quantum mechanics

1 なぜ量子力学が必要か？

我々が普段目にする身の回りの物体は，**古典力学**，すなわち**ニュートンの運動法則**に基づいて運動しています．ところが，その物体を構成している原子や電子のようなミクロな物質の世界では，もはや古典力学は通用しません．そこでは，**量子力学**という力学法則が成り立っていて，それに従うミクロな物質は私たちの直観が全く及ばない不思議な運動をしているのです．しかし，このようなミクロな世界を量子力学を用いて理解できるからこそ，エレクトロニクスやナノテクノロジーなど現代の我々の生活を支える技術があるのです．

この章では，なぜ量子力学が必要なのかを説明し，ミクロな世界を学ぶための準備をします．

1.1 古典力学と量子力学

まず，マクロな物体が従う**古典力学**を考えましょう．質量 m の粒子が力 $F(x,t)$ を受けて，x 軸上で 1 次元の運動をしているとします．古典力学で，この粒子の運動を知るということは，この粒子の任意の時刻 t における位置 $x(t)$ や速度 $v(t) = dx(t)/dt$ を知るということです．そして，位置や速度は，ニュートンの運動の第 2 法則，すなわち**ニュートンの運動方程式**

$$m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = F(x,t) \tag{1.1}$$

を与えられた初期条件のもとで解けば求めることができます．なお，この式はポテンシャル（ポテンシャルエネルギーともいいます）$V(x,t)$ を用いて

$$m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} \tag{1.2}$$

のように表すこともできます．

古典力学を用いると，自由落下や単振動などの身近にある簡単な運動か

ら，惑星の公転という宇宙規模の運動にいたるまで，実に様々な運動を理解することができます．

ところが古典力学では，ナノメートル (10^{-9} m) 程度のミクロな世界の原子や電子などの運動を理解することができません．原子の中の電子の運動をニュートンの運動方程式から求めても，実験結果を説明することができないのです．そのため，電子などが主役となるミクロな世界では，古典力学に代わり，**量子力学**という新たな力学法則が必要となります．それに伴い，力学法則を表す基礎方程式も，ニュートンの運動方程式から**シュレーディンガー方程式**というものに代わります．

具体的にシュレーディンガー方程式を書き下すと，ポテンシャル $V(x,t)$ のもとで運動している質量 m の粒子に対しては，

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]\Psi(x,t) \tag{1.3}$$

と表されます．ここで，$\Psi(x,t)$ は粒子の**波動関数**とよばれる複素数の値をもつ関数で，シュレーディンガー方程式の解として得られます．詳しくは第 2 章で説明しますが，量子力学では，古典力学のように粒子の位置そのものをきちんと決めることはできず，この波動関数の絶対値を 2 乗した $|\Psi(x,t)|^2$ が，粒子をある位置に見出す「確率」を与えます．なお，$\hbar$ は**ディラック定数**といい，これは量子力学を象徴する定数である**プランク定数** $h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ Js を用いて $\hbar = h/2\pi$ と定義されます．ディラック定数あるいはプランク定数は，量子力学が関わる現象には必ず現れるため，量子力学を象徴する定数といえるのです．

シュレーディンガー方程式 (1.3) は，ニュートンの運動方程式 (1.1) と比べると非常に複雑な形をしているため，これを基礎方程式として受け入れるのは難しいかもしれません．しかし，これまでのところ，シュレーディンガー方程式の解から計算された様々な物理量は，実験と見事に一致しており，その正しさが証明されています．したがって，我々は量子力学，そしてシュレーディンガー方程式を物理法則として受け入れることで，ミクロな世界の様々な現象を理解し，制御するために利用することができるのです．

本書の目的は，シュレーディンガー方程式 (1.3) の解き方を学びながら，

量子力学の考え方に慣れること，そして，得られた解から実験と比較できるような物理量を計算する方法を学ぶことです．古典力学でニュートンの運動方程式 (1.1) を自由落下，単振動，あるいは惑星の運動などに適用し，その使い方を学んだように，量子力学もシュレーディンガー方程式 (1.3) を様々なミクロな世界の運動に適用することで，その使い方と意味を学ぶことができます．

