物性論

佐藤 誠一

平成 14 年 2 月 3 日

目 次

第 1 章　物性論と量子論 **3**
1.1　物性論とは何か 3
1.2　量子論 3

第 2 章　金属 **6**
2.1　1 電子の 1 次元井戸型ポテンシャル 6
2.2　多粒子系への拡張 8
2.3　周期的境界条件 9
2.4　状態密度 11
2.5　高次元系への拡張 12
2.6　古典論と量子論の違い 14

第 3 章　絶縁体と半導体 **18**
3.1　周期的ポテンシャル 18
3.2　絶縁体と半導体 20
3.3　状態密度とバンドギャップ 20
3.4　光と物質の相互作用 22
3.5　不純物半導体 28

付 録 A　物性論 I 試験予想問題 (1999 年度) **29**

付 録 B　物性論 I 試験予想問題 (2000 年度) **33**

第1章　物性論と量子論

1.1　物性論とは何か

物性論 (solid state physics/condensed matter physics) とは、マクロな物質が示す熱的、電気的、磁気的、光学的、機械的諸性質を、ミクロな粒子の集合状態と運動状態とに基づいて説明しようという物理の分野である。ミクロな粒子の集合を扱うため、量子力学、統計力学等を基礎としている。また、英語名が示すように、固体に限らず、液体、時には気体をも扱うことになるのだが、今学期に扱うのは固体の性質となるだろう。

1.2　量子論

1.2.1　量子論で使う数学

以下、量子力学に対する数学的準備をする[1]。面倒なら飛ばしてもよいと想う。

ある演算子 $\hat{F}$ に対して関数 ϕ をうまく選ぶことで $\hat{F}\phi$ が ϕ の定数倍になるとき、即ち、

$$\hat{F}\phi = f\phi$$

が成立するとき、f を $\hat{F}$ の固有値(eigenvalue)、をに属する固有関数(eigenfunction) と言う。そして、同じ固有値に複数の固有関数が属し、且つそれらが他の定数倍で表されないとき、その固有値は縮退している(degenerated) という。また、この演算子 $\hat{F}$ を行列 A に、関数 ϕ をベクトル $\boldsymbol{a}$ にしたとき、$\boldsymbol{a}$ は固有ベクトルと呼ばれる。

直交座標系に於いて、

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_m^*\phi_n\,dx\,dy\,dz = 0$$

のとき、ϕ_m と ϕ_n は直交している(orthogonal) といい、

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_n^*\phi_n\,dx\,dy\,dz = 1$$

のとき、ϕ_n は規格化されている(normalized) という。これらを纏めて直交規格化条件は

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_m^*\phi_n\,dx\,dy\,dz = \delta_{mn}$$

[1] この辺りの内容は [1] に拠った。

と書ける。また、

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_m^*\hat{F}\phi_n\,dx\,dy\,dz=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_n^*\hat{F}\phi_m\,dx\,dy\,dz$$

が成立する $\hat{F}$ を**Hermite** 演算子(Hermitian operator) と呼ぶ。証明は省くが、Hermite 演算子の固有値は実数となる。

1.2.2　量子論の纏め

ミクロな粒子 (系) の状態は座標 q、時間 t に関する一価連続複素関数 $\phi(q,t)$ で表せる。

この関数 $\phi(q,t)$ を波動関数(wave function) という[2]。時間 t に於いて点 q の周り dq (一粒子の直交座標系では (x,y,z) の周り $dx\,dy\,dz$) 中に粒子のある確率は $|\phi(q,t)|^2\,dq$ に比例する。ϕ が規格化されていれば $|\phi(q,t)|^2\,dq$ は確率そのものを与える (確率解釈、コペンハーゲン解釈)。

運動量、角運動量、エネルギーといった古典的物理量 F は量子論に於いては Hermite 演算子 $\hat{F}$ へと置き換わる。その際に従うべき置換規則は第 i 番目の粒子に就いて、

$$(p_i)_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}$$

である。これに拠ると、一粒子系の x 方向の運動量、角運動量はそれぞれ

$$p_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\qquad l_x=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

と換わる。こうして得られた演算子 $\hat{F}$ の固有値 f は物理量 F を測定したときに観測されうる値である[3]。しかし、可能な固有値のどれが測定されるかはやってみなければ判らない。が、同じ測定を多数回行ったときの F の期待値 $<\hat{F}>$ は

$$<\hat{F}>=\frac{\int\phi^*\hat{F}\phi\,dq}{\int\phi^*\phi\,dq}$$

となる。

さて、演算子 $\hat{F},\hat{G}$ に対して、$\hat{F}\hat{G}\phi=\hat{G}\hat{F}\phi$ のとき、$\hat{F}$ と $\hat{G}$ は可換(commutative) という。可換な演算子は同じ固有関数系を持っている。$\hat{F}$ と $\hat{G}$ が可換ならば、それぞれに対応する物理量 F,G を同時に観測することができる (同時に確定値を持つという。)。だが、$\hat{F}$ と $\hat{G}$ が非可換のときは F,G を同時に観測することはできない。つまり、物理量 F,G の間に不確定性関係(uncertainty relation) が成立している (このような F,G を互いに共役 (conjugate) であるという)。

[2] この方法を波動力学といい、同じ議論を無限次元ベクトルと無限次元行列で行う方法を行列力学という。

[3] $\hat{F}$ の固有関数 ϕ は無限個あり、完備である。つまり、任意の関数 Φ に対して

$$\Phi=\sum_i c_i\phi_i$$

が成立する。

1.2.3 Schrödinger 方程式

以上長くなったが、上に述べたことは物性論の土台をなすものであって、あまり表出するものではない。大事なのは、上の議論を経て得られた (時間依存しない) **Schrödinger** 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}^2} + V(\boldsymbol{r})\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{1.1}$$

であり、これを実際の系に対して適用して解くことであろう。また、(1.1) は括弧内を**Hamiltonian** $\hat{H}$ で表して

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

と表すこともある。

第2章　金属

2.1　1電子の1次元井戸型ポテンシャル

簡単のために、1 次元の系の中に一つの粒子が、長さ L の線上にある場合を考える。すると、(1.1) は次のように表される。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right)\Psi(x)=E\Psi(x) \tag{2.1}$$

更に、ポテンシャル $V(x)$ は次のように表されるとする[1](図 2.1)。このようなモデルを自由電子モデルという。

$$V(x)=\begin{cases} 0 & (0<x<L) \\ +\infty & (\text{otherwise}) \end{cases} \tag{2.2}$$

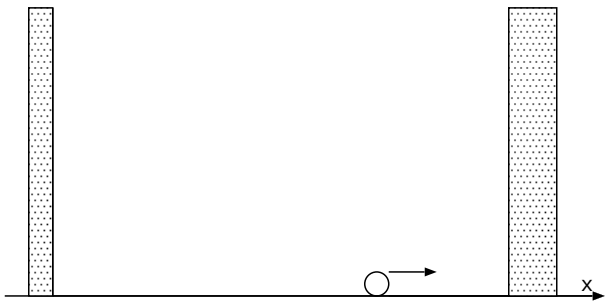

図 2.1: 1 次元井戸型ポテンシャル中の粒子

$0<x<L$ の場合に就いて (2.2) を (2.1) に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x)=E\Psi(x) \tag{2.3}$$

この一般解は、

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= c_1\exp\left(i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right)+c_2\exp\left(-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) \\ &\equiv c_1\exp(ikx)+c_2\exp(-ikx) \qquad \left(\text{ここで、}k\equiv\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) \end{aligned} \tag{2.4}$$

[1] n 次微分方程式を解くと、任意定数を n 個含んだ解 (一般解) が現れる。その解を実際の系に合ったものに決めるために、ある点での関数の値を条件として課す。この条件を境界条件(boundary condition(B.C.)) と云う。

である。ここで現れる k は波数(wave number) という量であり、単位長さ 2π に入っている波の数を表しているので、波の波長を λ とすると、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

が成立している。(2.4) に境界条件 $\Psi(0) = 0$ を代入すると、$c_1 + c_2 = 0$ なので、

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= c_1\{\exp(ikx) - \exp(-ikx)\} \\ &= 2c_1 i \sin(kx) \qquad (\leftarrow e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta) \\ &\equiv C\sin(kx) \end{aligned}$$

となる。これに境界条件 $\Psi(L) = 0$ を代入すると、

$$\Psi(L) = C\sin(kL) = 0 \tag{2.5}$$

$$\Leftrightarrow \quad k_n = \frac{n\pi}{L} \qquad (n \text{ は整数}) \tag{2.6}$$

を得る。

ここで、$n = 0$ のときを考えよう。このときは任意の x に就いて $\Psi(x) = 0$ となり、粒子が存在しないことになるので、不適当である。また、$n < 0$ のときは恒等式 $\sin(-\theta) = -\sin(+\theta)$ となるので、係数 C を (-1) 倍することで $n > 0$ の関数の値に戻すことができる (脚注参照)。結局、可能な n は正の整数のみとなる。よって、1 次元井戸型ポテンシャル中の粒子の波動関数は、

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= C\sin(kx) \\ &= C\sin(\frac{n\pi}{L}x) \qquad (n \text{ は正の整数}) \end{aligned} \tag{2.7}$$

となる[2]。結局、粒子が空間内に閉じ込められたことに因って、エネルギー、波数その他の物理量が離散的になった。これを量子化(quantization) という。

さて、この量子化した状態を表すことを考えよう。その際にはどのような値を以て代表値 (量子数) とするかは勝手で、波長 λ でもエネルギー E でもよい。ただ、等間隔 $\frac{\pi}{L}$ で並んでいる波数を採用しようということである。すると、各物理量は次のように表される。

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \qquad \lambda_n = \frac{2\pi}{k_n}, \qquad p_n = \hbar k_n,$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2$$

これを基に 1 つの電子が取りうるエネルギーを図示すると、図 2.2 の横棒上のみとなる。

---

[2] この時、定数 C は規格化条件

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx &= 1 \\ \Leftrightarrow \int_0^L |\Psi(x)|^2 dx &= 1 \\ \Leftrightarrow C^2 &= \frac{2}{L} \end{aligned}$$

に拠って決められる。が、係数 C は複素数であるので、C をただ一つには決められない。そこで、普通は一番簡単に $C = \sqrt{\frac{2}{L}}$ とする。

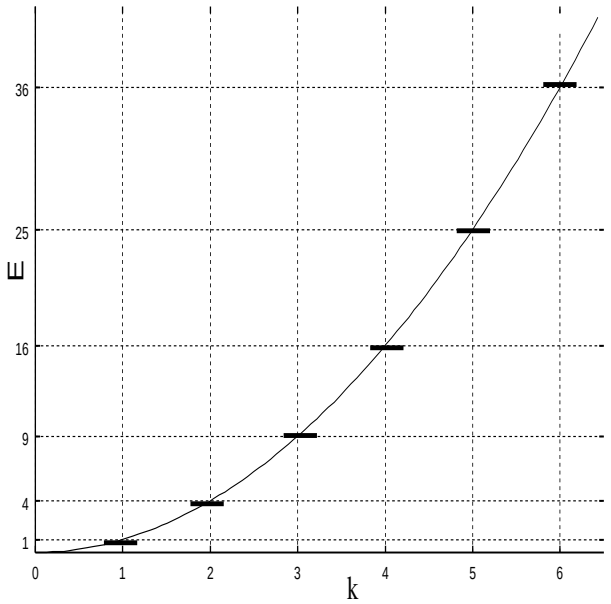

図 2.2: 1 次元井戸型ポテンシャル中での電子のエネルギー (軸上の値は文字定数を省略していることに注意)

