

1. 定常状態におけるエネルギーの保存則

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E$$

2. シュレディンガー方程式 (偏微分方程式への移行)
 φ を波動関数として、

$$\text{運動量 } \mathbf{P} : \quad \mathbf{P} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = -i\hbar \nabla$$

$$\text{エネルギー } E : \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})\right) \varphi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi$$

3. 検証

- a 平面波の波 (物質波) を仮定すると

$$\varphi = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$$

$$\text{このとき、 } \mathbf{P} = \hbar \mathbf{k} \quad , \quad E = \hbar \omega$$

- b 定常状態における一般の波の表現は、

$$\varphi = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$$

$$\text{このとき、 } E = \hbar \omega \quad , \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})\right) \psi = E \psi$$

※結晶の特徴をポテンシャル $V(\mathbf{r})$ に与えて、位置 (運動量) に関する関数の量子化を行う。(偏微分方程式を解く)

4. 結晶の特徴

三次元空間で、原子(分子)の分布が繰り返す。

a 繰り返しの方向と間隔をベクトルで表せば、3つの基本並進ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} で、結晶の基本構造は特徴づけられる。 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} に対応する単位ベクトルを \mathbf{e}_a , \mathbf{e}_b , \mathbf{e}_c とすれば、

$\mathbf{a}=|\mathbf{a}|\mathbf{e}_a$, $\mathbf{b}=|\mathbf{b}|\mathbf{e}_b$, $\mathbf{c}=|\mathbf{c}|\mathbf{e}_c$ と表すことができる。

b 三次元空間で、繰り返し構造を持つ \rightarrow ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は、三次元空間で基本並進ベクトルに対応した級数に展開される。

c 逆格子ベクトルの導入

$$\mathbf{K}_a=2\pi\frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{\mathbf{a}\times\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}} \quad , \quad \mathbf{K}_b=2\pi\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{\mathbf{a}\times\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}} \quad , \quad \mathbf{K}_c=2\pi\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{\mathbf{a}\times\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}}$$

d それぞれの逆格子ベクトルの単位ベクトル $\boldsymbol{\kappa}_a$, $\boldsymbol{\kappa}_b$, $\boldsymbol{\kappa}_c$ を用いて以下のようにあらわす。
すなわち、

$$\mathbf{K}_a=|\mathbf{K}_a|\boldsymbol{\kappa}_a \quad \mathbf{K}_b=|\mathbf{K}_b|\boldsymbol{\kappa}_b \quad \mathbf{K}_c=|\mathbf{K}_c|\boldsymbol{\kappa}_c$$

5. 一般化

a. 一般の逆格子ベクトル \mathbf{K}

$$\mathbf{K} = \alpha_a \mathbf{K}_a + \alpha_b \mathbf{K}_b + \alpha_c \mathbf{K}_c \quad (\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c: \text{整数})$$

b. 結晶内の位置を表すベクトル \mathbf{r} は、基本並進ベクトルの単位ベクトルを用いて、

$$\mathbf{r} = r_a \mathbf{e}_a + r_b \mathbf{e}_b + r_c \mathbf{e}_c \quad \text{で与えられる。}$$

$$\mathbf{R} = l_a \mathbf{a} + l_b \mathbf{b} + l_c \mathbf{c} \quad (l_a, l_b, l_c: \text{整数}) \text{ とすれば、結晶であるから}$$

点 $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ は、点 \mathbf{r} と等価になる。(同じ性質を持つ。)

→ 結晶の周期性(基本並進ベクトルの周期性)を持つ

c. $\exp(i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}))$ が、結晶の周期性(基本並進ベクトルの周期性)を持つことの確認

$$\exp(i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})) = \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R})$$

$$= \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \exp(i (\alpha_a \mathbf{K}_a + \alpha_b \mathbf{K}_b + \alpha_c \mathbf{K}_c) \cdot (l_a \mathbf{a} + l_b \mathbf{b} + l_c \mathbf{c}))$$

$$= \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \exp(i (\alpha_a l_a \mathbf{K}_a \cdot \mathbf{a} + \alpha_b l_b \mathbf{K}_b \cdot \mathbf{b} + \alpha_c l_c \mathbf{K}_c \cdot \mathbf{c}))$$

$$= \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \exp(2 \pi i (\alpha_a l_a + \alpha_b l_b + \alpha_c l_c))$$

$$= \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$$

d. $\exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$ は、結晶の周期性を持つ関数であることが確認される。

結晶と同じ周期性を持つ関数は、 $(\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c)$ の異なる任意の指数関数成分の和で与えられる。

6. 結晶ポテンシャル(電子の感じるポテンシャル) $V(\mathbf{r})$ は、 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ を満足するように、

次のように指数関数で展開される。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} V_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} \exp(i (\alpha_a \mathbf{K}_a + \alpha_b \mathbf{K}_b + \alpha_c \mathbf{K}_c) \cdot \mathbf{r})$$

