

2024年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一)

第6回 解答例

担当: 水田 郁 (mizuta@qi.t.u-tokyo.ac.jp, 工学部 9 号館 325 号室)

提出日: 7/8 13:00 (前半クラス), 7/1 13:00 (後半クラス)

I 理想 Fermi 気体

体積 V の立方体の中に閉じ込められた N 個の自由粒子からなる理想 Fermi 気体を考える。粒子のエネルギー固有値は $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ で与えられ、スピンは $1/2$ であるとする。次の問いに答えよ。

I-1

(1) 絶対零度において Fermi 粒子に占められる準位のうちで最高のエネルギー準位を Fermi エネルギーという。この粒子系の Fermi エネルギー ε_F を求めよ。

解答.— 第5回 IV (4) の結果を用いると ($d = 3, r = 2, g = 2, A = \hbar^2/2m$),

$$D(\varepsilon) = D\varepsilon^{1/2}, \quad D = 2 \frac{L^3}{8\pi^3} \frac{2\pi^{3/2}}{\pi^{1/2}/2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}L^3}{\pi^2\hbar^3}$$

で状態密度が与えられる。全粒子数に関して、第5回 IV (3) の結果を用いると

$$N = \sum_j \langle n(\varepsilon_j) \rangle = \int_0^\infty f_F(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

である。絶対零度 $\beta \rightarrow \infty$ では $f_F(\varepsilon) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} (e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^{-1} = \theta(\mu - \varepsilon)$ より

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{2}{3} D \mu^{3/2} \end{aligned}$$

より、化学ポテンシャル μ が $\mu = (3N/2D)^{2/3}$ と決まる。また、この時分布 $f_F(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon)$ は、エネルギー μ 以下が全て占有されていることを意味することから、定義より Fermi エネルギー ε_F はこの時の化学ポテンシャル μ に一致する。従って、

$$\varepsilon_F = (3N/2D)^{2/3} = \frac{3^{2/3} \pi^{4/3} \hbar^2 N^{2/3}}{2mL^2}$$

である。 □

(2) 絶対零度におけるこの系の全エネルギーを ε_F を用いて表せ。また、これを用いて粒子系の圧力 P を求めよ。

解答.— 系の全エネルギー E は

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_j \langle \varepsilon_j n(\varepsilon_j) \rangle \\
 &= \int_0^\infty \varepsilon f_F(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (\text{絶対零度の時}) \\
 &= \frac{2}{5} D \varepsilon_F^{5/2} \\
 &= \frac{2}{5} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{2}{3} D \varepsilon_F^{3/2} \right) \varepsilon_F \\
 &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F
 \end{aligned}$$

である。

圧力 P に関して、全体積 $V = L^3$ とすると

$$\begin{aligned}
 P &= -\frac{\partial E}{\partial V} \\
 &= -\frac{3}{5} N \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3^{2/3} \pi^{4/3} \hbar^2 N^{2/3}}{2m} V^{-2/3} \right) \\
 &= \frac{2}{5} \frac{N \varepsilon_F}{V}
 \end{aligned}$$

となる。 \square

(3) $\varepsilon < 0$ で $h(\varepsilon) = 0$ であるような滑らかな関数 $h(\varepsilon)$ に対して、十分低温な範囲では以下の近似ができる (Sommerfeld 展開)。

$$\int_0^\infty h(\varepsilon) f_F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \left(h'(\varepsilon_F) - \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} h(\varepsilon_F) \right) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4).$$

この式を用いて低温における系のエネルギー $E(T)$ および比熱 $C(T)$ を求めよ。

解答.— $h(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$ ($\varepsilon \geq 0$) を代入すると、

$$\begin{aligned}
 E &= \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f_F(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \left(\varepsilon_F D'(\varepsilon_F) + D(\varepsilon_F) - \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \varepsilon_F D(\varepsilon_F) \right) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \\
 &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F + \frac{\pi^2}{6} D(\varepsilon_F) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)
 \end{aligned}$$

である。ここで、

$$D(\varepsilon_F) = D \varepsilon_F^{1/2} = \frac{3}{2} \left(\frac{2}{3} D \varepsilon_F^{3/2} \right) \varepsilon_F^{-1} = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$$

を用いると、

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F + \frac{\pi^2 N}{4\varepsilon_F} (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

が得られる。

また、比熱 $C(T)$ は同じ低温極限で

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{\partial E}{\partial T} \\ &= \frac{\pi^2 N}{2\varepsilon_F} k_B^2 T \\ &\propto T \end{aligned}$$

