

固体物理学 I 講義ノート

井野明洋

ino@hiroshima-u.ac.jp

広島大学

2017年11月14日

第4章

電子フェルミ気体

—— 自由度の失われた世界。

固体比熱の実験は、金属中の電子自由度の喪失を示唆している。そこで、量子統計を採用して、古典電子気体から電子フェルミ気体に移行し、フェルミ縮退を導出する。それによって、劇的に変化する気体の性質と、変わらずに残る枠組みについて議論する。

4.1 導入

■ 電子比熱の謎

第2章のドルーデ模型では、図2.4のような**電子の気体**を仮定することで、金属の伝導現象を理解した。エネルギー等分配則によれば、原子あたり1つの伝導電子を放出する金属では、 $C_v^{\text{el}} = \frac{3}{2}Nk_B$ の電子比熱があるはずだ。実際に、(2.14)式で、電子あたり $c_v^{\text{el}} = \frac{3k_B}{2}$ の比熱を仮定することで、ウィーデマン=フランツ則の導出にも成功している。

一方、第3章のデバイ模型により、固体の比熱は、その大部分が**フォノン**に起因することが判明した。図3.15に示すように、 $C_v^{\text{el}} = \frac{3}{2}Nk_B$ もの大きさの電子比熱は観測されていない。また、ダイヤモンドは絶縁体で伝導電子が無く、銅と鉛は金属で伝導電子があるはずだが、図3.15のように、比熱の高温極限はほとんど同じで、いずれもデュロン=プティ則に従っているように見える。

金属中の**伝導電子の自由度**は、一体、どこへ行ってしまったのか？

■ 課題

自由度喪失の原因と影響を知る。

■ パウリの排他律

20世紀の初頭には、量子力学という新しい理論体系が模索されていた。1925年、パウリ (Wolfgang Pauli) は、原子における電子の配置を説明するため、ある単純な規則を仮定した。

パウリの排他律 (Pauli exclusion principle)

電子は、他の電子と同じ状態には、なれない。

この規則は、電子に限らず、半整数のスピンをもつフェルミ粒子一般に適用される。ここでの状態とは、量子数で識別される **量子状態** のことで、位置空間で表すと、それぞれの電子が違う場所を占有することになり、運動量空間で表すと、それぞれの電子が異なる運動量をもつことになる。

古典気体では、温度が絶対零度に近づく $T \rightarrow 0$ と、粒子の運動エネルギー $E = \frac{p^2}{2m}$ が低下して、すべての粒子の運動量がゼロに近づく $p \propto \sqrt{T} \rightarrow 0$ ことになる。しかし、これはパウリの排他律が許さない。1つ目の電子が静止状態を占めると、2つ目の電子は少し運動している状態を取り、次の電子はもっと運動量の大きな状態を取らざるを得ない。最後、 N 個目の電子は、猛烈な運動量をもつ状態を強いられるだろう。希薄な気体では、このような効果は小さいが、金属中の電子気体は通常の気体に比べて **圧倒的に密度が高い**ため、排他律による制約が電子の運動を左右することになる。

■ 等分配則の破綻

自由電子の波は、束縛されずに伝わり続けるので、量子化してもエネルギーの離散化は起きない。しかし、パウリの排他律により、粒子の統計性が決定的に変化するため、等分配則の前提が崩れる。

■ 方針

量子統計を採用して、電子気体模型を改訂する。Pauli の排他律。Sommerfeld 模型。

4.2 基底状態

■ 固有状態と固有値

自由電子のハミルトニアン \hat{H} には、ポテンシャル項が無く、運動エネルギーだけで

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \hat{\mathbf{k}}^2}{2m}$$

と与えられる。ただし、 $\hat{\mathbf{p}} = \hbar \hat{\mathbf{k}}$ は運動量演算子、 $\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla = -i\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ は波数演算子を表す。従って、解くべきシュレーディンガー方程式は、

$$\frac{\hbar^2 \hat{\mathbf{k}}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

となる。ここで、波数ベクトルが \mathbf{k} 、振幅が A の平面波

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def.}}{=} A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = A e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad (4.2)$$

を考えると、 $\hat{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を満たすので波数演算子 $\hat{\mathbf{k}}$ の固有状態になり、必然的に(4.1)式の解になる。このとき、エネルギー固有値は

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (4.3)$$

で与えられ、 $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ となる。つまり、古典力学から量子力学に移行しても、自由電子のエネルギーと運動量の関係は 変わらない。

平面波 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の位相を、図 4.1 に示す。 $|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |A|^2$ より、電子の存在確率が位置空間の全域に一様に広がっていることがわかる。

■ 量子数

ここで、パウリの排他律を適用しようとする、困ったことになる。原子に束縛された電子軌道では、固有状態が離散化され、量子数と呼ばれる整数が定義されていた。しか

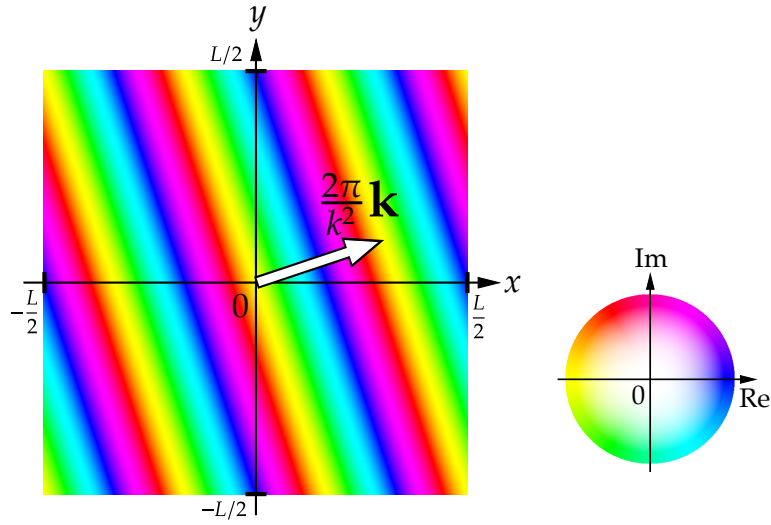


図 4.1 平面波 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の位相表示 (左)。位相と色の対応づけ (右)。

し、束縛のない自由電子では、固有状態が連続的に分布しているため、量子数がない。状態を数えられなければ、パウリの排他律は使えない。この問題を回避するために、ちょっとした小技を使う。一旦、空間を一辺の長さ L の立方体に制限して、**周期的境界条件**

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases} \quad (4.4)$$

を課して状態を離散化し、しかるべきのちに $L \rightarrow \infty$ の極限をとる。(4.2) 式を、(4.4) 式に代入すると、

$$\begin{cases} e^{ik_x L} = 1 \\ e^{ik_y L} = 1 \\ e^{ik_z L} = 1 \end{cases}$$

となるので、波数ベクトル \mathbf{k} が次のように離散化される。

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad \text{ただし、} n_x, n_y, n_z \text{ は整数。} \quad (4.5)$$

