

7 理想フェルミ気体 (電子系の例)

金属中の電子は自由に動き回れると仮定して物質の性質を説明できることがしばしばある．このようなモデルを自由電子モデルと呼ぶ．以下では自由電子を例にとり理想フェルミ気体を解析することにする．

7.1 状態密度

自由電子も自由粒子であるから，同じシュレディンガー方程式を満たす．簡単に復習すると，自由粒子のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z) \quad (7-1)$$

で与えられ，1辺の長さ L の立方体で周期的境界条件をおいて解くと，波動関数と固有エネルギーは，

$$\begin{cases} \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z), \quad V = L^3 \\ \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \end{cases} \quad (7-2)$$

で与えられる．ただし k_x, k_y, k_z は，

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x & (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y & (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z & (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \end{cases} \quad (7-3)$$

で与えられる．従って波数空間では体積 $\frac{(2\pi)^3}{V}$ あたりに1つの量子状態が存在する．

波数空間で $0 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E$ を満たす部分は半径 $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ の球の内側であるから，これに含まれる量子状態の数 $\Omega_0(E)$ は，

$$\Omega_0(E) = \sum_{0 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E} 1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)^3 / \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2mE}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7-4)$$

で与えられる．状態密度はそのエネルギーについての微分で，

$$\Omega(E) = \frac{d}{dE} \Omega_0(E) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (7-5)$$

となる．ところで電子は1つの波数 k に対してスピンの自由度も考慮すると2つの状態が存在する．そこで上の式を2倍して，さらに $\hbar (= h/2\pi)$ を用いて書き直すと，

$$n(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (7-6)$$

となる．電子の状態密度は $n(E)$ で表すことが多いので，ここでは $\Omega(E)$ のかわりに $n(E)$ を用いた．

[問題 7.1] 1次元，2次元自由電子の状態密度をそれぞれ求めよ．

7.2 化学ポテンシャルとフェルミ・エネルギー

フェルミ・エネルギー

エネルギー E の1つの量子状態にいる粒子の平均の数を $f(E)$ とすると式 (6-18) から，

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (7-7)$$

で与えられる．ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数と呼ばれる．また μ は化学ポテンシャルである．従って全電子数 N は， $n(E)$ に $f(E)$ をかけて積分すれば求まる．

$$N = \int_0^\infty f(E)n(E)dE \quad (7-8)$$

ただし，エネルギーの原点は0にとった．化学ポテンシャルは式 (7-8) を満たすように決められる量である．絶対零度のときは，式 (7-8) は

$$N = \int_0^\mu n(E)dE \quad (7-9)$$

となる．このときの μ をとくに E_F とかいてフェルミ・エネルギーと呼ぶ．すなわち，

$$N = \int_0^{E_F} n(E)dE \quad (7-10)$$

がフェルミ・エネルギーの定義である．フェルミ粒子は1つの量子状態に1つしか入らないので絶対零度の時には下から順番に粒子がつまっていき N 番目の粒子が入った量子状態のエネルギーがフェルミ・エネルギーである．

自由電子の場合，式 (7-10) に自由電子の状態密度 (7-6) を代入すると，

$$N = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} E_F^{3/2} \quad (7-11)$$

となる．これを E_F について書き直すと，自由電子のフェルミ・エネルギーは

$$E_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (7-12)$$

と求まる．

フェルミ温度

フェルミ・エネルギーを $E_F = k_B T_F$ の関係を用いて温度で表すことがある．この T_F をフェルミ温度と呼ぶ．

[問題 7.2] 金属ナトリウムの比重は 0.97g/cm^3 である．1つの Na 原子は1つの自由電子を持つとして金属ナトリウムのフェルミ温度を計算しなさい．なお，金属 Na の原子量は 23 である．

フェルミ波数

自由粒子の運動エネルギーは， $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ であらわされる．そこで

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (7-13)$$

で定義される波数 k_F をフェルミ波数と呼ぶ．式 (7-12) と比較することで，

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (7-14)$$

とかけることがわかる．波数空間で見ると自由粒子の量子状態は1辺が $2\pi/L$ の格子点に対応し，絶対零度でフェルミ粒子は原点に近い格子点(準位)から順に球状にうめていく．そして N 番目の粒子は球の半径が k_F のところの準位をうめる．つまり，波数空間で半径が k_F の球の内側の準位はぎっしり粒子がつまりその外側は空になる．このときの半径が k_F の球の球面をフェルミ面と呼ぶ．

7.3 ゾンマーフェルト展開

前に勉強したように，フェルミ分布 $f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$ は，

$$e^{\beta(E-\mu)} \gg 1 \quad (7-15)$$

のときには，古典的なボルツマン分布 $f(E) = e^{-\beta(E-\mu)}$ で近似できる．系の温度 T がフェルミ温度より十分高い場合 ($T \gg T_F$)，式 (7-15) は満たされ，古典粒子として扱ってよいことになる．一方，フェルミ温度よりも低い場合 ($T \ll T_F$) はボルツマン分布で近似できず，きちんと粒子の統計性を考慮しなければならない．

電子系のフェルミ温度は数万 K に及ぶので常温 ($\sim 300\text{K}$) ではフェルミ分布に従う．このようなフェルミ粒子を強く縮退したフェルミ粒子と呼ぶことがある．

強く縮退したフェルミ粒子の場合に役立つ積分公式としてゾンマーフェルト展開がある．これは任意の関数 $g(E)$ とフェルミ分布関数 $f(E)$ の積の積分が，

$$I = \int_0^\infty g(E)f(E)dE \simeq \int_0^\mu g(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mu) \quad (7-16)$$

で与えられるというものである．

(証明)

