

金属電子論

1. 電子・電子相互作用
2. 電子・格子相互作用
3. 格子系の運動

<バンド理論, フェルミ面観測, 磁性, 超伝導, 金属・絶縁体転移>

金属とは何か?

○熱と電気の良導体.

○可視光に対し不透明で金属光沢.

→金属の凝縮機構に関係している!

「閉殻の正イオン芯の格子」と「比較的自由に動き回る価電子の集団」

- Wiedemann-Franz の法則

電気伝導度 $\sigma (=1/\rho)$ と熱伝導度 λ の比が物質にあまりよらず,

温度だけで決まる定数になる. Lorentz 数 L

$$L = \frac{\lambda \cdot \rho}{T}, \quad \lambda \left(\frac{J \cdot cm}{s \cdot cm^2 \cdot K} \right) \quad \rho \left(\frac{\Omega \cdot cm^2}{cm} \right)$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \cong 2.45 \times 10^{-8} (W \cdot \Omega / K^2) \quad \text{Drude の電子論}$$

- 金属に光を当てると自由電子群がプラズマ振動!

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \omega_p^2 \rho = 0, \quad \rho \propto \exp(-i\omega t)$$

Band 理論 (電子と格子の相互作用)

$r \rightarrow r + R_l \quad R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$ (a: 結晶の基本ベクトル)

電子が感じるポテンシャル $V(r + R_l) = V(r)$ としてシュレディンガー方程式をたてる.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r) \psi(r) = \varepsilon \psi(r)$$

これを満たす自由電子の波動関数として次の平面波を仮定する。

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik \cdot r}, \quad \Omega = L^3, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

ここで、周期的境界条件

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z)$$

から、 $k_x L = 2\pi n_1$, $k_y L = 2\pi n_2$, $k_z L = 2\pi n_3$ となってエネルギーは量子化される。

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

しかし、 L はマクロな量なので n_i の変化による ε の変化はほとんど連続的になる。エネルギー固有値が ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ の間に来る固有状態の数を状態密度 $n(\varepsilon)$ とすると、スピン自由度も考慮して、

$$n(\varepsilon) = \frac{4\pi\Omega(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{h^3}$$

この状態に Pauli の排他原理を守って Fermi 分布させると自由電子ガスが得られる。

ここで、
$$\int_0^{\varepsilon_F} n(\varepsilon) d\varepsilon = Ne, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3Ne}{8\pi\Omega} \right)^{2/3}$$

ポテンシャルの周期性を見るのに波数ベクトル k を考える (k 空間)。

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (i, j=1, 2, 3)$$

逆格子 [$b \sim 2\pi/a$]

$$\begin{cases} b_1 = \frac{2\pi}{\Delta} a_2 \times a_3 \\ b_2 = \frac{2\pi}{\Delta} a_3 \times a_1 \\ b_3 = \frac{2\pi}{\Delta} a_1 \times a_2 \end{cases} \quad \Delta = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \text{単位胞の体積}$$

ここで、逆格子点 $B_n = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3$ を考える。

今、 $B_n \cdot R_l = 2\pi(n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) = 2\pi \times \text{整数}$, となるので

$$\exp\{i(B_n \cdot R_l)\} = 1 \text{ となる.}$$

すなわち、 $\exp\{i(B_n \cdot (r + R_l))\} = \exp\{i(B_n \cdot r)\}$ となって、関数 $\exp\{i(B_n \cdot r)\}$ が結晶と同じ周期性を持つ。

つまり、周期ポテンシャルは $V(r)$ は

$$V(r) = \sum_n V_n e^{iB_n \cdot r}$$

と展開で表せる．ここで， \sum_n は全ての整数についての和，すなわち全ての逆格子点についての和であり，これは Fourier 分解にほかならない．

<Nearly Free Electron Model>

($V(r)$ を摂動で扱う)

$$\langle k|V|k' \rangle = \frac{1}{N\Delta} \sum_n V_n \int_{\Omega=N\Delta} \exp\{i(k'-k+B_n) \cdot r\} dr$$

$\Omega = N\Delta$ の領域の空間積分を行うので $\langle k|V|k' \rangle$ は $k'-k+B_n=0$ の時のみ有限の値を持ち，他は0となる．

$$\langle k|V|k-B_n \rangle = V_n$$

しか残らない！

従って， V を通して状態 k と結合できるのは $|K(n)\rangle = |k-B_n\rangle$ のみである．

今， $\langle K(m)|V|K(n)\rangle = V_{n-m}$ と置き直すと，永年方程式は

$$\det \left\| \left(\frac{\hbar^2}{2m} K(m)^2 - \varepsilon \right) \delta_{mn} + V_{n-m} \right\| = 0$$