こうして、めでたく量子数 n_x, n_y, n_z が導入された。また、系の大きさが定義されたので、規格化条件 $\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r}) = 1$ に (4.2) 式を代入すると、波動関数の振幅が $A = \frac{1}{\sqrt{L^3}}$ と決定される。

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.6)$$

周期的境界条件は、**並進対称性を保つ**ため、波動関数に不自然な影響を及ぼさない^{*1}。

(4.5) 式が示す波数点は、図 4.2 のように、 $\frac{2\pi}{L}$ の等間隔で三次元的に整列している。従って、量子状態は **波数空間において一様に分布している** ことになる。取りうる波数点は、 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ の立方体ごとに 1 つ存在し、それぞれが上向きスピン $s = +1/2$ と下向きスピン $s = -1/2$ の二つの電子を収容する。従って、スピン量子数も考慮すれば、微小な波数体積 $dk_x dk_y dk_z$ の中の **状態数** は、 $dN = 2 \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{-3} dk_x dk_y dk_z$ で与えられる。系の体積を $V = L^3$ とおくと次の法則が得られる。

$$\text{電子状態の数え上げ} \quad dN = \frac{2V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (4.7)$$

■ エネルギー状態密度

電子状態の波数分布は一様だが、エネルギー分布は分散関係に依存する。そこで、自由電子の分散関係 (4.3) から、エネルギー状態密度を導出する。まず、エネルギーが E より低い状態の数を $N(E)$ とおく。(4.3) 式より、波数空間で半径 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ の球の内側の状態を数えれば、 $N(E)$ になる。そこで、(4.7) 式を $|\mathbf{k}| < \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ の領域で積分する。

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \iiint_{|\mathbf{k}| < \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}} dk_x dk_y dk_z \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)^3 \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\right)^3 E^{3/2} \end{aligned} \quad (4.8)$$

エネルギーが E と $E + dE$ の間にある状態の数は、 $dN = \frac{dN(E)}{dE} dE$ で与えられる。従って、**状態密度** を

$$D(E) \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{dN(E)}{dE} \quad (4.9)$$

^{*1} 例えば、固定端境界条件は、発想としては自然だが、並進対称性を破るため、全空間で定在波への組み換えが発生し、話が少々複雑になる。

と定義する。これに、(4.8) 式を代入すると、自由電子気体の状態密度が得られる。

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \right)^3 \sqrt{E} \quad (4.10)$$

従って、三次元では $D(E) \propto \sqrt{E}$ となる。(4.8) 式では、球の体積を用いて状態を数えたが、代わりに円の面積を用いると二次元自由電子気体の状態密度が、線分の長さを用いると一次元自由電子気体の状態密度が得られる。

■ フェルミ準位とフェルミ波数

温度ゼロ $T=0$ では、電子は、パウリの排他律が許す限りエネルギーの低い状態を占める。従って、電子の数が増えるにつれて、エネルギーの低い状態から順に埋まっていく。温度ゼロにおいて、占有状態と非占有状態を分けるエネルギーを、**フェルミ準位 (Fermi level) E_F** と呼ぶ^{*2}。また、エネルギーが E_F に等しい状態の波数を **フェルミ波数 (Fermi wavenumber) k_F** と定義する。三次元波数空間において、フェルミ波数を集めると曲面になるので、これを **フェルミ面 (Fermi surface)** と呼ぶ。

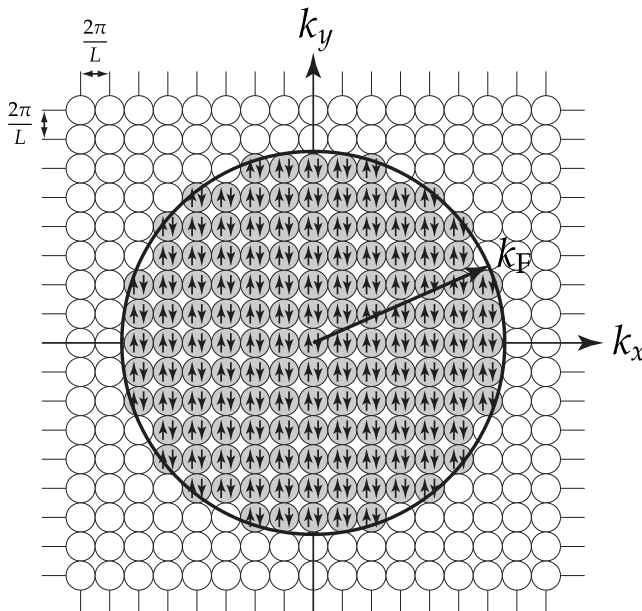


図 4.2 量子状態の分布。

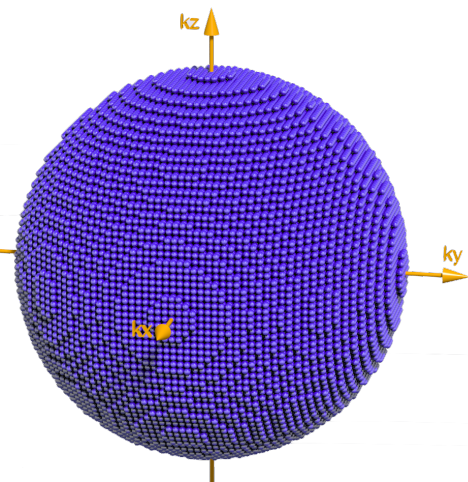


図 4.3 フェルミ球。

^{*2} E_F は、フェルミ・エネルギーと呼ばれることもある。

三次元自由電子気体では、(4.3) 式の分散関係が等方的なので、フェルミ面は図 4.3 のように半径 k_F の球面になる。この電子分布がなす球体は、**フェルミ球 (Fermi sphere)** と呼ばれる。温度ゼロでは、フェルミ球の内部 $|\mathbf{k}| < k_F$ の状態がすべて占有され、フェルミ球の外部 $|\mathbf{k}| > k_F$ の状態がすべて空いている。従って、(4.7) 式を用いてフェルミ球内部の状態を数えると、電子の総数 N に等しくなる。

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N$$

実空間における電子密度を $n = \frac{N}{V}$ とおいて整理すると、フェルミ波数は

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (4.11)$$

で与えられる。このとき、電子の波動関数は $\psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}$ となるので、**フェルミ波長** を

$$\lambda_F \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{2\pi}{k_F} \quad (4.12)$$

と定義する。さらに、フェルミ面上の電子の速度を、**フェルミ速度** v_F と定義しよう。ここでは自由電子を扱っているなので、単純に、運動量 $\hbar k_F$ を質量で割ればよい。

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (4.13)$$

また、フェルミ波数の定義と (4.3) 式の分散関係を用いると、フェルミ準位 E_F が

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (4.14)$$

と求まる。これを温度の次元に換算して、**フェルミ温度** T_F と表記しておこう。

$$T_F \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{E_F}{k_B} \quad (4.15)$$

ここで、(4.10) 式に $E = E_F$ を代入して、(4.14) 式を用いると、

$$D(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \right)^3 \sqrt{E_F} = \frac{V (\sqrt{2m})^3}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot \frac{\hbar k_F}{\sqrt{2m}}$$

