

## 2.6 状態密度と占有確率

量子力学の粒子性において極めて重要な量は状態密度である。例えば、フェルミの黄金律は遷移確率と遷移速度（遷移比）を計算することを可能にする。この問題を異なる次元 ( $d=1,2,3$ ) において一般的に議論する。後ほど低次元半導体の構造のためにこれらの結果が必要になる。特に様々な次元での状態密度に関する議論は調和振動子ほど一般的に扱われていないため、この問題にはしばらく時間を費やしさらに細部まで考える。このセクションの終わりに古典粒子やフェルミ粒子、ボーズ粒子の熱力学的平衡における占有確率を述べる。

波動関数  $\phi(\mathbf{r})$  で説明される粒子を考える。 $\mathbf{r}$  の周りの  $d\tau = dx dy dz$  のとても小さい範囲でその粒子を見つけられる。確率  $w$  は

$$w(\mathbf{r})d\tau = \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\tau \quad (2.62a)$$

である。

その粒子はその系のどこかに存在しなければならないので  $w(\mathbf{r})$  以下のように規格化される。

$$\int w(\mathbf{r})d\tau = \int \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\tau = 1 \quad (2.62b)$$

ここで関数  $\phi$  は  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  の形でも表せる。規格化されたもとでは、因子が与えられる。

$$\phi(\mathbf{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

規格化条件(2.62b)により次の式が成り立つ。

$$\Omega^{-1} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\tau = \Omega^{-1} \int d\tau = \Omega^{-1} V_{\text{system}} = 1 \quad (2.64)$$

ここでいう  $V_{\text{system}}$  は考えてる物理系の体積である。つまり、 $\Omega$  はまさに系の体積になる。平面波の項の前にゼロの係数を避けると、それはその系が物理的に関連のある部分のすべてを含むほど大きいと仮定できる（ただし無限ではない）。もっとも単純な選択は、長さ  $L$  の箱、より正確には3次元では立方体、2次元では正方形、1次元では直線である。この手続きボックス内の規格化として知られる。

つまり、

$$V_{\text{system}} = L^d \quad d = \text{系の次元} \quad (2.65)$$

$$\Omega^{\frac{1}{2}} = L^{\frac{d}{2}} \quad d = 3, 2, 1 \quad (2.66)$$

このような箱で存在できる波動ベクトルは境界条件によって制限される。

もし箱の周りに高い障壁があると仮定すれば図 2.3a のような節を波動関数は持つ。したがって、波の波数  $\mathbf{k}$  の成分である  $k_i$  は次の式を満たす。

$$k_i = n_i \frac{\pi}{L} \quad n_i = 1, 2, 3 \dots \quad i = 1, \dots, d \quad (2.67)$$

ここで指数  $i$  はすべての次元において実行できる。

このような波は定常波である。すなわち同じ振幅の波 2 つのコヒーレントな重ね合わせだ。したがって、以下では波数  $\mathbf{k}$  の正の値のみを考える。様々な状態は  $k_i$  軸に対して感覚  $\Delta k_i$  で等しく配置されている。