2.2　多粒子系への拡張

さて、実際の金属中では、各々の原子が 1 つ以上の電子を出しており、系内には沢山の電子が存在するはずである。すると、波動関数が重なるため、Pauli の排他律が電子に対して適用されるし、電子-電子相互作用も考えなければならない。が、次の近似をして電子-電子相互作用に因る困難を回避することにする。

> 他の電子の存在に因って各々一電子の許容状態が本質的影響を受けることはない。但し、エネルギーの値は一定量上がるとする。

この近似を**Hartree** 近似(Hartree approximation) 又は一電子近似(one electron approximation) という[3]。これにより、一電子の場合の結果をそのまま多電子の場合に用いることができる。系内に N 個の自由電子があるとすると、Pauli の排他律より、下から $\frac{N}{2}$ 番目までの準位が全て電子に因って占有される (ここでは絶対零度の場合を考える)。このときの最高準位を**Fermi** 準位(Fermi level)、準位にある粒子の波数、運動量、エネルギーをそれぞれ、**Fermi** 波数k_F、**Fermi** 運動量p_F、**Fermi** エネルギーE_F と呼び (図 2.3)、

各々の値は、

$$\begin{aligned} k_F = \frac{N}{2} \times \frac{\pi}{L} &= \frac{\pi N}{2L} \\ p_F = \hbar k_F &= \frac{\pi \hbar N}{2L} \\ E_F = \frac{p_f^2}{2m} &= \frac{\pi^2 \hbar^2 N^2}{8mL^2} \end{aligned}$$

ここで、金属結晶の格子定数を a、各原子の出す自由電子数を z とおくと、

$$N = \frac{Lz}{a}$$

[3] これからの議論では、エネルギーが一定量上がるということも外して考えることがあるので、注意されたい。

となる[4]ので、これを k_F、p_F、E_F に代入すると、

$$k_F = \frac{\pi z}{2a}, \qquad p_F = \frac{\pi \hbar z}{2a}, \qquad E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2 z^2}{8ma^2}$$

を得る。ここで注目すべきは系の大きさ L が式の中に出ていないことである。

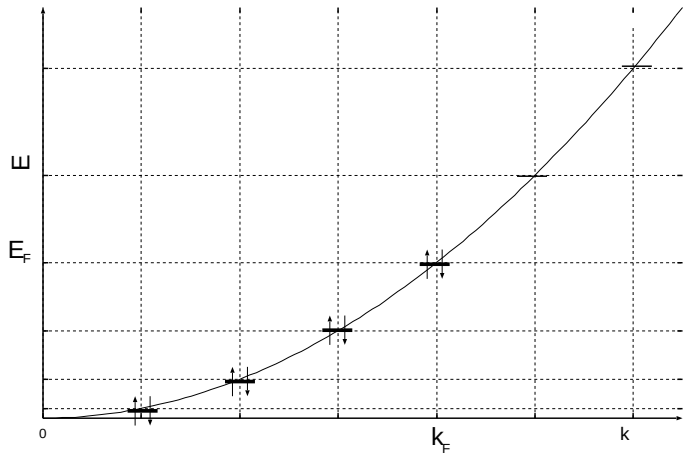

図 2.3: Fermi 波数と Fermi 準位

E_F の値は大体 10[eV] 程度の大きさ、速さにして光速の約 $1/100$ という高速となる。その速さのため、準位付近の電子は容易く外に飛び出してしまう。これが金属の電子供与性を説明すると言える。但し、上記の考えだけではその他の金属の性質を説明するのには少々不足である。そこで、新たな境界条件を考えることにしよう。

2.3 周期的境界条件

(2.1) を解くときの境界条件として、(2.2) の代わりに周期的境界条件(cyclic boundary condition)

$$\Psi(x+L) = \Psi(x) \tag{2.8}$$

を用いる。これは、図 2.4 のように、1 次元の “線” の両端を繋ぐことに相当する。

(2.8) を (2.4) に代入すると、

$$\begin{aligned} c_1 \exp[ik(x+L)] + c_2 \exp[-ik(x+L)] &= c_1 \exp[ikx] + c_2 \exp[-ikx] \\ \Leftrightarrow c_1 \exp[ikx](\exp[ikL] - 1) &= c_2 \exp[-ikx](1 - \exp[-ikL]) \\ \Leftrightarrow kL = 2n\pi \qquad (n \text{ は整数}) & \\ \Leftrightarrow k_n = \frac{2\pi}{L} & \end{aligned} \tag{2.9}$$

[4]マクロな系では $\frac{L}{a} \gg 1$ が成立している。しかし、$\frac{L}{a} \sim 1$ となったときには量子効果が顔を出すようになる。そのような系を mesoscopic 系という。

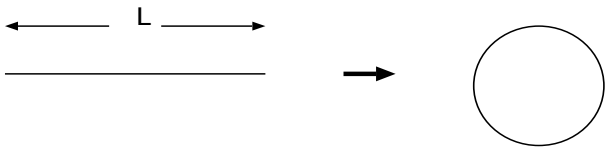

図 2.4: 周期的境界条件

となり、求める波動関数は、

$$\begin{aligned}\Psi_n(x) &= c_1 \exp\left[i\frac{2\pi}{L}nx\right] + c_2 \exp\left[-i\frac{2\pi}{L}nx\right] \\ &= c_1 \exp\left[ik_n x\right] + c_2 \exp\left[-ik_n x\right] \end{aligned} \tag{2.10}$$

となる[5]。
系内に N 個の自由電子があるとすると、Pauli の排他律より、下から $\frac{N}{4}$ 番目までの準位が全て電子によって占有される (ここでも絶対零度の場合を考えている)(図 2.5)。

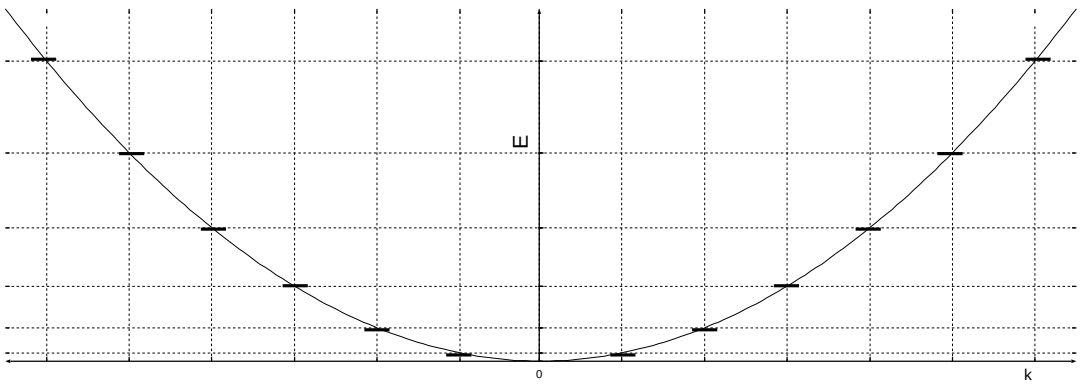

図 2.5: 周期的境界条件の下での 1 次元系の準位

すると、k_F、p_F、E_F 各々の値は、

$$\begin{aligned} k_F &= \frac{N}{4} \times \frac{2\pi}{L} = \frac{\pi N}{2L} \\ p_F &= \hbar k_F = \frac{\pi \hbar N}{2L} \\ E_F &= \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 N^2}{8mL^2} \end{aligned} \tag{2.11}$$

1 次元井戸型ポテンシャルの時と同様に、金属結晶の格子定数を a、各原子の出す自由電子数を z とおくと、

$$N = \frac{Lz}{a}$$

[5]今回は $n = 0$ のとき、$\Psi(x) = c_1 + c_2$ と、波動関数は位置に関わらず一定の有限値を取る。また、$n < 0$ の場合の波動関数に (-1) を乗けても対応する $n > 0$ の波動関数にはならない。よって、今回は n は自然数ではなく、整数値を取るのである。

となるので、これを k_F、p_F、E_F に代入して、

$$k_F = \frac{\pi z}{2a}, \qquad p_F = \frac{\pi \hbar z}{2a}, \qquad E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2 z^2}{8ma^2}$$

結局、井戸型ポテンシャルと同じ結果となっていることが判る。但し、準位間隔は $\frac{2\pi}{L}$ で、k が負や 0 でもよいことに注意。

さて、ここまでの結果に拠って、金属の電気伝導性を説明することができる。この 1 次元金属に電場を掛けるということは、今まで同じであった “右向き” と “左向き” に違いを生じさせることである。即ち、電場と同じ向きに進む電子は $e|\mathbf{E}|$ だけエネルギーが上がり (電子の電荷は負である)、逆向きに進む電子が同じ量だけエネルギーが下がるのである。これによって、左右対称であった電子の分布に偏りが生じる。これにより、今までは全体で見ればどちらにも動いていなかった電子の “集団” が、多くなった方の向き (図 2.6 の場合は x 方向) へと運動するように見える。それが電流となって観測されるのである。

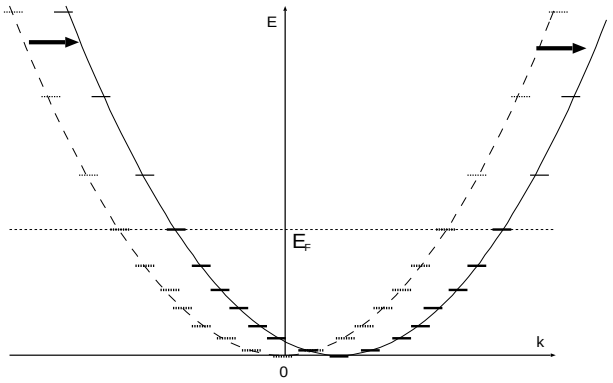

図 2.6: 電流が流れるときの電子の分布 (破線:$\mathbf{E} = \mathbf{0}$ のとき実線:$\mathbf{E} \neq \mathbf{0}$ のときで、太い横線には電子が存在し、細い方には存在しないことを表す)

ここで重要なのは、Fermi 準位のすぐ上に空の準位が存在し、且つ準位のすぐ下には電子が占めている準位があること、それに拠って、その電子が容易く空の準位へ遷移できることである。実際、絶縁体では Fermi 準位の近くに許容準位がない。

2.4 状態密度

さて、ここで、エネルギー空間での状態密度(density of state) $D(E)$ を次のように定義する。

$$D(E) = \frac{dN}{dE} \tag{2.12}$$

すると、(2.11) より、1 次元系の状態密度は、

$$D(E) = \frac{d}{dE}\left(\sqrt{\frac{8mL^2}{\pi^2\hbar^2}}E^{\frac{1}{2}}\right) = \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}}E^{-\frac{1}{2}}$$

となる。この状態密度という量は、エネルギー固有値が離散的である系では、エネルギー間隔の逆数となる。また、外部からの摂動に因って状態 $|i>$ [6] から状態 $|j>$ へと遷移する確率は、状態 $|j>$ における状態密度 $D(E_j)$ に比例する[7]。このことから、電子の遷移を考える際には系の状態密度を知ることが重要となる。