で、温度 T に比例する。 \square

(4) 磁場 H 中に置かれた各電子のエネルギー準位は Zeeman 効果により $\varepsilon_\sigma(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m - \sigma \mu_0 H$ に分裂する (ただし、磁場の運動項への寄与は無視した)。ここで、 $\sigma = +1$ (-1) は磁場に平行 (反平行) なスピン磁気モーメントを持つ電子を表す。この系の低磁場・低温極限における磁化率を求めよ。

解答.— $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ の分散を持つとき、縮重度を含めない時の状態密度を

$$D_0(\varepsilon) = \frac{D}{2} \varepsilon^{1/2}, \quad D = 2 \frac{L^3}{8\pi^3} \frac{2\pi^{3/2}}{\pi^{1/2}/2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2} L^3}{\pi^2 \hbar^3}$$

と書く ($D(\varepsilon) = 2D_0(\varepsilon)$ で、 $\varepsilon < 0$ では $D_0 = 0$ とする)。

磁場 H を印加した時、エネルギー ε 以下のエネルギーを持つ状態は、運動項 $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m \leq \varepsilon + \mu_0 H$ を満たす $\sigma = +1$ の状態と、運動項 $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m \leq \varepsilon - \mu_0 H$ を満たす $\sigma = -1$ の状態で構成される。従って、磁化 $\mu_0 \sigma$ の期待値は、

$$\begin{aligned} \langle \mu_0 \sigma \rangle &= (+\mu_0) \int_0^\infty D_0(\varepsilon + \mu_0 H) f_F(\varepsilon) d\varepsilon + (-\mu_0) \int_0^\infty D_0(\varepsilon - \mu_0 H) f_F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 2\mu_0^2 H \int_0^\infty \frac{\partial D_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} f_F(\varepsilon) d\varepsilon + \mathcal{O}((\mu_0 H)^2) \end{aligned}$$

従って、磁化率の主要項は

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial \langle \mu_0 \sigma \rangle}{\partial H} \\ &\sim 2\mu_0 \int_0^\infty \frac{\partial D_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} f_F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 2\mu_0^2 \int_0^{\varepsilon_F} \frac{\partial D_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\pi^2 \mu_0^2}{3} \left(D_0''(\varepsilon_F) - \frac{(D_0'(\varepsilon_F))^2}{D_0(\varepsilon_F)} \right) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \\ &= 2\mu_0^2 D_0(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2 \mu_0^2}{3} \left(-\frac{1}{4} D_0(\varepsilon_F) \varepsilon_F^{-2} - \frac{1}{4} D_0(\varepsilon_F) \varepsilon_F^{-2} \right) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \\ &= \mu_0^2 D(\varepsilon_F) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right) + \mathcal{O}((k_B T)^4) \end{aligned}$$

である。 \square

注釈.— 磁場 H が印加され $\sigma = \pm 1$ の粒子数が変化することで、化学ポテンシャルも変化する。具体的には、粒子数保存による方程式

$$N = \int_0^\infty D_0(\varepsilon + \mu_0 H) f_F(\varepsilon; \mu) d\varepsilon + \int_0^\infty D_0(\varepsilon - \mu_0 H) f_F(\varepsilon; \mu) d\varepsilon, \quad f_F(\varepsilon; \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

を満たすように μ が変化する。 $H = 0$ における μ を $\mu_{H=0}$ として

$$\begin{aligned} D_0(\varepsilon + \mu_0 H) &= D_0(\varepsilon) + D_0'(\varepsilon) \mu_0 H + \frac{1}{2} D_0''(\varepsilon) (\mu_0 H)^2 + \mathcal{O}((\mu_0 H)^3), \\ f_F(\varepsilon; \mu) &= f_F(\varepsilon; \mu_{H=0}) - f_F'(\varepsilon; \mu_{H=0}) (\mu - \mu_{H=0}) + \mathcal{O}((\mu - \mu_{H=0})^2) \end{aligned}$$

($'$ は ε に関する微分) と展開として、 $\mu_0 H$, $\mu - \mu_{H=0}$ の最低次の項のみを考えると

$$0 = \int_0^\infty D_0''(\varepsilon) f_F(\varepsilon; \mu_{H=0}) (\mu_0 H)^2 d\varepsilon - \int_0^\infty D_0(\varepsilon) f_F'(\varepsilon; \mu_{H=0}) (\mu - \mu_{H=0}) d\varepsilon + o((\mu_0 H)^2, \mu - \mu_{H=0})$$