しかし，それではあまりに唐突過ぎるかもしれません．そこで，まずは古典力学では説明できない現象を紹介します．そのうえで，量子力学という新たな法則の必要性を見てみましょう．そのような現象を理解し，説明しようとする中で，シュレーディンガー方程式を「発見する」ことができます（シュレーディンガー方程式は物理法則，すなわちあらゆる物理現象の出発点なので，他の物理法則から演繹的に導くことはできません）．

1.2　二重スリットの実験（外村実験）～ 電子の粒子性と波動性 ～

ここでは，量子力学の不思議さを最もわかりやすく示す二重スリットの実験を見てみましょう．この実験では，2 つのスリット（孔）のある壁（= 二重スリット）に向かって，ボール（= 粒子），光（= 波），電子をぶつけ，スリットを通り抜けた先でそれぞれがどのように振る舞うかを調べます．

1. ボールがスリットを通り抜けた後，スリットの先にある壁にぶつかる位置を測定する．
2. 光がスリットを通り抜けた後，スリットの先にあるスクリーンの明暗を観測する．
3. 電子がスリットを通り抜けた後，スリットの先にある検出器で検知される位置を測定する．

1.2.1　ボールの場合

図 1.1 のように，二重スリットに向かって，広い範囲にわたりボールを投げつけます．多くのボールは壁に当たって弾かれますが，中にはうまくスリットを通り抜けるものがあります．二重スリットの先には壁があり，ボール

の結果，x 依存性はなくなるため $\partial/\partial t$ は d/dt としてよく，

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\,dx = -\frac{\hbar}{2im}\left[\Psi^*(x,t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial x}\Psi(x,t)\right]_{-\infty}^{\infty} \overset{(2.30)}{=} 0 \tag{2.40}$$

となります．

このようにして，関係式 (2.35) が成り立つことが示されました．もしポテンシャルが複素数だと (2.38) の右辺第 2 項がゼロにならないので，(2.35) は成り立ちません．そのため，この場合，空間のどこかで粒子が生成したり，消滅したりすることになります（章末問題 2 - 3）．

ところで，

$$\rho(x,t) \equiv |\Psi(x,t)|^2 \tag{2.41}$$

$$j(x,t) \equiv \frac{\hbar}{2im}\left[\Psi^*(x,t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial x}\Psi(x,t)\right] \tag{2.42}$$

を，それぞれ**確率密度**，**確率流密度**とよび，このとき (2.39) は

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = 0 \tag{2.43}$$

と表せます．この方程式は，**連続の方程式**といわれるもので，ある時刻 t における位置 x での確率密度 $\rho(x,t)$ の変化量は，位置 x に流入した量と流出した量の差に等しい，ということを意味します（図 2.4）．このことからも，波動関数で表される粒子は生成も消滅もしないということがわかります．

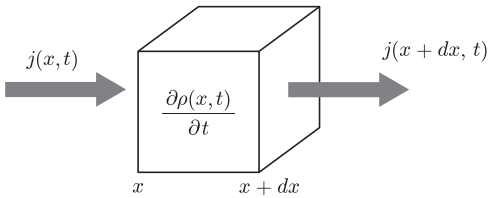

図 2.4

[例題 2 - 2]　質量 m の自由粒子が従う波動関数 (2.2) の $\Psi(x,t) = A\exp[i(px - Et)/\hbar]$ を用いて，確率流密度と確率密度の関係を求めなさい．

[解]　確率密度は，(2.41) より

$$\rho(x,t) = |\Psi(x,t)|^2 = |A|^2 \tag{2.44}$$

となります．一方，確率流密度は (2.42) より

$$\begin{aligned} j(x,t) &= \frac{\hbar}{2im}\left[\Psi^*(x,t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial x}\Psi(x,t)\right] \\ &= \frac{p}{m}|A|^2 \\ &= v\,|A|^2 \end{aligned} \tag{2.45}$$

