

周期構造中の電子

これまでの例題をみても分かる通り、シュレーディンガの波動方程式では、ポテンシャルを与えて、波動関数とエネルギーを求めている。その際重要なのは、電子が持つ波数（運動量）とエネルギーとの関係である。自由空間では、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ を求めた。閉じ込められた電子では、エネルギーが離散的になり、それに応じて運動量が決まった。

ここでは、周期構造中の電子エネルギー及び電子の波動関数を求める。始めにシュレーディンガの波動方程式は、

$$(I) \quad 0 \leq x \leq a, V(x) = 0$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) + \alpha^2 \varphi_1(x) = 0, \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1)$$

$$(II) \quad -b \leq x \leq 0, V(x) = V_0$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) - \beta^2 \varphi_2(x) = 0, \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (2)$$

で与えられる。

格子振動を求めた時と同じように、同じ波数を持つ波が解として存在するかどうかを見る。従って、波動関数を以下のように仮定する。

$$\begin{cases} \varphi_1(x) = U_1(x) \exp(jkx) \\ \varphi_2(x) = U_2(x) \exp(jkx) \end{cases}$$

これを(1)式と(2)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} U_1(x) + 2jk \frac{d}{dx} U_1(x) + (\alpha^2 - k^2) U_1(x) &= 0 \\ \frac{d^2}{dx^2} U_2(x) + 2jk \frac{d}{dx} U_2(x) - (\beta^2 + k^2) U_2(x) &= 0 \end{aligned}$$

となる。これら方程式の一般解は、

$$U_1(x) = A \exp\{j(\alpha - k)x\} + B \exp\{-j(\alpha + k)x\}$$

$$U_2(x) = C \exp\{(\beta - jk)x\} + D \exp\{-(\beta + jk)x\}$$

である。ここで、A, B, C, D は未定定数。

未定定数が 4 つあるので、境界条件を 4 つ探して来ないと行けない。それは、 $x=-b$ と $x=0$ のところのポテンシャル界面に存在する。ここで波動関数が滑らかに（微分係数が一致する）連続（値が一致する）である必要がある。これより、境界条件は、

$$\begin{cases} U_1(0) = U_2(0) \\ \left. \frac{dU_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dU_2}{dx} \right|_{x=0} \\ U_1(a) = U_2(-b) \\ \left. \frac{dU_1}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{dU_2}{dx} \right|_{x=-b} \end{cases}$$

となる。上の、 U_1 および U_2 の式を上境界条件の式に代入して整理すると、定数 A, B, C, D に対して、下記の行列が成り立つ。

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ここで、4x4 の行列が逆行列を持つとすると、左からその逆行列をかけることで、 $A=B=C=D=0$ という解が求まる。しかし、係数が全て 0 だと、波動関数そのものが 0 となってしまう。従って、4x4 行列が逆行列を持ては困る。この条件は、 $\det(\text{行列}) = 0$ より与えられる。従って、この条件により、エネルギーと波数（運動量）との関係が一意に決まる。ここら辺のストーリーは、格子振動の解を求めた方法と同じであることに注意して欲しい。行列の詳しい数値は、教科書にある。

最終的に求まる式は、

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos(kL)$$

となる。 α と β が E の関数、 a , b , L は定数なので、これで電子の波数とエネルギーとの関係が求まっている。

求まっているかどうか、ピンと来ないと思うので数値計算を行うと下記のようになる。電子のエネルギーに対して、波数（運動量）が決まる領域（許容帯）と決まらない領域（禁制帯）がある事に注意して欲しい。実際の物質は、ポテンシャルがもっと複雑で、3次元なのでこのエネルギーと波数との関係はもっと複雑である。しかし、基本は全てここに凝集している。