7. 結晶内の波動関数の性質

シュレディンガー方程式の解である結晶内の電子の波動関数については、結晶の周期性により並進操作に対して、同じ解になる。(並進操作をしてもポテンシャルが不変であるから)

簡単のために \mathbf{a} 方向への並進操作を考える。 \mathbf{a} 移動しても同じ微分方程式の解になるのであるから、関数は定数倍だけ異なっても構わない。即ち、 c を定数として、

$$\psi(\mathbf{r}) = c\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = c^2\psi(\mathbf{r} + 2\mathbf{a}) = \dots c^N\psi(\mathbf{r} + N\mathbf{a})$$

ここで、 $|N\mathbf{a}|$ を結晶の \mathbf{a} 軸方向の長さ L_a に相当するとし、波動関数は結晶の長さと同じ周期性を持つと仮定すれば、(周期境界条件)

$$c^N = 1 = \exp(-i2\pi n) \quad (n: \text{整数})$$

となる。故に定数 c は、 \mathbf{a} 軸方向の格子定数 $|\mathbf{a}|$ を a であらわせば、 $Na = L$ であるから、

$$c = \exp\left(\frac{-i2\pi n}{N}\right) = \exp\left(\frac{-i2\pi a}{L}n\right) = \exp\left(-i\frac{2\pi n}{L}a\right)$$

ここで、 \mathbf{a} 軸方向の位置変数 r_a を変数とする次のような関数を考える。

$$\psi(r_a) = u(r_a) \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}r_a\right) \quad (\text{ただし、} u(r_a + a) = u(r_a) \text{ (} u(r_a) \text{ は、格子定数(} a \text{)の周期性を持つ)})$$

$$\psi(r_a + a) = u(r_a + a) \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}(r_a + a)\right) = u(r_a) \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}r_a\right) \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}a\right) = \psi(r_a) \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}a\right)$$

$$= \frac{1}{c} \psi(r_a)$$

シュレディンガー方程式の解としての条件を満たすことが分かる。

波動関数は、実際には三次元空間で周期性を持つ関数であることと $u(\mathbf{r}_a)$ が、 \mathbf{n} によって変わっても良いことを考慮して $\Psi(\mathbf{r}_a)$ を三次元で書き直す。逆格子ベクトルの単位ベクトルを用いて、

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi n_a}{L_a} \boldsymbol{\kappa}_a + \frac{2\pi n_b}{L_b} \boldsymbol{\kappa}_b + \frac{2\pi n_c}{L_c} \boldsymbol{\kappa}_c$$

(L_a, L_b, L_c を結晶の \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 軸方向のそれぞれの辺の長さとし、相当する逆格子ベクトルの方向の成分で表す) を準備する。

表現を簡略化するために、 $k_a = \frac{2\pi n_a}{L_a}$, $k_b = \frac{2\pi n_b}{L_b}$, $k_c = \frac{2\pi n_c}{L_c}$ とおいて、

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi n_a}{L_a} \boldsymbol{\kappa}_a + \frac{2\pi n_b}{L_b} \boldsymbol{\kappa}_b + \frac{2\pi n_c}{L_c} \boldsymbol{\kappa}_c = k_a \boldsymbol{\kappa}_a + k_b \boldsymbol{\kappa}_b + k_c \boldsymbol{\kappa}_c$$

であらわす。

結晶内の位置 \mathbf{r} を $\mathbf{r} = r_a \mathbf{e}_a + r_b \mathbf{e}_b + r_c \mathbf{e}_c$ で与えれば、三次元の波動関数は、

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{ただし、} u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{R}: \text{並進ベクトル}))$$

と表現される。この表現をブロッホ関数という。

8. $u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r})$ の級数展開

$u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r})$ は、 $V(\mathbf{r})$ と同じく、結晶周期と同じ周期性を持つので、 $V(\mathbf{r})$ と同様に級数展開される。同様の手続きにより、

$$u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i(\beta_a \mathbf{K}_a + \beta_b \mathbf{K}_b + \beta_c \mathbf{K}_c) \cdot \mathbf{r}) \quad (\beta_a, \beta_b, \beta_c : \text{整数})$$

と表現される。

9. シュレディンガー方程式を解く

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i(\beta_a \mathbf{K}_a + \beta_b \mathbf{K}_b + \beta_c \mathbf{K}_c) \cdot \mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} V_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} \exp(i(\alpha_a \mathbf{K}_a + \alpha_b \mathbf{K}_b + \alpha_c \mathbf{K}_c) \cdot \mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{k_a k_b k_c}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i(\beta_a \mathbf{K}_a + \beta_b \mathbf{K}_b + \beta_c \mathbf{K}_c) \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$= \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a) \boldsymbol{\kappa}_a + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b) \boldsymbol{\kappa}_b + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c) \boldsymbol{\kappa}_c) \cdot \mathbf{r})$$

$$= \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a) r_a \boldsymbol{\kappa}_a \cdot \mathbf{e}_a + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b) r_b \boldsymbol{\kappa}_b \cdot \mathbf{e}_b + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c) r_c \boldsymbol{\kappa}_c \cdot \mathbf{e}_c))$$

