

第2章 理想フェルミ気体

2.1 理想フェルミ気体の基底状態

絶対零度で理想フェルミ気体の熱平衡状態，つまり基底状態は何だろうか？フェルミ粒子系については，統計力学以前の基底状態を理解しただけで，金属電子や中性子星の内部などを理解する鍵が得られる．

[フェルミ球]

一辺 L の立方体の箱に入った粒子の 1 粒子準位は

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.1)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.2)$$

である．ここで運動量 \mathbf{p} と波数 \mathbf{k} は n_x, n_y, n_z を整数として

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \hbar \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n} \quad (2.3)$$

で与えられる． \mathbf{n} または \mathbf{k} または \mathbf{p} の空間での格子点がひとつの 1 粒子状態である．これにエネルギーの小さいほうから順番に番号 i をつけると ($\varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1}$)，1 粒子エネルギー準位が決まる．フェルミ粒子ではひとつの準位に一つの粒子しか入れない．粒子がスピンを持つ場合には¹，ひとつの運動量状態はスピン自由度によって $g = 2S + 1$ 重に縮退している²．以下，とくに断らない限り電子などのスピン $1/2$ の粒子を考え $g = 2$ とする．

基底状態は，エネルギーの小さいほうから順に状態を埋めていったもので，運動量空間で原点からある距離までの状態が占拠され，その外側は空いている．この球の半径（運動量空間での運動量の大きさ p_F ，波数空間での波数の大きさ k_F ）をフェルミ運動量 (Fermi momentum) あるいはフェルミ波数，準位のエネルギーをフェルミエネルギー (Fermi energy)， $\varepsilon_F (= p_F^2/2m)$ ，と呼ぶ．また $v_F = p_F/m$ はフェルミ速度と呼ばれる．このフェルミ球 (Fermi sphere) 内に含まれる 1 粒子状態の数は全粒子数に等しい．エネルギー ε 以下の 1 粒子準位の数 $N(\varepsilon)$ と

¹フェルミ粒子ならば半整数のスピンを持っているはずだが，ときどき簡単のためにこれを無視してスピンのない仮想的なフェルミ粒子 (spinless fermion) が考察の対象となる．

²磁場がかかればゼーマンエネルギーによって縮退は解ける．

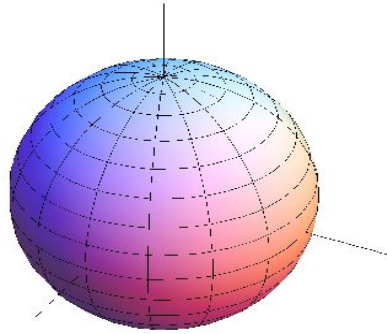


図 2.1: 絶対零度での運動量空間でのフェルミ分布 .

書けば

$$N(\varepsilon_F) = 2 \times \frac{4\pi}{3} p_F^3 \times V \times \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar}\right)^3 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3. \quad (2.4)$$

この関係から粒子数密度 $n = N/V$ を与えたときのフェルミ運動量 (波数) が求まる .

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.5)$$

[低温の金属電子]

金属中の電子を理想フェルミ気体と見なすと, フェルミエネルギーは, 格子定数を a として

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \approx \frac{(10^{-27})^2}{10^{-27}(10^{-8})^2} \approx 10^{-11} \text{erg}, \quad (2.6)$$

フェルミ温度は $\varepsilon_F/k_B \approx 10^{-11}/10^{-16} \approx 10^5 \text{K}$ で室温に比べてずっと大きい . このとき $\varepsilon \lesssim \varepsilon_F$ のほとんどの準位の占拠数は 1 に近いので, 基底状態が電子系のかなりよい近似になる . フェルミ粒子の低エネルギー準位の占拠数が 1 に近くなっていることをフェルミ縮退といい, 室温の金属電子のフェルミ縮退は十分に強いと考えてよい .

ただし電子間の相互作用は, 電子の運動エネルギーに比べて必ずしも小さいとはいえないから, 理想気体と考えるのがよい近似かどうかは個別に検討しなければならない .

