

電子物性2 第3回目

1-4 金属の自由電子モデル

完全に自由な電子（真空中の電子）

ポテンシャル $V = 0$ の時のシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

(h : プランク定数 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad E = E_x + E_y + E_z \quad \text{とおいて解くと}$$

$$X(x) = Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x} \quad E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

$Y(y), Z(z)$ についても同様。

波動関数は

$$\psi(x, y, z) = \sum_{j=1}^8 c_j e^{i(\pm k_x x \pm k_y y \pm k_z z)} \quad (1.45)$$

±の組み合わせによる8通りの平面波の線形結合

エネルギー固有値は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.46)$$
$$(k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

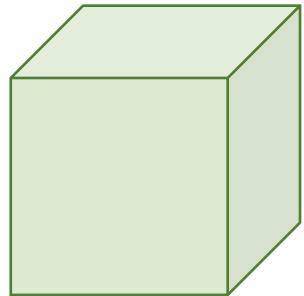
$$\underline{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y + k_z \mathbf{e}_z \quad (1.47)$$

波数ベクトル

$$|\mathbf{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.48)$$

—— 波長

1-5 端のない有限な系の中の伝導電子 (固体内部の自由電子)

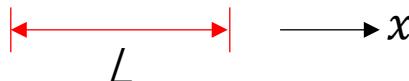


x 方向だけを考える。 $\psi(x+L) = \psi(x)$ (1.49) 周期的境界条件 (表面の影響を無視)

$$\psi(x) = c_1 e^{ik_x x} + c_2 e^{-ik_x x}$$



(1.49)を(1.45)に代入



$$e^{\pm ik_x L} = 1 \text{ を満たす必要}$$

$$k_x L = 2\pi n_x \rightarrow k_x = \frac{2\pi n_x}{L} (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.50) \text{ } k_x \text{はとびとびの値をとる。}$$

3次元では、波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.51)$$

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right) (n_x \mathbf{e}_x + n_y \mathbf{e}_y + n_z \mathbf{e}_z) \quad (1.52)$$

n_x, n_y, n_z はゼロを含む整数

電子のエネルギー固有値

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.53)$$

位置 \mathbf{r} における電子の存在確率

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \quad (1.54)$$

運動量($\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$)の固有値

$$\begin{aligned} \mathbf{p}\psi(\mathbf{r}) &= \left(\frac{-i\hbar}{\sqrt{V}}\right) \nabla \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (1.55)$$

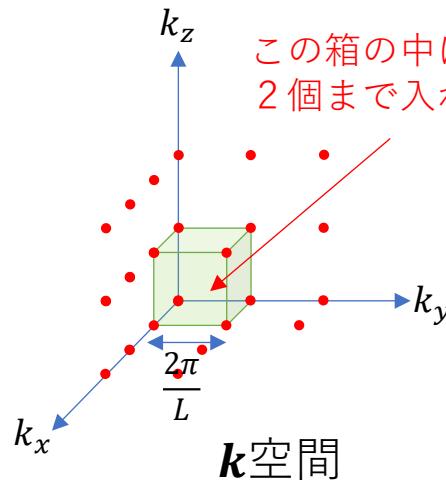
(1.52)で作られる空間を、逆格子空間、波数空間、 \mathbf{k} 空間という。

1-5 自由電子の状態

自由電子の状態 → 波数ベクトル \mathbf{k} で指定するのが便利

電子はフェルミ粒子（スピンの自由度↑↓）→ 量子状態 (k_x, k_y, k_z, s) の組

状態の占有の仕方（パウリの原理）2個以上の電子が同じ量子状態を占有できない



この箱の中には電子が
2個まで入れられる

金属の伝導電子数 1 個 1mol に 6.02×10^{23} 個 (N_A)

\downarrow
 \mathbf{k} 空間内を $\frac{2\pi}{L}$ ごとに占有していく。

絶対零度では $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ から順に $|\mathbf{k}|$ の大きくなるところを占有していく $\left(E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right)$

$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$ の体積に 2 個の電子 ($\uparrow\downarrow$) を収容可能

N_A 個つめると球ができる。（フェルミ球：半径を k_F とする）

フェルミ球の表面を フェルミ面 という。

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 : 2 = \frac{4\pi k_F^3}{3} : N_A \Rightarrow k_F = \left[3\pi^2 \left(\frac{N_A}{V} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{フェルミ半径}) \quad (1.56)$$

