

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

統計力学 (C)

フロンティア材料研究所 神谷利夫

元素戦略研究センター 松石 聡

講義予定 火・金 16:15~17:55

- 第01回 10/2 熱力学第一法則 (松石)
- 第02回 10/6 熱力学第二法則、熱力学関数 (松石)
- 第03回 10/13 気体分子運動論 (松石)
- 第04回 10/16 古典統計力学の基礎 I (気体分子運動論とMaxwell-Boltzmann分布) (松石)
- 第05回 10/20 古典統計力学の基礎 II
(微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布) (松石)
- 第06回 10/23 カノニカル分布とグランドカノニカル分布 (松石)
- 第07回 10/27 量子統計力学の基礎 I (Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布) (神谷)
- 第08回 10/30 量子統計力学の基礎 II (正準分布)
理想Bose気体、固体の比熱 (Einsteinの比熱式) (神谷)
- 第09回 11/6 休講
- 第10回 11/10 理想Bose気体、固体の比熱 (Debyeの比熱式)、光子と黒体放射 (神谷)
- 第11回 11/13 理想Fermi気体、金属中の電子 (神谷)
- 第12回 11/17 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (神谷)
- 第13回 11/20 スピン系の磁化率 (神谷)
- 第14回 11/24 Bose-Einstein凝縮 (神谷)
- 第15回 12/1 試験 (Zoom、資料持ち込み可。15:15までにZoomに入室すること)

課題 (11/9)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

問題2 Debye模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

Einstein模型との違いはなぜ生じたのか

解答 (11/9)

問題1 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

量子力学では、振動運動のエネルギーは離散化され、エネルギー $\hbar\omega$ を持つフォノンとして扱われる。低温では温度 T で生成されるフォノンの割合は $\exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$ (Boltzmann近似) であり、 $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ ではフォノンがほとんど生成されず、振動の自由度が内部エネルギー、比熱に寄与しない。分子の振動のエネルギーは特性温度で6000Kにもなるため、室温付近を対象とした古典統計力学では振動の自由度がエネルギー、比熱に寄与しないため、無視した方が実験結果に一致する。

問題2 Debye模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。Einstein模型との違いはなぜ生じたのか

低温極限: $C_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ T^3 則に漸近

高温極限: $C_V = 3R[1 - (1/20)(\theta_D/T)^2 + \dots]$ デュロン-プティの法則に漸近

Einsteinモデルではすべての原子が同じエネルギー $\hbar\omega$ で振動しているため、 $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ の低温ではすべての振動の自由度が凍結される。Debyeモデルではエネルギーが0までのフォノンを考慮しているため、低温でも凍結されず、エネルギー、比熱に寄与する振動が残るため、状態密度を考慮して T^3 則が出てくる

課題 (11/13)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 自由電子モデルにおいて、フェルミエネルギー E_F と、伝導帯内で E_F までのエネルギーを占めている自由電子密度 $N(E_F)/V$ は $N(E_F)/V = (2S + 1) \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$ の関係がある。電子密度 $N(E_F)/V$ を横軸、 E_F を縦軸にとったグラフを描け。

横軸 E_F [eV] 0 ~ 6 eV

縦軸 $N(E_F)/V$ cm^{-3}

正準集団のまとめ

小正準集団: N, E 一定の状態が出現する確率 $p(E)$ は等しい
等重率の原理

$$p(E, N) = 1 / W(E, N) \quad W(E, N): \{E, N\} \text{ をとる状態の数 (配置数)}$$

$$S = k_B \ln W(E, N) \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

外系を合わせて全エネルギーが一定になる条件から指数分布が発生

$$p(E, T) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

大正準集団: μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)

外系を合わせて全粒子数が一定になる条件から指数分布が発生

$$p(\mu, T) \propto \exp\left(\frac{n\mu - E}{k_B T}\right)$$

統計分布関数と μ の意味

Maxwellの速度分布関数: 古典力学、理想気体、空間の等方性から導出

$$f(v)drdv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) drdv \quad (3.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

$$f(E) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E-\mu}{k_B T}\right) \quad (4.29)$$