金属ナトリウムを例にとって調べてみよう . ナトリウムは 1 価金属で原子番号 11, 原子量は 23.0 であり, 室温での密度は 0.917g/cm^3 である . これをもとに

伝導電子を完全に縮退したフェルミ気体として諸量を見積もる．電子数密度は

$$n = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.917}{23.0} \approx 2.40 \times 10^{22} \text{cm}^3 \quad (2.7)$$

フェルミ波数と運動量は

$$\begin{aligned} k_F &= (3\pi^2 n)^{1/3} \\ &= (3 \times 3.14^2 \times 2.4 \times 10^{22})^{1/3} = (3 \times 3.14^2 \times 24)^{1/3} \times 10^7 \\ &= 8.92 \times 10^7 \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$p_F = \hbar k_F = 1.05 \times 10^{-27} \times 8.92 \times 10^7 = 9.37 \times 10^{-20} \text{g} \cdot \text{cm}/\text{sec} \quad (2.9)$$

である．これからフェルミ速度は

$$v_F = \frac{p_F}{m_e} = \frac{9.37 \times 10^{-20}}{9.11 \times 10^{-28}} = 1.03 \times 10^8 \text{cm}/\text{sec} \quad (2.10)$$

これは約 1000km/sec である．フェルミエネルギーは

$$\begin{aligned} \varepsilon_F &= \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{(1.05 \times 10^{-27})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-28}} \times (8.92 \times 10^7)^2 = \frac{1.05^2 \times 8.92^2}{2 \times 9.11} \times 10^{-12} \\ &= 4.81 \times 10^{-12} \text{erg} \end{aligned} \quad (2.11)$$

これは 3.01eV(= $4.81 \times 10^{-12} / 1.60 \times 10^{-12}$) で，温度に直すと

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{4.81 \times 10^{-12}}{1.38 \times 10^{-16}} = 3.49 \times 10^4 \text{K} \quad (2.12)$$

で 3 万度以上になる．

[基底状態のエネルギー]

理想フェルミ粒子系の基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 m} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{1}{10\pi^2} \frac{V p_F^5}{\hbar^3 m} \\ &= \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3 \frac{p_F^2}{2m} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \end{aligned} \quad (2.13)$$

この関係は次のようにしても導かれる:

$$E_0 = N \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{N}{2m} \frac{\int_0^{p_F} p^2 p^2 dp}{\int_0^{p_F} p^2 dp} = \frac{N}{2m} \frac{p_F^5/5}{p_F^3/3} = \frac{N}{2m} \frac{3}{5} p_F^2. \quad (2.14)$$

フェルミ粒子の基底状態の圧力は基底状態のエネルギー

$$E_0 = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (2.15)$$

を体積で微分して得られる:

$$\begin{aligned}
 P_0 &= -\frac{\partial E_0}{\partial V} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \right] = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \\
 &= \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F = \frac{2}{5} n \varepsilon_F.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

ここで得られた関係

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \tag{2.17}$$

は, 理想気体であれば温度や統計性によらず必ず成り立つ非常に一般的なものである³.

さらに圧縮率 κ は

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{\partial P}{\partial V} \tag{2.18}$$

$$= -V \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5} \frac{1}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \right] \tag{2.19}$$

$$= \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{3} \frac{1}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \tag{2.20}$$

$$= \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} n = \frac{2}{3} n \varepsilon_F \tag{2.21}$$

で与えられる.

金属ナトリウムの場合の数値を入れてみると圧縮率の逆数(体積弾性率)は

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2}{3} \times 2.40 \times 10^{22} \times 4.81 \times 10^{-12} = 7.7 \times 10^{10} \text{erg/cm}^3. \tag{2.22}$$

体積弾性率の実験値はスティフネス定数 C_{11} と C_{12} より⁴

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} = \frac{1}{3} (7.3 \times 10^{10} + 2 \times 6.2 \times 10^{10}) = 6.6 \times 10^{10} \text{dyn/cm}^2 \tag{2.23}$$

と良い一致を示す.

[白色矮星と中性子星]

星は核反応によって生じた高温物質の高い圧力と重力が釣り合って作られる定常的な状態にある. 核反応が起きるだけの高温高密度に達しなかった質量の小さい星や, 核反応によって燃え尽きた星は, 物質の重力によって収縮し高密

³演習問題参照, ただし相対論的な気体では成り立たない.