である。これを解けば $\mu = \mu_{H=0} + \mathcal{O}((\mu_0 H)^2)$ が得られる。磁化率 χ の計算では磁化の期待値 $\langle \mu_0 \sigma \rangle$ の $\mathcal{O}(H)$ の項までを考えれば良いので、この微小な化学ポテンシャルの変化は磁化率に寄与しない。

I-2 Sommerfeld 展開

Sommerfeld 展開は、 $k_B T \ll \varepsilon_F$ が成立するときの微小パラメータ $k_B T / \varepsilon_F$ に関する摂動展開である。以下の問いに答えよ。

(1) $\varepsilon < 0$ で $h(\varepsilon) = 0$ であるような滑らかな関数 $h(\varepsilon)$ に対して、十分低温な範囲では

$$\int_0^\infty h(\varepsilon) f_F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\mu h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

が成立することを示せ (Hint: Fermi 分布関数 $f_F(\varepsilon)$ を $f_F(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon) + g(\varepsilon)$ と分解する)。

解答.— Sommerfeld 展開は、 $k_B T \ll \varepsilon_F$ において微小量 $k_B T / \varepsilon_F$ による展開であることに留意する。十分低温ということで Fermi 分布関数 $f_F(\varepsilon)$ を絶対零度の部分とそれ以外に分けて考える。すなわち、

$$f_F(\varepsilon) = f_F^{\beta=\infty}(\varepsilon) + g(\varepsilon - \mu)$$

とおく。 $f_F^{\beta=\infty}(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon)$ は絶対零度の Fermi 分布関数で、 $\varepsilon < 0$, $\mu < \varepsilon$ で 0, また $0 < \varepsilon < \mu$ で 1 となるステップ関数である。一方で、

$$g(\varepsilon) = f_F(\varepsilon + \mu) - f_F^{\beta=\infty}(\varepsilon + \mu) = \begin{cases} 0 & (\varepsilon < -\mu) \\ -\frac{1}{e^{-\beta\varepsilon} + 1} & (-\mu < \varepsilon < 0) \\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} + 1} & (\varepsilon > 0) \end{cases}$$

である。これを用いると Sommerfeld 展開における左辺は

$$\begin{aligned} \int_0^\infty h(\varepsilon) f_F(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_0^\infty h(\varepsilon) (f_F^{\beta=\infty}(\varepsilon) + g(\varepsilon - \mu)) d\varepsilon \\ &= \int_0^\mu h(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^\infty h(\varepsilon) g(\varepsilon - \mu) d\varepsilon \\ &= \int_0^\mu h(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{-\infty}^\infty h(\varepsilon + \mu) g(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

と計算される。ここで $h(\varepsilon)$ は $\varepsilon < 0$ で 0 なので、関数 $g(\varepsilon)$ を

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} -\frac{1}{e^{-\beta\varepsilon} + 1} & (\varepsilon < 0) \\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} + 1} & (\varepsilon > 0) \end{cases}$$

としても積分は同じ結果を与える。

ここで、第2項

$$\int_{-\infty}^\infty h(\varepsilon + \mu) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

の展開を行う。関数 $g(\varepsilon)$ は (2) 式より $\varepsilon = 0$ 近傍で指数的に減衰し、その寄与を与えるのは $|\varepsilon| \lesssim 1/\beta = k_B T$ の領域である。従って、十分低温の $k_B T \ll \varepsilon_F \simeq \mu$ を考えるとき、 ε の積分範囲における ε は $|\varepsilon| \ll \mu$ と見做して良い (逆に、そうでない ε の範囲は $g(\varepsilon)$ の大きさが指数的に小さいため無視できる)。故に、 $h(\varepsilon + \mu)$ を $\varepsilon = 0$ 周りで Taylor 展開を行うことができ

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} h(\varepsilon + \mu) g(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(h(\mu) + h'(\mu)\varepsilon + \frac{1}{2}h''(\mu)\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= h'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \mathcal{O}\left(\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^3 g(\varepsilon) d\varepsilon\right) \end{aligned}$$

である。ここで $g(\varepsilon)$ は奇関数であることで奇数番目の積分が消えることを利用した。第 1 項に関しては

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon &= 2 \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1} \\ &= 2\beta^{-2} \int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^x + 1} \\ &= \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \end{aligned}$$

である。同じくして第 2 項は積分すると $\mathcal{O}((k_B T)^4)$ であることがわかるので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} h(\varepsilon + \mu) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\pi^2}{6} h'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

のようになる。以上から、

$$\int_0^{\infty} h(\varepsilon) f_F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