2.5　高次元系への拡張

さて、以上の議論を 2 次元、3 次元へと拡張する。ここでは、3 次元に就いて主に考えるが、変数を一つ減らせば 2 次元系になる。稜の長さ L の立方体中の電子に就いて (1.1) を解く。まず、Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\boldsymbol{r})=E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.13}$$

$\Psi(\boldsymbol{r})=X(x)Y(y)Z(z)$ と変数分離をすると、(2.13) は、

$$\begin{aligned}\frac{d^2X}{d^2x}YZ+\frac{d^2Y}{d^2y}ZX+\frac{d^2Z}{d^2z}XY+\frac{2mE}{\hbar^2}XYZ &= 0\\ \Leftrightarrow \frac{\frac{d^2X}{dx^2}}{X}+\frac{\frac{d^2Y}{dy^2}}{Y}+\frac{\frac{d^2Z}{dz^2}}{Z}+\frac{2mE}{\hbar^2}&=0\end{aligned} \tag{2.14}$$

これが恒等的に成立するので、各項は変数に依存しない。すなわち、

$$\begin{aligned}\frac{\frac{d^2X}{d^2x}}{X} &= k_x \qquad (=const.)\\ \frac{\frac{d^2Y}{d^2y}}{Y} &= k_y \qquad (=const.)\\ \frac{\frac{d^2Z}{d^2z}}{Z} &= k_z \qquad (=const.)\end{aligned}$$

と書ける。これらの方程式を周期的境界条件の下で解く。その結果、

$$\begin{aligned}E(\boldsymbol{k}) &= \frac{\hbar^2}{2m}\frac{2\pi}{L}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\\ &= \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)=\frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}|^2\end{aligned} \tag{2.15}$$

を得る。

1 次元のときから類推すると、各準位が k 空間内の格子点 (各点間の距離は $\frac{2\pi}{L}$) として表されている。そ

[6] 記号 $|>$ はケット (ket) と呼ばれ、$|a>$ が量子力学系の状態 a を表現する無限次元縦ベクトルである。横ベクトルのものをブラ (bra) と呼ぶ。このように、量子力学的状態をブラとケットで表すやり方は、Dirac に始まり、扱いやすいとのことで多く使われているらしい [2]。が、別に計算をするわけでもなさそうなので、ここでは単に状態のことであると考えてよいだろう。

[7] 摂動を H' をで表すと、遷移確率 P は、

$$P=D(E_j)\left|\frac{<j|H'|i>}{\hbar}\right|^2$$

となるらしい。

して、電子は半径 k_F の球面、即ち**Fermi** 面(Fermi surface) の内側の**Fermi** 球(Fermi sphere) を盈たしていると言える[8](図 2.7)。

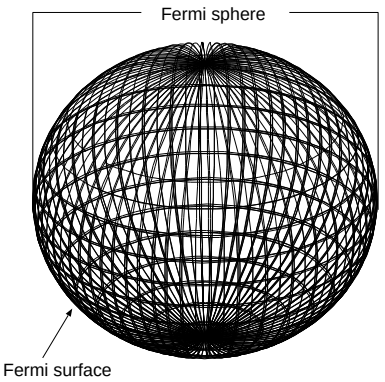

図 2.7: Fermi 面と Fermi 球 (球の半径は k_F)

この Fermi 球の体積は $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ で、格子点一つが占める体積が $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ なので、Fermi 球内には、

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3 k_F^3}{6\pi^2}$$

個の格子点が存在することになる。各格子点 (準位) には 2 個の電子が入るので、全電子数を N とすると、

$$N = 2 \times \frac{L^3 k_F^3}{6\pi^2}$$

これを解いて、

$$k_F = \frac{(3\pi^2 N)^{\frac{1}{3}}}{L}, \qquad E_F = \frac{\hbar^2}{2mL^2}\left(3\pi^2 N\right)^{\frac{2}{3}} \tag{2.16}$$

ここで、格子定数を a、各原子の出す自由電子の個数を z とすると、$N = \left(\frac{L}{a}\right)^3 z$ なので、これを (2.16) に代入して、

$$k_F = \frac{(3\pi^2 z)^{\frac{1}{3}}}{a}, \qquad E_F = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\left(3\pi^2 z\right)^{\frac{2}{3}} \tag{2.17}$$

(2.16) は Fermi 面より内側でも添字 F を外せば成立するので、(2.16) の N に就いて解いたものを (2.12) に代入すれば 3 次元系に対する状態密度が求められる[9]。

$$\begin{aligned} D(E) &= \frac{d}{dE}\left[\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2mL^2}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}\right] \\ &= \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2mL^2}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{2.18}$$

[8] 結晶が各軸方向に等方的である場合は Fermi 面は球面となるが、実際のところ、そのようなことは滅多にない。よって、Fermi 面は球面ではなく、一般的な曲面となる。

[9] ここではこのようにして求めているが、

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dk}\frac{dk}{dE}$$

を用いる方がよいかもしれない。なぜなら、N と E が今扱っていたように綺麗に関係付けられることなどそうなさそうだからである。

と、E の次数が 1 次元の場合と異なっていることが判る。

上と全く同様の議論を 2 次元に就いて $D \propto E^0$、即ち、E に依存しないという結果を得ることができる。以上を纏めると、エネルギーと状態密度の関係は図 2.8 のようになる。これは後にまた扱うこととなる (3.3 節)。

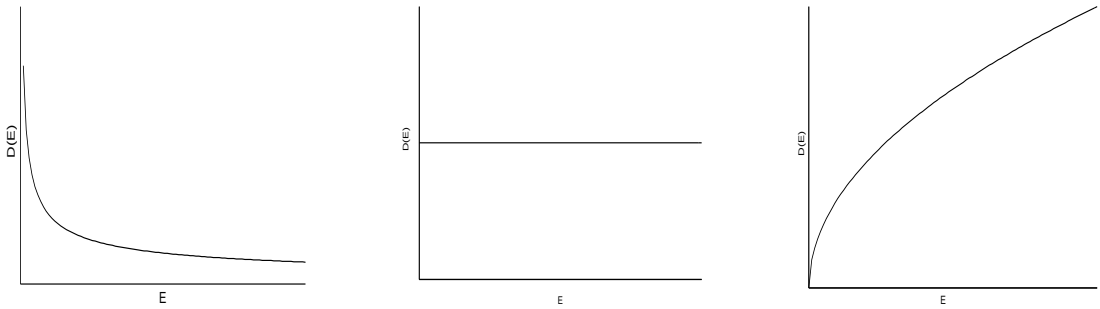

図 2.8: エネルギーと状態密度 (左から 1 次元、2 次元、3 次元の場合)

2.6　古典論と量子論の違い

電気伝導自体は量子論なしでも説明可能である。量子論がないと説明ができない事はないのだろうか? ここでは (金属の) 比熱と自由電子の磁化率に就いて言及する。

2.6.1　金属の比熱

まず、常温で固体はその構成元素に拘らず比熱が $3R$ (R は気体定数) となるという、**Dulong-Petit** の法則がある。また、低温では物質の比熱は T^3 に比例する。それらに対する説明は古典論では不可能で、量子論に拠って初めて可能となった。以下、古典論と量子論、両方の比熱の理論を概観する。

古典論の予想　古典統計力学では、エネルギー等分配則(principle of equipartiton) に拠り、1 つの自由度あたり $\frac{1}{2}k_BT$ のエネルギーが平均として与えられる。自由電子は (x, y, z) という並進運動の自由度の計 3 つを持つので、1mol の自由電子の内部エネルギー E_{fe} は、

$$E_{fe} = N_A \times 3 \times \frac{1}{2}k_BT = \frac{3}{2}RT$$

である。定積比熱 c と 1mol の物質の内部エネルギー E の間には、

$$c = \frac{\partial E}{\partial T}$$

の関係があるので、1mol の自由電子の定積比熱 c_{fe} は、

$$c_{fe} = \frac{\partial E_{fe}}{\partial T} = \frac{3}{2}R \tag{2.19}$$

また、固体のイオン芯に対しても等分配則を適用すると[10] 、1mol のイオン芯の内部エネルギー E_{ion} は、

$$E_{ion} = N_A \times 3 \times k_B T = 3RT$$

となるので、イオン芯の比熱 c_{ion} は、

$$c_{ion} = \frac{\partial E_{ion}}{\partial T} = 3R \tag{2.20}$$

となる。(2.19) と (2.20) より、古典論の予想する一価の金属の比熱の値は、

$$c = c_{ion} + c_{fe} = \frac{9}{2}R$$

となり、Dulong-Petit の法則に一致しない。また、自由電子を持たない絶縁体の場合は比熱の値はもっと小さくなる。多価金属だと自由電子が多いため一価金属よりも比熱がもっと大きくなってしまい、比熱が物質に依らず一定であるという部分にさえも一致を見ない。

量子論の予想　　一方、量子論の場合はどうだろう。量子論的に “温度が上がる” という現象は、粒子が周囲からエネルギー (熱) を受け取って上の準位に励起することと理解される。

電子はフェルミオンなので、周囲から $k_B T$ の熱エネルギーを受け取って励起しようにも、行き先の準位が既に他の電子に因って占められていた場合は励起することができない。そのため、熱励起が可能な電子は、$E_F - k_B T \leq E \leq E_F$ を満たすもののみとなる。つまり、室温で比熱に寄与する電子の割合が $\frac{k_B T}{E_F} \cong 10^{-2}$ のオーダーとなるので、電子比熱も大雑把には

$$c_{fe} \cong \frac{k_B T}{E_F} \times \frac{3R}{2} \tag{2.21}$$

と、古典論の予想の約 $1/100$ となる。

イオン芯の扱いは物性論 3 で講義されるので、ここで結果だけ述べるに留める。イオン芯の振動 (格子振動) も量子化され、その振動をフォノン(phonon) と呼ばれる仮想的な粒子 (準粒子という) に置き換えて考える。すると、フォノンの比熱 c_{ph} は、

$$c_{ph} = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \tag{2.22}$$

となる。ここで、Θ_D は**Debye** 温度(Debye temperature) [11] と呼ばれる温度で、これより周囲の温度が大きければ、(2.22) に於ける定積分の値がうまく寄与して、フォノンの比熱は $3R$ となる[12]。

(2.21) と (2.22) より、量子論に拠る一価金属の比熱の予想値は、

$$\begin{aligned} c &= c_{ph} + c_{fe} \cong 3R + \frac{1}{100} \times \frac{3R}{2} \\ &\cong 3R \end{aligned}$$

[10] 固体 (結晶) は、構成粒子が平衡点近くで振幅の小さい振動をしているものと考えることができる。このとき、固体全体の内部運動は、基準振動の集まりとして記述される。各基準振動の運動エネルギーもポテンシャルエネルギーも平均値は $\frac{1}{2}k_B T$ となるので、一つの基準振動辺り $k_B T$ のエネルギーが分配される (調和振動子に対する等分配則)。

[11] 格子中での音速 v、1mol の試料の体積 V を用いて

$$\Theta_D = \frac{N\hbar v}{R} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