となります（p は粒子の運動量，v は粒子の速さ）．したがって，確率流密度と確率密度の間には

$$j(x,t) = v\,\rho(x,t) \tag{2.46}$$

の関係があることがわかります．✦

章 末 問 題

2－1　波動関数を $\Psi(x,t) = A\sin(kx-\omega t)$ や $\Psi(x,t) = A\cos(kx-\omega t)$ とすると，これらはシュレーディンガー方程式 (2.12) を満たさないことを確認しなさい．

2－2　波動関数

$$\psi(x) = \left(\frac{1}{\pi\sigma^2}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} + ik_0x\right) \tag{2.47}$$

は $-\infty < x < \infty$ の領域で規格化されていることを確かめなさい．ここで，σ と k_0 は定数です．

2－3　ポテンシャルが実数ではなく，複素数 $V(x,t) = V_0(x) - i\Gamma$ の場合（V_0 は実関数，Γ は正の定数とします），連続の方程式 (2.43) はどのようになるか求めなさい．

Coffee Break

量子力学とその応用

量子力学を学び始めた途端，粒子と波動の二重性，波動関数，確率解釈など，よくわからない概念が出てきたので，難しいと感じている方もいるかもしれません．天才物理学者のファインマンですら「量子力学を本当に理解している人は一人もいない」といっているくらいなので，皆さんが難しいと思うのも仕方のないことです．

我々は，量子力学で表現される現象を目で見てきたかのように直観的に理解することはできないかもしれませんが，量子力学を使いこなし，様々な技術に応用することはできます．そこで，本書で学ぶ量子力学の内容と関連の深い応用技術について，前半部の各章のコラムで簡単に紹介していきます（後半のコラムは，統計力学の工学への応用に関連する内容になっています）．

量子力学が，どこでどのように使われ，どれだけ便利なのか，ということを何となくでも知っておくと，勉強するためのモチベーションになると思います．

- 量子コンピュータ（第 3 章）
- 井戸型ポテンシャルと低次元物質（第 4 章）
- 電磁場の量子化と光子（第 5 章）
- 走査型トンネル顕微鏡（STM）（第 6 章）

ゼロ点エネルギー

エネルギー固有状態のうち，エネルギー固有値が最小となる状態（いまの場合 $n=1$）を**基底状態**といいます．一方，基底状態よりエネルギーの大きな状態（いまの場合 $n \geq 2$）は，すべて**励起状態**といい，例えば基底状態の 1 つ上の励起状態を第 1 励起状態，2 つ上の励起状態を第 2 励起状態というように表現します．

(4.14) からわかるように，基底状態のエネルギー固有値は

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \tag{4.20}$$

となり，ゼロにはなりません．古典力学では，ポテンシャル中の粒子の最小エネルギーはゼロとなり，粒子は静止しますが，量子力学では，基底状態であってもエネルギーはゼロにならず，静止することができません．この状態のエネルギーを**ゼロ点エネルギー**といいます．これも量子力学の特徴の 1 つです．

4.1.3　波動関数の直交性

量子数の異なる 2 つの波動関数に対しては，**直交性**とよばれる関係

$$\int_0^a \psi_m^*(x)\,\psi_n(x)\,dx = 0 \qquad (m \neq n) \tag{4.21}$$

が成り立ちます．この直交性という言葉は，2 つのベクトル $\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ の直交性 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}=0$ からきています．波動関数の直交性を次の例題 4 - 2 で確かめてみましょう．

［例題 4 - 2］　波動関数 (4.19) を用いて，(4.21) が成り立つことを示しなさい．

［解］　直交性を表す式 (4.21) の左辺に波動関数 (4.19) を代入すると

$$\begin{aligned}\int_0^a \psi_m^*(x)\,\psi_n(x)\,dx &= \frac{2}{a}\int_0^a \sin(k_m x)\sin(k_n x)\,dx \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a \underbrace{\{\cos[(k_m-k_n)x] - \cos[(k_m+k_n)x]\}}_{\because\ \cos\ \text{の加法定理}}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left[\frac{\sin[(k_m - k_n)x]}{a(k_m - k_n)}\right]_0^a - \left[\frac{\sin[(k_m + k_n)x]}{a(k_m + k_n)}\right]_0^a \\
&\overset{(4.13)}{=} \underbrace{\frac{\sin[(m-n)\pi]}{(m-n)\pi}}_{0\ (\because\ m \neq n)} - \underbrace{\frac{\sin[(m+n)\pi]}{(m+n)\pi}}_{0\ (\because\ m \neq n)} \\
&= 0 \qquad (4.22)
\end{aligned}
$$