が導かれる。 \square

(2) 前設問の結果を用いて、化学ポテンシャル μ の十分低温での温度依存性が

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

となることを示せ。また、この結果を用いて Sommerfeld 展開を導出せよ。

解答.— 前設問の結果に $h(\varepsilon) = D(\varepsilon)$ [状態密度] を代入すると

$$N = \int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

すなわち

$$\int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

が得られる。ここで、化学ポテンシャルの温度依存性を頭に $\mu(k_B T)$ と書くと、 $\mu(0) = \varepsilon_F$ で十分低温では $\mu \simeq \varepsilon_F$ である。状態密度 $D(\varepsilon)$ の積分の $\mu = \varepsilon_F$ 周りの Taylor 展開を行えば、

$$\begin{aligned} \int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon + \left(\frac{d}{d\mu} \int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon \right) \Big|_{\mu=\varepsilon_F} (\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}((\mu - \varepsilon_F)^2) \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon + D(\varepsilon_F) (\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}((\mu - \varepsilon_F)^2) \end{aligned}$$

であり、これを代入すれば

$$0 = D(\varepsilon_F) (\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (D'(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(\mu - \varepsilon_F)) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4, (\mu - \varepsilon_F)^2)$$

であり、 μ について解けば

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4, (\mu - \varepsilon_F)(k_B T)^2, (\mu - \varepsilon_F)^2)$$

が得られる。 $\mu(k_B T = 0) = \varepsilon_F$ より少なくとも $\mu - \varepsilon_F \in \mathcal{O}(k_B T)$ であるが、これを上式に代入すれば $\mathcal{O}(\cdot)$ の項は $\mathcal{O}((k_B T)^2)$ である。故に、

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4)$$

として化学ポテンシャルの温度依存性を得る。

最後に、得られた化学ポテンシャルの表式を前設問の結果に代入する：それぞれの項を $\mu = \varepsilon_F$ 周りで Taylor 展開して、

$$\begin{aligned} \int_0^\mu h(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_0^{\varepsilon_F} h(\varepsilon) d\varepsilon + h(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}((\mu - \varepsilon_F)^2) \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} h(\varepsilon) d\varepsilon + h(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}((k_B T)^4) \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} h'(\mu) &= h'(\varepsilon_F) + h''(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) \\ &= h'(\varepsilon_F) + \mathcal{O}((k_B T)^2) \end{aligned}$$

を得る。これらを代入すると、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty h(\varepsilon) f_F(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_0^\mu h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \left(h'(\varepsilon_F) - \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} h(\varepsilon_F) \right) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \end{aligned}$$

となり、Sommerfeld 展開の帰結を得る。□

(3) Na は常温・常圧で格子定数 $a = 4.23 \text{ \AA}$ の体心立方構造を取る。各 Na 原子は 1 つの自由電子を供給し、Na 原子の作るポテンシャル、電子間相互作用は無視するならばそれらの自由電子は理想 Fermi 気体とみなせる。このとき、室温 ($T = 273 \text{ K}$) において比 $k_B T / \varepsilon_F$ を計算せよ。また、どのくらいの温度まで Sommerfeld 展開の基づく解析が妥当であるか検討せよ。

解答.— 体心立方構造は、単位格子中に 2 個原子を含むので、電子密度

$$\rho = \frac{N}{V} = 2a^{-3} = 2.652 \times 10^{28} [\text{1/m}^3]$$

である。その他の定数として、

$$\begin{aligned} \hbar &= 1.055 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}] \\ m &= 9.109 \times 10^{-31} [\text{kg}] \\ k_B &= 1.381 \times 10^{-23} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

を代入すると、

$$\frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{2mk_B T}{\hbar^2} (3\pi^2 \rho)^{-2/3} \simeq 0.0365$$

となる。また、 $\varepsilon_F = k_B T_F$ によって定められる Fermi 温度 T_F は

$$T_F = 7.49 \times 10^3 [\text{K}]$$

であり、この温度よりも十分低ければ Sommerfeld 展開の結果は信頼できる。

(注釈) フェルミ温度 T_F は、常温 $T \sim 10^2$ [K] と比べると非常に大きい。この事実は、常温においては比熱・感受率など励起に関連した物理的性質はフェルミ面付近 ($\varepsilon_j \sim \varepsilon_f$) の電子のみしか作用しないことを意味する。

II 真性半導体

状態密度 $D(\epsilon)$ が以下で与えられる理想 Fermi 気体を考える。

$$D(\epsilon) = \begin{cases} A(\epsilon - \Delta)^{d/2-1} & (\Delta \leq \epsilon), \\ 0 & (0 < \epsilon < \Delta), \\ B(-\epsilon)^{d/2-1} & (\epsilon \leq 0). \end{cases}$$