[12] アルカリ金属の Θ_D は Li を除いて全て 170K 以下である。一般に硬い物質は Θ_D が大きい。

となる。また、$c_{ph} \gg c_{fe}$、つまり、固体の比熱はフォノンに因るものが主なので、自由電子があろうとなかろうと比熱は $3R$ となる。つまり、Dulong-Petit の法則と合致する (Debye 温度が室温より高い場合はこの限りではない)。

また、$T < \Theta_D$ のとき (低温のとき) には、ここでもまた (2.22) の定積分がうまく寄与して、$c_{ph} \propto T^3$ を満たす。ここでも電子比熱は殆ど寄与しないので、前に述べた $c \propto T^3$ も説明できる。

2.6.2　自由電子の磁化率

まず、磁性に関する用語の定義をする。

磁性 (magnetism)：外部磁場に因って物質が自らの状態を変えて新たに磁場を作り出す現象。

磁気モーメント (magnetic moment)$\boldsymbol{\mu}$：磁気双極子モーメント $\boldsymbol{m}$ [13]に対して

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\boldsymbol{m}}{\mu_0}$$

で定義される量。

磁化 (magnetization)$\boldsymbol{I}$：単位体積当たりの磁気モーメント。

$$\boldsymbol{I} = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dV}$$

磁化率 (magnetic susceptibility)χ：物質を外部磁場 H の中に置いたときに生ずる磁化 I に対して

$$\chi = \frac{dI}{dH}$$

で定義される量。磁場も磁化もベクトルなので、χ も本来は 2 階テンソルになる。

磁化という現象は外部磁場に対して電子がそのスピンを揃えようとする現象と考えることができ、磁化率はその “効率” のようなものと考えられよう。そのため、スピンの方向を揃えようにも外部からの熱振動のため、完全には揃えられないということが起きる。つまり、磁化率は温度 T に依存する。しかし、Na,K,Al といった典型金属の磁化率は殆んど温度に依存せず $\chi \cong 10^{-11} \sim 10^{-10}[\mathrm{m^3\ mol^{-1}}]$ の正の値を取り (常磁性(paramagnetism))、普通の物質 (共有結合性やイオン結合性の物質など) の磁化率は同程度の大きさで負の値を取る (反磁性(diamagnetism))。そして、Fe,Ni,Cr,Nd といった磁石になる物質のみがちゃんと温度に依存し、大きな磁化率を持つ (強磁性(ferromagnetism))。ここまでの結果によって説明が可能なのは典型金属の温度非依存性の磁性現象の一つ、**Pauli** 常磁性である。

外部磁場 H は磁気モーメント μ に $U = -\mu H \cos\theta$ の位置エネルギーを与える。簡単のため、H と μ は平行 ($\theta = 0$)、絶対零度とする。磁場が働く相手は電子なので、磁気モーメント μ は電子一つの磁気モーメントである Bohr 磁子 μ_B とおく。

さて、上向きに磁場を掛けたとすると、スピン上向きの電子は $+\mu_B H$、下向きの電子は $-\mu_B H$ のエネルギーを得ることになる。そのため、上向き電子はスピン方向を替えてエネルギーを得しようとするが、系が Fermi 縮退しているために $E_F - \mu_B H < E$ を満たす電子のみがスピン方向を替えることとなる。その数は

[13]双極子モーメントに就いては電磁気学でやったはず。二粒子では $\boldsymbol{m} = q\boldsymbol{d}$ である。

大体 $\mu_B HD(E_F)$ である。これだけの数の電子が磁化に寄与するため、磁化率は、

$$\begin{aligned} I &= \mu_B \cdot \mu_B HD(E_F) \\ &= \mu_B^2 HD(E_F) \\ \rightarrow \chi &= \frac{dI}{dH} = \mu_B^2 D(E_F) \end{aligned}$$

と、確かに温度に依存しない。

また、$\mu_B H$ は $H = 1[\mathrm{A/m}]$ の磁場[14] に対して $7.5 \times 10^{-11}[\mathrm{eV}]$ と、E_F に比べて非常に小さいことから、磁化率自体が小さいことも説明できる。

[14] $B = \mu_0 H$ より、約 12[T]。東大工学部で一番強い超伝導磁石が 12T、世界最強の電磁石は 3000T 程度。

第3章　絶縁体と半導体

第 2 章で金属に就いて考察をした。では、このようなモデルを改良して絶縁体や半導体を考察することにする。

3.1　周期的ポテンシャル

今までのモデル (自由電子モデル) では、電子はイオン芯からの Coulomb 相互作用も受けることなく、完全に自由に動いていた。ここを次のように改める。

電子はイオン芯に因って弱いながらも相互作用を受け、その結果電子波は散乱を受ける[1]。

格子定数を a とすると、**Bragg** の反射条件 $2a\sin\theta = n\lambda$ を満たす波長の電子波は、結晶格子に因って散乱を受ける。1 次元では、入射角 θ は常に $\frac{\pi}{2}$ なので、散乱はそのまま反射となると考える[2]。さて、Bragg 条件を満たす波数 k は、

$$k_n = \frac{\pi}{a}n \tag{3.1}$$

となる。そして、進行波 e^{ik_nx} と反射波 e^{-ik_nx} が重なって 2 種類の波 ψ_1 と ψ_2 ができる。その表式は面倒なので数係数を省いてゆくと、

$$\begin{aligned}\psi_1 &\sim e^{ik_nx} + e^{-ik_nx} \sim \cos(k_nx)\\ \psi_2 &\sim e^{ik_nx} - e^{-ik_nx} \sim \sin(k_nx)\end{aligned}$$

となる。これらの波は進行波ではなく、定常波である[3]。さて、$|\psi|^2$ は電子の存在確率 P を表すので、図 3.1 のようになり、ψ_1 の方はイオン芯と同じ位置、ψ_2 の方はイオン芯の丁度中間の存在確率が高くなる。
つまり、自由電子の場合よりも前者はエネルギー的に安定に、後者は不安定になる。その結果、自由電子

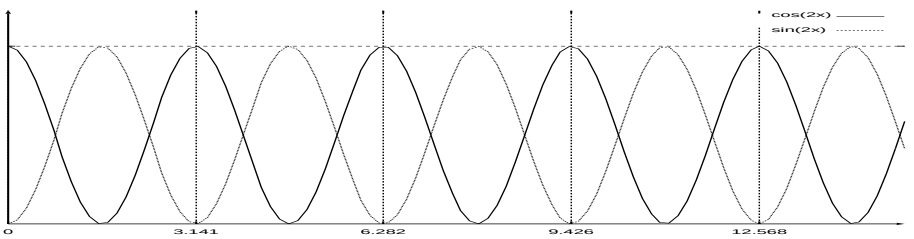

図 3.1: 結晶格子中の 2 つの定常波

[1] このように、イオン芯から相互作用は受けるが、束縛はされない電子のことを遍歴電子という。
[2] この電子波の反射という現象は、電子を粒子と見なしたときには、フォノンが電子に衝突して (吸収されて) 電子に $\Delta k = k_{ref} - k_{inc} = -2k_{inc}$ の波数 ($p = \hbar k$ より運動量で言うと $-2\hbar k_{inc}$) の変化を与えたことになるだろう。
[3] 時間変数 t が入っていないので判りづらいが、これらの議論は全て $t = 0$ で考えていると思われる。

モデルでは放物線であった $E-k$ のグラフは、$k=\frac{n\pi}{a}$ で上下に分かれ、エネルギー値が存在しない領域が現れる (図 3.2)。この領域を禁止帯(forbidden band) またはバンドギャップ(band gap)、その幅をエネルギーギャップと呼び、$-\frac{\pi}{a}<k<+\frac{\pi}{a}$ の波数領域を第一 **Brillouin** ゾーン(還元波数領域)、$-\frac{2\pi}{a}<k<-\frac{\pi}{a}$ と $+\frac{\pi}{a}<k<+\frac{2\pi}{a}$ の波数領域を第二 **Brillouin** ゾーン、以降同様に第三、第四 Brillouin 域と呼ぶ。

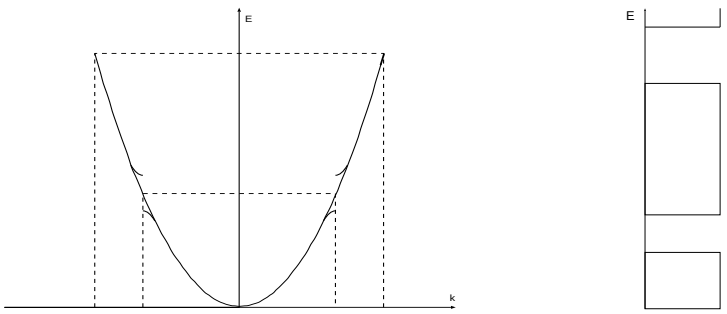

図 3.2: エネルギーギャップ (右図では横軸に意味はない)

第一 Brillouin ゾーンに入っている準位の数は、

$$\frac{\frac{\pi}{a}-\left(-\frac{\pi}{a}\right)}{2\pi/L}=\frac{L}{a}=N_i$$

と、イオン芯の数[4]と等しい。他の Brillouin ゾーンも同数の準位が存在する。よって、各 Brillouin ゾーンには $2N_i$ 個の電子が入りうる。つまり、格子点の出す電子が偶数個のときには、Fermi 面がゾーン境界と一致するために、電場に因って得る位置エネルギーでは上の準位に遷移できなくなってしまう。つまり、このような物質は電気伝導性を持たない絶縁体(insulator)、半導体(semiconductor) となる (図 3.3)。

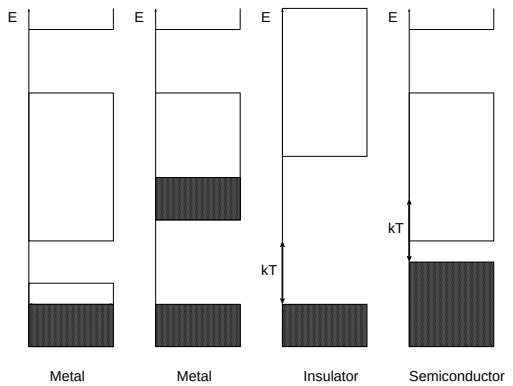

図 3.3: 金属、絶縁体、半導体

[4] 多原子イオンの場合もあるので、格子点の数と言った方が適当。

3.2　絶縁体と半導体

電子はフェルミオンなので、温度 T[K] のときに電子が $E \sim E + dE$ にいる確率 $f(E)\,dE$ は、

$$f(E)\,dE = \frac{dE}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) - 1} \tag{3.2}$$

となる。(3.2) を Fermi-Dirac 分布式という。これによると、絶縁体の電子の中のいくつかは熱励起をして、バンドギャップの上にある空軌道ばかりの伝導帯(conduction band) に存在するようになる。伝導帯ではすぐ上の準位が空いているので、電場によって電子はその波数を変えることができる。つまり、励起電子は電気伝導に与ることができる。また、その電子の熱励起によって、絶対零度では電子で一杯だったバンド (充満帯(filled band) または価電子帯(valence band) という) には電子が抜けてできた空席が残される。この空席を正孔またはホール(hole) といい[5]、正の電荷を持つ粒子と同じように振る舞うので電気を運ぶ。結局、絶縁体では電子とホールの二つが電気を運び、それらをキャリアーと呼ぶ。