となるので、これを整理すると、**フェルミ準位上の状態密度** の式が得られる。

$$D(E_F) = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^2} k_F \quad (4.16)$$

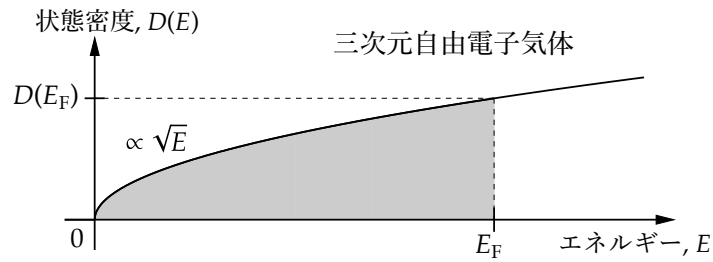


図 4.4 三次元自由電子気体の状態密度。

■ 各種フェルミ変数の計算値

(4.11) – (4.16) 式を一行にまとめると、

$$k_F = \frac{2\pi}{\lambda_F} = \frac{m}{\hbar} v_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mk_B T_F}}{\hbar} = \frac{\pi^2 \hbar^2 D(E_F)}{mV} = (3\pi^3 n)^{1/3} \quad (4.17)$$

となる。従って、自由電子気体の性質は、基本的に 電子密度 n だけで決まる。表 2.1 のように、格子定数と価数から算出した電子数密度 n を、(4.11) – (4.16) 式に代入して得られた計算値を、表 4.1 に示す。

表 4.1 各種フェルミ変数の計算値。

元素	Z	n (/nm ³)	k_F (/Å)	λ_F (Å)	v_F (km/s)	E_F (eV)	T_F (10 ³ K)	$D(E_F)/V$ (/nm ³ eV)
²⁹ Cu	1	84.7	1.36	4.62	1573	7.03	81.6	18.1
⁴⁷ Ag	1	58.6	1.20	5.23	1391	5.50	63.8	16.0
⁷⁹ Au	1	59.0	1.20	5.22	1394	5.53	64.1	16.0
¹³ Al	3	181	1.75	3.59	2025	11.7	135	23.3

- フェルミ波長 λ_F は、格子定数と同程度。
- フェルミ温度 T_F は、数万度の高さで、室温より二桁も高い。
- フェルミ速度 v_F は、光速の 0.5% 程度に達する。
- (2.17) 式より古典気体の電子の速さは $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 117 \sqrt{\frac{T}{300}}$ km/s。室温で比べると、フェルミ速度 v_F は、一桁ほど速い。

4.3 有限温度

■ フェルミ＝ディラック統計

1926年、フェルミ (Enrico Fermi) とディラック (Paul Adrien Maurice Dirac) は、パウリの排他律から、有限温度におけるフェルミ粒子の統計性を導出した。具体的には、温度 T 、化学ポテンシャル μ という条件の下で、エネルギー E をもつ粒子の数は、

フェルミ＝ディラック分布 (Fermi-Dirac distribution)

$$f_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_{\text{B}}T} + 1} \quad (4.18)$$

で与えられる。導出には、いくつかの方法があるが、省略する^{*3}。(4.18) 式の分母に +1 がついているところが、(3.4) 式のマクスウェル＝ボルツマン分布 $f_{\text{MB}}(E)$ や、(3.8) 式のボース＝アインシュタイン分布 $f_{\text{BE}}(E)$ との違いになる。古典統計と量子統計の違いは、粒子を区別できないという性質に起因する。1927年、ゾンマーフェルト (Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld) は、フェルミ＝ディラック統計を採用してドルーデ模型を改訂し、電子気体の比熱や伝導現象の問題を解決した。

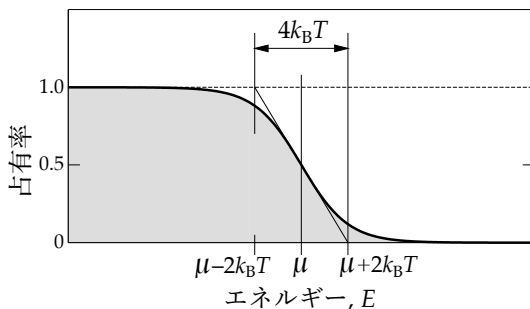


図 4.5 フェルミ分布関数。

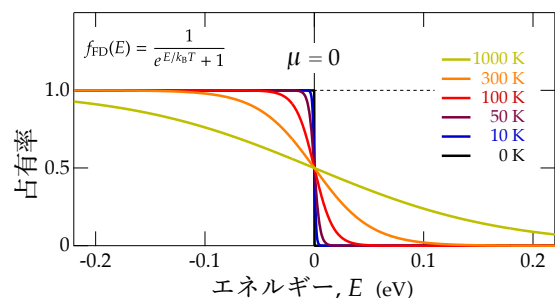


図 4.6 フェルミ分布関数の温度依存性。

^{*3} 手っ取り早いのは、一粒子の大正準分配関数 $\Xi_i = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$ から、 $\langle n_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$ により、平均粒子数を導出する。その背景や、他のやり方については、統計力学を参照せよ。

■ フェルミ分布関数の概形

フェルミ分布関数は、図 4.5 のように、エネルギー E の低下とともに単調に増加する。しかし、 $E \rightarrow -\infty$ としても $f_{\text{FD}}(E) \rightarrow 1$ に漸近して、占有数が決して 1 を超えることが無く、パウリの排他律と整合している。一方、 $E \rightarrow +\infty$ では $f_{\text{FD}}(E) \rightarrow 0$ に漸近する。結局、1 と 0 の間の占有数は、 $E \sim \mu$ の近傍だけに見られる。そこで、 $E = \mu$ における接線の傾きを評価すると

$$\left. \frac{d f_{\text{FD}}(E)}{dE} \right|_{E=\mu} = - \frac{e^{(E-\mu)/k_B T}}{k_B T [e^{(E-\mu)/k_B T} + 1]^2} \Bigg|_{E=\mu} = - \frac{1}{4k_B T}$$

となるので、図 4.5 のような形になる。そこで、**フェルミ端の幅を表すエネルギー** として、

$$\Delta E = 4k_B T$$

が、よく用いられる。温度 T に比例して、フェルミ端の幅が広がる様子を、図 4.6 に示す。

■ エネルギー分布と運動量分布

一般に、粒子の分布は、状態密度と占有率の積 で与えられる。フェルミ気体と古典気体の **エネルギー分布** および **運動量分布** の形は、式 (4.10) と式 (4.18) より

$$\begin{aligned} f_{\text{FD}}(E) D(E) &\propto \frac{\sqrt{E}}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} & f_{\text{FD}}\left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2\right) \cdot 1 &\propto \frac{1}{e^{\beta\left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - \mu\right)} + 1} \\ f_{\text{MB}}(E) D(E) &\propto \sqrt{E} e^{-\beta E} & f_{\text{MB}}\left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2\right) \cdot 1 &\propto e^{-\frac{1}{2m} \beta \mathbf{p}^2} \end{aligned}$$