ここで、 A, B は適当な定数であり、 d は系の次元を表す。また絶対零度においては、 $\epsilon \leq 0$ の状態は全て埋まり $\epsilon \geq \Delta$ の状態は完全に空であるとする。基底状態のエネルギー ϵ_{\min} は十分に小さいとして、 $\epsilon_{\min} \rightarrow -\infty$ として計算して良い。

(1) 系が十分低温であるとき、化学ポテンシャル μ を逆温度 β の関数として求めよ。

解答.— 基底エネルギーを ϵ_{\min} とする (実際の計算では $\epsilon_{\min} \rightarrow -\infty$ とみなして良い)。絶対零度において、 $\epsilon < 0$ の状態は全て埋まり $\epsilon > 0$ の状態は完全に空であるので、粒子数 N は

$$N = \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon)$$

で与えられる ($\epsilon_{\min} < 0$ は基底エネルギーの値)。また、絶対零度における化学ポテンシャル μ は $\beta \rightarrow \infty$ における Fermi 分布関数 $f_F(\epsilon) = (e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^{-1}$ が $\epsilon > \Delta$ で 0, $\epsilon < 0$ で 1 を取るステップ関数となることから、 $0 < \mu(\beta = \infty) < \Delta$ である。故に系が十分低温である時の化学ポテンシャルも、 $0 < \mu < \Delta$ の範囲にある。

一方で、有限温度 β においても同じように粒子数を考えると

$$N = \int_{\epsilon_{\min}}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon)$$

であり、粒子数の保存から

$$\begin{aligned} \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) &= \int_{\epsilon_{\min}}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \\ &= \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) + \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \end{aligned}$$

が成立する。ただし、 $\epsilon \in (0, \Delta)$ で $D(\epsilon) = 0$ であることを用いた。これを少し変形して

$$\int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) = \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) (1 - f_F(\epsilon))$$

が得られる。

まず左辺に関して、

$$\begin{aligned} \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) &= \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon A(\epsilon - \Delta)^{d/2-1} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &\sim A \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{d/2-1} e^{-\beta(\epsilon+\Delta-\mu)} \\ &= A \Gamma(d/2) \beta^{-d/2} e^{\beta(\mu-\Delta)} \end{aligned}$$

である。ただし、最初の式変形で十分低温で β が大きく $0 < \mu < \Delta$ であることより $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ ($\epsilon > \Delta$) を用いた。次に右辺に関しても同様にして、

$$\begin{aligned} \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon)(1 - f_F(\epsilon)) &= \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon B(-\epsilon)^{d/2-1} \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} \\ &\sim B \int_{-\infty}^0 d\epsilon (-\epsilon)^{d/2-1} e^{-\beta(\mu-\epsilon)} \\ &= B e^{-\beta\mu} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{d/2-1} e^{-\beta\epsilon} \\ &= B \Gamma(d/2) \beta^{-d/2} e^{-\beta\mu} \end{aligned}$$

となる。

以上をまとめると、

$$A \Gamma(d/2) \beta^{-d/2} e^{\beta(\mu-\Delta)} = B \Gamma(d/2) \beta^{-d/2} e^{-\beta\mu}$$

が満たされ、これを化学ポテンシャル μ について解くと、

$$\mu = \frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}\beta^{-1} \ln \frac{B}{A}$$

が得られる (これは確かに β が十分大きい (低温である) とき、 $0 < \mu < \Delta$ を満たしている)。

(2) $d = 2$ および $d = 3$ の場合において、低温で励起される粒子数および比熱を求めよ。

解答.— 励起された粒子数 N_e は、 $\epsilon > \Delta$ の状態を占有する粒子数であるので

$$\begin{aligned} N_e &= \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \\ &\sim A \Gamma(d/2) \beta^{-d/2} e^{\beta(\mu-\Delta)} \\ &= \sqrt{AB} \Gamma(d/2) \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} \\ &= \begin{cases} \sqrt{AB} \beta^{-1} e^{-\beta\Delta/2} & (d = 2) \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{AB} \beta^{-3/2} e^{-\beta\Delta/2} & (d = 3) \end{cases} \end{aligned}$$

である。

次に比熱 c を考えるために、エネルギー期待値を考えよう。絶対零度で $\epsilon < 0$ が詰まっている時のエネルギー E_0 は

$$E_0 = \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) \epsilon \quad (\text{定数})$$