⁴キッテル固体物理学(1968)の表4.2より

度の金属状態になる．このとき星を支えているのはフェルミ縮退した電子の圧力である．このような星は白色矮星 (white dwarf) と呼ばれる．

質量 M 半径 R の白色矮星を考えよう．密度が一様だとすると重力のポテンシャルエネルギーは

$$U = -\frac{3GM^2}{5R} \approx \frac{GM^2}{R} \quad (2.24)$$

である．力学のヴィリアル定理によれば有限領域内の運動については運動エネルギー K の長時間平均について

$$2K = -\overline{\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i} = \overline{\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U} \quad (2.25)$$

の関係が成り立つ．ここで，重力ポテンシャルが座標の同次関数 (次数は -1) であることを使い，長時間平均と統計平均を同一視すると

$$2K = -U \quad (2.26)$$

となる．物質を星にまとめているのが重力ポテンシャルであり，つぶれないように留めているのが電子系の運動エネルギーなので，この定理が適用できるだろう．運動エネルギーは m_N を原子核の質量として

$$K = E_0 = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (2.27)$$

$$\approx \frac{\hbar^2 M^{5/3}}{mm_N^{5/3} R^2} \quad (2.28)$$

数係数を無視して (2.24) と (2.28) が同程度だという条件から

$$\begin{aligned} M^{1/3} R &\approx \frac{\hbar^2}{Gmm_N^{5/3}} \\ &\approx \frac{(1.05 \times 10^{-27})^2}{6.67 \times 10^{-8} \times 9.11 \times 10^{-28} \times (1.67 \times 10^{-24})^{5/3}} \\ &\approx 10^{20} \text{g}^{1/3} \text{cm} \end{aligned} \quad (2.29)$$

質量が大きい星ほど半径が小さいことがわかる．このため重い星ほど密度とフェルミエネルギーは増加する．密度は $\rho \sim M/R^3 \sim M^2$ となって，全質量の 2 乗に比例して大きくなる．

ここではヴィリアルの定理を使って半径を見積もったが，全エネルギーが最小になる条件を見ても良い．つまり運動エネルギーが (2.28) 式，ポテンシャルエネルギーが (2.24) 式で与えられるとすると，全エネルギーは (数係数は無視)

$$E(R) = \frac{\hbar^2 M^{5/3}}{mm_N^{5/3} R^2} - \frac{GM^2}{R} \quad (2.30)$$

と書ける．半径が大きければ第2項が勝り R は減少する．半径が小さければ第1項が勝り R は増大し，(2.29) の条件で両者が釣り合ってエネルギーが最小になる．(2.28) 式が正しい限りは安定な半径がある．

しかし，質量が大きくなると電子は相対論的になる．超相対論的なフェルミ粒子のエネルギーは (演習問題参照)

$$E = \frac{3}{4} N c p_F \sim M \left(\frac{M}{V} \right)^{1/3} \sim \frac{M^{4/3}}{R} \quad (2.31)$$

なので重力エネルギーと同じ半径依存性を持つ．このため両者の係数の大小によって，運動エネルギーが勝てば非相対論的になるまで膨張し，重力エネルギーが勝てば，星はどこまでも収縮すると考えられる．この境界となる臨界値は数値計算によれば太陽質量の 1.44 倍程度である⁵．星の進化の最終段階で核反応が終わった，鉄を主成分とする質量の大きな星は，重力崩壊によって一気に収縮し超新星爆発を起こす．その残骸が中性子星となる．これは高密度でフェルミエネルギーが中性子と陽子の静止エネルギー差を越えると $p + e \rightarrow n + \nu_e$ の電子捕獲反応が起こって，陽子が中性子になるためである．中性子星の内部は縮退した中性子のフェルミ気体と見なせるようになる．このときの中性子による運動エネルギーは (2.28) で電子質量 m と核子質量 m_N を中性子質量 m_n で置き換えればよく，(2.29) の関係式は

$$M^{1/3} R \approx 10^{17} \text{g}^{1/3} \text{cm} \quad (2.32)$$

となる．この中性子星に対してもチャンドラセカール質量に対応する限界質量が存在し，それを越える星は重力崩壊によってシュワルツシルト半径よりも小さくなって，ブラックホールが形成される．

(2.29) や (2.32) の関係から太陽質量 $2 \times 10^{33} \text{g}$ 程度の白色矮星の半径は 10^4km 程度，中性子星の半径は 10km 程度になることが分かる．