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

$$\text{大正準分布 } f(E, N) = \exp\left(-\frac{E-N\mu}{k_B T}\right)$$

Fermi-Dirac分布: スピンが半整数(波動関数が粒子の交換で反対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]+1} \quad (8.5) \quad (\text{電子})$$

Bose-Einstein分布: スピンが整数(波動関数が粒子の交換で対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]-1} \quad (7.20) \quad ({}^4\text{He, スピンのない原子核})$$

Planck分布: スピンが整数、波動関数が対称の粒子で、粒子数が保存されない

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T]-1} \quad (7.21) \quad (\text{光子、フォノン})$$

μ : 化学ポテンシャル (電子を扱う場合は、フェルミエネルギー E_F)

全粒子数 N の条件から決められる $N = \sum_i f(E_i) = \int D(E)f(E)dE$

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(E) \mathbf{drdp} = \int \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int E \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i \langle \Psi_i | P | \Psi_i \rangle f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int P(E) \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

$$\text{平均エネルギー} \quad E = -N \frac{d \ln Z}{d(1/k_B T)} \quad (4.34)$$

$$\text{(平均) 粒子数 } \langle N \rangle \quad \frac{dZ}{dE_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$$

$$\text{(平均) 分極 } \langle \mu \rangle \quad \frac{dZ}{dB} = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$$

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

$$\text{Helmholtzエネルギー} \quad F = -N k_B T \ln Z \quad (4.41)$$

$$\text{体積弾性率 } B_V : F = F_0 + (1/2) B_V (V/V_0)^2 \Rightarrow B_V = \frac{d^2 F}{d(V/V_0)^2}$$

状態密度 $D(E)$, $g(E)$, $Z(E)$

基本: 分布関数を使って物理量 P の統計平均を直接導出する

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (6.8)$$

(量子統計力学では) 分布関数はエネルギー E の関数で与えられるので、 E における状態の数 **状態密度** $D(E)$ を使ったほうが簡単に計算できる

$$N(E) = D(E) f(E)$$

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

$$\text{自由電子} : D(E) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (8.31)$$

$$\text{自由フォノン} : g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^2} \omega^2 \quad (\omega < \omega_D) \quad (9.9)$$

$$\text{光子} : Z(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2$$

Fermi-Dirac統計の応用: 理想フェルミ気体

金属中の電子

§ 7.2 粒子数に対する表式: 状態密度

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(E(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

変数変換して、使いやすい形で平均を取ればいい: 以下は自由粒子の場合の例

$$\begin{aligned} P &= \sum_{k_x, k_y, k_z} P(k_x, k_y, k_z) f(k_x, k_y, k_z) = \int P(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \int P(k_x, k_y, k_z) f(k_x, k_y, k_z) g(k_x, k_y, k_z) dk_x dk_y dk_z \\ &= \int P(|\mathbf{k}|) f(|\mathbf{k}|) g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}| = \int P(E) f(E) N(E) dE \end{aligned}$$

$g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}| = N(e) de$ を満たす

$g'(|\mathbf{k}|)$ 波数に関する状態密度

$N(e)$ (エネルギーに関する) 状態密度

を求めておくと統計平均を取るのに便利。

§ 7.2 粒子数に対する表式 (状態密度関数)

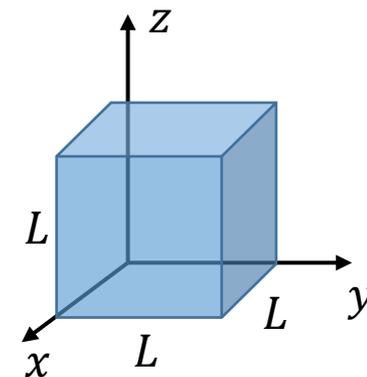
k 空間 (運動量空間): k_x, k_y, k_z を座標とする。

一辺 L の立方体に粒子が閉じ込められている場合を考える

波動関数 $\psi = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の周期的境界条件

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (7.37)$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



