

電子と格子の相互作用

— 量子物性学・量子物性学特論 I の授業の補足 —

武藤 哲也

(1) Thomas-Fermi 遮蔽

外部電荷 $q(\mathbf{r})$ を与えた時、電子のポテンシャルが $\Delta U(\mathbf{r}) = -e\phi(\mathbf{r})$ だけ変化したとする。化学ポテンシャル μ は、平衡状態ならば一定なので、

$$\mu = \varepsilon_F^0 = \varepsilon_F(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r})$$

と表した時、電荷密度の変動は、 $\varepsilon_F(\mathbf{r})$ の形で表されることになる。

$$\varepsilon_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}$$

と同様に、

$$\varepsilon_F(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{2/3}$$

と書けるとすれば、 $n(\mathbf{r}) = n_0 + \delta n(\mathbf{r})$ について、

$$\begin{aligned} \varepsilon_F(\mathbf{r}) - \varepsilon_F^0 &\simeq \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n_0^{2/3} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{n_0}\right) - \varepsilon_F^0 \\ &= \frac{2\varepsilon_F^0}{3n_0} \delta n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

となるので、

$$e\phi(\mathbf{r}) = \frac{2\varepsilon_F^0}{3n_0} \delta n(\mathbf{r})$$

Poisson 方程式を作ると、

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= -4\pi(q(\mathbf{r}) - e\delta n(\mathbf{r})) \\ &= -4\pi q(\mathbf{r}) + \frac{6\pi e^2 n_0}{\varepsilon_F^0} \phi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

となるので、まとめると、

$$\left(-\nabla^2 + \frac{6\pi e^2 n_0}{\varepsilon_F^0}\right) \phi(\mathbf{r}) = 4\pi q(\mathbf{r})$$

波数表示では、

$$\begin{aligned} (k^2 + k_S^2) \phi_{\mathbf{k}} &= 4\pi q_{\mathbf{k}} \\ k_S^2 &= \frac{6\pi e^2 n_0}{\varepsilon_F^0} \end{aligned}$$

と表すことができる。また、

$$\epsilon_{\mathbf{k}} k^2 \phi_{\mathbf{k}} \equiv (k^2 + k_S^2) \phi_{\mathbf{k}}$$

で、波数 $\mathbf{k}$ の静電場の下で電子気体の示す誘電率： $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を定義すれば、

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = 1 + \frac{k_S^2}{k^2}$$

となる。たとえば、電荷分布を点電荷と仮定して、

$$q(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r}) = Q\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

とすれば、

$$\phi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{4\pi Q}{k^2 + k_S^2}$$

となり、逆 Fourier 変換を行うと、

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi Q \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{k^2 + k_S^2} \\ &= \frac{4\pi Q}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{k^2 + k_S^2} \\ &= Q \frac{e^{-k_S r}}{r} \end{aligned}$$

という、遮蔽された Coulomb ポテンシャル（湯川ポテンシャル）が得られる。ポテンシャルは、 $1/k_S$ 程度の距離で減衰する。

(2) 格子による遮蔽

質量 M と Ze の正電荷を持つ陽イオンの、電場 $\mathbf{E}$ の下での運動方程式は、

$$M \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = Ze \mathbf{E}$$

となる。電場が角周波数 ω で振動するとすれば、

$$-M\omega^2 \mathbf{x} = Ze \mathbf{E}$$

単位体積当たりの陽イオン数を N とすれば、分極 $\mathbf{P} = NZe\mathbf{x}$ は、

$$\mathbf{P} = -\frac{NZ^2 e^2}{\omega^2 M} \mathbf{E}$$

となる。今の場合の誘電率： $\epsilon(\omega)$ を、 $\epsilon(\omega)\mathbf{E} \equiv \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ で定義すれば、

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi NZ^2 e^2}{M} \frac{1}{\omega^2} \equiv 1 - \frac{\Omega_P^2}{\omega^2}$$

(3) 金属の全誘電定数 (Thomas-Fermi 遮蔽と陽イオン遮蔽)

波数 $\mathbf{q}$ を持つ外場のポテンシャル $\phi_{\mathbf{q}}^{\text{ext}}$ に対して、全ポテンシャル $\phi_{\mathbf{q}}^{\text{total}}$ と全誘電定数 $\epsilon_{\mathbf{q}}^{\text{total}}$ は次のような関係を持つ。

$$\phi_{\mathbf{q}}^{\text{ext}} = \epsilon_{\mathbf{q}}^{\text{total}} \phi_{\mathbf{q}}^{\text{total}}$$

今、電子系のみから成るポテンシャル ϕ^{ele} と陽イオン系のみから成るポテンシャル ϕ^{ion} を考えると、 $\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ele}} + \phi^{\text{ion}}$ である。媒質が電子系のみから成り、外場と陽イオンが電荷源と考えた時の誘電定数 ϵ^{ele} を、

$$\epsilon^{\text{ele}} \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}}$$

で定義し、媒質が陽イオン系のみから成り、外場と電子が電荷源と考えた時の誘電定数 ϵ^{ion} を、

$$\epsilon^{\text{ion}} \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ele}}$$

で定義すると、

$$(\epsilon^{\text{ele}} + \epsilon^{\text{ion}}) \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}} + \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ele}} = \epsilon^{\text{total}} \phi^{\text{total}} + \phi^{\text{total}}$$