⁵チャンドラセカール (Chandrasekhar) が詳しく研究し，この質量はチャンドラセカール限界質量と呼ばれる．

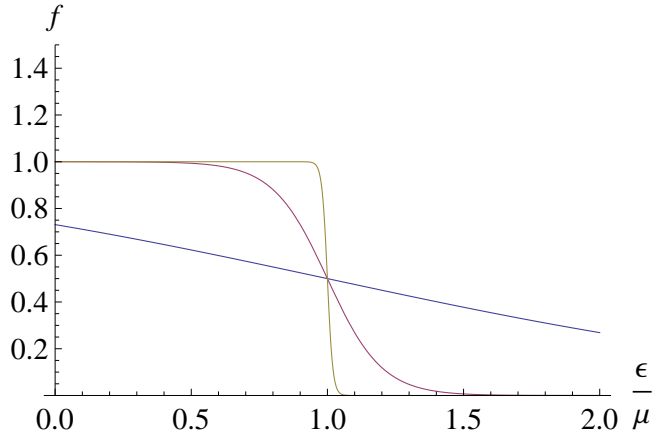


図 2.2: 粒子数を変えたときのフェルミ分布関数．温度はピークの鋭いものから順に $k_B T/\mu = 1/100$, $k_B T/\mu = 1/10$, $k_B T/\mu = 1$.

2.2 有限温度理想フェルミ気体の性質

[理想気体の状態密度]

有限温度でのフェルミ分布関数を $f(\varepsilon)$ とすると全粒子数と全エネルギーは

$$N = \sum_i f(\varepsilon_i), \quad E = \sum_i \varepsilon_i f(\varepsilon_i) \quad (2.33)$$

で与えられる．分布関数はエネルギーだけの関数なので，1 粒子状態についての和 \sum_i をエネルギーについての積分 $\int d\varepsilon$ に書き換えおくと便利である．まず 1 粒子状態についての和を運動量空間での積分で表すと

$$\sum_i \Rightarrow \sum_{S'=-S}^S \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \quad (2.34)$$

スピンについての和は磁場がなければ縮退しているから $g = 2S + 1$ 倍しておけばよい．エネルギーが運動量の大きさだけの関数であることと

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad \frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{p}{m} = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{m} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad (2.35)$$

を使うと

$$\begin{aligned} \sum_i &\Rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int 4\pi p^2 dp \\ &= \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int 2m\varepsilon \frac{dp}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \int d\varepsilon \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} \\ &\equiv \int d\varepsilon D(\varepsilon) \end{aligned} \quad (2.36)$$

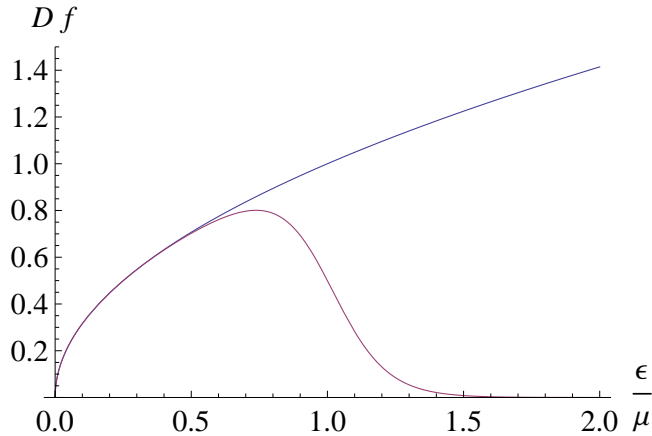


図 2.3: 3次元での状態密度 $D(\varepsilon)$ とフェルミ分布関数との積 $D(\varepsilon)f(\varepsilon)$. 温度 $k_B T/\mu = 1/10$. フェルミエネルギー ε_F は μ より少し大きい .

となる . この

$$D(\varepsilon) = \frac{gV m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2} \quad (2.37)$$

が 1 粒子状態密度 (density of states) である . (2.4) で現れた ε 以下の 1 粒子準位数との関係は

$$N(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon D(\varepsilon') d\varepsilon' \Leftrightarrow \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = D(\varepsilon) \quad (2.38)$$

である .

1 粒子状態密度を使えば粒子数とエネルギーは

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.39)$$

$$E = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.40)$$

と書ける . 1 粒子状態密度は 1 粒子エネルギースペクトル $\varepsilon(p)$ と空間次元で決まる .

縮退したフェルミ気体ではフェルミ面での状態密度が重要になる .

$$D(\varepsilon_F) = 2V \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dp}{d\varepsilon} \Big|_{p=p_F} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} m p_F = \frac{3}{2} \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{2m}{p_F^2} = \frac{3N}{2\varepsilon_F} \quad (2.41)$$

この最後の結果は $N(\varepsilon) \propto \varepsilon^{3/2}$ からすぐ分かることに注意しよう .