状態数の数え方: 1組の量子数 (n_x, n_y, n_z) で1つの状態が定まる

• 1つの量子状態が k 空間中で占める体積 $v_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

• 微小体積 $dk_x dk_y dk_z$ に含まれる粒子の状態の数

$$\bullet \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{dk_x dk_y dk_z}{v_k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} \quad (7.38)$$

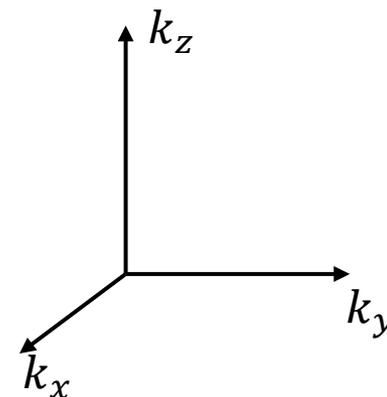
$$\bullet \text{粒子がスピン } S \text{ を持つ場合 } (2S + 1 \text{ 倍する}): \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}$$

$L \rightarrow \infty$ とする

• 不自然な境界条件は不要になる

• k_x, k_y, k_z は連続変数になる

• L は V として取り込まれているので (7.38) 式は変わらない



§ 7.2 粒子数に対する表式: 状態密度

$(\mathbf{k})d\mathbf{k} = g'(|\mathbf{k}|)d|\mathbf{k}| = N(e)de$ を満たす $g'(|\mathbf{k}|)$, $N(e)$ を求める。

自由粒子の場合:

$$k \text{ に関する状態密度 } g(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (7.38)$$

デカルト座標 \Rightarrow 極座標変換で

$$g(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| \quad (7.38)$$

$$g'(|\mathbf{k}|) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 \quad (\text{波数に関する状態密度})$$

$$\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| = N(e)de \quad (9.40)$$

$$N(e) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 \frac{d|\mathbf{k}|}{de} \quad (9.40)$$

自由粒子のエネルギー $e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ から、 $\frac{d|\mathbf{k}|}{de} = \left(\frac{\hbar^2}{m} |\mathbf{k}|\right)^{-1}$

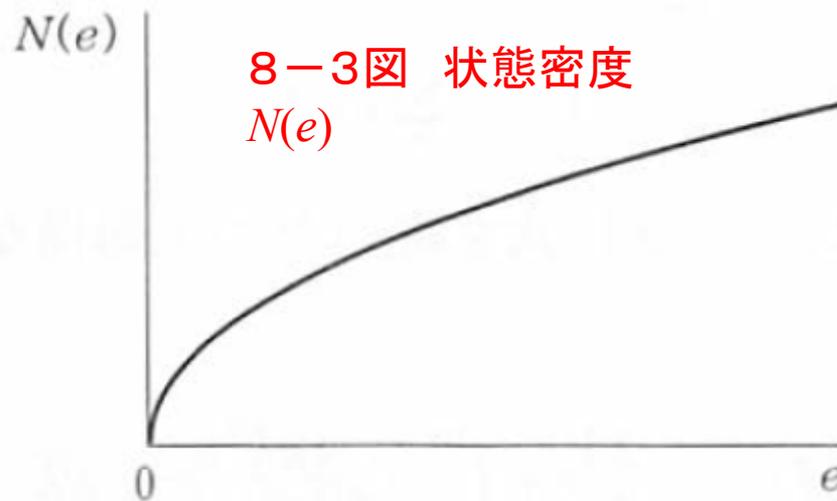
$$(2S+1)V \frac{4\pi m}{(2\pi)^3 \hbar^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} e\right)^{1/2} de = N(e)de \quad (9.40)$$

$$N(e) = (2S+1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \quad (9.41) \text{ エネルギーに関する状態密度}$$

§ 8.1 Fermi-Dirac分布関数: 状態密度

$$\begin{aligned}
 k \text{に関する状態密度 } g(k)dk &= (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} dk \\
 &= (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi |k|^2 d|k|
 \end{aligned} \tag{7.38}$$

$$e \text{に関する状態密度 } N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \tag{9.41}$$



エネルギー E_F までの電子密度:

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} N(e) f(e) de \tag{8.8}$$

0 K の場合 ($f(e) = 1$ @ $e < E_F$, $f(e) = 0$ if $e > E_F$)

$$N = \int_0^{E_F} N(e) de = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2} = \frac{2}{3} N(E_F) E_F$$

§ 8.1 Fermi-Dirac分布関数: 粒子数

$$f(e_i) = \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1} \quad (8.5)$$

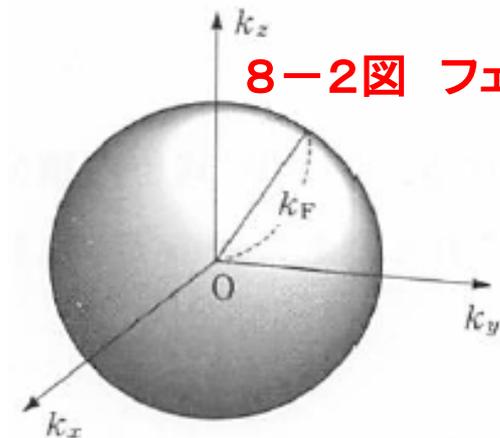
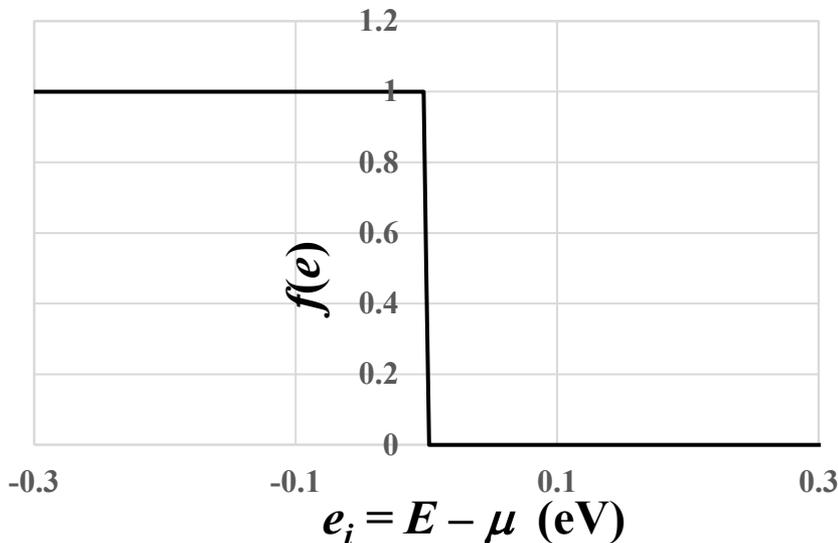
電子の化学ポテンシャル μ を特に「Fermiエネルギー／Fermi準位 E_F 」と呼ぶ
 (注意: 計算物理では 0 K での電子の μ を Fermiエネルギーと呼ぶ)

絶対零度での $f(e_i)$

$$f(e_i) = \begin{cases} 0 & (e > \mu = E_F) \\ 1/2 & (e = \mu = E_F) \\ 1 & (e < \mu = E_F) \end{cases} \quad (8.9)$$

絶対零度では8-2図のように、
電子は k_F 以下の状態をすべて占有している

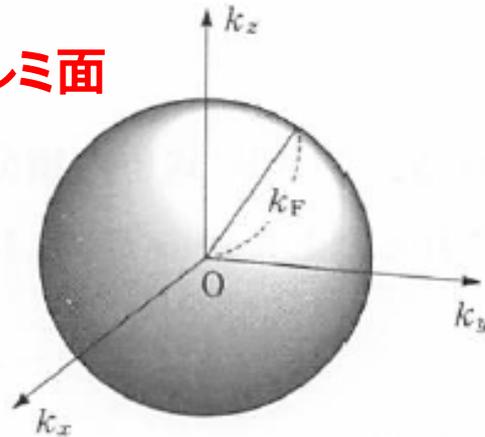
Fermi面: k 空間で k_F が作る表面



8-2図 フェルミ面

§ 8.1 Fermi-Dirac分布関数: 粒子数

8-2図 フェルミ面



絶対零度で k_F 以下は電子が占有している。全電子数 N は ($S = 1/2$ として)

$$N = N(k_F) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2} \int f(k) 4\pi |k|^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (8.10,11)$$

