

固体の中の電子の速度と有効質量について

簡単のため、1次元で考える。波数 k の Bloch 関数 $\psi_k(x) (= \exp(ikx) \cdot u_k)$ における、電子の平均速度 \bar{v} を求めてみよう。運動量演算子を \mathbf{p} とおくと、 \bar{v} は

$$\bar{v} = \int \psi_k^* \frac{\mathbf{p}}{m} \psi_k dx \quad (1)$$

で与えられる。 m は電子の質量である。 $(k$ に対する平均を取るときは、さらに分布関数と状態密度がわからなければならないが、式 (1) は、 k の状態での電子の速度を求める、ということである。) まず、演算子から右側に着目し、

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{p}}{m} \psi_k &= \frac{\hbar}{im} \frac{\partial}{\partial x} (\exp(ikx) \cdot u_k) \\ &= \frac{\hbar}{m} \left(k u_k + \frac{1}{i} \frac{\partial u_k}{\partial x} \right) \exp(ikx) \\ &= \frac{1}{m} \exp(ikx) (\hbar k + \mathbf{p}) u_k \end{aligned} \quad (2)$$

と書ける点に注意する。これを (1) に代入すると

$$\bar{v} = \frac{1}{m} \int u_k^* (\mathbf{p} + \hbar k) u_k dx \quad (3)$$

となる。さらに (2) に、左から \mathbf{p} を作用させて、

$$\mathbf{p}^2 \psi_k = \exp(ikx) (\mathbf{p} + \hbar k)^2 u_k \quad (4)$$

であることが示される (各自で確認して下さい)。

波動関数 ψ_k に対する Schrodinger 方程式は、

$$\frac{\mathbf{p}^2}{m} \psi_k + V(x) \psi_k = E_k \psi_k \quad (5)$$

であるが、これに (4) を代入すると、 u_k に対する次の式が得られる。

$$\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar k)^2 u_k + V(x) u_k = E_k u_k \quad (6)$$

この式は、 u_k に対する、一種の Schrodinger 方程式 ($\mathcal{H} u_k = E_k u_k$) とみなせる。ただし、Hamiltonian は k に依存して、

$$\mathcal{H}(k) = \frac{(\mathbf{p} + \hbar k)^2}{2m} + V(x) \quad (7)$$

となる。

さて、Hamiltonian があるパラメータ λ に依存するとき、その波動関数 ϕ とエネルギー固有値 E も λ に依存する。このような場合、一般的に次の Feynman の定理が成り立つ。

$$\int \phi^* \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \phi dx = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \quad (8)$$

式 (7) から, $\partial\mathcal{H}/\partial k = \hbar m^{-1}(\mathbf{p} + \hbar k)$ となるので, 式 (3) と Feynman の定理を使うと

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \int u_k^* \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial k} u_k dx = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k} \quad (9)$$

となる。つまり, エネルギー E が k の関数で表されるとき, 波数 k の状態の電子の平均の速度は, $\partial E_k/\partial k$ に比例することが分かる。

次に, 電子の加速度 a を考えてみよう。それには (9) を時間で微分すればよい。

$$\begin{aligned} a = \frac{d\bar{v}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E_k}{\partial k} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E_k}{\partial k^2} \frac{dk}{dt} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで, 電子は電場 E によって加速されるとすると, $dk/dt = -eE/\hbar$ となる。よって式 (10) は

$$a = \frac{-eE}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_k}{\partial k^2} \quad (11)$$

と書ける。この式 (11) をニュートンの法則 $a = F/m$ と比較すると, $F = -eE$ より, $\hbar^{-2} \partial^2 E_k/\partial k^2$ が質量の逆数に相当するとみなすことができる。この見かけ上の質量を電子の有効質量と呼び, m^* で表す。すなわち,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_k}{\partial k^2} \quad (12)$$

となる。自由電子の場合, $E_k = (\hbar k)^2/2m$ なので, $m^* = m$, つまり, 有効質量は当然電子の質量に一致する。自由でない電子の場合, 周囲のポテンシャルの影響が電子の有効質量の変化に現れていると理解することができる。

E_k の k 依存性によっては (プリント no.5(e) 参照), m^* が負になる場合もある。特にほとんど満たされたバンドの場合, バンドの上方にいる電子 ($m^* < 0$) の性質が系の性質を決定するので, この概念は非常に重要である。正孔 (ホール) や, 半導体の振舞いをよく説明することができる。

さらに式 (12) より, もしも E_k があまり k に依らないとすれば, $\partial E_k/\partial k$ は非常に小さくなり, 有効質量は非常に大きくなることがわかる。電子が原子に強く束縛されている場合, 各軌道間の重なりが小さいため, エネルギーバンドの幅が狭く, 状態密度が大きくなることが知られている。状態密度が大きいことは, E_k があまり k に依存しないことに対応する。したがって, 遷移金属のバンドは, 有効質量が非常に大きい場合があり, 希土類を含む化合物等で, m^* が実際の電子の 1000 倍程度になる例もある。このような系を重い電子系と呼ぶ。