となる。例として、温度 $T = 0.02 T_F$ における分布を、図 4.7 に示す。銅の E_F を基準にすると、約 1600 K の温度に相当する^{*4}。古典気体では、ほとんどの粒子が放物線の底 $E \lesssim 1.5 k_B T$ の領域に溜まっており、その運動量は原点近傍にぼんやりとバラついて正規分布を示す。一方、フェルミ気体では、細長いグラスに水を注いだときのように、パウリ排他律の制約により、電子が高いエネルギー準位 E_F まで到達している。また、運動量については、大きなフェルミ球の内側に広く薄く一定の密度で分布しており、フェルミ球の外側はきれいさっぱり空になる。

^{*4} 現実の銅の融点は 1358 K なので、固体金属で $k_B T = 0.02 E_F$ の高温電子気体を実現するのは難しい。

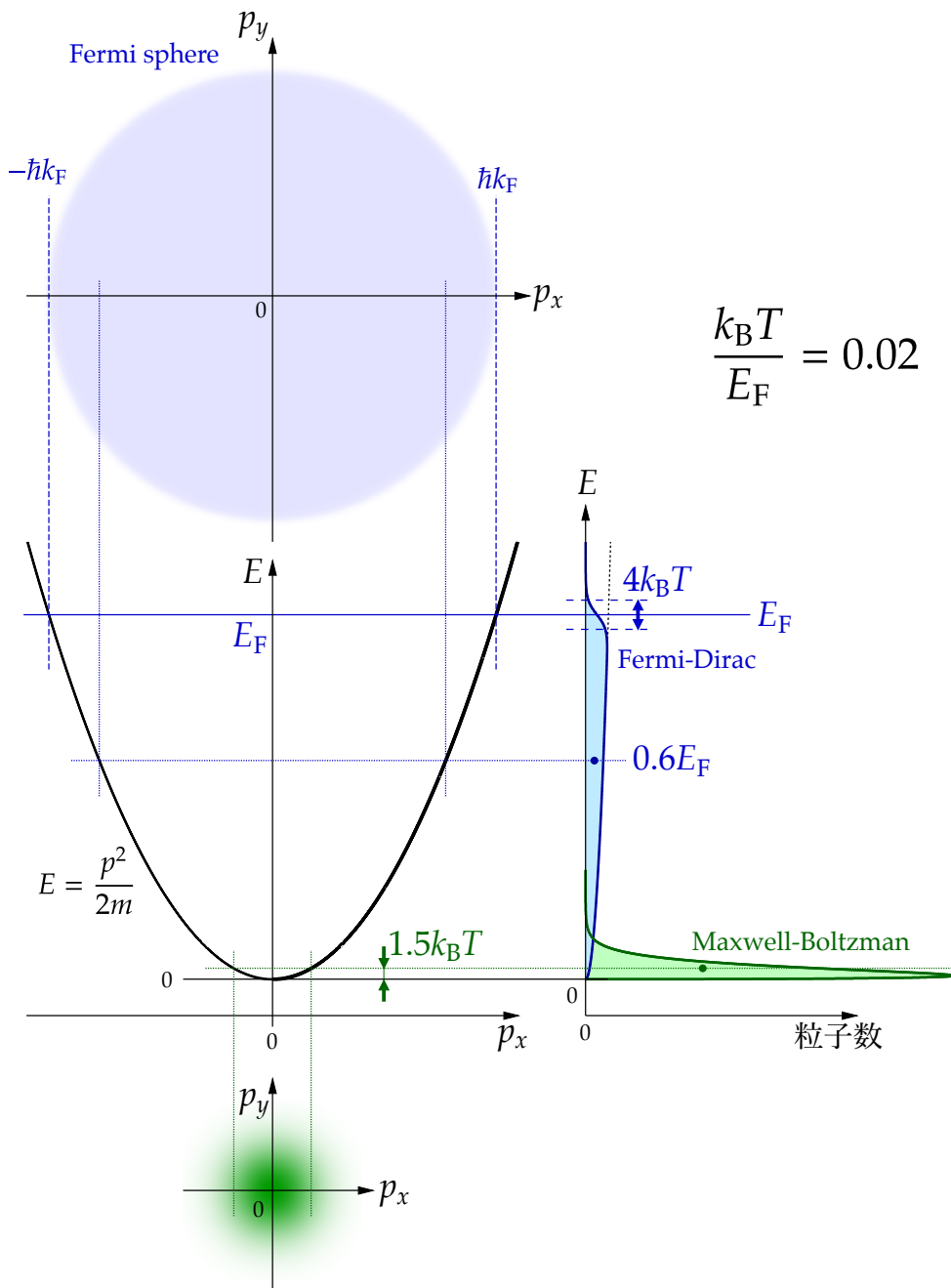


図 4.7 フェルミ気体と古典気体の粒子の分布。 $k_B T/E_F = 0.02$ のとき。

古典気体では、温度 T に比例して、すべての粒子のエネルギーが増加するが、フェルミ気体では、温度 T が増えても、フェルミ端の幅が広がるだけで、化学ポテンシャル $\mu \simeq E_F$ や、電子の平均エネルギー $\frac{3}{5}E_F$ は、ほとんど影響を受けない*5。

■ 電子比熱の概算

まずは、おおまかな概算で、電子比熱の定性的な振る舞いを予想しよう。フェルミ端周辺を拡大して、図 4.8 に示す。温度によるエネルギーの増加は、図の赤三角の部分の電子が、フェルミ準位 E_F の下から上に、持ち上げられることによる。そこで、赤三角の底辺を $\frac{1}{2}D(E_F)$ 、高さを $2k_B T$ として電子数を概算し、重心の持ち上げエネルギー $\frac{4}{3}k_B T$ をかけて、エネルギーの増分を算出する。

$$\begin{aligned} U(T) - U(0) &\sim \left[\frac{1}{2} \cdot 2k_B T \cdot \frac{1}{2} D(E_F) \right] \times \frac{4}{3} k_B T \\ &= \frac{2}{3} k_B^2 T^2 D(E_F) \end{aligned}$$

この近似における電子比熱は

$$C_v^{\text{el}} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{dU}{dT} \sim \frac{4k_B^2}{3} D(E_F) \cdot T$$

となる。古典気体の比熱 $C_v^{\text{MB}} = \frac{3}{2} N k_B$ は、温度によらず、粒子数だけに比例するが、フェルミ気体の比熱は、温度 T と状態密度 $D(E_F)$ に比例する。これは、図 4.8 から直感的に理解できるだろう。ただし、ここでの近似は、比例定数を過小評価していることに注意せよ。