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (8.12)$$

k_F : Fermi波数 $v_F = \hbar k_F/m$: Fermi速度

$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$: Fermiエネルギー $T_F = E_F/k_B$: Fermi温度

銀の値 $k_F = 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ $v_F = 1.4 \times 10^6 \text{ m/s}$
 $E_F = 5.5 \text{ eV}$ $T_F = 6.4 \times 10^4 \text{ K}$ (8.16)

★ 金属中の電子は熱エネルギー $k_B T \sim 26 \text{ meV} @ 300\text{K}$ よりはるかに大きいエネルギーをもつ

§ 8.4 有限温度での粒子数、エネルギー

波数 k に関する表式

$$e(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \tag{8.27}$$

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 \frac{1}{\exp(\beta(e(k)-\mu))+1} dk \tag{8.26}$$

$$U = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty e(k) k^2 \frac{1}{\exp(\beta(e(k)-\mu))+1} dk \tag{8.30}$$

状態密度の「密度」は
体積当たり状態数の
エネルギー密度

エネルギーに関する表式

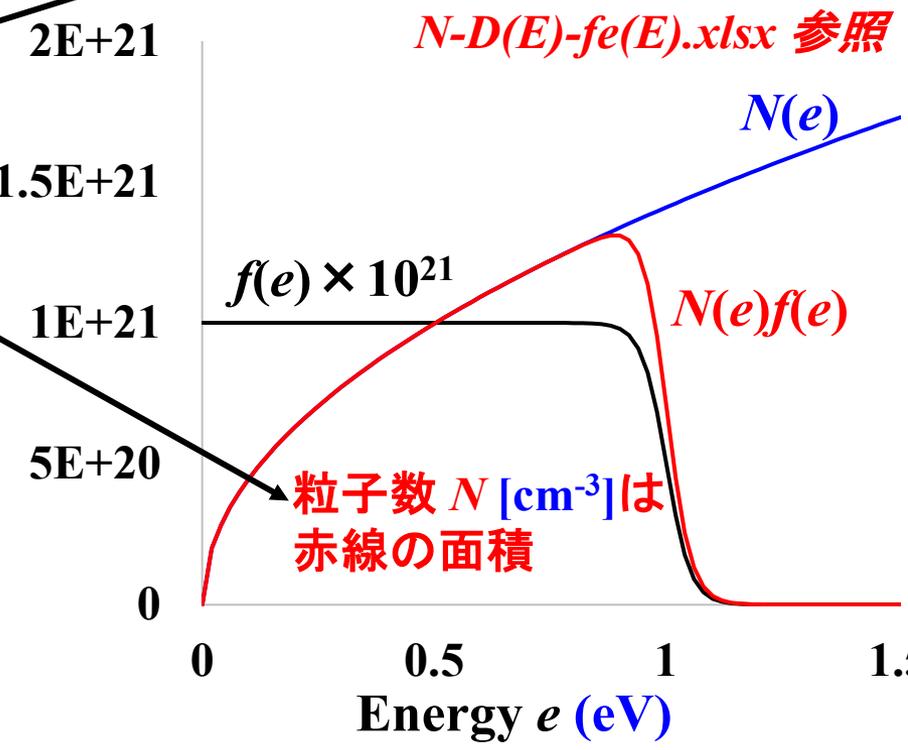
$$N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \tag{8.32}$$

$$N = \int_0^\infty N(e) f(e) de \tag{8.32}$$

$$U = \int_0^\infty e N(e) f(e) de \tag{8.33}$$

$$f(e) = \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1} \tag{8.34}$$

Density of states (cm⁻³eV⁻¹)