Ex Cuの k_F を求める。

Cuの分子量63.5、密度 8.93g/cm^3 とする。

1molの体積は、 $63.5 \div 8.93 = 7.11\text{cm}^3 = 7.11 \times 10^{24}\text{\AA}^3$

立方体の形状を仮定すると、1辺の長さ $L \approx 2\text{cm}(1.92\text{cm}) \Leftrightarrow \frac{2\pi}{L} \approx 10^{-8}\text{\AA}^{-1}$

(1.44)に代入すると

$$k_F = \left[3\pi^2 \left(\frac{6.02 \times 10^{23}}{7.11 \times 10^{24}} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \approx 1.358\text{\AA}^{-1}$$

$k_F \gg \frac{2\pi}{L}$ なので逆格子空間はほぼ連続な量子点の集合とみなせる。

k_F に等しい波数を持つ電子のエネルギー E_F （フェルミエネルギー）は、

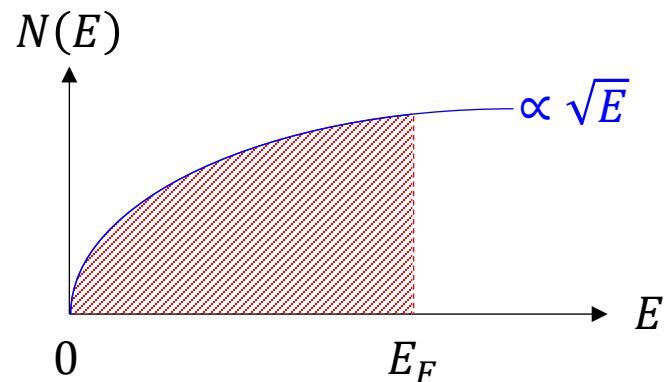
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left[3\pi^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)\right]^{\frac{2}{3}} \quad (1.57)$$

↑
フェルミ面上の電子のエネルギー

(1.57)を N と E の関係式とみると

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left[3\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right)\right]^{\frac{2}{3}} \Leftrightarrow N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

「体積 V あたり N 個の伝導電子をエネルギーの低い順に逆格子空間に
つめると最大エネルギーが E になる。」



ここで状態密度 $N(E)$ は

$$N(E) = \frac{dN}{dE} = \left(\frac{V}{2\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (1.58) \text{ となる。}$$

$N(E)dE \rightarrow E$ と $E + dE$ の間にある電子数

エネルギー $0 \sim E_F$ までの電子の総数 N は

$$N = \int_{E=0}^{E_F} N(E)dE \quad (1.59)$$

で与えられる。

伝導電子1個の平均の運動エネルギー— W_F は、

$$W_F = \frac{\int_0^{E_F} EN(E)dE}{\int_0^{E_F} N(E)dE} = \frac{\left(\frac{V}{2\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} E^{\frac{3}{2}}dE}{\left(\frac{V}{2\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} E^{\frac{1}{2}}dE} = \frac{\frac{2}{5}E_F^{\frac{5}{2}}}{\frac{2}{3}E_F^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{5}E_F$$

代表的な金属のフェルミエネルギー— E_F は、

(1.45)より、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$, $m = 9.1 \times 10^{-31} [\text{kg}]$, V を $[\text{m}^3]$ で表すと、

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left[3\pi^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)\right]^{\frac{2}{3}} = 0.5797 \times 10^{-37} \times \left(\frac{N_A}{V}\right)^{\frac{2}{3}} = 0.5797 \times 10^{-17} \times \left(\frac{N_A}{V}\right)^{\frac{2}{3}} [\text{J}]$$

↑ [m³] ↑ [Å³]

$1[eV] = 1.60219 \times 10^{-19} [\text{J}]$ より

$$E_F = 36.18 \times \left(\frac{N_A}{V}\right)^{\frac{2}{3}} [eV] \quad (1.48)$$

↑ [Å³]

一般的に典型的な1価の金属元素の
 E_F は数eVくらいの値である。
温度に換算すると数万K程度

Ex 金属Naの E_F を求める。

Na 結晶構造bcc、格子定数4.22Å

$$\text{原子1個当たりの体積} \Omega = \frac{(4.22)^3}{2} = 37.6 [\text{\AA}^3]$$

Naは1価なので1原子あたり伝導電子1個 $\Rightarrow N = 1$

$$\text{よって} E_F = 36.18 \times \left(\frac{1}{37.6} \right)^{\frac{2}{3}} = 3.2 [\text{eV}]$$