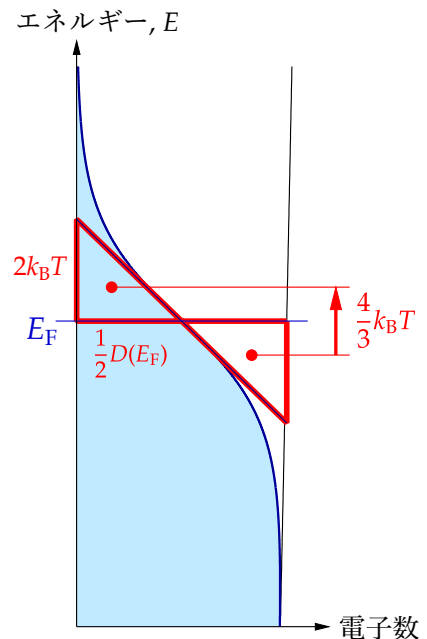


図 4.8 温度によるエネルギーの増加。

*5 粒子数一定の条件で温度を上げると、 $\mu(T) = E_F - \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \frac{D'(E_F)}{D(E_F)}$ に従って化学ポテンシャルがシフトする。絶対零度で占有状態と非占有状態を分けるエネルギーを E_F と定義したので、 $\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = E_F$ が成り立つ。しかし、 $T \ll T_F$ であれば、 μ の温度変化は無視できるほど小さく、通常は $\mu \simeq E_F$ と近似できる。

■ 電子比熱の理論式

次に、低温極限における電子比熱の表式を導出する。電子の運動エネルギー E を積算すると、内部エネルギー U になる。

$$U(T) = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) f_{\text{FD}}(E) dE$$

ここで、温度に依存しない定数 $E_{\text{F}}N = E_{\text{F}} \int_0^{\infty} D(E) f_{\text{FD}}(E) dE$ を、両辺から引いておく。

$$U(T) - E_{\text{F}}N = \int_0^{\infty} (E - E_{\text{F}}) D(E) f_{\text{FD}}(E) dE$$

これを温度 T で微分すれば、電子気体の比熱 C_v^{el} を計算できる。

$$C_v^{\text{el}} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} (E - E_{\text{F}}) D(E) \frac{df_{\text{FD}}}{dT} dE$$

低温では $\frac{df_{\text{FD}}}{dT}$ の値が E_{F} の近傍のごく狭いエネルギー領域だけに分布しているので、この範囲での状態密度を一定とみなして、 $D(E) \simeq D(E_{\text{F}})$ を積分の外に出す。

$$C_v^{\text{el}} = D(E_{\text{F}}) \int_0^{\infty} (E - E_{\text{F}}) \frac{df_{\text{FD}}}{dT} dE$$

ここで、積分変数を $x = \beta(E - E_{\text{F}})$ に変換する。

$$C_v^{\text{el}} = D(E_{\text{F}}) \int_{-\beta E_{\text{F}}}^{\infty} \frac{x}{\beta} \left(\frac{dx}{dT} \frac{df_{\text{FD}}}{dx} \right) \frac{dx}{\beta}$$

$\frac{dx}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T} \right) = -\frac{x}{T}$ を代入する。また、低温なので $-\beta E_{\text{F}} = -\frac{E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T} \rightarrow -\infty$ とする。

$$C_v^{\text{el}} = -\frac{D(E_{\text{F}})}{\beta^2 T} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{df_{\text{FD}}}{dx} dx \quad (4.19)$$

低温における化学ポテンシャルの温度変化は非常に小さいので、 $\mu(T) \simeq E_{\text{F}}$ と近似すると、 $f_{\text{FD}}(x) = \frac{1}{e^x + 1}$ であり、このとき右辺の積分は定数になる。 $\frac{df_{\text{FD}}}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right)$ が偶関数であることを利用し、部分積分を用いると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{df_{\text{FD}}}{dx} dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{df_{\text{FD}}}{dx} dx = -2 \int_0^{\infty} 2x f_{\text{FD}} dx = -4 \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = -\frac{\pi^2}{3}$$

と算出される。最後の計算で、定積分公式^{*6} $\int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12}$ を用いた。上の結果を (4.19) 式に代入すると、

低温電子比熱の式

$$C_v^{\text{el}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(E_F) \cdot T \quad (4.20)$$

が得られる。 $C_v^{\text{el}} = \gamma T$ としたときの係数

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(E_F) \quad (4.21)$$

を、**電子比熱係数** と呼ぶ。 $D(E_F)$ の他は、定数しか含まれておらず、 γ は直に $D(E_F)$ に比例する。

■ **自由度の抑制**

フェルミ気体の比熱 (4.20) を、古典気体の比熱 $C_v^{\text{MB}} = \frac{3}{2} N k_B$ と比べてみよう。

$$\frac{C_v^{\text{el}}}{C_v^{\text{MB}}} = \frac{\frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(E_F) \cdot T}{\frac{3}{2} N k_B} = \frac{2\pi^2}{9} \cdot \frac{D(E_F) E_F}{N} \cdot \frac{T}{T_F}$$

$D(E) \propto \sqrt{E}$ に注意すると、

$$\frac{D(E_F) E_F}{N} = \frac{D(E_F) E_F}{\int_0^{E_F} D(E) dE} = \frac{\sqrt{E_F} E_F}{\int_0^{E_F} \sqrt{E} dE} = \frac{E_F^{3/2}}{\left[\frac{2}{3} E^{3/2} \right]_0^{E_F}} = \frac{3}{2} \quad (4.22)$$

という等式が成り立つので

$$\frac{C_v^{\text{el}}}{C_v^{\text{MB}}} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{T_F} \right) \sim \frac{3.3 T}{T_F} \quad (4.23)$$

^{*6} 等比級数の無限和の公式を用いると、 $\int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \int_0^\infty \frac{x e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx = \int_0^\infty x e^{-x} \sum_{n=0}^\infty (-e^{-x})^n dx = \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \int_0^\infty x e^{-(n+1)x} dx = \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n}{n+1} \int_0^\infty e^{-(n+1)x} dx = \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n}{(n+1)^2} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} - 2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(2n)^2} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\zeta(2)}{2} = \frac{\pi^2}{12}$ となる。ここで、最後の級数 $\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2}$ の計算は、有名なバークレー問題。

と計算される。金属のフェルミ温度 T_F は数万度の桁なので、室温でも、古典気体の比熱の $1/100$ 程度に過ぎない。これは、エネルギー励起の可能な電子が、全体の $\sim 3.3 T/T_F$ 程度しかいないことを示す。結局、動けるのは、フェルミ面の薄皮一枚の電子だけで、大多数の電子は、フェルミ球の内部で詰り詰りになっており、パウリ排他律の制約で身動きの取れない状態にある。(4.17) 式より、フェルミ粒子の密度 n が高くなると、このような状況に陥る。これを、**フェルミ縮退**と呼ぶ。金属中の自由電子の動きは、原子には束縛されないが、パウリの排他律による制約があり、**自由度の大部分が凍結している**。