である。有限温度 β におけるエネルギー期待値 E は

$$\begin{aligned}
E &= \int_{\epsilon_{\min}}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \epsilon \\
&= \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \epsilon + \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \epsilon \\
&= \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) \epsilon - \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) (1 - f_F(\epsilon)) \epsilon + E_0 \\
&\sim A \int_{\Delta}^{\infty} (\epsilon - \Delta)^{d/2-1} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \epsilon d\epsilon - B \int_{-\infty}^0 (-\epsilon)^{d/2-1} e^{\beta(\epsilon-\mu)} \epsilon d\epsilon + E_0 \\
&= A e^{\beta(\mu-\Delta)} \int_0^{\infty} (\epsilon + \Delta) \epsilon^{d/2-1} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon + B e^{-\beta\mu} \int_0^{\infty} \epsilon^{d/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon + E_0 \\
&= A e^{\beta(\mu-\Delta)} \beta^{-d/2} (\beta^{-1} \Gamma(d/2 + 1) + \Delta \Gamma(d/2)) + B e^{-\beta\mu} \beta^{-d/2-1} \Gamma(d/2) + E_0 \\
&= \sqrt{AB} \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} (2\beta^{-1} \Gamma(d/2 + 1) + \Delta \Gamma(d/2)) + E_0 \\
&= \sqrt{AB} \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} \Gamma(d/2) (d\beta^{-1} + \Delta) + E_0
\end{aligned}$$

である。なお、これに $\beta\Delta \gg 1$ という十分低温であるという近似を入れて (今は常に考えている)、

$$E \simeq \sqrt{AB} \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} \Gamma(d/2) \Delta + E_0 = N_e \Delta + E_0$$

としても良い (N_e は低温で励起される粒子数で、単にその分だけエネルギーが増大していることを意味している)。従って、比熱 c は

$$\begin{aligned}
c &= \frac{dE}{dT} \\
&= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{dE}{d\beta} \\
&= -\frac{1}{k_B T^2} \sqrt{AB} \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} \Gamma(d/2) \left\{ \left(-\frac{d}{2} \beta^{-1} - \frac{\Delta}{2} \right) (d\beta^{-1} + \Delta) + d\beta^{-2} \right\}
\end{aligned}$$

である。再び、 $\beta^{-1} \ll \Delta$ であることを用いると、

$$c = \frac{\Delta^2}{2k_B T^2} \sqrt{AB} \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} \Gamma(d/2) = \frac{k_B}{2} (\beta\Delta)^2 \sqrt{AB} \beta^{-d/2} e^{-\beta\Delta/2} \Gamma(d/2)$$

となる。なお、これを励起されている粒子数を使って表現すると、 $c = \frac{N_e k_B}{2} \cdot (\beta\Delta)^2$ となる。

注釈.— 途中で導いた関係式

$$\int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_F(\epsilon) = \int_{\epsilon_{\min}}^0 d\epsilon D(\epsilon) (1 - f_F(\epsilon))$$

の別の見方として、

$$(\epsilon > \Delta \text{ に励起された粒子の個数}) = (\epsilon < 0 \text{ に生成されたホール (hole) の個数})$$

として捉えることができる。左辺は文字通りの意味である。右辺に関して、粒子がない状況を“空孔 (ホール, hole)”として定義する。この時、エネルギー ϵ のホールの個数は $n'(\epsilon) = 1 - n(\epsilon)$ となる。ホールに対する分布関数は

$$f'_F(\epsilon) = \langle n'(\epsilon) \rangle = \langle 1 - n(\epsilon) \rangle = 1 - f_F(\epsilon)$$

となるので、右辺は $\epsilon < 0$ に生成されたホールの個数をカウントしている。元々 $\epsilon < 0$ にあった粒子が $\epsilon > \Delta$ に励起された時、粒子のあった準位 $\epsilon < 0$ はホールとなる。従って、両者の個数が一致するのは、ただ単に粒子数保存を意味している (ので物理的には上記の計算過程と等価である)。

注釈 2.— 比熱を計算する際、エネルギー E 中で定数部分 E_0 は寄与せず、残りの 2 項

$$A \int_{\Delta}^{\infty} (\epsilon - \Delta)^{d/2} e^{-\beta(\epsilon - \mu)} d\epsilon + B \int_{-\infty}^0 (-\epsilon)^{d/2} e^{\beta(\epsilon - \mu)} d\epsilon$$