温度に換算すると

$E_F = k_B T_F$ から

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{1.60219 \times 10^{-19}}{1.38062 \times 10^{-23}} = 1.160486 \times 10^4 [\text{K}]$$

1[eV] = 11605[K]より

Naの E_F は

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{3.2 \times 1.60219 \times 10^{-19}}{1.38062 \times 10^{-23}}$$

約3万K位(37409K)

フェルミ面上の電子の波長 $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$ ~数Å

第2章 有限温度の伝導電子

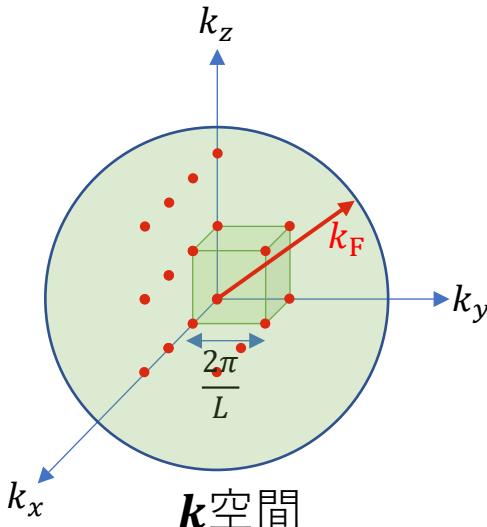
