{and} \quad E' = 2E_F - E > 0 \quad (184)$$

を行っている。式 183 より、 \sum は \mathbf{k} のあらゆる方向について取るので波動関数は球対称であることがわかる。また、 $\xi_{\mathbf{k}} < E'$ の条件を満たす（Fermi 面よりほんの少し高いエネルギー）状態が大きな寄与を行い、 $\xi_{\mathbf{k}}$ が大きくなるとその寄与は小さくなる。 $N(0)V \ll 1$ の場合 $E' =$

$2\hbar\omega_c e^{-2/N(0)V} \ll \hbar\omega_c$ になるので、波動関数は $\hbar\omega_c$ の値にあまり依存しない。このことより、式 178 の近似がある程度正当化される。

$E' \sim \Delta p \cdot v_F$ の程度である。不確定性原理より、この波動関数の広がり（Cooper 対の大きさ）は $\Delta x \sim \hbar/\Delta p \sim \hbar v_F/E'$ の程度になる。一方、超伝導転移温度 T_c と E' の間には $E' \sim k_B T_c$ の関係があるので、Cooper 対の大きさは $\xi_0 \sim \hbar v_F/k_B T_c \sim a E_F/k_B T_c$ となり、結晶の格子定数 a （電子間の平均距離）より遙かに大きい。

3. 電子間引力の起源

電子間には Coulomb 斥力が働き、真空中では引力が働くことはない。しかしながら、格子と電子の相互作用の節で議論したように電子間に結晶格子を媒介として間接的な引力が働く可能性がある。

この引力は結晶格子が変形されやすいほど大きな力になる。しかしながら、あまりにも変形されやすいと結晶そのものが形をとどめることができずに融解してしまう。このために、実際に超伝導が実現するのは適当な柔らかさをもった結晶でなければならない。そのために、超伝導転移温度には上限があって、20 K 程度だと言われていた。しかしながら、高温超伝導体の発見によって、この認識が正しくなかったことが分かっている。

C. BCS 理論

先の議論で、Cooper 対が形成され Fermi sea が不安定になることが分かった。この不安定になった Fermi sea がどのような平衡状態に落ち着くかを与えるのが、BCS 理論である。詳しくは参考書で勉強すること。

[1] 長岡洋介 「遍歴する電子」 産業図書.