■ 低温比熱の実験

微量な電子比熱は観測できるのだろうか？ フォノン比熱は巨大だが、(3.21) 式より、低温で $C_v^{\text{ph}} \propto T^3$ に従って減少する。電子比熱は微量だが、 $C_v^{\text{el}} \propto T$ なので、温度を下げて $T \rightarrow 0$ とすれば、いつかはフォノン比熱を上回るはずだ。図 4.9 に、Cu の低温比熱の実験結果を示す。 $T < 5$ K の極低温領域で、 C/T が T^2 に対してほぼ直線になっており、 $\frac{C(T)}{T} = \gamma + AT^2$ の形になっている。電子比熱係数は、 $C/T - T^2$ グラフの切片から $\gamma_{\text{exp}} = 0.688 \text{ mJ/mol K}^2$ と評価される。一方、表 4.1 の自由電子模型による $D(E_F)/V$ の値を、(4.21) 式に代入すると、 $\gamma_{\text{th}} = 0.503 \text{ mJ/mol K}^2$ と算出され、おおむね一致していることがわかる。低温比熱から決定した $C_v^{\text{el}} \propto T$ 項と $C_v^{\text{ph}} \propto T^3$ 項を、常温領域まで外挿

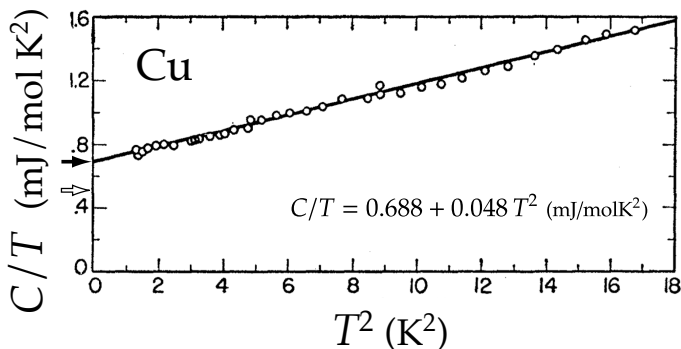


図 4.9 Cu の低温比熱 [1]。黒塗りと白抜きの矢印は、電子比熱係数 γ の実験値と理論値。

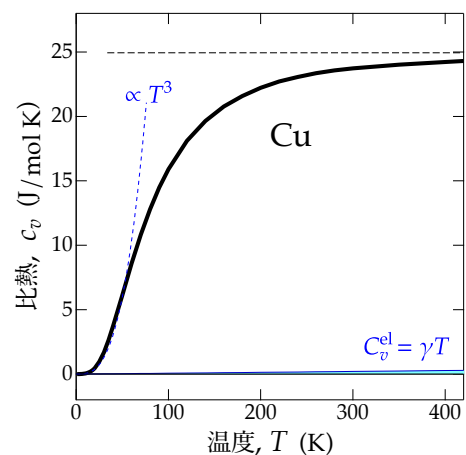


図 4.10 Cu の比熱 [2] と、低温域 ($T < 5$ K) で決定した一次項 $C_v^{\text{el}} = 0.688 T \text{ mJ/mol K}^2$ および三次項 $0.048 T^3 \text{ mJ/mol K}^2$ 。

表 4.2 電子比熱係数の実験値 γ_{exp} [3] と、自由電子模型の状態密度 (4.16) から計算した値 γ_{th} 。

元素	価数 Z	実験値 γ_{exp} (mJ/mol K ²)	理論値 γ_{th} (mJ/mol K ²)	比 $\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{th}}$
Li	1	1.65	0.75	2.2
Na	1	1.38	1.12	1.2
K	1	2.08	1.73	1.2
Rb	1	2.63	1.99	1.3
Cu	1	0.69	0.50	1.4
Ag	1	0.64	0.64	1.0
Au	1	0.69	0.64	1.1
Be	2	0.171	0.49	0.35
Mg	2	1.26	0.99	1.3
Ca	2	2.73	1.50	1.8
Zn	2	0.64	0.75	0.85
Cd	2	0.69	0.95	0.73
Al	3	1.35	0.91	1.5
In	3	1.66	1.23	1.3
Tl	3	1.47	1.31	1.1
C ^a	4	0	0.49	0
Si	4	0	1.14	0
Sn	4	1.78	1.38	1.3
Pb	4	2.99	1.50	2.0
As	5	0.191	1.29	0.15
Sb	5	0.119	1.61	0.07
Bi	5	0.0085	1.79	0.005

^a ダイヤモンド構造

したものを図 4.10 に示す。デュロン=プティ則に比べて、電子フェルミ気体の比熱が圧倒的に小さいことが実感できるだろう。

■ 状態密度の観測

実は、電子比熱係数の式 (4.21) 式は、自由電子模型に依存しない。(4.20) 式を導出する過程で、状態密度 $D(E)$ の関数形 (4.10) や、分散関係 (4.3) など、自由電子模型に依存するものは使っていないので、 γ は純粋に $D(E_F)$ だけに依存する。従って、低温比熱の実験は、**フェルミ準位上の状態密度 $D(E_F)$** を直接観測する手段になる。典型金属の電子比熱係数の実験値 γ_{exp} と自由電子模型による理論値 γ_{th} を比較を、表 4.2 に示す。C や Si など、絶縁体の γ_{exp} は観測限界以下だ。As、Sb、Bi など、半金属と呼ばれるものの γ_{exp} は、非常に小さい。それ以外の典型金属については、理論と実験はそれなりに一致している。図 4.11 に、さまざまな金属の体積あたりの電子比熱係数 $\tilde{\gamma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \frac{D(E_F)}{V}$ の実験値を示す。遷移金属やランタノイドに、典型金属より $D(E_F)/V$ の大きな物質が目立つ^{*7}

4.4 伝導現象

1933 年、ゾンマーフェルトは、ドルーデ模型にフェルミ=ディラック統計を取り込んで、金属の理論を進展させた。この改訂版は、**ドルーデ=ゾンマーフェルト模型** と呼ばれる。

^{*7} $D(E_F)/V$ が増大する原因としては、 d 電子や f 電子の状態密度への寄与、 d 電子や f 電子との混成効果、電子フォノン結合などの多体効果などがある。これらの効果を、電子の質量に繰り込んで **有効質量** とすることが一般的だ。

$$\text{熱的有效質量} \quad \frac{m^*}{m} = \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{th}}}$$

有効質量の定義は、議論の対象や実験手法によって異なるので、注意せよ。

■ 電気伝導率

古典論で図 2.6 のように予想された電場下の電子分布を、フェルミ＝ディラック統計に従って描きなおしたものを、図 4.12 に示す。電場 \mathbf{E} によって、すべての電子が一様に $-e\mathbf{E}$ の力を受けて加速され、運動量空間を漸進する。

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -e\mathbf{E}$$

これによって、フェルミ球の全体がシフトし、運動エネルギーの増加と、散乱によるエネルギー緩和が釣り合うところで平衡になる。しかし、パウリの排他律があると、フェルミ球の深部の電子は、よりエネルギーの低い状態が**すべて埋まっている**ために、散乱されることができない。図 4.12 に示すように、フェルミ面近傍の薄皮一枚の電子だけが、散乱される余地があり、エネルギーを失うことが許される。加速によって、電子の運動エネルギーがフェルミ準位を超えてから、散乱によって、フェルミ準位の下に落ちるまでの平均時間を τ とおくと、運動量空間におけるフェルミ面のシフト量は $-e\mathbf{E}\tau$ と予想され、流動速度は