♡ 全エネルギーと理想気体での 1 粒子のエネルギー ♡

カノニカル分布を使っての全系のエネルギーと理想気体の分布関数を混同しないように簡単に復習しておく . 熱平衡状態での物理量 A の期待値は , 全系の量子状態 n で

の A の値を A_n とすると

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} A_n}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$$

である。理想気体では、全系の状態は 1 粒子状態 i にいくつの粒子がいるかを示す N_i の組 $\{N_i\}$ を使って表せる。つまりひとつの n には $\{N_i\}$ が対応する。ここで

$$N = \sum_i N_i, \quad E_n = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

である。平衡分布関数 f_i は、 N_i の熱平衡での期待値である。

$$f_i = f(\varepsilon_i) = \langle N_i \rangle$$

物理量 A が、粒子数、運動量、エネルギーなどのように 1 粒子の物理量 a の和であれば、 a_i を a の 1 粒子状態 i での値として

$$\langle A \rangle = \langle \sum_i a_i N_i \rangle = \sum_i a_i \langle N_i \rangle = \sum_i a_i f_i$$

となり、分布関数が分かれば A の熱平衡期待値を計算できる。

一辺の長さ L の箱に入った自由粒子では、1 粒子の固有状態は平面波であり、運動量あるいはその波数を使って状態 i を指定できる。

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

となるから (n_x, n_y, n_z は整数)、ひとつの格子点 \mathbf{n} が一つの 1 粒子状態を表す。 \mathbf{n} を連続変数と見なすと、 \mathbf{p} と \mathbf{n} のスケールの比が $2\pi\hbar/L$ だから

$$\sum_i \dots \Rightarrow \sum_{S'=-S}^S \int d^3n \dots \Rightarrow \sum_{S'=-S}^S \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \int d^3p \dots$$

これが (2.34) 式である。

[化学ポテンシャルの温度変化]

ε 以下の 1 粒子準位数と 1 粒子状態密度の関係 (2.38) に注意して、粒子数を決める式 (2.39) を見てみる。この式は次のように書ける。

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= N(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty N(\varepsilon) \left(-\frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon) \right) d\varepsilon \\ &= \int_{-\infty}^\infty N(\varepsilon) \left(-\frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon) \right) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (2.42)$$

ここで $N(0) = 0$, $N(\varepsilon) f(\varepsilon) \rightarrow 0$ (as $\varepsilon \rightarrow \infty$) であることを使った。また $-f'(\varepsilon)$ が ε_F 近傍の $\mathcal{O}(k_B T)$ の領域以外はほとんど零になることを使って積分領域を広

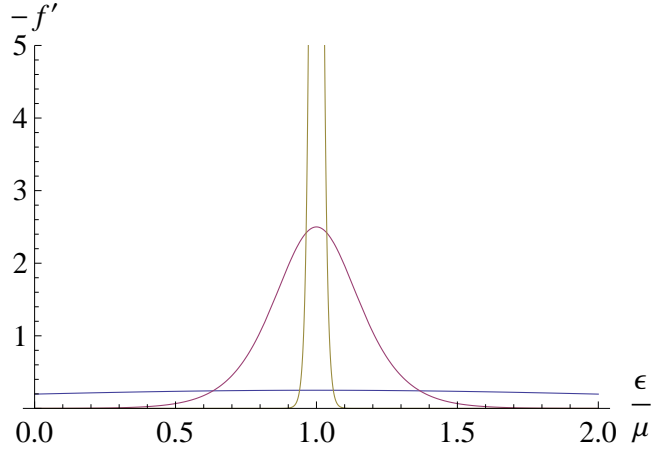


図 2.4: 温度を変えたときのフェルミ分布関数の微分 $-f'(\varepsilon)$. 温度はピークの鋭いものから順に $k_B T/\mu = 1/100$, $k_B T/\mu = 1/10$, $k_B T/\mu = 1$.

げた . この形にしておくと後に掲げるゾンマーフェルトの公式を使って右辺の低温での様子分かる .