これが実際に解けるのは V_n が小さいときのみで，摂動論によって，

$$\varepsilon_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k+B_n)^2 + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{n-m}|^2}{K(m)^2 - K(n)^2}$$

これは， $K(m) = K(n)$ では成立しない．

例えば， k と $k'=k-B_n$ が等しい，すなわち $k^2 = (k-B_n)^2$ なら 0 次のエネルギーに縮退が起きている．

もとの永年方程式に戻って解き直すと，

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon & V_n \\ V_n & \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 - \varepsilon \right) - V_n^2 = 0 \text{ となり}$$

すなわち $\varepsilon^\pm = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 \right)^2 + |V_n|^2}$ となるので

従って， $k=k'=k-B_n$ ならば $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \pm |V_n|$

$k^2 = (k - B_n)^2$ すなわち $k \cdot B_n = \frac{1}{2}|B_n|^2$ が成立するとき、従って、 $\left(k - \frac{1}{2}B_n\right) \cdot B_n = 0$ が成立するときにエネルギーギャップ $\Delta\varepsilon = 2|V_n|$ が生じる。

すなわち、逆格子空間の原点と逆格子点 B_n を結ぶ直線の垂直二等分面上の全ての点でエネルギーギャップ $\Delta\varepsilon$ が生じる。〈ブリルアン・ゾーン〉

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} e^{-iB_n \cdot r} = e^{i(k-B_n) \cdot r}$$

$$\varepsilon_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} |k - B_n|^2 \quad (\text{Brillouin zone 内})$$

<実際のバンド計算>

• Bloch の定理

$$\psi(r) = \sum_k C_k e^{ik \cdot r} \text{ とおく. (また, } V(r) = \sum_n V_n e^{iB_n \cdot r} \text{)}$$

これがシュレディンガー方程式を満たさなければならないから、

$$\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k e^{ik \cdot r} + \sum_{k,n} C_k V_n e^{i(k-B_n) \cdot r} = \varepsilon \sum_k C_k e^{ik \cdot r} \text{ となる.}$$

$\sum_{k,n}$ の取り方を $\sum_{k'=k-B_n, n}$ と変えて、

$$\sum_k e^{ik \cdot r} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon \right) C_k + \sum_n V_n C_{k-B_n} \right] = 0$$

これが全ての k に対して成立するためには全ての k に対して $[] = 0$ とならなければならない。従って、

$$C_k = C_{k-B_n} e^{-iB_n \cdot r} \text{ とならねばならぬ. すなわち,}$$

$$\psi(r) = \sum_k \sum_n C_{k-B_n} e^{-iB_n \cdot r} e^{ik \cdot r} = \sum_k \sum_n u_{kn}(r) e^{ik \cdot r} = \sum_k u_k(r) e^{ik \cdot r}$$

$$u_{kn}(r + R_l) = u_{kn}(r), \quad u_k(r + R_l) = u_k(r)$$

となり、必ず波動関数に格子の周期の関数の成分が存在する。

また、 $\psi_{k+B_n}(r) = \psi_k(r)$ が証明でき、逆格子ベクトルだけ k が異なるブロッホ波は同一のエネルギー状態を表す。

$$\varepsilon(k + B_n) = \varepsilon(k)$$

OPW : 直交化された平面波, APW : 補強された平面波, KKR : Green 関数法
 いずれにしても,

$$\det \left\| \left(\frac{\hbar^2}{2m} K(n)^2 - \varepsilon \right) \delta_{nm} + \Gamma_{nm} \right\| = 0, \quad \Gamma_{nm} = \langle K(n) | V_{pp} | K(m) \rangle$$

の形に帰着できる. Γ_{nm} : 有効ポテンシャル, V_{pp} : pseudo-potential 擬ポテンシャル
 でそれぞれの近似法で異なった形になる.

<狭い d バンドの簡単な例>

バンド幅 W , 原子当たりの d 電子数 x

$D(\varepsilon) = \frac{10}{W}$: 状態密度 (density of states) が一定とあらく近似!

$$\int_{-\varepsilon-W/2}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{10}{W} \left(\varepsilon_F + \varepsilon + \frac{W}{2} \right) = x \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_F = \frac{W}{10} x - \varepsilon - \frac{W}{2}$$

凝集エネルギー U は

$$\begin{aligned} U &= - \int_{-\varepsilon-W/2}^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = - \frac{10}{W} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_F^2 - \left(\varepsilon + \frac{W}{2} \right)^2 \right\} \\ &= x\varepsilon + \frac{W}{20} x(10-x) \end{aligned}$$

となり, 実験値をよく説明している.