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau}{m} \mathbf{E} \quad (2.9)$$

になる。つまり、平均運動量の増分 $\langle \mathbf{p}(\infty) \rangle$ と散乱確率 τ の関係は、古典分布を想定した結果と**変わらない**。マックスウェル＝ボルツマン統計から、フェルミ＝ディラック統計

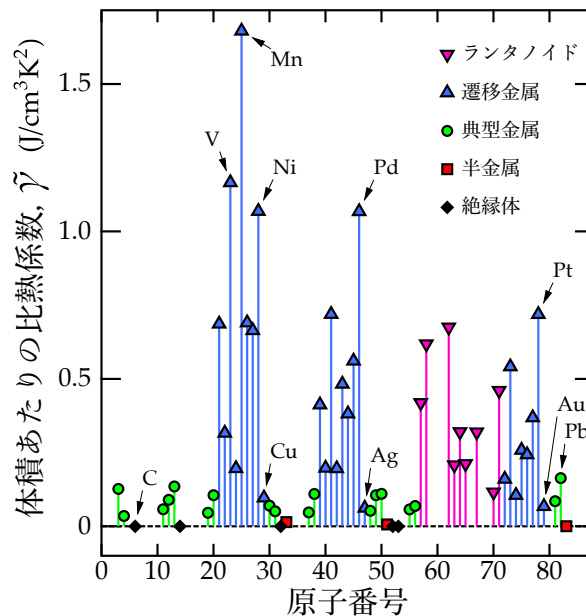


図 4.11 体積あたりの電子比熱係数 $\tilde{\gamma}$ ($\text{J}/\text{cm}^3\text{K}^2$)。

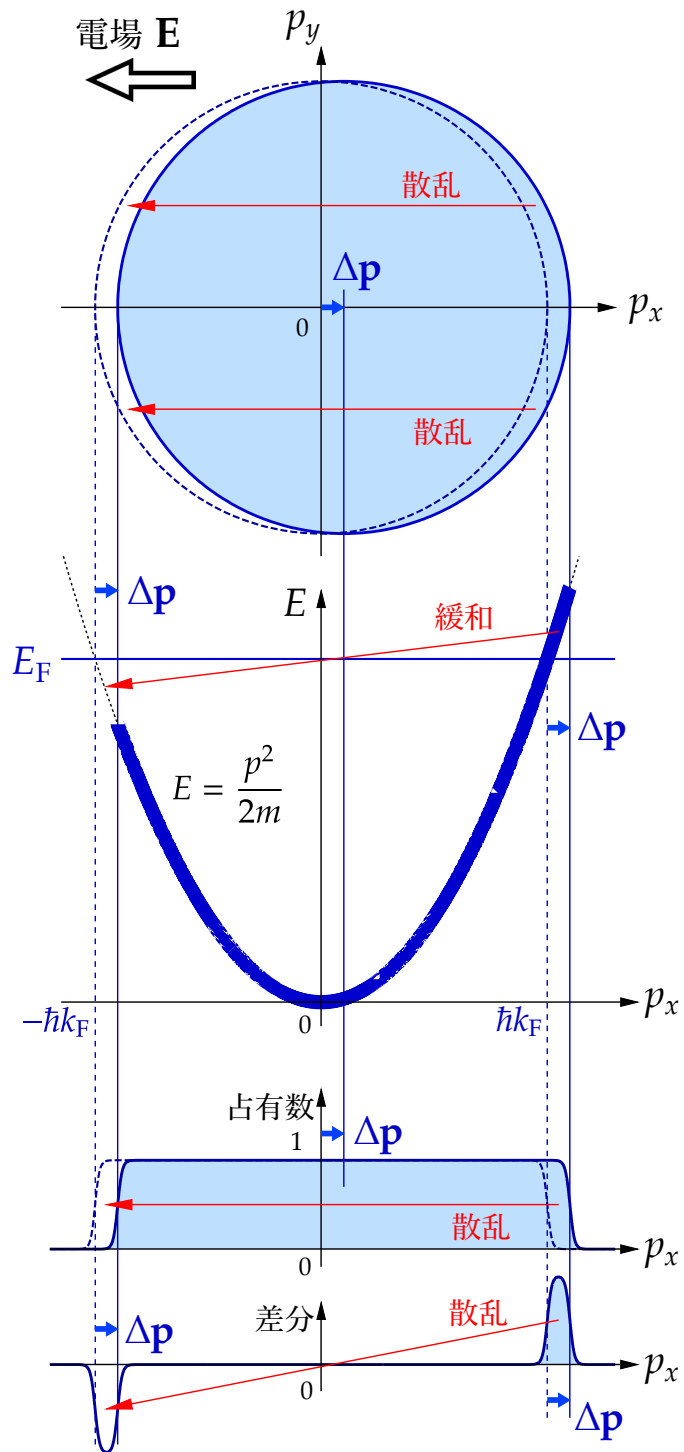


図 4.12 電場をかけたときの電子分布のシフト。

に移行すると、散乱に寄与する電子の数がおよそ $\sim \frac{|\mathbf{v}_d|}{v_F}$ に減少するが、一回の散乱で失われる運動量ベクトルの大きさが $\sim \frac{v_F}{|\mathbf{v}_d|}$ 倍に増大するので、結果的に (2.7) 式が有効な運動方程式になる。ただし、緩和時間 τ という変数の意味合いが、微妙に変わる。マックスウェル=ボルツマン統計では、すべての電子についての平均散乱確率を表していたが、フェルミ=ディラック統計では、フェルミ面全域の電子についての平均散乱確率を表す。あと残るは、流動速度 \mathbf{v}_d と電流密度 \mathbf{j} の間の関係だが、これも (2.11) 式のままで変わらない。そもそも、電流密度は、運動量分布の詳細には依存せず、速度ベクトルの平均に比例する性質のものだ。以上をまとめると、量子統計に移行しても、ドルーデの式

$$\sigma = e^2 \frac{n\tau}{m} \quad (2.12)$$

は、 τ の意味を微修正するだけで、そっくりそのまま通用する。

■ 熱伝導率

熱伝導率の式を改訂する。第2章で、(2.13) 式の熱伝導率

$$\kappa = \frac{c_v v^2}{3} n\tau \quad (2.13)$$

を導くときに、分布関数は用いていない。従って、フェルミ気体の電子比熱を用いて $c_v \rightarrow C_v^{\text{el}}/N$ と置き換え、伝導を担う粒子の速度 v として、フェルミ速度 v_F を用いれば良い。

$$\kappa = \frac{C_v^{\text{el}} v_F^2}{3N} n\tau$$

(4.20) 式の電子比熱と、 $v_F^2 = \left(\frac{\hbar k_F}{m}\right)^2 = \frac{2E_F}{m}$ を代入する。

$$\kappa = \frac{1}{3N} \cdot \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(E_F) T \cdot \frac{2E_F}{m} \cdot n\tau$$