が支配的であることがわかる。第 1 項は $\epsilon > \Delta$ に励起された粒子の寄与、第 2 項は $\epsilon < 0$ に生成されたホールの寄与ということができる。さらにそれぞれの積分においては、Fermi エネルギー $\epsilon_F = \mu(\beta = \infty) = \Delta/2$ 付近の寄与が dominant であり、そこから ϵ が離れると指数的に小さな影響となる。すなわち、“比熱においては Fermi エネルギー付近を占有する粒子がその性質を決める”と言える。一般に、十分低温にある fermion 系において、Fermi エネルギーから十分離れたエネルギーを占有する粒子は多少系が変化しても変化しない。故に励起によって決まるような物理量 (比熱, 磁化) などは、Fermi エネルギー近傍を占有する粒子によってのみ性質が決まる傾向がある。

III 理想 Bose 気体: Bose-Einstein 凝縮

長さ L の周期境界条件下にある 3 次元空間中の N 粒子からなるスピン 0 の理想 Bose 気体を考える。粒子のエネルギー固有値は $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ で与えられ、エネルギーの小さい方から固有状態を $j = 1, 2, \dots$, とラベルを付ける。基底状態は $j = 1$ であり $\varepsilon_1 = 0$ の固有値を持つ。次の問いに答えよ。

(1) $\langle n_j \rangle / V$ が全ての j について粒子密度 $\rho = N/V$ より十分小さい量であると仮定する。このとき、粒子数期待値 $\sum_j \langle n_j \rangle$ を計算せよ。ただし、関数

$$F_{1/2}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1}$$

を用いて良い。

解答.— 状態密度は、

$$D(\varepsilon) = D\varepsilon^{1/2}, \quad D = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2\pi^2}\hbar^3}$$

で与えられる (スピン 0 より Fermion 系の場合と比べて係数 2 の違いがあることに注意)。粒子数期待値は

$$\begin{aligned} \sum_j \langle n(\varepsilon_j) \rangle &= \int_0^\infty f_B(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\langle n_j \rangle / V \text{ が全ての } j \text{ について } \rho \text{ より十分小さい}) \\ &= \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2\pi^2}\hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \\ &= \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2\pi^2}\hbar^3} \beta^{-3/2} \int_0^\infty d(\beta\varepsilon) \frac{(\beta\varepsilon)^{1/2}}{e^{\beta\varepsilon-\beta\mu} - 1} \\ &= V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu) \end{aligned}$$

である。 □

(2) 粒子数期待値が N であるとき、(1) と同じ仮定の下で化学ポテンシャル μ を決定する方程式を導出せよ。また、ある閾値 $\beta_c > 0$ があってこの方程式は $\beta > \beta_c$ で解 μ が存在しなくなること示し、そのときの β_c を答えよ。

解答.— $N = \sum_j \langle n_j \rangle$ より、

$$\rho = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu)$$

が μ の決定方程式である。粒子数が非負であるという条件から $\langle n_j \rangle = (e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} - 1)^{-1} \geq 0$ ($\forall \varepsilon_j \geq 0$) であるので $\mu < 0$ の解を持たなければならない。 $F_{1/2}(-\beta\mu)$ は $\mu < 0$ において μ に関する単調増加関数であるので (さらに、 $F_{1/2}(-\infty) = 0$)、

$$F_{1/2}(0) < \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{3/2} \rho$$

ならば、 $\mu < 0$ に対応する解 μ が存在しない。従って、閾値 β_c を

$$\beta_c = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left(\frac{F_{1/2}(0)}{\rho} \right)^{2/3}$$

で定めると、 $\beta > \beta_c$ では解 μ が存在しない。 \square

(3) $\beta > \beta_c$ において (2) の導出を修正し正しく化学ポテンシャル μ を決定する方程式を導出せよ。また、熱力学極限においてその解は $\mu = 0$ となることを示せ。

解答.— 周期境界条件での自由粒子の波動関数の波数は

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$$

であるので第 1 励起状態のエネルギーは $\varepsilon_2 = 2\pi^2\hbar^2/mL^2$ であり、 $L \rightarrow \infty$ の熱力学極限では $\varepsilon_2 \rightarrow 0$ として良い。

$\beta > \beta_c$ における粒子数期待値は、

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle + \int_{\varepsilon_2}^{\infty} f_B(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} - 1} + \int_0^{\infty} f_B(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu) \end{aligned}$$

である。これが粒子数 N に等しいという条件から化学ポテンシャル μ を決定する方程式は

$$N = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu)$$

となる。

また、この方程式を変形すると

$$\begin{aligned} e^{-\beta\mu} - 1 &= \left\{ N - V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu) \right\}^{-1} \\ &= V^{-1} \left\{ \rho - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu) \right\}^{-1} \end{aligned}$$

が得られる。 V^{-1} を除いた部分について、

$$\begin{aligned} \rho - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu) &\geq \rho - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(0) \\ &= \rho \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) \end{aligned}$$