$$\Delta k_i = \frac{\pi}{L} \quad (2.68)$$

言い換えればすべての状態は次の式で与えられる  $\mathbf{k}$  空間の体積  $V_k$  を必要とする。

$$V_k = \left(\frac{\pi}{L}\right)^d \quad (2.69)$$

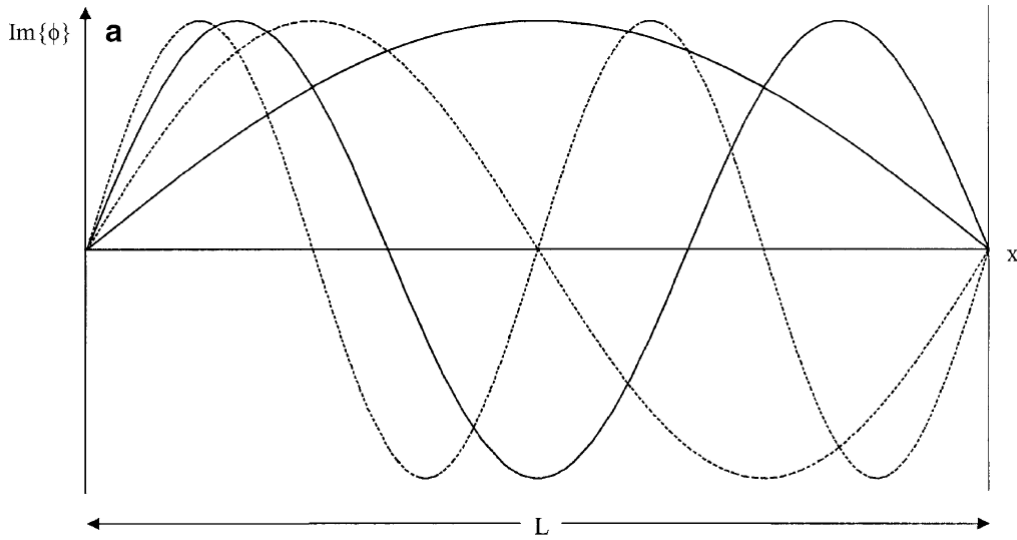


図 2.3a 境界が節の平面波

別のアプローチ方法は周期的境界条件を導入する。そのとき平面波は同振幅であり図 2.3b のように壁の反対側に対し等しい勾配を持つ。この時すべての次元の箱を足し合わせることで無限のスペースを満たせる。

$$k_i = n_i \frac{2\pi}{L} \quad n_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (2.70)$$

これは  $\Delta k_i$

$$\Delta k_i = \frac{2\pi}{L} \quad (2.71)$$

を意味する。

定常波とは対照的に  $n_i$  に対して正負両方の値も考えなければならない。この手順は最終的に同じ状態密度を示す。結果として平面波は直交座標系では波数  $\mathbf{k}$  の空間内ですべての軸において一定の密度をもつ。

この結果は不確定性原理から定性的に導くことができる。もし  $i$  方向の長さ  $L$  に限られた粒子ならその運動量は不確定性原理においては  $\Delta p_i = \Delta \hbar k_i > \hbar/L$  となる。その結果区別可能または異なる 2 つの状態はおよそ  $1/L$  異なる波数値  $k_i$  をもたなければならない。