2-1 基底状態にある自由電子のフェルミ面

絶対零度

基底状態では、

$|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|$ の状態はすべて空

$|\mathbf{k}| \leq |\mathbf{k}_F|$ の状態はすべて電子が占有



基底状態の半径 k_F のフェルミ球の
表面（フェルミ面）

有限温度では、

伝導電子は熱エネルギーを獲得
 $|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|$ も占有する

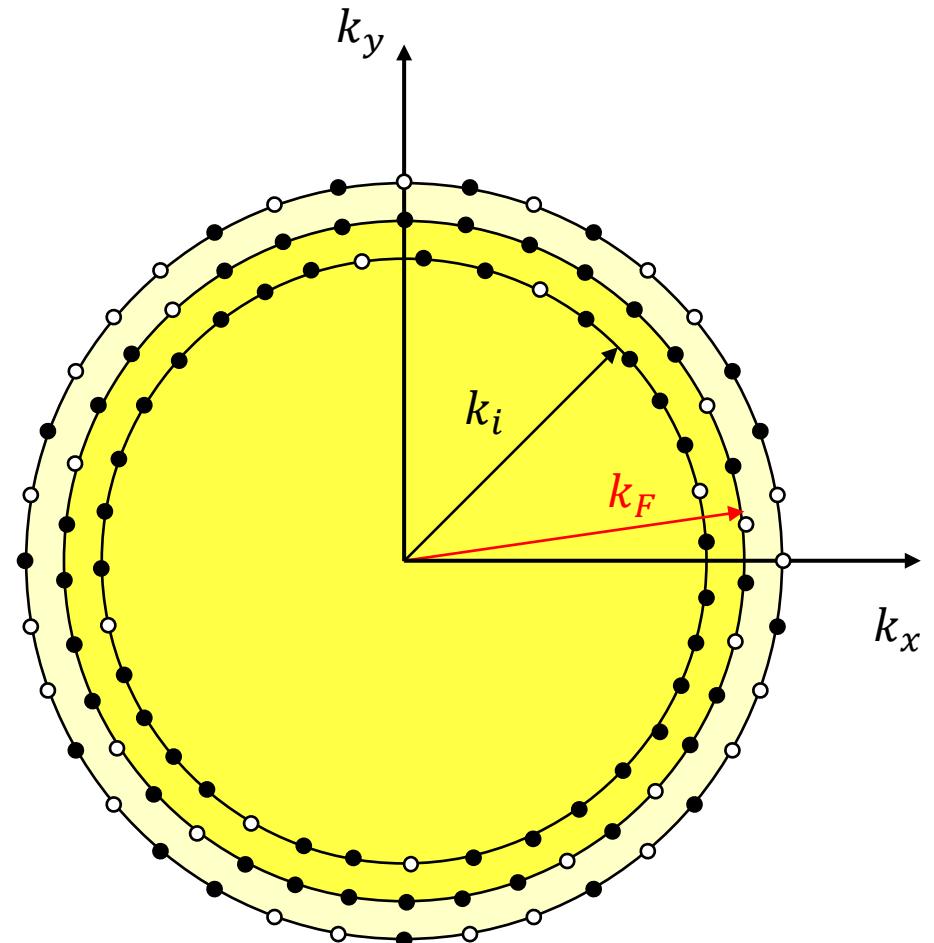
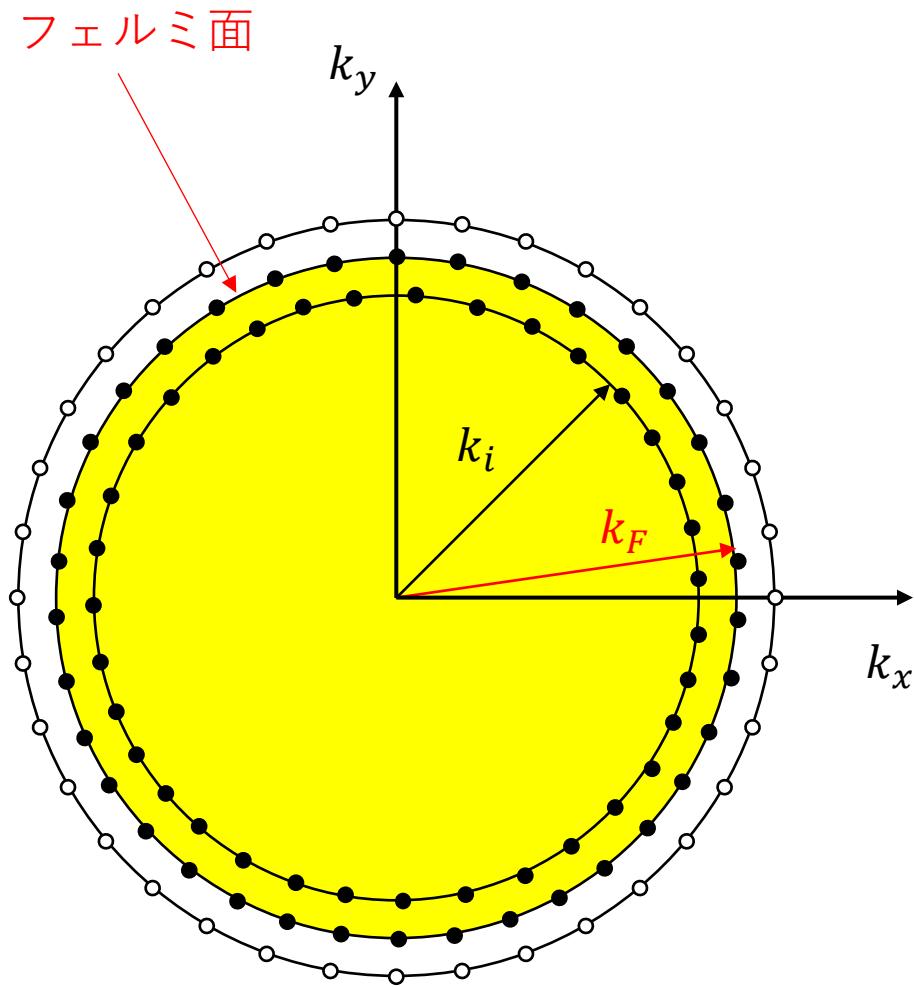
興味のある温度付近の状況を考える。

金属の E_F ~数eV(温度に換算すると数万K)

興味ある温度 0.1eV (~1000K程度)

E_F 付近の電子だけが熱的に励起される。
(有限温度の物性に影響する)