は $T < T_c$ の時、 V に依存しない正の定数 $C > 0$ で下から抑えられる。以上より

$$0 \leq e^{-\beta\mu} - 1 \leq (CV)^{-1} \rightarrow 0 \quad (V \rightarrow \infty)$$

であり、熱力学極限 $V \rightarrow \infty$ では $e^{-\beta\mu} \rightarrow 1$ すなわち化学ポテンシャルは $\mu \rightarrow 0$ となる。 \square

(4) $\beta > \beta_c$ において、状態 $j = 2, 3, \dots$ の占有数密度に関して $\langle n_j \rangle / V \rightarrow 0$ ($V \rightarrow \infty$) であることを示せ。このことにより、基底状態 ($j = 1$) 以外の状態では $\beta > \beta_c$ でも占有数密度 $\langle n_j \rangle / V$ が粒子数密度 ρ に比べて十分小さいままであることが確かめられる。

解答.—

$j = 2, 3, \dots$ について $\varepsilon_j \geq \varepsilon_2 = 2\pi^2\hbar^2/mL^2$ であるので、

$$\begin{aligned}\frac{\langle n_j \rangle}{V} &= \frac{1}{V(e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1)} \\ &\leq \frac{1}{V\beta(\varepsilon_j - \mu)} \quad (e^x \geq 1 + x) \\ &\leq \frac{1}{V\beta\varepsilon_2} \quad (\varepsilon_j \geq \varepsilon_2, \quad \mu \leq 0) \\ &= \frac{m}{2\pi^2\hbar^2L}\end{aligned}$$

である。故に熱力学極限 $L \rightarrow \infty$ では $\langle n_j \rangle/V$ ($j = 2, 3, \dots$) はゼロに漸近する。 \square

(5) 熱力学極限 $V \rightarrow \infty$ における基底状態の粒子数密度 $\langle n_1 \rangle/V$ を、温度 T , 転移温度 $T_c = 1/(k_B\beta_c)$, 全粒子数密度 $\rho = N/V$ を用いて表し、温度 T に関する依存性を図示せよ。

解答.— $\beta < \beta_c$ の領域では (1) で $\mu < 0$ の解が存在し、

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{V} = \frac{1}{V(e^{-\beta\mu} - 1)} \rightarrow 0$$

である。一方で、 $\beta > \beta_c$ の領域では $V \rightarrow \infty$ で $\mu \rightarrow 0$ となるため上記の表式が不定形となる。そこで、(3) の化学ポテンシャルの決定方程式による

$$\begin{aligned}\frac{\langle n_1 \rangle}{V} &= \frac{1}{V(e^{-\beta\mu} - 1)} \\ &= \rho - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\beta\mu)\end{aligned}$$

を用いる。熱力学極限 $V \rightarrow \infty$ を取ると式中では $\mu \rightarrow 0$ となり、

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{V} \rightarrow \rho - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(0) = \rho \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right)$$

を得る。

以上から、基底状態の粒子数密度の期待値は

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{V} = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \rho \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) & (T < T_c) \end{cases}$$

という温度依存性を持つ。 \square

(6) 前問までの結果のように、ある転移温度 T_c 以下の低温領域で基底状態 $j = 1$ に巨視的な数の粒子が凝縮する現象を Bose-Einstein 凝縮と呼ぶ。分散 $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ を持つ 2 次元の理想 Bose 気体は Bose-Einstein 凝縮を起こさないことを説明せよ。

解答.— Bose-Einstein 凝縮を起こさないということは、どのような β, μ に対しても

$$N > \int_0^\infty f_B(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

となることはないということである。これには、 $\mu \rightarrow -0$ で

$$\int_0^\infty f_B(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \rightarrow \infty$$

となることを示せば十分。

2次元系では状態密度が ε に依存しないので $D(\varepsilon) = D$ とすると、Bose-Einstein 分布を占有する粒子数は $\mu < 0$ の時

$$\begin{aligned}\int_0^\infty f_B(\varepsilon) D d\varepsilon &= D \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \\ &= D \int_0^\infty d\varepsilon \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \\ &= D\beta^{-1} \left[\log(1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \right]_0^\infty \\ &= -D\beta^{-1} \log(1 - e^{\beta\mu})\end{aligned}$$

である。 $\mu \rightarrow -0$ でこれは ∞ に発散するので、どれだけ温度を下げて、またどれだけ粒子数が多かったとしても

$$N = \int_0^\infty f_B(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

を満たす化学ポテンシャル $\mu < 0$ が存在する。すなわち、2次元の場合において Bose-Einstein 凝縮は起きない。