この公式を使えば $(k_B T/\varepsilon_F)^2$ までの精度で

$$N = N(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) (k_B T)^2 + \dots \quad (2.43)$$

$$= N(\mu_0) + D(\mu_0) (\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu_0) (k_B T)^2 + \dots \quad (2.44)$$

である . ここで粒子数が定まっているとすれば , $N(\mu_0) = N$ だから

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} \frac{D'(\mu_0)}{D(\mu_0)} (k_B T)^2 + \dots \quad (2.45)$$

であり ,

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} (k_B T)^2 + \dots \quad (2.46)$$

が得られる . (2.37) 式の状態密度から

$$\frac{D'(\varepsilon)}{D(\varepsilon)} = \frac{d \ln D}{d\varepsilon} = \frac{1}{2\varepsilon} \quad (2.47)$$

だから

$$\begin{aligned} \mu &= \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} + \dots \\ &= \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4 \right) \right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

となり , 化学ポテンシャルは温度とともに小さくなる .

化学ポテンシャルなどの温度依存性は状態密度の様子に依存してかわる．絶対零度付近の化学ポテンシャルは，2次元系では温度によらず，1次元系では温度とともに最初は上昇する（演習問題参照）．

低温でのフェルミ分布に関する Sommerfeld の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) \left(-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = F(\mu) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n} (k_B T)^{2n} \left. \frac{d^{2n} F(\varepsilon)}{d\varepsilon^{2n}} \right|_{\varepsilon=\mu} \quad (2.49)$$

ここで， $f(\varepsilon) = 1/[\exp\{(\varepsilon - \mu)/k_B T\} + 1]$ ， $F(\varepsilon)$ は任意の滑らかに変化する関数，係数は

$$C_{2n} \equiv \frac{1}{\Gamma(2n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{e^x + 1} dx \quad (2.50)$$

$$= (1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n) \quad (2.51)$$

である．ただし，ガンマ関数は

$$\Gamma(m) \equiv \int_0^{\infty} x^{m-1} e^{-x} dx, \quad (2.52)$$

であり， $n! = \Gamma(n + 1)$ である．Riemann のツェータ関数は

$$\zeta(m) \equiv \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^m} \quad (2.53)$$

で定義される．(4.94) 式の初めの数項を具体的に書くと

$$-\int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) f'(\varepsilon) d\varepsilon = F(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F''(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 F''''(\mu) + \dots \quad (2.54)$$

となる．また， $F'(\varepsilon) = \phi(\varepsilon)$ として

$$\int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi'''(\mu) + \dots \quad (2.55)$$

と書いてもよい．

[エネルギーと比熱]

縮退したフェルミ理想気体のエネルギーを求めるには (2.55) 式で， $\phi(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$ とすればよい． $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ とすると

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\mu_0 + \Delta\mu} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (D(\mu) + \mu D'(\mu)) + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E_0 + \mu_0 D(\mu_0) \Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (D(\mu_0) + \mu_0 D'(\mu_0)) + \dots \\
&= E_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\mu_0) + \dots
\end{aligned} \tag{2.56}$$

ここで (2.41) 式を使って

$$\begin{aligned}
E &= E_0 + \frac{\pi^2}{6} \frac{3N}{2\varepsilon_F} (k_B T)^2 + \dots \\
&= E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} + \dots \\
&= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4 \right) \right].
\end{aligned} \tag{2.57}$$

比熱 (正確には熱容量) は

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \tag{2.58}$$

で, 古典的理想気体の $k_B T / \varepsilon_F$ 倍程度の小さな値である. これは絶対零度での階段関数的な分布が有限温度で崩れた全体の $k_B T / \varepsilon_F$ 程度の粒子しか比熱に寄与できないからである. フェルミエネルギー近傍の $k_B T$ 程度のエネルギー領域の粒子が $k_B T$ 程度のエネルギーを持つからと言ってもよい.

ギブス自由エネルギーは (2.48) 式から

$$G = N\mu = N\varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \tag{2.59}$$

これと理想気体で一般に成り立つ関係 $PV = (2/3)E$ を使って

$$G = E + PV - TS = \frac{5}{3}E - TS \tag{2.60}$$

なので, 簡単にエントロピーを求めることができる:

$$S = \frac{(5/3)E - G}{T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} + \dots \tag{2.61}$$

これから熱容量を求めれば再び (2.58) 式が得られる. ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
F &= E - TS \\
&= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4 \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.62}$$

である.