しかし、キャリアーの数はエネルギーギャップの幅に依存する。室温程度の温度下でこれらの電子によって電流が何とか流れる程度のギャップ幅は約 3[eV] 程度であり、これよりもギャップ幅が大きいものを絶縁体、小さいものを半導体と呼ぶ。つまり、室温が高いところだと絶縁体、半導体の境界は違ってくることになる (図 3.3)。

上の議論から解るように、半導体や絶縁体は加熱されるとキャリアーが増えるので電気伝導度は上がる。金属は逆に格子振動が激しくなるので、加熱によって電気伝導度が下がる。これは金属と絶縁体の重要な違いである。

3.3　状態密度とバンドギャップ

3.1 節で考えたバンドギャップを各次元に就いて考え、エネルギーに対する状態密度で表したのが図 3.4 である。エネルギー固有値が離散的な系では状態密度はエネルギー間隔の逆数となることから、1 次元系でのみ状態密度が無限大に発散するということが起こるのがわかる。これを Kohn 異常と呼び、1 次元系特有の物性 (Peierls 転移など) の説明の基礎となるらしい。

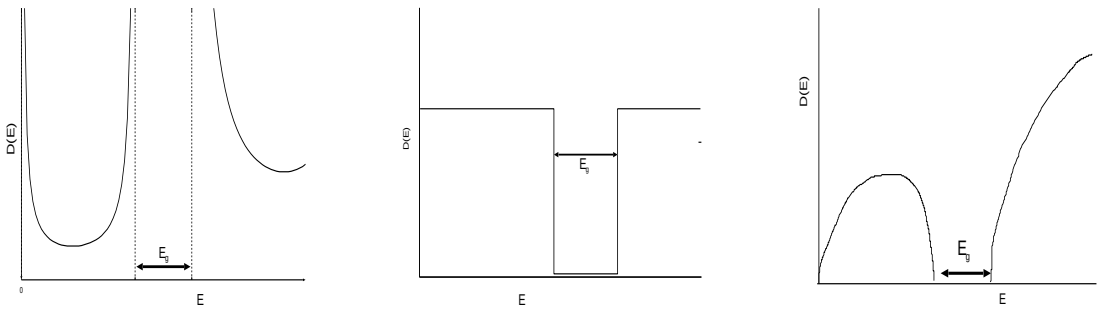

図 3.4: バンドギャップと状態密度 (左から 1 次元、2 次元、3 次元の場合)

状態密度 $D(E)$ は定義式 (2.12) より、$D(E)\,dE$ は、$E \sim E + dE$ の範囲内にある状態の個数を表していた。これに温度 T[K] における Fermi-Dirac 分布式 (3.2) を乗けた $D(E)\,f(E)\,dE$ は、温度 T[K] のとき、

[5] 余談だが、半導体に就いてのホール効果のホールは人名 Hall であって、正孔の hole ではない。

E ~ $E + dE$ の範囲内にある電子の個数を表している。ということは、物質中の電子数を N_0 とすると、

$$N_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)\, f(E)\, dE$$

である。また、同様にして、一定範囲内にある伝導電子の個数 N_e とホールの個数 N_h も求められる。それらは、伝導帯の最小エネルギーを E_X、価電子帯の最大エネルギーを E_Γ、それぞれから ϵ だけ離れたエネルギー範囲内にある伝導電子とホールの個数は、

$$N_e(\epsilon) = \int_{E_X}^{E_X+\epsilon} D(E)\, f(E)\, dE\,, \qquad N_h(\epsilon) = \int_{E_\Gamma-\epsilon}^{E_\Gamma} D(E)\ (1 - f(E))\ dE$$

と表される。すると、伝導電子とホールの総数はそれぞれ

$$N_e = \int_{E_X}^{+\infty} D(E)\, f(E)\, dE\,, \qquad N_h = \int_{-\infty}^{E_\Gamma} D(E)\ (1 - f(E))\ dE$$

となる[6]。そして、このようなとき、温度 T[K] における Fermi エネルギー E_F は $N_e(\epsilon) = \frac{1}{2}$ の成立する E として定義される。よって、状態密度が図 3.5 のように伝導帯の状態密度の形と価電子帯の状態密度の形が同じであるならば、E_F はギャップの中央に来る。しかし、実際の物質は図 3.6 のように、伝導帯と価電子帯が非対称であるため、E_F はギャップの中央ではなく、上もしくは下に来るようになる。

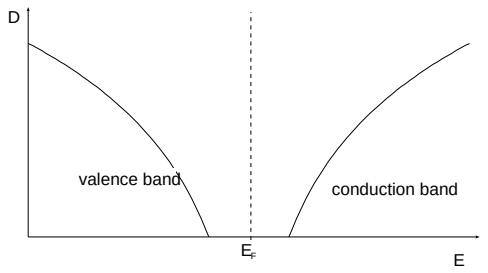

図 3.5: 状態密度が対称の場合

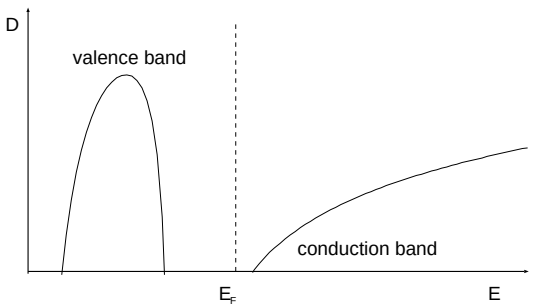

図 3.6: 状態密度が非対称の場合

[6] 有限温度の下ではこの積分は解析的に解けないので、近似をして解いたり、または数値的に計算してしまう。

3.4　光と物質の相互作用

3.4.1　不純物準位

バンドギャップはイオン芯と価電子との相互作用が大きいほど広くなる。そして、その幅と丁度等しいエネルギーを受け取ることで電子は伝導帯へと遷移するのであった。ここでは、その外部から与えられるエネルギーが光である場合を考えよう。

もしある物質のバンドギャップが 3[eV] より大きい場合は、その物質は可視領域の光 ($1.5 \sim 3$[eV]) を吸収することはなく、無色透明となる。こうした物質の多くは絶縁体である (cf. 3.2 節)。しかし、ルビー (ruby) やサファイア (sapphire)、ダイヤモンド (diamond) といった、宝石に分類される物質の中には、色が着いているのに絶縁体であるものがある。ルビーもサファイアもコランダム (corundum) という鉱物 (アルミナ、鋼玉ともいう。化学式は Al_2O_3) であり、コランダムのバンドギャップは 10[eV] なので、仮令単結晶と雖も赤い色が着くはずもなく、無色透明となる。しかし、コランダム結晶中の Al^{3+} が占めるサイトを Cr^{3+} が置換する (図 3.7) と赤色が現れる[7]。

しかし、コランダム結晶中の Al^{3+} が占めるサイトを Cr^{3+} が置換する (図 3.7) ことによって色が現れる。

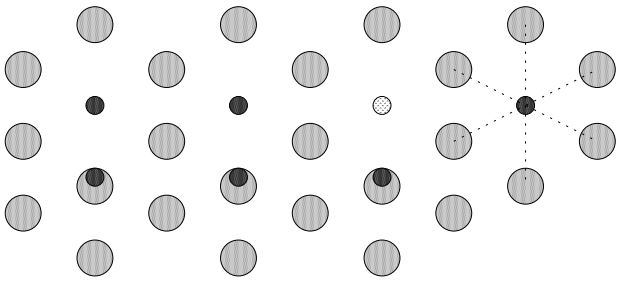

図 3.7: Al^{3+} の Cr^{3+} による置換

つまり、バンドギャップ中に不純物による準位ができて、その新たな準位間での遷移のエネルギーが丁度青や黄緑の光に相当するためにそれらの光の吸収が起きてコランダムが赤く見えるのである (このような色を他色という)(図 3.8)。ただし、あまり不純物が入ってしまうと全体の吸光度が大きくなり過ぎるためか、赤ではなく灰色になってしまう。実際、最も佳いとされる鳩血色のルビーの Cr 含有率は 1% 程度という。

サファイアやダイヤモンドの場合も着色の機構は全く同じで、サファイアの場合は Cr^{3+} の他に Fe^{3+} や

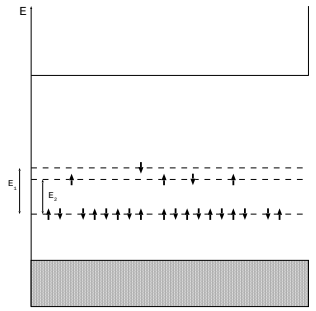

図 3.8: 不純物準位

[7] コランダムのうち赤いものをルビーと呼び、他の色のものを総称してサファイアという。そのため、サファイアには青の他に紫、緑、ピンク、黄などの色がある。

Ti^{3+}が不純物となり、ダイヤモンドの場合は C の一部が N や B に置換されることでピンク、黒、緑、黄色といった色調が現れる [4]。

では、この不純物準位はどのようにして生じるものなのだろうか。図 3.7 から分かるように、コランダム中で Al^{3+}:$[Ne]3s^2$ は正八面体六配位構造の中心となっている。さて、このサイトを Cr^{3+} が埋めるわけだが、その電子配置を考えると、Cr^{3+}:$[Ar]3d^14s^2$ なので、d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} の 5 つの軌道のどれかに電子が入ることになる。さて、ここで中心のサイトと周囲の O^{2-}のサイトの位置関係を考えると、$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} の二つの軌道は O^{2-} のある方向に伸びる (ように xyz 軸を定められるのでそうする) のに対して、d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} の 3 つの軌道は丁度 O^{2-}の間隙方向に伸びる。そのため、これら 2 つの間にはエネルギー的に差ができ、結果として 5 重に縮退していた $3d$ 軌道は縮退が解け、二つに分裂する (図 3.9)。

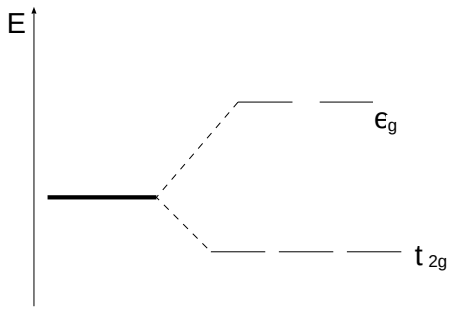

図 3.9: d 軌道の結晶場分裂

更に、実際のコランダム中では完全な正八面体構造を結晶がとっていないために、現在は縮退している e_g 軌道や t_{2g} 軌道もその縮退が解ける。こうしてできた 5 つの軌道が不純物準位となっているのである。

3.4.2 遷移を決める選択則

これ以降下付き添字の f は終状態 (final state) を、i は始状態 (initial state) を表すとする。
今までは光の吸収に関してエネルギー保存則

$$E_f - E_i = h\nu$$

のみを考えてきた。しかし、この他にも光の吸収の可否を決める規則がある。これらの規則を選択則(selection rules) と呼び、次の 3 つの選択則がある。