ここで，4 行目から 5 行目の変形では $m, n = 1, 2, \cdots$ かつ $m \neq n$ なので sin の中身が π の整数倍となり，第 1 項も第 2 項もゼロになることを用いました．

以上より，(4.21) が成り立つことが示されました．✦

波動関数の直交性は，井戸型ポテンシャル中の粒子の波動関数 (4.19) に限らず，**シュレーディンガー方程式を満たす波動関数に対して，一般に成り立つ性質です．**

4.1.4　位置と運動量の期待値と不確定性原理

井戸型ポテンシャルの波動関数が得られたので，第 3 章で学んだ物理量の期待値を計算することができます．次の例題 4 - 3 と 4 - 4 で，いくつかの物理量に対して，期待値を計算してみましょう．

［例題 4 - 3］　井戸型ポテンシャル中の粒子の基底状態に対する波動関数を用いて，(1) $\langle x \rangle$，(2) $\langle x^2 \rangle$，(3) $\langle p \rangle$，(4) $\langle p^2 \rangle$ を計算しなさい．

［解］　(1)　三角関数の半角の公式と部分積分を使って計算します．

$$
\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \frac{2}{a}\int_0^a x \sin^2(k_1 x)\, dx \\
&= \frac{2}{a}\int_0^a x \underbrace{\frac{1 - \cos(2k_1 x)}{2}}_{\because\ \sin\text{ の半角の公式}} dx \\
&= \frac{1}{a}\int_0^a x\, dx - \frac{1}{a}\underbrace{\int_0^a x\cos(2k_1 x)\, dx}_{\text{部分積分する}} \\
&= \frac{a}{2} - \frac{1}{a}\left[\frac{x\sin(2k_1 x)}{2k_1}\right]_0^a + \frac{1}{a}\int_0^a \frac{\sin(2k_1 x)}{2k_1}\, dx \\
&= \frac{a}{2} \qquad (4.23)
\end{aligned}
$$

statistical mechanics

8 なぜ統計力学が必要か？

次の章からは統計力学を学んでいきます．統計力学を用いることで，ミクロな世界の力学法則である量子力学とマクロな熱平衡状態に関する法則である熱力学をつなげることができます．この章では，統計力学を学ぶ準備として，熱力学の基本を簡単に復習し，なぜ統計力学が必要かを学びます．

8.1 熱力学と量子力学と統計力学

アボガドロ数（$= 6.02 \times 10^{23}$ 個）と同程度の数の原子や分子から構成される物体を**マクロな系**といいます．マクロな系を構成する膨大な数の原子や分子は，量子力学の法則に従って運動しています．しかし，マクロな系の熱平衡状態の特性については，原子や分子などのミクロな世界の存在を忘れて，熱力学を用いて理解することができます．

熱力学では，**熱力学の第 1 法則**と**第 2 法則**を用いると，「系に固有の熱力学的な性質を表す**状態方程式**や**熱容量**」と「系のすべての熱力学的な情報をもつ**内部エネルギー**，**エントロピー**，あるいは**ヘルムホルツの自由エネルギー**などの**状態関数**」の間に成り立つ普遍的な関係が得られます．したがって，**もし注目している系の内部エネルギーやエントロピーやヘルムホルツの自由エネルギーなどの状態関数がわかれば，状態方程式や熱容量を求めることができ，その結果，注目しているマクロな系の熱力学的な特性がわかります**[1]．