$G(E) = \int g(E)dE$ とおき $G(0) = 0$ とすると， $f(\infty) = 0$ より，

$$I = [G(E)f(E)]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{df(E)}{dE} G(E)dE = - \int_0^\infty \frac{df(E)}{dE} G(E)dE \quad (7-17)$$

ここで, $G(E)$ を $E = \mu$ で,

$$G(E) \simeq G(\mu) + (E - \mu)G'(\mu) + \frac{1}{2}(E - \mu)^2 G''(\mu) \quad (7-18)$$

とテイラー展開し, (7-17) 式に代入すると,

$$\begin{aligned} I &\simeq - \int_0^\infty f'(E) \left\{ G(\mu) + (E - \mu)G'(\mu) + \frac{1}{2}(E - \mu)^2 G''(\mu) \right\} \\ &= -G(\mu) \int_0^\infty f'(E) dE - G'(\mu) \int_0^\infty (E - \mu) f'(E) dE \\ &\quad - \frac{1}{2} G''(\mu) \int_0^\infty (E - \mu)^2 f'(E) dE \end{aligned} \quad (7-19)$$

となる. ここで右辺第1項は, $f(0) = 1$ より $G(\mu)$ となる. 第2項の積分は, $E - \mu = x$ という変数変換を行うと

$$\int_0^\infty (E - \mu) \left\{ \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right\}' dE = \int_{-\mu}^\infty x \left\{ \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \right\}' dx \quad (7-20)$$

ここで, $\left\{ \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \right\}'$ は原点に鋭いピークを持ち他の点ではほとんど0なので積分範囲の下限を $-\infty$ にしても良い近似になる.

$$\text{式 (7-20)} \simeq \int_{-\mu}^\infty x \left\{ \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \right\}' dx = \int_{-\infty}^\infty \frac{-\beta x}{e^{\beta x} + 2 + e^{-\beta x}} dx \quad (7-21)$$

ここで被積分関数は x についての奇関数なので結局式 (7-19) の右辺第2項は0になる. 上と同じ理由で, 式 (7-19) の右辺第3項の積分の積分範囲の下限を0から $-\infty$ に変更し, $\beta(E - \mu) = x$ と変数変換すると,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (E - \mu)^2 f'(E) dE &\simeq \int_{-\infty}^\infty (E - \mu)^2 f'(E) dE = -\frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \\ &= -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (7-22)$$

ここで積分公式, $\int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$ を用いた. 以上をまとめると,

$$I \simeq G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) = \int_0^\mu g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu) \quad (7-23)$$

より, 式 (7-16) が得られる.

7.4 化学ポテンシャルの温度依存性

ここでは, ゾンマーフェルト展開を用いて化学ポテンシャルの温度依存性を調べる. 化学ポテンシャルの定義式にゾンマーフェルト展開を適用すると,

$$N = \int_0^\infty n(E) f(E) dE$$

$$\begin{aligned}
&\simeq \int_0^\mu n(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 n'(\mu) \\
&= \int_0^{E_F} n(E)dE + \int_{E_F}^\mu n(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 n'(\mu) \\
&\simeq N + (\mu - E_F)n(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 n'(\mu)
\end{aligned} \tag{7-24}$$

を得る．これを μ について解きなおすと，

$$\boxed{\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{n'(\mu)}{n(E_F)} \simeq E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{n'(E_F)}{n(E_F)}} \tag{7-25}$$

3次元自由電子の場合， $n(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E}$ ， $n(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3\sqrt{E}}$ などを代入すると，

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{12E_F}(k_B T)^2 \tag{7-26}$$

となる．

[問題 7.3] 1次元，2次元自由電子の化学ポテンシャル依存性はどうなるか？

7.5 電子比熱

電子の比熱は，自由粒子の比熱から予想される値 ($3k_B/2$) に比べかなり小さい．このことは電子がフェルミ粒子であることを考慮すると説明がつく．電子系の全エネルギーは，

$$U = \int_0^\infty E n(E) f(E) dE \tag{7-27}$$

により与えられる．これにゾンマーフェルト展開を適用すると，

$$\begin{aligned}
U &\simeq \int_0^\mu E n(E) dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \{n(\mu) + \mu n'(\mu)\} \\
&\simeq \int_0^{E_F} E n(E) dE + \int_{E_F}^\mu E n(E) dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \{n(E_F) + E_F n'(E_F)\} \\
&\simeq U_0 + E_F n(E_F)(\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \{n(E_F) + E_F n'(E_F)\} \\
&= U_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 n(E_F)
\end{aligned} \tag{7-28}$$

3行目から4行目は式(7-25)を用いた．

電子比熱は，

$$\boxed{C_{el} = \frac{\partial U}{\partial E} = \frac{\pi^2 k_B^2 n(E_F)}{3} T = \gamma T, \quad \gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 n(E_F)}{3}} \tag{7-29}$$

で与えられる．

3次元自由電子の場合，式(7-6)，(7-12)，(7-14)などを上の式に代入すると，

$$\gamma = \frac{m\pi k_B^2 V}{3\hbar^2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3} = \frac{mk_B^2 V}{3\hbar^2} k_F \quad (7-30)$$

となる．

電子比熱の特徴

- 温度に比例する ($C_{el} = \gamma T$)
- フェルミ面での状態密度がわかる ($\gamma \propto n(E_F)$)
- 自由電子比熱 $\ll$ 自由粒子の比熱
自由に動けるのはフェルミ面近傍の電子だけ

[問題 7.4] ナトリウム原子の原子量は23で，金属ナトリウムの比重は 0.97g/cm^3 である．ナトリウム原子1個は1つの自由電子を持つとして電子比熱係数 γ を計算し，実験値 $3.5 \times 10^{-4} \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と比較しなさい．