フェルミ球表面付近の状態の占有の仕方のイメージ



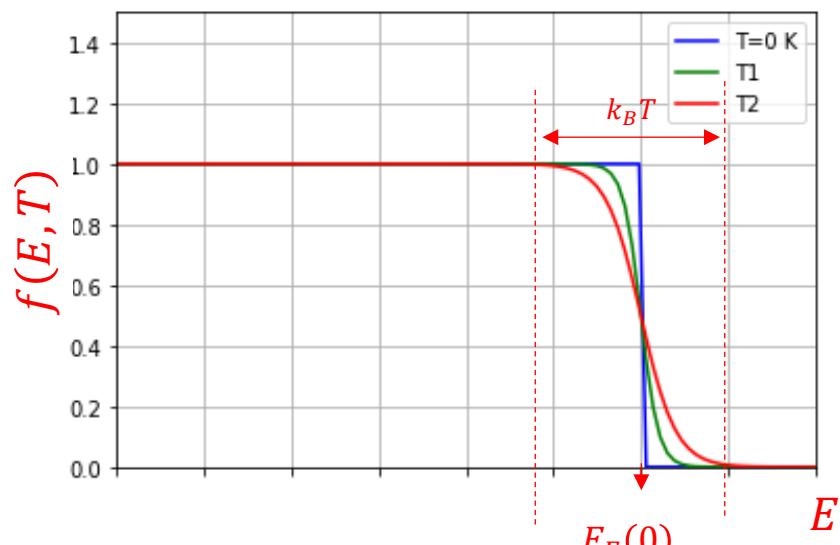
フェルミ・ディラック分布関数

金属中の伝導電子は多電子系→速度（運動量）やエネルギーは分布を示す。

稀薄気体の場合は、マックスウェル-ボルツマン分布則に従うが、固体中の伝導電子は高密度かつパウリの原理に従う。



フェルミ・ディラック分布関数
に従う。



フェルミ・ディラック分布関数

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F(T)}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

$T = 0K$ では、

$$E_F = E_F(0)$$

$$E \leq E_F(0) \Rightarrow f(E, 0) = 1$$

$$E > E_F(0) \Rightarrow f(E, 0) = 0$$

有限の T では、

$$E \leq E_F(0) \text{ の近傍のみ } 0 < f(E, T) < 1$$

$E_F(T)$: フェルミ準位 、 化学ポテンシャル

2-2 フェルミ・ディラック分布関数の性質

比較的低温($k_B T \ll E_F(T)$)におけるフェルミ・ディラック分布関数の性質

$$I = \int_0^\infty f(E) \left(\frac{dF(E)}{dE} \right) dE \quad (2.2) \text{ を考える。}$$

$f(E)$: フェルミ・ディラック分布関数

$F(E)$: $E = 0$ で0になり、しかも発散しない任意の関数

(2.2)を部分積分する

$$I = \underbrace{[f(E)F(E)]_0^\infty}_{\downarrow 0} - \int_0^\infty F(E) \left(\frac{df(E)}{dE} \right) dE \quad (2.3)$$

(2.3)の第1項は、 $E \rightarrow \infty$ で $f(\infty) = 0$ 、 $E = 0$ で $f(0) = 1$ より0

(2.3)の第2項の $F(E)$ を $E_F(T)$ の周りで展開すると

$$F(E) = F(E_F(T)) + (E - E_F(T)) \left(\frac{dF(E)}{dE} \right)_{E=E_F(T)} + \left(\frac{1}{2} \right) (E - E_F(T))^2 \left(\frac{d^2F(E)}{dE^2} \right)_{E=E_F(T)} + \dots \quad (2.4)$$

(2.4)を(2.3)に代入すると

$$I = -F(E_F(T)) \int_0^\infty \left(\frac{df(E)}{dE} \right) dE - \left(\frac{dF(E)}{dE} \right)_{E=E_F(T)} \int_0^\infty (E - E_F(T)) \left(\frac{df(E)}{dE} \right) dE \\ - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{d^2 F(E)}{dE^2} \right)_{E=E_F(T)} \int_0^\infty (E - E_F(T))^2 \left(\frac{df(E)}{dE} \right) dE - \dots \quad (2.5)$$

さらに $- \int_0^\infty \left(\frac{df(E)}{dE} \right) dE = f(0) - f(\infty) = 1 - 0 = 1 \quad (2.6)$

F.D.関数を代入してEで微分

と $\left(\frac{1}{n!} \right) \int_0^\infty (E - E_F(T))^n \left(-\frac{df(E)}{dE} \right) dE = \left(\frac{1}{n!} \right) \int_0^\infty (E - E_F(T))^n \frac{\frac{1}{k_B T} \exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)}{\left[1+\exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)\right]^2} dE =$

$$\frac{(k_B T)^n}{n!} \int_0^\infty \left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T} \right)^n \frac{\frac{1}{k_B T} \exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)}{\left[1+\exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)\right]^2} \times k_B T \times d\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right) =$$

$$\frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\frac{E_F(T)}{k_B T}}^\infty Z^n \frac{e^z}{(1+e^z)^2} dz =$$

$$\frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\frac{E_F(T)}{k_B T}}^\infty \frac{z^n}{(e^z+1)(e^{-z}+1)} dz = \frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\infty}^\infty \frac{z^n}{(e^z+1)(e^{-z}+1)} dz =$$