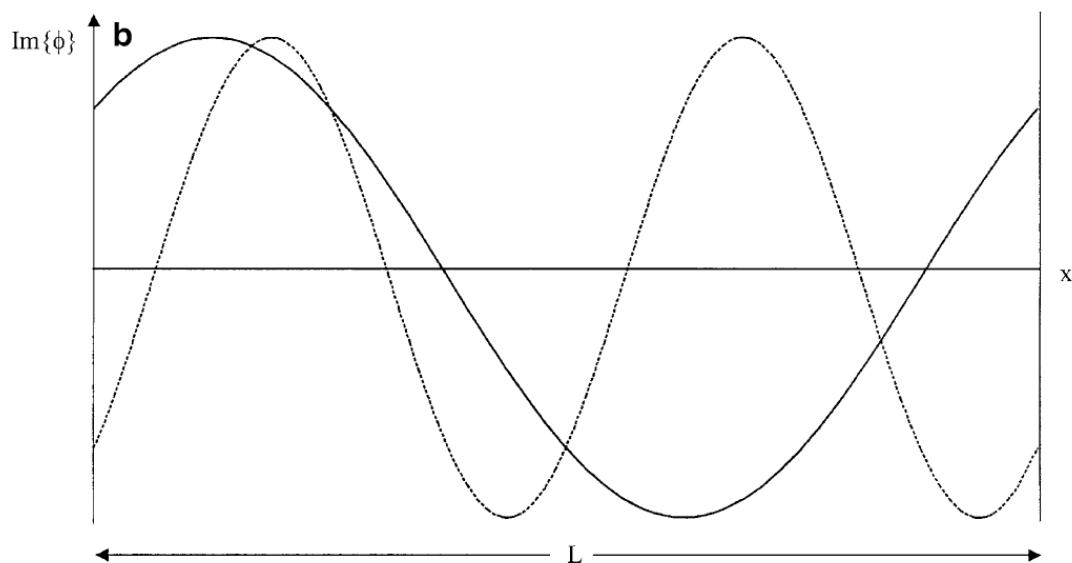


図 2.3b 周期境界条件の平面波

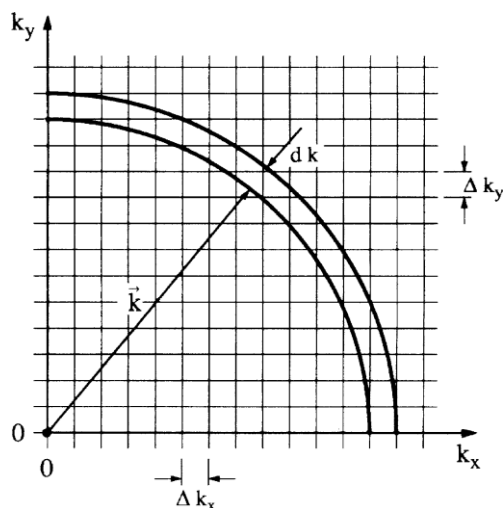


図2.4 2次元の波数空間における状態数の導出

$\mathbf{k}$  方向と独立の  $\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$  間の小さな範囲における状態数について考える。波数空間において極座標を導入することによって答えを出せる。 $d$  次元における波数空間の厚さ  $d\mathbf{k}$  の殻の微小な体積  $dV_k$  は次の式によって与えられる。

$$\begin{aligned} dV_k &= 2dk & d &= 1 \\ dV_k &= 2\pi k dk & d &= 2 \\ dV_k &= 4\pi k^2 dk & d &= 3 \end{aligned} \tag{2.72}$$

境界条件に応じて正のみ、または正負の  $\mathbf{k}$  または  $n_i$  の値を考慮しなければならない。 $\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$  の極座標系でみられる波数空間の状態数  $\hat{D}(\mathbf{k})$  は  $dV_k$  を 1 つの状態の体積で割り、 $g_s$  をかけることで与えられる。 $g_s$  はスピン縮退を考慮した定数である。

結果として状態数は

$$\begin{aligned} \hat{D}(k)dk &= g_s \frac{L}{\pi} dk & d &= 1 \\ \hat{D}(k)dk &= g_s \frac{L^2}{2\pi} k dk & d &= 2 \\ \hat{D}(k)dk &= g_s \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk & d &= 3 \end{aligned} \tag{2.73}$$

となる。仮に両辺を  $dk$  で割り、定数を無視したならば以下のように表される。

$$\hat{D}(k) \propto g_s L^d k^{d-1} \quad d = 1, 2, 3 \dots \tag{2.74}$$

また、仮に体積が  $L^d$  の箱の状態数ではなく単位体積当たりの状態密度  $D(\mathbf{k})$  を考え(2.74)から  $L^d$  を消すと

$$D(k) \propto g_s k^{d-1} \tag{2.75}$$

となる。周期的境界条件のもとにも同じ結果を導く。単位体積当たりの状態密度は箱が十分に大きいという前提で、考えていた箱の大きさとは無関係の中でこの結果が予測される。ここで強調したいのは平面波とだけ仮定して、光子や電子といったどのような粒子についてなのかという特定の仮説はしていない。つまりこの結果は平面波によって記述されるすべての粒子に対してで有効である。

次はエネルギー軸上の状態密度の計算をしていく。すなわち

$$D(E)dE \tag{2.76}$$

この量は  $E \sim E + dE$  のエネルギー内での状態数である。この量を計算するために式(2.77)に

示すように、特定の分散関係  $E(\mathbf{k})$  とその逆関数  $\mathbf{k}(E)$  が必要である。

$$D(E)dE = D[\mathbf{k}(E)] \frac{d\mathbf{k}}{dE} \cdot dE = D[\mathbf{k}(E)] \frac{1}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} dE \quad (2.77)$$

式(2.77)の右辺は異方性の場合に有効な一般化された式をもたらす。特に真空中の光子においては式(2.59)を用いることで以下が成り立つ。

$$k = \frac{E}{\hbar c} = \frac{\omega}{c} \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar c} \quad (2.78)$$

これを式(2.77)に代入すると  $d=3$  の場合次式が成り立つ。

$$D(E)dE = \frac{E^2}{\pi^2(\hbar c)^3} dE \quad (2.79a)$$

もしくは

$$D(\omega)d\omega \propto \omega^2 d\omega$$

と求められる。

質量  $m$  をもつ粒子の時、分散関係は以下の式で示される。

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (2.79b)$$

$d$  次元空間において式(2.77)を用いることで次式が成り立つ。

$$D(E)dE \propto g_s E^{\frac{d}{2}-1} dE \quad (2.79c)$$

この式からわかるように、3次元の質量のある粒子において状態密度はエネルギーの平方根に比例関係が書かれることがよく知られている。

波数空間の密度は、平面上においてすべての粒子の  $d$  次元における直交座標軸で一定である。しかし、エネルギー関数としてプロットされたとき、状態密度はその特有の分散関係に依存する。