より、

$$\epsilon^{\text{total}} = \epsilon^{\text{ele}} + \epsilon^{\text{ion}} - 1$$

となる。ここで、 ϵ^{ele} として、Thomas-Fermi 遮蔽の結果、

$$\epsilon^{\text{ele}} = 1 + \frac{k_{\text{S}}^2}{q^2}$$

を用い、 ϵ^{ion} として、陽イオン遮蔽の結果、

$$\epsilon^{\text{ion}} = 1 - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}$$

を用いれば、

$$\begin{aligned} \epsilon^{\text{total}} &= 1 + \frac{k_{\text{S}}^2}{q^2} - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2} = \left(1 + \frac{k_{\text{S}}^2}{q^2}\right) \left(1 - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{1 + \frac{k_{\text{S}}^2}{q^2}} \frac{1}{\omega^2}\right) \\ &\equiv \left(1 + \frac{k_{\text{S}}^2}{q^2}\right) \left(1 - \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2}\right) \end{aligned}$$

と表すことができる。

(4) 格子による電子間引力

波数とエネルギーが、それぞれ、 $(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}})$ と $(\mathbf{k}', \varepsilon_{\mathbf{k}'})$ であるような2電子間の有効相互作用を考察する。 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ と $\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}$ の関数としての全誘電定数 $\epsilon^{\text{total}}(\mathbf{q}, \omega)$ を用い

て、電子間の Coulomb ポテンシャル（の Fourier 表示）から、有効相互作用ポテンシャルを考える。

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \rightarrow \frac{1}{\epsilon^{\text{total}}(\mathbf{q}, \omega)} \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

ここで、

$$\frac{1}{\epsilon^{\text{total}}(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{q^2}{q^2 + k_S^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}$$

であるので、2 電子間有効相互作用ポテンシャル $v_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{eff}}$ は、次のようになる；

$$\begin{aligned} v_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{eff}} &\equiv \frac{1}{\epsilon^{\text{total}}(\mathbf{q}, \omega)} \frac{4\pi e^2}{q^2} \\ &= \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_S^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \end{aligned}$$

この最後の式を見ると、2 電子のエネルギー差について、 $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ の時、 $v_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{eff}}$ の符号が負になり、引力相互作用となることがわかる。2 電子のエネルギー授受はフォノンが媒介するが、そのエネルギーの上限の目安は Debye エネルギー $\hbar\omega_D$ であるので、

$$|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}| \ll \hbar\omega_D$$

の 2 電子間には 引力が働く ことになる。

ただし、この有効相互作用は、 $\omega = 0$ の時、ゼロになる上、 $|\omega| < \omega_{\mathbf{q}}$ なる、いかなる場合にも（物質によらず）引力となってしまうなど、定量的な問題も多い。ここでの議論は定性的なものである。

- Fröhlich (1950)
- Bardeen - Pines (1955)

(5) フォノンを媒介とした電子間の引力相互作用（電子-格子相互作用の二次摂動）

状態 $\mathbf{k}'$ にある電子が $\mathbf{q}$ のフォノンを放出して、 $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$ となり、 $\mathbf{k}$ にある電子が $\mathbf{q}$ のフォノンを吸収して、 $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ となる過程を考える。この時、エネルギー保存則から、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}$$

電子のフォノン放出やフォノン吸収の相互作用（電子-格子相互作用）を摂動 Hamiltonian (H') として、この二次の摂動過程による系のエネルギー変化 ΔE を計算する。始状態と終状態を形式的に $|i\rangle$ と $|f\rangle$ と表して、中間状態 $|m\rangle$ として、図の (a) と (b) を考えれば、

$$\begin{aligned}\Delta E &= \sum_m \frac{\langle f|H'|m\rangle \langle m|H'|i\rangle}{E_i - E_m} \\ &\equiv \sum_m \frac{|M_{\mathbf{q}}|^2}{E_i - E_m}\end{aligned}$$

ここで、 $E_i = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'}$ であり、 $\mathbf{q}$ のフォノンの放出及び吸収の過程での摂動 Hamiltonian の行列要素を $M_{\mathbf{q}}$ とした。

まず、中間状態として (a) を考えた場合は、 $E_{(a)} = \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ なので、

$$E_i - E_{(a)} = \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}$$

となる。また、中間状態として (b) を考えた場合は、 $E_{(b)} = \varepsilon_{\mathbf{k}'} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{-\mathbf{q}}$ なので、

$$E_i - E_{(b)} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}$$

となる。従って、 ΔE は次のようになる；

$$\begin{aligned}\Delta E &= |M_{\mathbf{q}}|^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} \right) \\ &= |M_{\mathbf{q}}|^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{-(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right) \\ &= \frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - \hbar^2 \omega_{\mathbf{q}}^2}\end{aligned}$$

ただし、 $\hbar\omega_{-\mathbf{q}} = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ や、エネルギー保存則を用いた。

2 電子のエネルギー授受の上限の目安は Debye エネルギー $\hbar\omega_D$ であり、 $|\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| \ll \hbar\omega_D$ なる 2 電子については、

$$\Delta E \simeq -\frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}$$

となり、有効相互作用が引力となり得ることを示す。電子-格子相互作用の考察から、 $|\mathbf{q}|$ の小さい領域では、実は、 $|M_{\mathbf{q}}|^2/\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ が、ほとんど $\mathbf{q}$ 依存性を持たないことがわかっている。つまり、この引力相互作用は、等方的な短距離引力であることが示唆される。