$z = \frac{E-E_F(T)}{k_B T}$ とおく

さらに $\frac{-E_F(T)}{k_B T}$ は
負に十分大きいと考える

$$\begin{cases} 2C_n (k_B T)^n & (n \text{が偶数}) \\ 0 & (n \text{が奇数}) \end{cases} \quad (2.7)$$

$$2C_2 = \frac{\pi^2}{6}, 2C_4 = \frac{7\pi^4}{360}, 2C_6 = \frac{31\pi^6}{15120}, \dots$$

(2.5)は

$$I = F(E_F(T)) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d^2 F(E)}{dE^2} \right)_{E=E_F(T)} + \dots \quad (2.8)$$

ゾンマーフェルト展開

となる。

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F(T)}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

$$I = \int_0^\infty f(E) \left(\frac{dF(E)}{dE} \right) dE \quad (2.2)$$

とあせて利用することにより、有限温度における種々の電子物性を計算できる。

例1. 有限温度のフェルミエネルギー $-E_F(T)$ を求める。

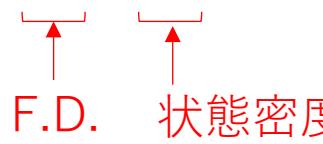
$$F(E) = \int_0^\infty N(E)dE \Rightarrow \frac{dF(E)}{dE} = N(E)$$

とおくと

より

$$I = F(E_F(T)) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left(\frac{d^2 F(E)}{dE^2} \right)_{E=E_F(T)} + \dots$$

(2.2)は、 $I = \int_0^\infty f(E)N(E)dE$ となる。


F.D. 状態密度 絶対零度における $N(E)dE \rightarrow E$ と $E + dE$ の間に
 ある電子数 (状態の数)

被積分関数 $f(E)N(E)$ は有限温度における状態密度分布を表し、積分値 I は全電子数 N を表す。

(2.8)より

$$N = \int_0^\infty N(E)f(E)dE = \int_0^{E_F(T)} N(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_{E=E_F(T)} + \dots \quad (2.9)$$

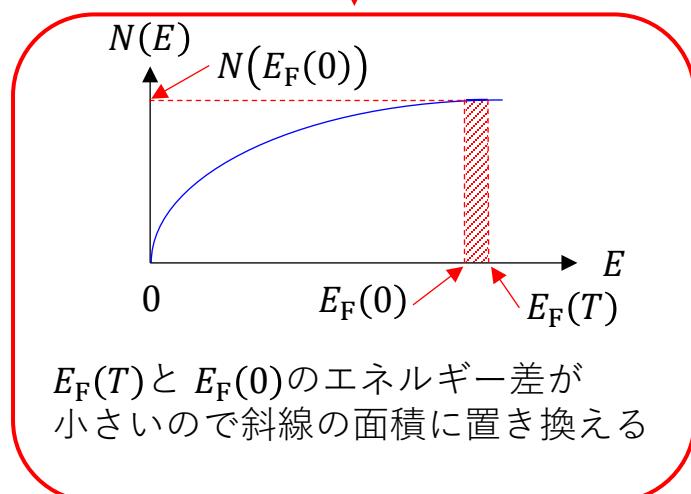
絶対零度においては

$$N = \int_0^{E_F(0)} N(E)dE \quad \text{と書けるから(2.9)に等しいとすると}$$

$$\int_0^{E_F(0)} N(E) dE = \int_0^{E_F(T)} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_{E=E_F(T)} + \dots$$

右辺の第二項までで打ち切って移項すると、

$$\int_0^{E_F(T)} N(E) dE - \int_0^{E_F(0)} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_{E=E_F(T)} \approx 0 \quad (2.10)$$



$$\{E_F(T) - E_F(0)\}N(E_F(0)) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_{E=E_F(0)} = 0$$

変形すると

$$E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_{E=E_F(0)}}{N(E_F(0))} \quad (2.11) \text{ となる。}$$