(4.22) 式より、 $\frac{2D(E_F) \cdot E_F}{3N} = 1$ なので、次の式が得られる。

電子フェルミ気体の熱伝導率

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \cdot \frac{n\tau}{m} \quad (4.24)$$

結果的には、古典気体の熱伝導率の式 (2.15) と同じ関数形で、比例定数だけが異なる。

ドルーデの式 (2.12) による電気伝導率は $\sigma = e^2 \frac{n\tau}{m}$ のまま変わらないため、 $\frac{n\tau}{m}$ という因子が共通であり、両者の比をとると、ウィーデマン=フランツ則が再現される。

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \approx 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

ローレンツ数が古典論の値 1.11 の約 2 倍になり、図 2.3 の実験値 ~ 2.3 と、**ほぼ一致する**。

■ 平均自由行程

電子フェルミ気体の模型に従って、図 2.9 の電気抵抗率 ρ の値を再解釈しよう。ドルーデの式が不変なので、緩和時間 τ の推定値は変わらない。しかし、電子の速度分布が根本的に違うので、 $\ell = v\tau$ で算出した平均自由行程を修正する必要がある。第 2 章では、古典電子気体の平均速度として、(2.17) 式の根平均二乗速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 117 \sqrt{\frac{T}{300}} \text{ km/s}$ を用いた。電子フェルミ気体では、散乱されるのがフェルミ面近傍の電子だけなので、フェルミ速度 v_F を用いるのが妥当であろう。

$$\text{伝導電子の平均自由行程} \quad \ell = v_F \tau \quad (4.25)$$

表 4.1 に示す v_F の計算値を (4.25) 式に代入して、図 2.12 のドルーデの緩和時間 τ を、平均自由行程 ℓ に換算した結果を、図 4.13 に示す。フェルミ気体の v_F は温度に依存しないので、 $\ell(T)$ の温度依存性は、 $\tau(T)$ と同じ形になる。

$$\ell(T) \propto \tau(T) \propto \sigma(T) \quad \text{または} \quad \frac{1}{\ell(T)} \propto \frac{1}{\tau(T)} \propto \rho(T)$$

電子を散乱する物体が静止していると仮定すると、実空間での密度は温度に依存しないので、 $\ell(T)$ が一定になるはずだ。図 4.13 より、極低温 $T \lesssim 10 \text{ K}$ で ℓ が飽和しているところが、まさしくその傾向を示している。残留抵抗による ℓ の飽和値は、格子定数より圧倒的に長く、経験的に試料の品質と相関することから、試料中の **不純物や欠陥による散乱**だと解釈される。

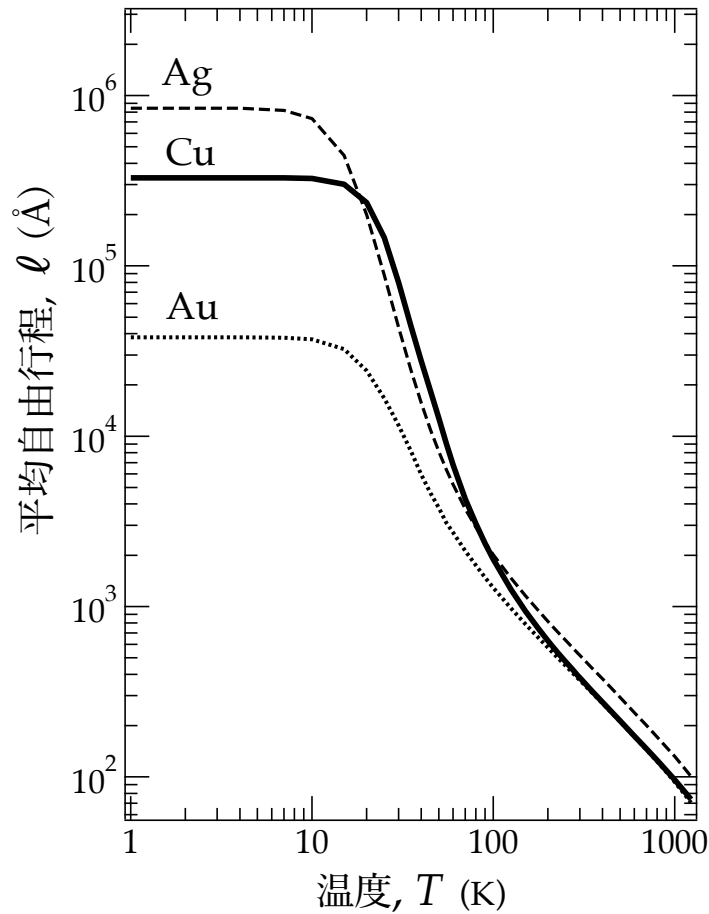


図 4.13 ゾンマーフェルトの平均自由行程 l 。

■ 原子による散乱

古典気体からフェルミ気体に移行したら、電子の速度が上がり、平均自由行程 l の推定値がさらに伸びてしまった。図 2.12 と図 4.13 を比べると、室温付近の l は 10 倍程度、低温 10 K 付近の l は 50 倍以上になった。そして、高純度金属の l は、低温で数万 Å から数十万 Å もの桁に達することになった。すると、

なぜ、電子は、数 Å おきに並んでいる原子に散乱されずに、
数万 Å から数十万 Å も走り続けることができるのか？

もしくは、なぜ、原子による散乱は電気抵抗に寄与しないのか？ 一体、何が起きているのだろうか？

4.5 まとめ

■ 電子フェルミ気体模型

電子の密度が高く、 $T \ll T_F \propto \sqrt[3]{n}$ のとき、**フェルミ縮退** が起きる。大部分の電子の自由度が凍結し、フェルミ面の薄皮一枚の電子たちが、金属の物性を支配する。

- 電子比熱の式 $C_v^{\text{el}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(E_F) T$ が導出され、**電子比熱の謎が解けた**。
- ドルーデの式 $\sigma = e^2 \frac{n\tau}{m}$ は不変だが、 τ の意味が微修正された。
- 伝導電子の速度が、 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 117 \sqrt{\frac{T}{300}}$ km/s から、 $v_F^{\text{Cu}} = 1570$ km/s に修正された。
- 熱伝導率の式が $\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{n\tau}{m}$ に修正され、**ローレンツ数の謎が解けた**。
- 平均自由行程が $\ell = v_F \tau$ に修正され、散乱源の謎が **一部** 解けた (残留抵抗)。

■ 深まる謎

なぜ、電子は、数 Å おきに並んでいる原子に散乱されずに、数万 Å から数十万 Å も走り続けることができるのか？

参考文献

- [1] W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, and A. Wexler, "Atomic Heats of Copper, Silver, and Gold from 1°K to 5°K", *Phys. Rev.* **98**, 1699 (1955).
- [2] G. K. White and S. J. Collocott, "Heat Capacity of Reference Materials: Cu and W", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 1251 (1984).
- [3] G. R. Stewart, "Measurement of low-temperature specific heat", *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 1 (1983).