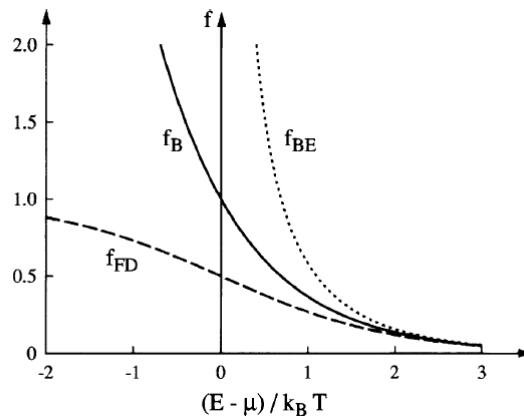


図 2.5 ボルツマン統計・ボースアインシュタイン統計・フェルミディラックス統計

次に今まで議論してきた状態の占有確率について考える。以下熱平衡状態に限って考えると3つの統計の種類が考えられる。

古典的に、区別できる粒子には**ボルツマン統計**が適用される。

$$f_B = \exp \left[ -\frac{(-E - \mu)}{k_B T} \right] \quad (2.80a)$$

光子等のボーズ粒子、すなわち整数スピンをもつ区別できない粒子には、**ボース・アインシュタイン統計**が適用される。

$$f_{BE} = \left\{ \exp \left[ -\frac{(-E - \mu)}{k_B T} \right] - 1 \right\}^{-1} \quad (2.80b)$$

電子等のフェルミ粒子、すなわち半数スピンをもつ区別できない粒子には、**フェルミ・ディラック統計**に従う。

$$f_{FD} = \left\{ \exp \left[ -\frac{(-E - \mu)}{k_B T} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.80c)$$

ここでボルツマン定数を  $k_B$ 、化学ポテンシャル  $\mu$  とする。化学ポテンシャルとは系に1つの粒子を加えるために必要な平均エネルギーである。フェルミ粒子における  $\mu$  はフェルミエネルギー  $E_F$  として知られている。 $E \sim E+dE$  間における粒子数は占有確率  $f$  と状態密度  $D(E)$  の積によって与えられる。

$$D(E)f(E, T, \mu)dE \quad (2.81)$$

以下図 2.5 に  $(E - \mu)/k_B T$  の関数として  $f_B, f_{BE}, f_{FD}$  のグラフを示す。ボルツマン統計はよく知られた指数関数的依存性を示す。フェルミ・ディラックス統計はパウリの排他原理より1を超えることはない。ボース・アインシュタイン統計は  $E=\mu$  の特異点を持つ。有限の状態密度領域に  $\mu$  が達したら、ボース・アインシュタイン凝縮を引き起こす。この場合  $E=\mu$  と  $E>\mu$  のエネルギーについてわけて考えなければならない。図 3 より明らかであるように  $\frac{E-\mu}{kT} > 1$  において、 $f_{BE}$  と  $f_{FD}$  は  $f_B$  に収束する。

セクション 7.7、8.2、8.9、20.5 で、古典的なボルツマン統計を良い近似であると扱える限界と、フェルミディラックス統計またはボーズアインシュタイン統計の使用が義務付けられる場合について論じる。熱平衡状態で粒子数が保存されない光子やフォノンの化学エネルギーは0である。これについては7章で説明する。非相対論的エネルギーの電子のように、系内の粒子数  $N$  または密度  $n$  がわかっている場合、化学エネルギー  $\mu$  は式 (2.82) で定義される。

$$\int D(E)f(E,T,\mu)dE = n \quad (2.82)$$

これは、粒子の密度は状態密度と占有確率の積に対する積分に等しくなることを表している。例として、熱力学的平衡状態にある三次元の箱の光子に上記の記述を適用する。

(2.79b)と(2.80b)より次の式(2.83)が求められる。

$$N(\omega)d\omega = D(\omega)f_{BE}(\omega,T)d\omega \propto \omega^2 \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} d\omega \quad (2.83)$$

放射場のエネルギー $U(T)$ は以下のように表される。

$$U(T) = \hbar \int_0^\infty \omega N(\omega) d\omega \propto \omega^3 \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} d\omega \quad (2.84)$$

式(2.83)はプランクの黒体放射則である。式(2.84)の変数 $\hbar\omega/k_B T$ に  $x$  を代入することでシュテファンボルツマンの  $T^4$  法則が得られる。

$$U(T) \propto T^4 \int_0^\infty x^3 (\exp x - 1)^{-1} dx = T^4 A \quad (2.85)$$

ここで  $A$  は定数である。