(並進ベクトルと、逆格子ベクトルの直交性を利用した。)

これらの式をシュレディンガー方程式に代入して展開する。

立方晶系では、容易に微分演算ができる。実用化されている多くの半導体材料が立方晶系であるから、これ以降、立方晶系として扱う。立方晶の基本並進ベクトルの方向と座標軸を一致させる。この場合、 r_a , r_b , r_c を変数としてかまわない。内積 $\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{e}_a, \mathbf{k}_b \cdot \mathbf{e}_b, \mathbf{k}_c \cdot \mathbf{e}_c$ は、'1'になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad ((-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E)\psi + V(\mathbf{r})\psi = 0) \text{において、}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} \frac{\hbar^2}{2m} ((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)^2 + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)^2 + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)^2) u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)r_a + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)r_b + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)r_c))$$

$$V(\mathbf{r})\psi = \sum_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \beta'_a, \beta'_b, \beta'_c} V_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} u_{k_a k_b k_c, \beta'_a, \beta'_b, \beta'_c} \exp(i(((\beta'_a + \alpha_a)|\mathbf{K}_a| + k_a)r_a + ((\beta'_b + \alpha_b)|\mathbf{K}_b| + k_b)r_b + ((\beta'_c + \alpha_c)|\mathbf{K}_c| + k_c)r_c))$$

$$E\psi = \sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} E u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)r_a + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)r_b + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)r_c))$$

まとめれば、

$$\sum_{\beta_a, \beta_b, \beta_c} \left(\frac{\hbar^2}{2m} ((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)^2 + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)^2 + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)^2) - E \right) u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} \exp(i((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)r_a + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)r_b + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)r_c))$$

$$+ \sum_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \beta'_a, \beta'_b, \beta'_c} V_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} u_{k_a k_b k_c, \beta'_a, \beta'_b, \beta'_c} \exp(i(((\beta'_a + \alpha_a)|\mathbf{K}_a| + k_a)r_a + ((\beta'_b + \alpha_b)|\mathbf{K}_b| + k_b)r_b + ((\beta'_c + \alpha_c)|\mathbf{K}_c| + k_c)r_c)) = 0$$

この等式が、成り立つためには、それぞれの指数関数の係数が'0'でなければならない。

指数関数 $\exp(i((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)r_a + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)r_b + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)r_c))$ の係数を'0'とおくので、

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} ((\beta_a |\mathbf{K}_a| + k_a)^2 + (\beta_b |\mathbf{K}_b| + k_b)^2 + (\beta_c |\mathbf{K}_c| + k_c)^2) - E \right) u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c} + \sum_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} V_{\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c} u_{k_a k_b k_c, \beta_a - \alpha_a, \beta_b - \alpha_b, \beta_c - \alpha_c} = 0$$

波動関数は、任意の k_a, k_b, k_c に対して、 $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ の無限の組み合わせにより与えられる $u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c}$ を係数として、指数関数の和として与えられる。すなわち $u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c}$ は、ブロッホ関数の係数であるから'0'であってはいけない。 $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ の無限の組み合わせよりなる $u_{k_a k_b k_c, \beta_a, \beta_b, \beta_c}$ を変数とする無限次元の連立一次方程式とみなせば、係数行列の行列式が'0'でなければならない。

前ページの式を行列表現すると以下のようになる。(一部だけ抜き取る)

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}((2|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} & V_{2,0,0} & V_{3,0,0} & V_{4,0,0} \\ V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}((|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} & V_{2,0,0} & V_{3,0,0} \\ V_{-2,0,0} & V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}(k_a^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} & V_{2,0,0} \\ V_{-3,0,0} & V_{-2,0,0} & V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}((-|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} \\ V_{-4,0,0} & V_{-3,0,0} & V_{-2,0,0} & V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}((-2|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{k_a k_b k_c, 2,0,0} \\ u_{k_a k_b k_c, 1,0,0} \\ u_{k_a k_b k_c, 0,0,0} \\ u_{k_a k_b k_c, -1,0,0} \\ u_{k_a k_b k_c, -2,0,0} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}((2|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} & V_{2,0,0} & V_{3,0,0} & V_{4,0,0} \\ V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}((|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} & V_{2,0,0} & V_{3,0,0} \\ V_{-2,0,0} & V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}(k_a^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} & V_{2,0,0} \\ V_{-3,0,0} & V_{-2,0,0} & V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}((-|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} & V_{1,0,0} \\ V_{-4,0,0} & V_{-3,0,0} & V_{-2,0,0} & V_{-1,0,0} & \frac{\hbar^2}{2m}((-2|\mathbf{K}_a|+k_a)^2+k_b^2+k_c^2)-E+V_{0,0,0} \end{pmatrix} = 0$$

上の式を満たす E と k_a, k_b, k_c の関係を求める。