ところが，熱力学の枠組みでは，状態関数の関数形そのものを決めることはできません．あくまで，「もし状態関数が与えられたとしたら」，というと

---

[1] 逆に，もし注目している系の状態方程式と熱容量がわかれば，内部エネルギーやエントロピーやヘルムホルツの自由エネルギーなどの状態関数を求めることができます．

ころから出発します．そのため，注目している系の熱力学的な特性を知るためには，熱力学の枠組みとは別に，状態関数を求める方法が必要となります．そこで登場するのが，理論的に状態関数を求める方法である**統計力学**です．統計力学を用いれば，量子力学により得られたミクロな世界の情報を使って，注目する系ごとの状態関数を（原理的には）計算することが可能になります．そして，状態関数を計算することができれば，これを入力として熱力学の知識を用いることで，出力として状態方程式や熱容量を求めることができ，マクロな系の熱力学的な特性をミクロから理解することができます．この一連の流れを示したのが図 8.1 です．

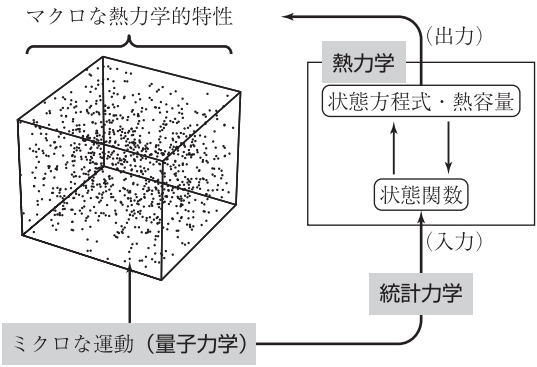

図 8.1

8.2　熱力学の基礎

熱力学は，マクロな系の**熱平衡状態**を扱う学問体系です．**熱平衡状態とは，外から何もしない限り，いくら時間が経っても全体として変わらない状態**です．この状態においては，温度 T，圧力 P，体積 V などの物理量は決まった値をとるため，これらの少数の物理量により状態を表すことができます．そして，このような熱平衡状態で決まった値をとる物理量のことを**状態量**といい，T, P, V の他に，この後で学ぶ内部エネルギー U やエントロピー S などがあります．

状態量が存在することや，状態量同士の間に成り立つ**特定の物質によらない関係**を教えてくれるのが，**熱力学の法則**です．一方，**特定の物質の熱力学**

的な性質は，物質ごとに定まる状態量同士の関係，すなわち**状態方程式**や熱容量によって決まります[2)]．

8.2.1　熱力学の第 1 法則

熱力学の第 1 法則は，熱と仕事の等価性を認めた上で，熱をエネルギーの一形態として取り入れ，**エネルギー保存則**を述べたものです．同時に，**内部エネルギー**という状態量の存在を示したものともいえ，熱力学の第 1 法則は，次のように定式化されます．

物質に外から仕事 W をし，さらに熱量 Q を与えると，物質の内部エネルギーが ΔU だけ変化し，数式では

$$\Delta U = W + Q \tag{8.1}$$

と表されます．ここで重要なことは，左辺の内部エネルギーは状態量ですが，右辺の仕事や熱は状態量ではないということです．つまり，（保存力ではない力による）仕事や熱は，どのような経路を経て熱平衡状態に達したかに依存します．

このように熱力学の第 1 法則は，状態量ではない仕事と熱の変化の和が状態量である内部エネルギーの変化量になることを表しています．

8.2.2　熱力学の第 2 法則

熱力学の第 1 法則では，熱と仕事の等価性に注目していますが，それだけでは熱の本質的な意味は捉えきれません．熱が他のエネルギー形態に比べて特殊であることを表現したものが**熱力学の第 2 法則**であり，その特殊性を表現する状態量として現れるのが**エントロピー**です．

熱力学の第 2 法則（の 1 つの表現）は，「**1 つの熱源から正の熱を受け取り，これをすべて仕事に変え，他に何の変化も残さないようにすることは不可能である**」，というものです．これは，仕事はすべてを熱に変えることができるが，熱はすべてを仕事に変えることができない，という経験的事実を