$k_B T \ll E_F(T)$ として
 $E_F(T) \approx E_F(0)$ と考える。

すなわち フェルミエネルギーは温度変化する。

(1.37) より $N(E) = \left(\frac{V}{2\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$ を、 $N(E) = C\sqrt{E}$ とおくと

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{C}{2\sqrt{E}} \quad \text{より} \quad \frac{\left(\frac{dN(E)}{dE}\right)_{E=E_F(0)}}{N(E_F(0))} = \frac{\frac{C}{2\sqrt{E_F(0)}}}{C\sqrt{E_F(0)}} = \frac{1}{2E_F(0)}$$

(2.11) に代入すると、

$$E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \times \frac{1}{2E_F(0)} = E_F(0) \left[1 - \underbrace{\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2} \right] \quad (2.12)$$

自由電子近似の範囲で計算すると、
室温ならおおよそ10000分の1程度の補正。
 $E_F(T)$ はかならずしも減少するわけではない。

2-3 電子比熱 金属

熱エネルギーを与えると伝導電子の内部エネルギーは増加→比熱に寄与があるはず。

古典的な電子気体の取り扱いでは、電子1個当たり $\frac{3}{2}k_B$ の比熱があり、全体では $\frac{3}{2}Nk_B$ となるはず。

伝導電子系の内部エネルギー

$$U_{el} = \int_0^{\infty} EN(E)f(E) dE \quad (2.13)$$

$$F(E) = \int_0^E EN(E)dE \quad \text{と置くと(2.8)より}$$

$$U_{el} = \int_0^{E_F(T)} EN(E)dE + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 \left(\frac{d(EN(E))}{dE}\right)_{E=E_F(T)} + \dots$$

$$= \underbrace{\int_0^{E_F(0)} EN(E)dE}_{\substack{\parallel \\ \text{絶対零度における伝導電子系} \\ \text{の内部エネルギー}}} + \int_{E_F(0)}^{E_F(T)} EN(E)dE + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 N(E_F(0)) +$$

デュロン・プティの法則によれば室温付近における比熱は、金属・絶縁体によらず $3R$ となる。



金属では伝導電子の寄与 $\frac{3}{2}R$ が付加されるはず。

$k_B T \ll E_F(T)$ として
 $E_F(T) \approx E_F(0)$ と考える。

分子の熱運動（分子運動論：理想気体の状態方程式の説明）

気体の圧力 N 個の気体分子の運動による撃力の時間平均（圧力は分子が壁に衝突することによって生じる）

$$1\text{回の衝突で1つの分子が壁に及ぼす運動量の時間変化} \quad \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = -2mv_x \times \frac{v_x}{2L} = -\frac{mv_x^2}{L} = -f$$

作用反作用の法則から壁が受ける圧力は N 個の分子では $p = \frac{Nf}{S} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{SL} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{V}$

$$\text{よって、 } pV = \frac{1}{3}N\langle mv^2 \rangle = \frac{2}{3}N \times \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{2}{3}N\langle K \rangle = \frac{2}{3}E \quad \dots \quad (1.2)$$

平均の運動エネルギー $\langle K \rangle$

$$pV = \frac{2}{3}E \quad \dots \quad (1.3) \text{ ベルヌーイの式}$$

アボガドロ数 \dots 1molあたりの分子数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 個/mol

分子量を M とすると 1 分子の質量 m は、 $m = \frac{M}{N_A}$

$$\text{気体定数 } R \text{ を } N_A \text{ で割ったもの} \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad \dots \quad (1.4) \text{ ボルツマン定数}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ より、 } pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = Nk_B T \quad \dots \quad (1.5)$$

ベルヌーイの式 (1.3) と比較すると

$$\frac{2}{3}N\langle K \rangle = \frac{2}{3}N \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = Nk_B T \text{ より}$$