- エネルギー保存則による選択則
- パリティによる選択則
- 運動量保存則による選択則

では、順に残り二つの選択則を考える[8]。

[8]その前にいくつか光について復習をしよう。 まず、光は電磁場の振動が伝播していくもので、横波である。横波とは、進行方向に対して垂直方向に変位をもつ波のことである (図 3.10。光の場合は、進行方向と電場の振動方向と磁場の振動方向は互いに直交している)。しかし、電場と磁場、物質と相互作用をするのは殆んどの場合電場である。
さて、光はどのようにして得られるのだろうか。光は、蛍光灯やレーザーといった、励起状態からのエネルギー放出の他に、荷電粒子を加速度運動させることで光を出すことができる。要するにアンテナがしていることである。

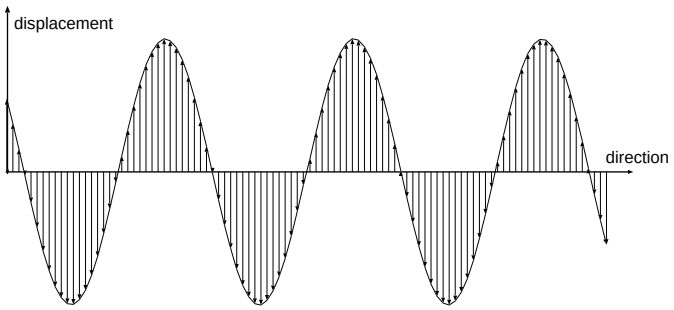

図 3.10: 横波の変位方向

パリティによる選択則　　パリティとは偶奇性とも訳され、対称性に関する言葉である。光は電場の振動なので、光と荷電粒子とが相互作用するということは、荷電粒子が励起状態に遷移することの他に、光によって作られた電場が電荷を分極 (polarize) させるということと言える。エネルギーをもらっての遷移についてはもう考えたので、分極について少し考えることにしよう。

分極とは、もともとは電気的に中性だったものが外部の影響によって正電荷と負電荷に分かれることである。今の場合は、ある軌道から別の軌道に遷移するときに、電荷の “重心” が移動することと言い換えることができよう。ここで “重心” と引用符を付けたのは、波動関数の符号も考慮に入れているために古典的な重心のイメージとは若干違うためである。では、その “重心” を求めて遷移との関係を考えるのだが、結論だけ言うと、次の積分 (分極の行列要素という)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_f \, e\boldsymbol{r} \, \psi_i \, dq$$

が 0 である遷移は禁制遷移となる。より簡単に言うと、方位量子数 l に対して、$l_f - l_i = 0$ の遷移が禁制遷移となる。何故かというと、繰り返しになるかもしれないが、光は電場の動きなので、光と電荷との相互作用では必ずエネルギーの交換と電場による電荷の分極が同時に起こる。それなのに $l_f - l_i = 0$ の遷移は分極ができない。ということは、エネルギーの交換 (吸収) も不可能である、そういうことであろう。

さて、ルビーに戻ろう。前の議論からも解るように、ルビーの不純物準位間の遷移は $3d \rightarrow 3d$ なので $\Delta l = 0$ の原則によると禁制遷移であり、青や黄緑の光を吸収できないことになる。だが、実際のルビーでは結晶格子が歪んでいるためにクロムの $3d$ 軌道も歪み、そのお蔭で分極の行列要素がゼロでなくなる。これによって Cr^{3+}による光の吸収が可能となるのである。

以上の議論をよく考えてみると、粒子の位置 $\boldsymbol{r}$ が確定でないと分極の行列要素自体を計算できないことに気づく。つまり、粒子の位置がある程度はっきりしている場合にはパリティによる選択則が有効となるが、粒子の位置が不確定である場合には、そのルールは適用できないのである。そして、不純物原子中の電子は前者に属することはは納得できよう。では、固体中の遍歴電子(感じるポテンシャルはゼロではないが、かといって一つのイオン芯に囚われてもいない電子) は、運動量が確定値をとっているため、位置は不確定 ($\Delta x \Delta p \geq \hbar$ より) だが、一体どうなるのだろうか?

運動量保存則による選択則　　電子による光吸収についての運動量保存則は

$$p_f - p_i \quad = \quad p_{photon} = \frac{h}{\lambda_{photon}}$$

$$\Leftrightarrow k_f - k_i \quad = \quad k_{photon} = \frac{1}{2\pi\lambda_{photon}}$$

だが、光の運動量とはどのくらいだろうか。ここで、光速を c とすると、

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{\lambda\nu} = \frac{E}{v} = \frac{E}{c}$$

であり、これと Fermi 面付近の電子の速度が光速の $1/100$ 程度であったことを考えると、光の運動量は電子の運動量に比べて非常に小さく、無視してよいことが解る。すなわち、どんなに大きなエネルギーを光が持っていようとも、エネルギー図で真上に許容状態がない限り、光によって遍歴電子は遷移できなくなってしまうことになる。そして、図 2.5 を見ればわかるように、“真上に準位がある” ようなことはあり得ない。結局、運動量保存則を守ろうとすると遍歴電子は光を全く吸収できないことになる。しかし、実際には遍歴電子は光を吸収している。つまり実際の物質は “真上に準位がある” ことを示唆する。これを一体どう説明したらよいだろうか。

3.4.3 波数の還元

前節で、実際の物質では “真上に準位がある” ということが示唆されたわけだが、結論から言えば、これは波数の還元(reduction) という操作を今までのモデルに加えることで解決できる。ここからの議論は波数を扱うので、引っ掛かりを感じたら 3.1 節の議論に立ち戻ると何かとよいかもしれない。

そこでは、格子によって反射された電子波は、反射前とは符号のみが逆の波数で進行することになった。これによって帯境界ではエネルギーが上下に分裂したわけである。さて、このときには図 3.11 上の P 点と Q 点、または R 点と S 点は互いに同じ点であるといえる。なぜなら、格子による反射によって P 点と Q 点との間及び R 点と S 点との間は容易に動くことができるからである。ここでは、特に帯境界上の点同士が同じ点になるということに注目するとよいと思う。

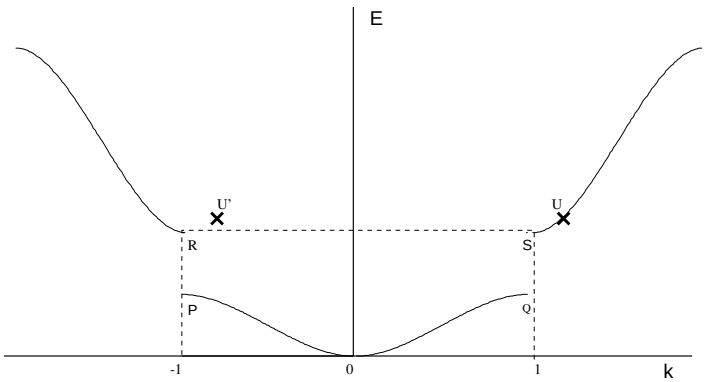

図 3.11: 拡張波数表示

そこで、S 点から波数が Δk だけ大きい点 U を考える。R 点と S 点とは同じなので、点 U は R 点から波数が Δk だけ大きい点 U' と区別がつかなくなる。同様にして、第一 Brillouin 域以外の全帯域の点を全て第一 Brillouin 域へと還元することができる (図 3.12)。

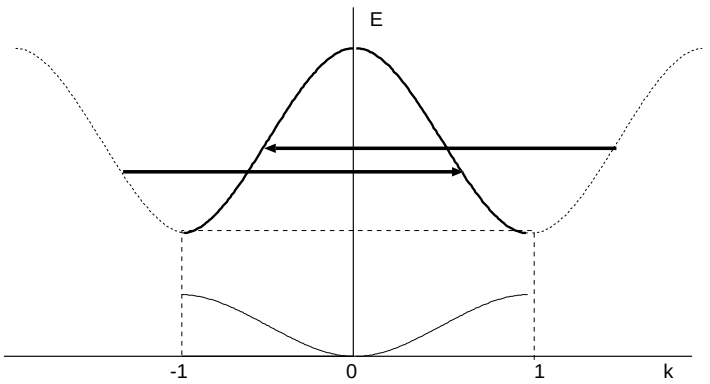

図 3.12: 波数の還元

そして、第三 Brillouin 域まで還元した結果が図 3.13 である。波数の還元というのを考えることによって、ある点の “真上に準位が存在する” ようになり、“垂直方向の遷移” の説明が可能となった。つまり、光を直接吸収して電子が伝導帯へと遷移したり、光を直接放出して電子が価電子帯へと遷移することの説明ができたことになる。

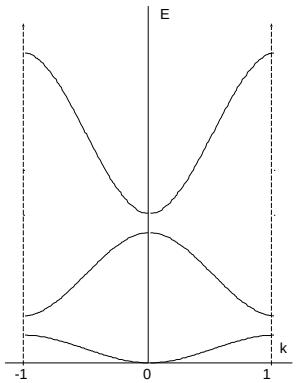

図 3.13: 還元波数表示

但し、ここで注意したいのは、還元波数表示をされているからといって、取ることのできる波数 k が $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ に限定されてしまっているのではないことである。還元波数表示とは、波数が $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ の範囲内にない電子波について考える時に、格子振動から受け取る $\Delta k = \pm\frac{2\pi}{a}$ だけの波数変化を考慮に入れると、上の範囲内にある電子波と区別が付かなくなる、それならば真上に準位があるのが判り易いように第一 Brillouin 域に全て纏めて描いてしまおう、ということをなのである。

3.4.4 直接遷移と間接遷移

この節でこれまで述べてきたのは、電子が光を直接授受して遷移をする、所謂直接遷移(direct transition)であった。この “直接” の語から連想されるように、間接遷移(indirect transition) も存在する。間接遷移とは、運動量の選択則によって光の授受のみでは遷移ができないが、他の助けも借りることにより起きる遷移である。その原因となるのは主として格子振動 (フォノン) との相互作用である。が、間接遷移は光の授受と格子振動との相互作用が同時に起こらなければならないため、遷移の確率は直接遷移に比べて非常に小さい。つまり、直接遷移性の物質と間接遷移性物質とのバンド構造の違いは図 3.14 のようになっている。

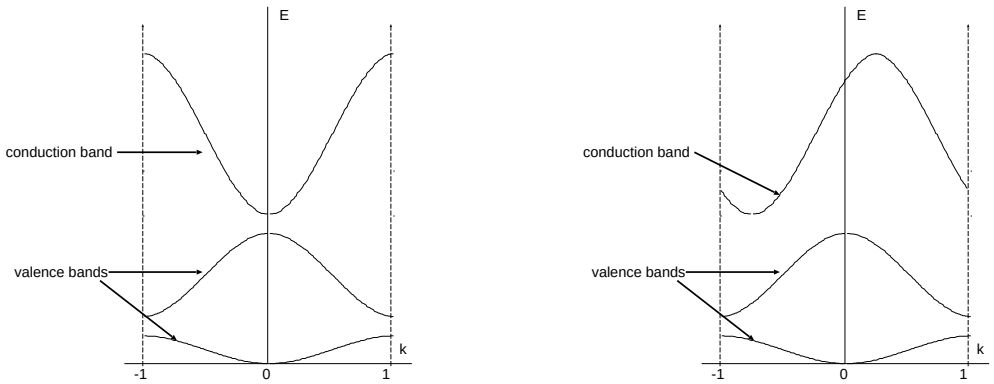

図 3.14: 直接遷移性物質のバンド構造 (左) と間接遷移性物質のバンド構造 (右)