---

2)　以下では，特定の物質の熱力学的な性質として，特に状態方程式を取り上げます．熱容量については，他の熱力学の教科書を参照してください．

statistical mechanics

9 孤立系の統計力学

～ミクロカノニカル分布の方法～

物質は，無数ともいえる膨大な数の原子核や電子たちによって構成され，それらはミクロな世界の力学法則である量子力学に従って運動しています．一方で，熱力学で学んだように，熱平衡状態の物質のマクロな（観測できる）性質は，温度，体積，粒子数などほんの数種類の物理量により特徴づけられます．では，量子力学に従う膨大な数のミクロな粒子の状態と，熱力学で表されるマクロな系の少数の物理量はどのように関連づけられるのでしょうか？　その関連を明確にし，ミクロな世界とマクロな世界を橋渡しする理論的な方法が統計力学です．

9.1　ミクロ（量子力学）とマクロ（熱力学）を結びつけるには？

ミクロな世界の物理法則である量子力学とマクロな世界の物理法則である熱力学をどのように結びつけるかについて，まずはその考え方を簡単に見ておきましょう．詳細は，この後の節で学んでいきます．

前章でも説明したとおり，熱平衡状態にあるマクロな系を考えるには，どのような物理量を制御（＝固定）しているのかをはっきりとさせておく必要があります．例えば，断熱材で囲んだ箱の中の物質について調べるのであれば，（内部）エネルギー U，体積 V，粒子数 N を固定して実験することになります．一方，実験室のビーカーの中の物質について調べるのであれば，（実験室の温度と大気圧下なので）温度 T，圧力 P，粒子数 N を固定して実験することになります．

そして，実験する環境に応じて，周囲とエネルギーのやり取りをしない系，すなわちエネルギーが一定の系を**孤立系**，粒子のやり取りはできないが，エネルギーのやり取りはできる系を**閉鎖系**，エネルギーと粒子のいずれもやり取りができる系を**開放系**といい，それぞれは明確に区別する必要があります．

注目する系が孤立系，閉鎖系，開放系のいずれであるかに応じて，エントロピーやヘルムホルツの自由エネルギーやグランドポテンシャルなどの適切な状態関数を用いれば，状態方程式や熱容量を導くことができ，注目するマクロな系の熱力学的な特性を明らかにすることができます．

したがって，量子力学と熱力学を結びつける，ということは，マクロな系が置かれた環境を把握した上で，適切な状態関数をミクロな世界の情報，すなわち量子力学を用いて計算することに他なりません．どのような環境であっても量子力学から状態関数を計算するという点では同じですが，エントロピーやヘルムホルツの自由エネルギーやグランドポテンシャルなどの計算をしたい状態関数に応じて，計算方法が異なります（それぞれ，**ミクロカノニカル分布の方法**，**カノニカル分布の方法**，**グランドカノニカル分布の方法**といわれています）．

はじめて統計力学を学ぶと，ミクロカノニカル分布の方法，カノニカル分布の方法，グランドカノニカル分布の方法など，量子力学と熱力学の結びつけ方が複数あるため，なぜいくつもの方法があるのか，どの方法を用いればよいのかと混乱するかもしれません．しかし，マクロな系の置かれた環境に応じて主役となる状態関数が異なるという熱力学の考え方を理解していれば，状態関数ごとに量子力学からの計算方法が異なることも納得できるはずです．ただし，すべての計算方法が独立で互いに無関係というわけではなく，ミクロカノニカル分布の方法を基本としてカノニカル分布やグランドカノニカル分布の方法が導かれます．

9.2　等重率の原理とミクロカノニカル分布

9.2.1　ミクロな状態とマクロな状態の対応関係

ミクロな世界の物理法則である量子力学は，エネルギー保存則を満たします．したがって，量子力学ではエネルギーが一定の系を考えていることになります．そのため，ミクロな量子力学の世界とマクロな世界をつなげようとするときは，まずは内部エネルギー U（と体積 V と粒子数 N）が一定の系，すなわち孤立系の熱平衡状態を対象にするのが自然な考え方といえるでしょう．

$$\simeq \frac{3}{5}NE_{\mathrm{F}}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] \tag{13.32}$$

と表すことができます．

以上より内部エネルギー U が得られたので，熱容量 C は次のように簡単に求めることができます．

$$C=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{\pi^2}{2}Nk_{\mathrm{B}}\frac{T}{T_{\mathrm{F}}} \tag{13.33}$$