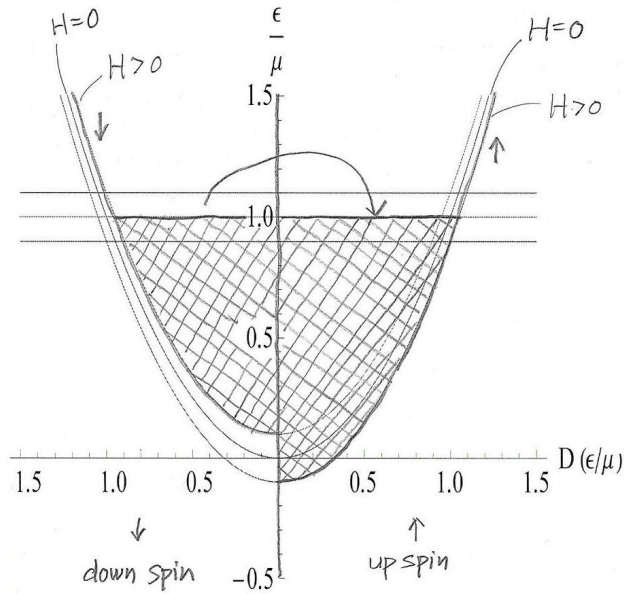


図 2.5: 磁場のあるときの状態密度と $T = 0$ でのフェルミ分布関数との積 $D(\varepsilon)f(\varepsilon)$. 右が上向きスピンの電子, 左が下向きスピンの電子. (横軸のスケールは任意)

[スピン常磁性]

外場がかかっていなければスピンの自由度は状態密度を 2 倍にするだけである. しかし磁場をかけるとスピン自由度のエネルギー縮退が解け, スピンの自由度が観測できるようになる. 外部磁場がかかると電子は (スピン) \times (Landé の g 因子) \times (Bohr 磁子) \times (磁場の強さ) $= 1/2 \times 2 \times \mu_B \times H = \mu_B H$ のエネルギー変化が起きる. 磁場と平行および反平行なスピンの電子のエネルギーは

$$\varepsilon_{p+} = \frac{p^2}{2m} - \mu_B H \quad (2.63)$$

$$\varepsilon_{p-} = \frac{p^2}{2m} + \mu_B H \quad (2.64)$$

磁場がないときは逆向きスピンの磁化 M_+ と M_- が完全に打ち消しあい磁化はないが, 磁場がかかるとこのエネルギー差による分布の変化によって, 差額の磁化が現れる. $H = 0$ のときの基底状態のエネルギーを $\varepsilon = 0$ とすると

$$\begin{aligned} M &= M_+ - M_- = \mu_B(N_+ - N_-) \\ &= \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon + \mu_B H)}{2} f(\varepsilon) d\varepsilon - \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon - \mu_B H)}{2} f(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{2} (f(\varepsilon - \mu_B H) - f(\varepsilon + \mu_B H)) d\varepsilon \\ &\approx \mu_B^2 H \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \left(-\frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(\varepsilon) \right) d\varepsilon \end{aligned}$$

$$= \mu_B^2 H \left(D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D''(\mu_0) (k_B T)^2 + \dots \right). \quad (2.65)$$

ここで $D(\varepsilon)$ は磁場がないときの状態密度である．磁場が弱いとき，絶対零度での磁化率は

$$\chi_0 = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0} = \mu_B^2 D(\varepsilon_F) \quad (2.66)$$

となり，フェルミ面の状態密度に他ならない．これをパウリ (Pauli) の常磁性 (paramagnetism) と呼ぶ．有限温度では

$$\begin{aligned} M &= \mu_B^2 H \left(D(\mu_0) + D'(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6} D''(\mu_0)(k_B T)^2 + \dots \right) \\ &= \mu_B^2 H \left[D(\mu_0) + D'(\mu_0) \left(-\frac{\pi^2}{6} \frac{D'(\mu_0)}{D(\mu_0)} (k_B T)^2 \right) + \frac{\pi^2}{6} D''(\mu_0)(k_B T)^2 + \dots \right] \\ &= \mu_B^2 H \left[D(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} \left(D''(\mu_0) - \frac{(D'(\mu_0))^2}{D(\mu_0)} \right) (k_B T)^2 + \dots \right] \\ &= \mu_B^2 H \left[D(\mu_0) + D(\mu_0) \frac{\pi^2}{6} \left. \frac{d^2 \ln D(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=\mu_0} (k_B T)^2 + \dots \right] \\ &= \mu_B^2 H D(\mu_0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \quad (2.67) \end{aligned}$$

ここで $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ を使った．これから磁化率は

$$\chi = \chi_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \quad (2.68)$$

である．