突然だが、同じ半導体であっても、GaAs は半導体レーザー (laser, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) や発光ダイオード (LED, Light-Emitting Diode) といった光デバイスとして用いられるのに対して、Si は光デバイスには用いられない。その理由が、図 3.14 に基づいて説明されるのである。

ある数だけの電子が励起されて[9]伝導帯にあり、それと同数のホールが価電子帯にある状態を考える。このとき、励起電子は伝導帯の極小点付近に、ホールは価電子帯の極大点付近に貯まっている。そして、励起電子は一定確率で価電子帯に落ち込む (これを “励起電子とホールが再結合する” と表現する)。ここまでは GaAs も Si も同じである。しかし、GaAs のように図 3.14 の左側のようなバンド構造を持っている直接遷移型半導体の場合は、再結合前後の電子の運動量 (波数) 変化はないと言ってよい。そのため、エネルギー差に相当する波長を持った光を放出するだけで遷移が可能である。それに対して、Si のように図 3.14 の右側のようなバンド構造を持っている間接遷移型半導体の場合は、再結合前後の電子の運動量変化が大きい。そのため、運動量を殆ど持たない光の放出だけでは遷移が不可能となる (何故なら、光の運動量は電子のそれに比べて非常に小さいから)。これが GaAs は光デバイスとして使われるが Si は使われないことへの説明である。

[9]励起に必要なエネルギーの供給源は光に限らず何でもよい。レーザーの場合は電池からの電気エネルギーと光エネルギーだろう。

3.5　不純物半導体

3.2 節で半導体の定義をした。半導体とは、バンドギャップが 3[eV] 未満の絶縁体のことであった。しかし、“生まれつき”の半導体 (真性半導体 (intrinsic semiconductor) という) の他に、人工的にバンドギャップを調節して造られた半導体 (外来半導体 (extrinsic semiconductor) という) も存在し、真性半導体同様に応用上重要な役割を担っている。その外来半導体の代表格として、不純物半導体(impurity semiconductor) がある。不純物半導体とは、絶縁体の中に微量の不純物をドープ(dope) して、バンドギャップの中に新たな準位を作ることで半導体としたものである。原理的には、ルビーが赤くなった原理を用いて絶縁体を半導体にしているのである。但し、不純物準位の作り方には二種類ある。一つは、価電子帯のすぐ上 0.1[eV] 程度に空の不純物準位を作るやり方。もう一つは、伝導帯のすぐ下 0.1[eV] 程度に電子で満たされた不純物準位を作るやり方である。前者を**p** 型半導体(p-type semiconductor)、後者を**n** 型半導体(n-type semiconductor) と呼び、p 型半導体の不純物準位を、電子を受け取るところからアクセプター準位(acceptor level)、n 型半導体の不純物準位を電子を与えるところからドナー準位(donor level) と呼ぶ (図 3.15)。

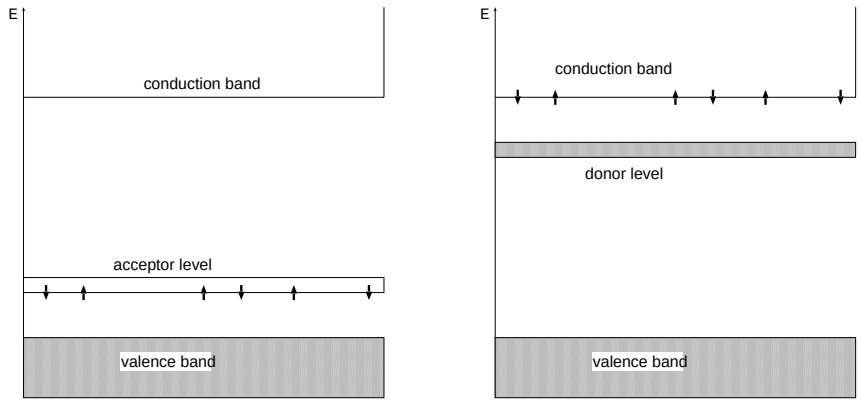

図 3.15: p 型半導体 (左) と n 型半導体 (右)

これらの物質の Fermi エネルギーはどうなるだろうか。n 型半導体の場合を定性的に考えよう。ドナー準位によって伝導帯により多くの電子が存在するようになるので、$N_e = \frac{1}{2}$ となるエネルギーはドナー準位がないときよりも上にくるだろう。そして、不純物濃度が大きくなると、励起電子が増えるので、E_F はより上にくることが予測される。p 型半導体の場合は丁度逆である。

付 録A　物性論I 試験予想問題(1999年度)

物性論I　平成 12 年 3 月 6 日 試験予想問題[1](以下の問題を複合した問題が出ます) Good Luck!　担当：北澤宏一、高木英典

長さ L の 1 次元の物質があったとし、この中で電子のポテンシャルはどこでも均一とする。物質の両端は結ばれていて、環状になっている。

1. 電子に対する定常状態での Schrödinger 方程式を書け。
2. 境界条件を設定してみよ。
3. 満足な解を求めよ。
4. エネルギーの安定な方から n 番目の状態の波長、波数 k、エネルギーを求めよ。各状態を 5 つ程度、エネルギーの低い順に図示してみよ。
5. 状態密度を表現する式をエネルギーの関数として求め、図示せよ。

いま、この物質中に複数の電子がある時、電子同士の相互作用は電子のポテンシャルを全体として変化させるだけで、上記の 1 電子に対する許容状態がそのまま多数電子に対しても成立すると仮定する (平均場近似、または Hartree 近似)。ただし、Pauli の排他律が適用されると仮定する。全部で N 個の電子が存在するとし、これが間隔 a で並んでいる原子から z 個づつ供給されることを考慮して $N = zL/a$ としておこう。

1. このとき電子で占有される状態を波数– エネルギー図に示し、電子で占有される状態の波数範囲 ($-k_F$ から $+k_F$ までとする) を求めよ。
   また、電子で占有される最高のエネルギー E_F を求めよ。

2. E_F 付近で準位間はエネルギー的にどの程度離れているか? これが k_BT などに比べて十分に小さいためには、L にどのような条件が必要か? L が小さいと準位間エネルギーが大きくなり、量子論的効果が出てくることを考察せよ (現在、盛んに研究されている量子細線、量子ドットなどの微細素子ではこの効果を使う)。
   一方、L がマイクロメーター以上では、状態間のエネルギーの跳びが小さいので、連続的なバンドと

[1]都合により番号等が改めてありますが、内容は変えていません。

して考えて構わないことをここで理解しよう。ただし、状態の個数が数えられるので、状態はあくまで量子化されており、「状態密度」を考えないといけない。このことは、原子で 1s、2s、2p、などの状態を全て区別して考えることと同様である。

ところで上記問題においては、内殻電子はすべて原子に強く束縛されており、物質中で原子から離れて自由の身になる可能性のある電子として価電子だけを考えている。この価電子から見ると、原子はイオン芯として周期的に配列している。
そこで、次に価電子に対して、イオン芯が距離に依存する引力相互作用を及ぼすことを考慮することにしよう。ただし、その作用はイオン芯に因って電子波が散乱されることを通じてのみ考慮することにする。散乱の効果が強く表れるのは $k = \pm\frac{n\pi}{a}(n$ は整数$)$ の回折が生じる波数付近の状態だけである。

1. なぜ、この波数で回折が生じるのかを図を用いて示せ。これは X 線回折などの場合とまったく同様である。1 次元の場合を考えよ。

2. 回折が生じたことにより、環に沿って右回りの進行波 $(k > 0)$ と左回りの進行波 $(k < 0)$ とは同一の重みで混じり合う。これによって生じる新たな波が定在波 (ある定まった位置が常に波の節となる) であることを示せ。

3. その定在波に相当する状態には、同一の波長であっても、エネルギーの異なる 2 つの状態が存在することを説明せよ。また、そのエネルギー差は、イオン芯が電子を引き付けるポテンシャルの大小に依存することを説明せよ。そして、これがバンドギャップを与えることを説明せよ。

4. 周期的に配列するイオン芯の存在により生じたバンドギャップを含めて、波数とエネルギーの関係を図示せよ。

5. $k = -\frac{\pi}{a}$ から $k = +\frac{\pi}{a}$ の状態の全てに電子を充填したとすると何個の電子が収容できるか。この一番安定なバンドの領域を第 1Brillouin ゾーン (BZ) と呼ぶことにしよう。その次に安定なバンドは $k = -\frac{2\pi}{a}$ から $k = -\frac{\pi}{a}$ までと $k = +\frac{\pi}{a}$ から $k = +\frac{2\pi}{a}$ までの 2 つの領域を合わせたものになる。この 2 番目に安定なバンドの領域を第 2Brillouin ゾーンと呼ぶことにしよう。第 2Brillouin ゾーンにも同数の電子が収容できることを確認せよ。
この考察を一般化すると、原子 1 個あたり偶数個の電子を持つ場合には、ちょうどギャップまで電子が詰まる。
ただし、ここで注意すべきことは、ギャップは周期的な電子散乱体の存在によって生じたことである。もしも、原子が 3 個ずつ組みになって周期格子を作っていたとしたら、単位格子の中には 3 個の原子がある。電子波の回折は周期の単位 a によって決まるが、この中には 3 個づつの原子が入っている。したがって、上記において、「原子 1 個あたり何個の電子」とした議論は正しくは「単位格子あたり何個の電子」として議論しなければならない。すなわち、奇数の電子を持つ原子が周期的に配列して金属となっている時、何らかの理由により、この原子が 2 個づつ組を作ると、その物質は金属にならないことを理解せよ。このように格子が変形する現象を電荷密度波とよび、ポリアセチレンなどの有機伝導体で重要な概念となる。

6. 上記の考察から、物質を金属と絶縁体の 2 つに分類することができることを説明せよ。ただし、小さなギャップを有する絶縁体を半導体と呼ぶことにする。地球上 (室温の世界) では、どの程度のギャッ

プで絶縁体と半導体を区別するのが適当か? ラフでよいから推定せよ。

半導体における電子の励起について考える

1. Fermi 分布関数の表式を書き、金属と純粋な半導体の場合につき状態密度の分布図とともに定性的に図示せよ。ただし、絶対零度と有限な温度 2 つについて示せ。

2. シリコンのような半導体につき、価電子数が 1 だけ多い不純物原子 (ドナー) がドープされた時にできる不純物準位について述べよ。逆に価電子数が 1 だけ少ない不純物原子 (アクセプター) がドープされた時にできる不純物準位について述べよ。ただし、水素原子の電子の束縛エネルギーは量子化学から求められたものを使って良いとする。

3. ドナーを含む半導体 (n 型半導体) とアクセプターを含む半導体 (p 型半導体) につき、十分低温 (室温付近) では、Fermi 準位がそれぞれドナー準位付近、アクセプター準位付近となることを考察せよ。絶対零度と高温でも考察せよ。(バンドギャップが 1eV 程度の半導体としよう)

4. n 型半導体では、ドナーから伝導帯に励起されている伝導電子の数が室温付近でほとんど温度に依存しないことを説明せよ (出払い領域)。ドナー準位は十分に浅いものとする。
   また、この温度ではドナーはほとんど電子を失い、+1 価にイオン化したドナーとなっていることを考察せよ。
   これと同様、バンドギャップが 1eV 程度の p 型半導体では、価電子帯から電子がアクセプター準位に励起されたことで生じた価電子帯中のホールの数が、室温付近でほとんど温度に依存しないことを説明せよ (出払い領域)。また、この温度ではアクセプターはほとんど電子をトラップしており、
   -1 価にイオン化したアクセプターとなっていることを考察せよ (この問題はきちんと記述するにはかなりアドバンストな問題である)。