この結果を古典理想気体の熱容量 $3Nk_{\mathrm{B}}/2$ と比較するために割ってみると

$$\left(\frac{\pi^2}{2}Nk_{\mathrm{B}}\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)\Big/\left(\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}\right)=\frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_{\mathrm{F}}} \tag{13.34}$$

となります．ここで，典型的な金属のフェルミ温度 $T_{\mathrm{F}}\sim 10^5$ K と室温 $T\sim 300$ K を用いると，この比は 10^{-3} 程度となり，電子気体の熱容量は古典理想気体の熱容量に比べて非常に小さいことがわかります．

13.2　半導体入門 ～熱平衡状態における半導体の性質～

13.2.1　半 導 体

工学において重要な半導体の熱平衡状態における特性も，金属の場合と同様に，半導体中の電子を理想フェルミ気体として取り扱うことで理解することができます．

固体中の電子のエネルギー準位は波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ を用いて $\epsilon=\epsilon(\boldsymbol{k})$ と表されます．$\epsilon(\boldsymbol{k})$ に対する具体的な関数形は固体の結晶構造によって変わりますが，一般的な特徴として，電子が存在できないエネルギー準位の領域があります（図 13.3）．このようなエネルギー領域を**バンドギャップ**といいます．そして，バンドギャップ内にフェルミエネルギーが存在

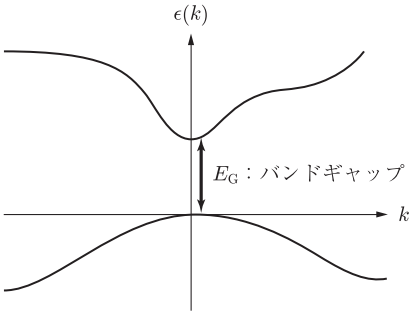

図 13.3

し，かつバンドギャップが数 eV 以下のものを**半導体**といいます（一方，バンドギャップが数 eV より大きなものを**絶縁体**といいます）．

また，フェルミエネルギーより低いエネルギー準位を**価電子帯**，高いエネルギー準位を**伝導帯**といいます．そして，半導体の中でも不純物を含まない半導体を**真性半導体**といいます．

13.2.2　真性半導体の基底状態と励起状態

真性半導体の基底状態（$T = 0\,\mathrm{K}$）では，フェルミエネルギー以下の価電子帯がすべて電子で占有されていますが，一方，伝導帯は電子が全く存在せずに，空になっています．このような状態に外から弱い電場をかけるとどうなるでしょうか？　半導体中の電子は，電場によるエネルギーをもらいますが，すでに価電子帯は電子が詰まっているので，パウリの排他原理により価電子帯の他の状態に行くことはできません．また，バンドギャップがあるため，伝導帯の空の状態に飛び込むこともできません．つまり，電場をかけても電子は動くことができません．これは電流が流れない，ということです．（金属の場合，バンドギャップが存在しないので，フェルミエネルギーのすぐ上に空いている状態があり，電場をかけると電子がそこに移動することができます．つまり，電流が流れます．）

ところが有限温度（$T > 0\,\mathrm{K}$）になると，熱により価電子帯の電子がバンドギャップを飛び越え，伝導帯に励起されます．その結果，伝導帯には電子が，価電子帯には電子の抜け穴（これを**正孔**といいます）が生じることになります．正孔は，電子が詰まっていたところから電子が抜けた状態なので，正の電荷をもちます．この状態に外から弱い電場をかけると，伝導帯の電子も価電子帯の正孔も動くことができるため，電流が流れます．このように伝導帯の電子や価電子帯の正孔は電流の担い手になるので，**キャリア**とよばれます．

半導体中のキャリアを制御することで，エレクトロニクスへの応用が可能になりますが，キャリアを制御するためには，まず熱平衡状態において半導体中にどれだけキャリアが存在するかを知ることが出発点になります．そこで以下では，**キャリア密度**といわれる電子や正孔の粒子数密度を統計力学の