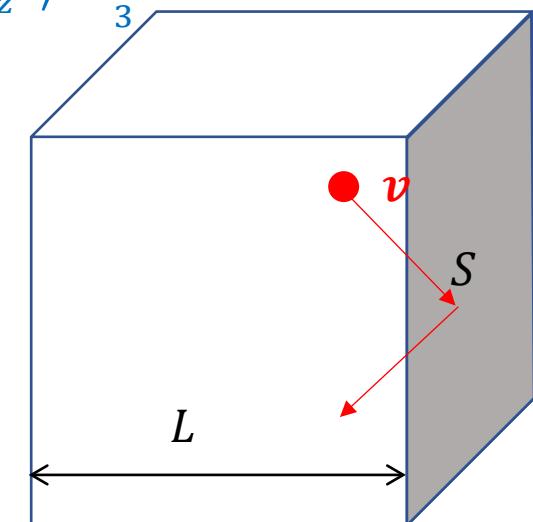
$$\frac{2}{3} \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = k_B T, \text{ よって} \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad \dots \quad (1.6)$$

气体分子1個の並進運動の
平均の運動エネルギー $\langle K \rangle \propto T$

(1.6)式から求められる分子の速度 \xrightarrow{x}

$$v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

は、熱速度または速度の2乗平方根とよばれ
ある温度での气体分子の速さの程度をあたえる。



$$\begin{aligned}
&= U_0 + \underbrace{(E_F(T) - E_F(0))E_F(0)N(E_F(0))}_{(2.11) \text{を代入}} + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 N(E_F(0)) + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 E_F(0) \left(\frac{d(N(E))}{dE}\right)_{E=E_F(0)} + \cdots \\
&= U_0 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 E_F(0) \left(\frac{dN(E)}{dE}\right)_{E=E_F(0)} + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 N(E_F(0)) + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 E_F(0) \left(\frac{d(N(E))}{dE}\right)_{E=E_F(0)} + \cdots \\
&= U_0 + \left(\frac{\pi^2}{6}\right)(k_B T)^2 N(E_F(0)) + \cdots
\end{aligned}$$

よって電子比熱 C_{el} は、

$$C_{el} = \left(\frac{\partial U_{el}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) k_B^2 N(E_F(0)) T \propto T \quad (2.14)$$

(2.11)

$$E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\left(\frac{dN(E)}{dE}\right)_{E=E_F(0)}}{N(E_F(0))}$$

電子比熱の係数から絶対零度のフェルミ準位における電子の状態密度を求めることができる。

この式は自由電子近似が成立していなくても成り立つ

金属における電子比熱大雑把な見積もり

自由電子近似で状態密度は、(1.37)より

$$N(E_F(0)) = \frac{dN}{dE} = \left(\frac{V}{2\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_F(0)} = \frac{3N}{2E_F(0)} = \frac{3N}{2k_B T_F} \quad (2.15)$$

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

したがって電子比熱は(2.14)に代入して

$$C_{el} = \left(\frac{\partial U_{el}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3}\right) \left(\frac{3N}{2k_B T_F}\right) = \left(\frac{\pi^2 k_B T}{2T_F}\right) N \quad (2.16)$$

1molの時
の全電子数 $N \rightarrow N_A \times n_0$

価電子数

$$k_B N = n_0 k_B N_A = n_0 R$$

したがって

$$C_{el} = \left(\frac{\pi^2 n_0 R}{2}\right) \left(\frac{T}{T_F}\right) \quad (2.17) \quad \begin{array}{l} \text{フェルミ・ディラック分布関数に従う場合の電子比熱} \\ \text{(自由電子近似) の範囲で} \end{array}$$

古典的な粒子として取り扱う。⇒電子はボルツマンのエネルギー等分配則により 1 自由度当たり $\frac{k_B T}{2}$

古典統計に従う $n_0 N_A$ 個の伝導電子系の比熱は、

$$C_{el}^{classical} = \frac{\partial \left(3n_0 N_A \frac{k_B T}{2} \right)}{\partial T} = \frac{3n_0 R}{2}$$

フェルミ - ディラック (F D) との比は、

$$\frac{C_{el}^{FD}}{C_{el}^{classical}} = \frac{\left(\frac{\pi^2 n_0 R}{2T} \right) \left(\frac{T}{T_F} \right)}{\frac{3n_0 R}{2}} = \left(\frac{\pi^2}{3} \right) \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

金属のフェルミ温度は 5×10^4 K 程度が一般的なので

$$\frac{C_{el}^{FD}}{C_{el}^{classical}} = \frac{1}{50} \sim \frac{1}{60} \text{ 程度}$$

古典的には、電子の比熱が物質の比熱に $\frac{3n_0 R}{2}$ の寄与があるはずなのに、実際にはデュロン・プティの法則が成り立つのは、F.D. 分布すると電子の比熱への寄与が小さいため