5. pn 接合を形成すると電子が接合界面付近で移動し、電気二重層ができることにつき、図を用いて考察せよ。
   また、バンドが接合界面付近で曲がることを説明せよ (アドバンストクラス)。

6. pn 接合にバイアス電圧を印加し、電子あるいはホールがどのような場合に流れるかを考察し、電流–電圧特性を示す図を定性的に描け (アドバンストクラス)。

7. 順方向に電流を流すと、n 型半導体から p 型半導体に電子が流れ込む。しかし、p 型半導体では、伝導帯中に伝導電子が存在することは平衡状態では許されない。したがって、この流れ込んだ電子は、p 型半導体中で消失する。消失は p 型半導体中に多数存在するホール (価電子帯に空いている準位) に電子が落ち込むことで起 (電子とホールの再結合)。このとき、バンドギャップ幅とほぼ同一のエネルギーの光を発する場合がある。GaP など、バンドギャップが 1.5eV 程度以上になると
   この光は可視光になる。この現象を用いた素子が発光ダイオード (LED) である (これは問題でなく豆知識)。これがレーザーになるには、さらに電流を増し、且つ半導体も特殊なバンド構造でなければならない (物性論 II)。

8. 物質と光の相互作用につき考えるところを述べよ。キーワード：純粋な絶縁体は透明。だがギャップ内に不純物が準位を作ると色がつくことあり。金属は透明か?半導体はなぜ不透明? (可視光のエネルギー範囲は大略 1.5 – 3eV)

付 録B　物性論I 試験予想問題 (2000年度)

2001 年 3 月 5 日　物性論 I 試験のための予想問題

北澤宏一

試験問題は以下の問題の中から数題出されます。「原理をどの程度理解しているか」を重視します。最も基本的な仮説からスタートして飛びのないように議論を組み立ててみて下さい。ただし、どこかに飛躍がある場合には、その点を明記して、次に進んで下さい。その点は将来において解決すれば、理解できることになります。多くの場合、すべてを理解することは不可能です。どこかに論理の飛躍がある場合が多いです。
試験の記述の仕方は、自分が教科書を書くつもりのスタイルが最も望ましいと考えます。

1. z 個の価電子を有する同一種類の原子が間隔 a で 1 次元周期格子を形成している。価電子は各原子の束縛を離れ、この固体中に広がっている。各イオン芯はそれら価電子に対して弱い引力相互作用を及ぼしている。このような固体の電子状態を量子力学的に予想せよ。仮説の部分には (仮説) と注釈を示して述べよ。$z = 1, 2, 3, 4, 5$ の場合について電子状態を図示せよ。
   回答で使うことが予想される補助図 : $z = 5$ の場合。各ゾーン内のバンドに単位格子当り電子が 2 個ずつ収容されることの確認を含めよ。またエネルギ ーギャップが生じる理由についても記述せよ。

2. 金属の Fermi 準位 (三次元では Fermi 面) について、

   (a) 右に示すようなバンド図において定性的にどこに位置するか

   (b) Fermi 準位近傍に多数の状態密度が存在することはどのような物性と関連するか。そして、なぜ?

3. 半導体、絶縁体とはどのような物質か。バンド図を用いて答えよ。半導体と絶縁体の差は、電気的には、室温で価電子帯から伝導帯へ電子が励起されているかどうかで区別する。
   いま、価電子帯と伝導帯の電子状態が双方ともあるエネルギー E_v と E_c とに凝縮していると仮定した単純なモデルを採用し、Fermi-Dirac 分布式 $f(E)$ を適用して、バンドギャップの大きさが 3[eV] の場合の、室温での単位体積あたりの励起電子個数を求めよ。このとき、E_v と E_c とにはそれぞれ、Avogadro 数 (10^{23} 個) と同程度の許容状態が $1[\mathrm{cm}^3]$ に存在するとする ($N(Ev) = N(Ec) = 10^{23}[\mathrm{cm}^{-3}]$)。Fermi-Dirac 分布式を適用する時、総電子数の保存を考慮すると、

$$N(E_v)\{1 - f(E_v)\} = N(E_c)\{1 - f(E_c)\}$$

   となることから、未知のパラメータとしての E_F が決定され、この場合、$E_F = \frac{E_v - E_c}{2}$ になるはずであることに注意。こうして得られる励起電子密度は、実際上、励起電子数を無視できる値となるはず

である。実際の半導体はもっとも高純度に精製したものでも (例えばテンナインとかイレブンナインといわれる極限的精製技術を用いても母結晶原子数の 10^{-10} から 10^{-11} の不純物が存在する)、室温でも、それ以上の励起電子が存在することになる[1]。

4. 半導体であるシリコンに V 価の不純物である As がドープされたとする。この As 原子の 5 個の価電子のうち 4 個は結合に参加するが (すなわち、それらの電子状態は価電子帯中の状態を占める)、残り 1 個はギャップとの相対関係において、どのエネルギーに状態を作るか? それはなぜか? (ドナー準位 E_D)。

   逆に III 価の B がドープされた場合を考えよ (アクセプター準位 E_A)。

5. 真性半導体 (不純物を含まない) における Fermi 準位の位置について定性的考察を行え。多くの教科書などで Fermi 準位はバンドギャップ中央に描かれている場合が多い。これは正しいか? 次ページ図 2 に示す 3 つのケースについて考えよ。a は伝導帯と価電子帯の分布が上下対称な場合であり、特殊なケースである。Fermi 準位がギャップ中央からどちらにずれるか、その回答は図においてやや誇張した表現で与えられている。一般には b か c のケースとなるが、多くのケースでは b になる。その理由は価電子帯より伝導帯のエネルギー幅が大きいために、単位エネルギー当たりの状態密度としては通常伝導帯の方が小さくなる方が多い (図 1 でエネルギーの高いバンドと低いバンドを較べてみよ)。

6. n 型半導体では、室温でドナー不純物の濃度に近い濃度の伝導電子が伝導帯中に熱励起されているという。それはなぜか? (Fermi 分布則と電子総数の保存則を考えてみると定性的に分かる) 電子総数の保存はドナー準位の濃度 N_D と伝導帯の状態密度分布 $D(E)$ とを用いて、

$$N_D \{1 - f(E_D)\} = \int D(E)\, f(E)\, dE \qquad (\text{ただし、積分は伝導帯でとる})$$

   と表現される。第 1 項はドナーから失われた電子数 (イオン化されたドナーという)、第 2 項は伝導帯に励起された電子数である。価電子帯からの励起は無視できる。この式を E_F をパラメータとしてよく眺めると、N_D がゼロからある値に増加する時 (実際の半導体では N_D は母結晶原子濃度の ppm 程度から 1 万分の 1 程度までドープされる) E_F は真性半導体でのギャップ中央付近から急速に E_D に近づき、さらに E_D を超えて、E_C(伝導帯の下端) に達することすらあり得ることが理解できるであろう。$E_C - E_D$(ドナーの深さ) は講義では約 0.1[eV] であることを予言したが、実際の Si などの半導体ではこれよりさらに小さく 0.05[eV] 程度以下になっている (その理由は電子の有効質量が、実際の半導体中では真空中よりも軽くなっているためであるが、ここでの議論にとって本質的ではない。後の物性論で学ぶ)。

7. 光の運動量は小さいということを講義で述べた。可視光の波数 k は、電子のバンド図で典型的な波数スケール $\frac{p}{a}$ に比較すると何分の一程度か?

[1] 白川博士が合成したポリアセチレンは $(CH)_n$ と当初予想された。とすれば単位胞当たりの価電子は 5 個である。素直に考えるとこれは一次元金属になるはずである。しかしながら、この物質は金属にはならなかった。その構造は結合間隔が 1 つおきに長短があり (単結合二重結合が交互に繰り返す)、むしろこの高分子は $(C_2H_2)_n$ と表記すべきものであることが分かった。するとこの高分子は C_2H_2 の単位胞当たり価電子を 10 個含む。したがって、バンドギャップを有することが説明される。このポリアセチレンにヨウ素をドープすると電気陰性度の大きなヨウ素は I^- となり、その濃度に応じてポリマー鎖から電子を引き抜く。したがって、十分な量のドーピングがなされれば、高分子鎖は金属的な導電性を示すようになる (2000 年のノーベル化学賞はポリアセチレンの合成に成功した白川博士と、そのドーピングによる伝導化に成功し、理論的背景の説明に成功した Stanford 大学の二教授に授与された。)

このことにより、シリコンが優秀な発光ダイオードやレーザーになれず、逆に、GaAs が発光デバイスとしてよく用いられる理由をバンド構造に基づいて述べよ。

8. ルビーでは不純物である Cr イオンが緑光を中心に吸収し、そのために赤の光が透過する。カットされた宝石の裏側よりその光が反射されて目に届くために、ルビーはピンクに見えると説明した。このことはアルミナ母結晶が作る結晶場とクロムの $3d$ 軌道との相互作用が関連すると仮定して説明されている。それはどのような相互作用か? クロムがアルミナ中で作る不純物準位を定性的に予想せよ。

9. 物質の光吸収について、光のエネルギーが電子で占有された状態と電子非占有の状態とのエネルギー差に等しくなければならないことを述べた。エネルギー保存則の他に満たされねばならない条件についても考察せよ。

10. 可視光の波長が $400 \sim 800$[nm]、$1.5 \sim 3$[eV] であることを基本として、金属、半 導体、絶縁体の光との相互作用について考えよ。半導体では光を吸収して電気伝導度が高くなる (光伝導) 物質がある。その性質はコピー機や自動カメラの光検知などに広く使われる。光伝導が生じる理由を述べよ。(電流がほとんど流れない半導体中にキャリヤ (伝導電子とホール) が生じることを述べる)

11. 物性論 I の講義の中でアドバンストコースとして紹介した事柄がある。それらのうち、あるいは、自分がアドバンストコースと感じた事柄のなかで興味を持ったことを選び、その面白さを原理的に述べよ。

中間試験では「期末試験までにはもう少しがんばれ」という意味を込めてかなり辛目の点をつけました。A は全体で 10 人程度、B は 30 人程度、C は 60 人程度、D は 30 人程度、E は 20 人程度でした。期末試験および全体では、駒場方式の相対的な点数ではなく、絶対評価とします。すなわち、優良可不可のそれぞれの人数に制限はありません。全員が優になってくれれば、それは最も望むところです。私を喜ばせる解答は「用いる仮説を明記し、モデルの条件を記述し、それ以降の論理構築をとばさずに予言に辿りつく。そしてその予言と現実の物性とを比較考察し、必要ならば、モデルのどこがまだ不十分かを考える」タイプです。ご参考まで。

なお、採点された答案の返却を望む人は、やや大きめの封筒に住所と学生番号を書いて試験答案とともに提出下さい。3 月末にはお送りできるでしょう。

関連図書

[1] 大野公一, 量子物理化学

[2] 藤田重次, 量子統計物理学

[3] 近角聰信, 物性科学入門

[4] ダイヤモンド展冊子