

2-3 固体のエネルギー帯

2-3-1 エネルギー帯

一つの原子が孤立した状態での電子のエネルギーは既に述べたように

$$E_n = -\frac{mq^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \cdots(2.9)$$

として表され、とびとびの状態しか取り得ない(図 1)。この孤立状態の原子に近隣する原子の影響を考える。

はじめに水素原子 2 個の互いの距離を近づけてみる。すると原子核を周回する電子は、隣の原子核からの影響を受け、電子のエネルギー準位は分裂する。この他原子核からの影響は原子間距離が近づくほど、また外側の軌道の電子ほど強くなる(図 2)。

次に固体中の原子の様に互いに近接している状態を考える。固体では $10^{28} \sim 10^{29}$ 個/ m^3 の原子が密集しているため、エネルギー準位は原子の数だけ分裂する。それゆえ、個々の準位も密集して 1 つ 1 つ 区別できないので、これを 1 つの領域として考えた方がよい。このように考えると、図 3 に示すように電子のエネルギー準位は幅を持った帯状になる。それぞれのエネルギー領域を「**エネルギー帯(バンド) energy band**」と呼ぶ。特に電子の入り得る帯域を「**許容帯 allowed band**」、許容帯間の電子の存在できない帯域を「**禁制帯 forbidden band**」という。このようにエネルギー状態を帯状の状態とする考え方を「**エネルギー帯理論 band theory**」という。

2-3-2 自由電子論

固体中のエネルギー状態を知るために Schrödinger の波動方程式(1 次元)を解く必要があるが、そのためにはポテンシャルエネルギー $U(x)$ の形を与えてはならない。

孤立した原子の場合、図 4 に示すように原子核からの距離 r に従ってポテンシャルは $-q/r$ の形となる。固体中では原子核が周期的に並んでいるので、図 5 に示すようにポテンシャルは各ポテンシャル(破線)の合成で与えられる(実線)。このポテンシャルの形を式で表して Schrödinger の波動方程式を解くことになるが、このままでは非常に複雑となるので、ポテンシャルの形を近似することになる。この近似する簡単な方法としては「**自由電子モデル(自由電子近似)**」と「**クローニッヒ・ペニーモデル Kronig Penny**」がある。はじめに、簡単な自由電子モデルで波動方程式を解いてみることにする。

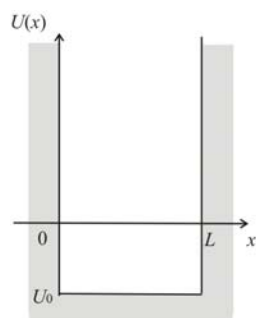


図 6 井戸型ポテンシャル

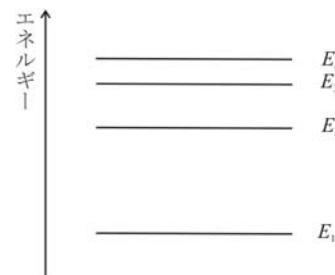


図 1 孤立原子の準位

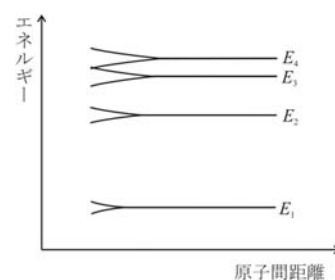


図 2 2 原子の準位

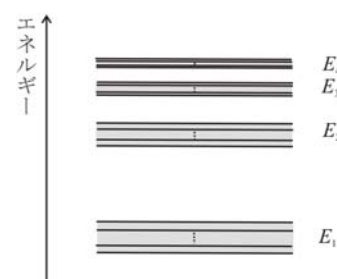


図 3 固体中の準位

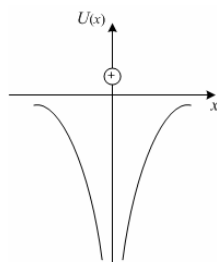


図 4 孤立原子のポテンシャル

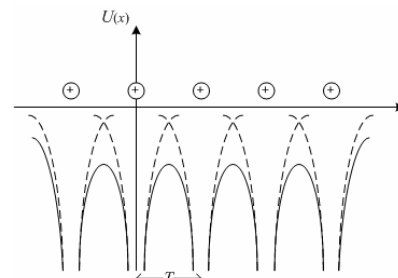


図 5 結晶中のポテンシャル

自由電子モデル(自由電子近似)

図 6 に示すような近似ポテンシャルを考える。このモデルは金属などのような自由電子が多い場合の解析に有効な近似モデルである。図の様な形のポテンシャルを「**井戸(箱)型ポテンシャル(または量子井戸)**」という。井戸型ポテンシャルは次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} U(x) &= -U_0 & 0 \leq x \leq L & \quad (\text{物質中}) \\ U(x) &= \infty & \text{それ以外} & \quad (\text{真空}) \end{aligned}$$