金属の電子密度の計算: 注意とプログラム

問題点: $N(e)f(e)$ の積分

- ・ 積分範囲が広い $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T \sim$ 数 eV (精度は $\exp(-\alpha)$ 程度)
 - ・ 精度が重要な領域は E_F 近傍の $\alpha k_B T \sim 0.1$ eV 程度
 - ・ 数値積分では、関数が急激に変化する領域 (E_F 近傍) で被積分変数の分割幅 ΔE を細かく切る必要がある ($\alpha k_B T$ を100分割、1 meV程度)
=> 全積分領域 $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T$ で同じ ΔE を使うのは効率が悪い
- => **積分区間を分割する** ($0 \sim E_F - \alpha k_B T$ の区間は $N(e)$ の解析積分を使っても良い)
- ・ **精度指定・精度保証のあるライブラリを使うのが望ましい**
python の `integrate.quad` 関数で、`epsrel` 変数を指定する。

プログラム: N-integration-metal.py

実行法: `python N-integration-metal.py 300 5.0`

温度300K、 $E_F = 5.0$ eVで、異なる領域について、300回同じ数値積分する時間を計測。

精度 8桁 (`epsrel = 1e-8`)、 $\alpha = 6$ の場合:

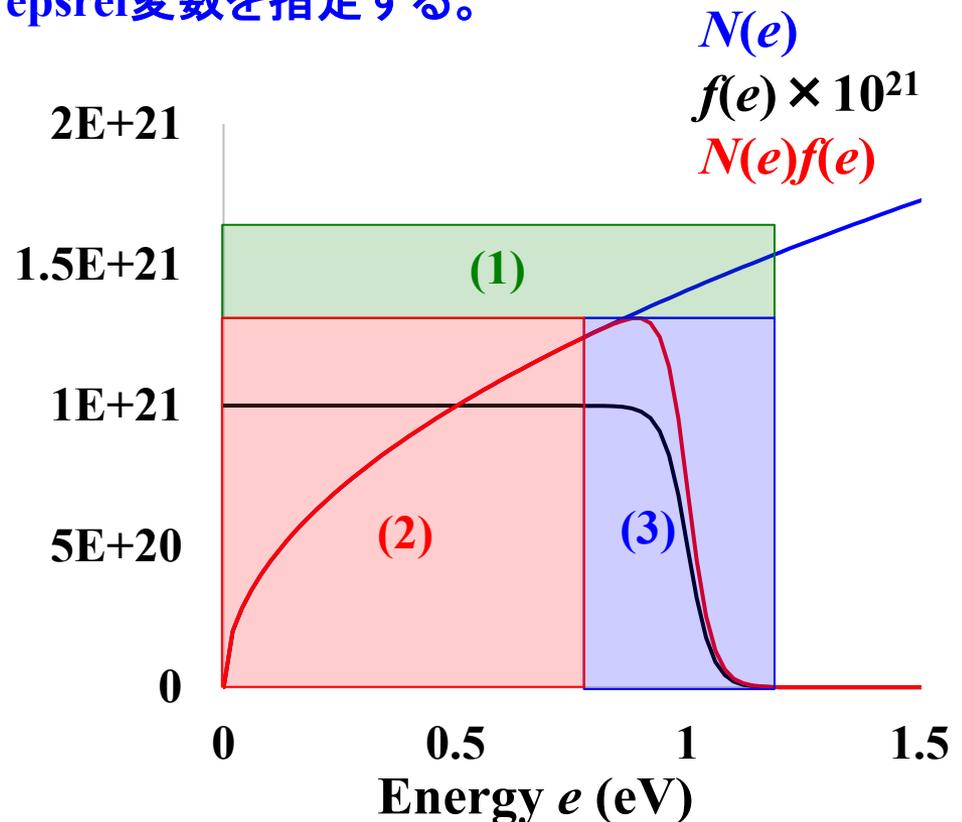
積分範囲 **300回の計算時間**

(1) $0 \sim E_F + \alpha k_B T$ **0.109 秒**

(2) $0 \sim E_F - \alpha k_B T$ **0.063 秒**

(3) $E_F - \alpha k_B T \sim E_F + \alpha k_B T$ **0.016 秒**

分割して和を取るほうが30%ほど早い
(2) で解析積分を使えば、10倍速くなる



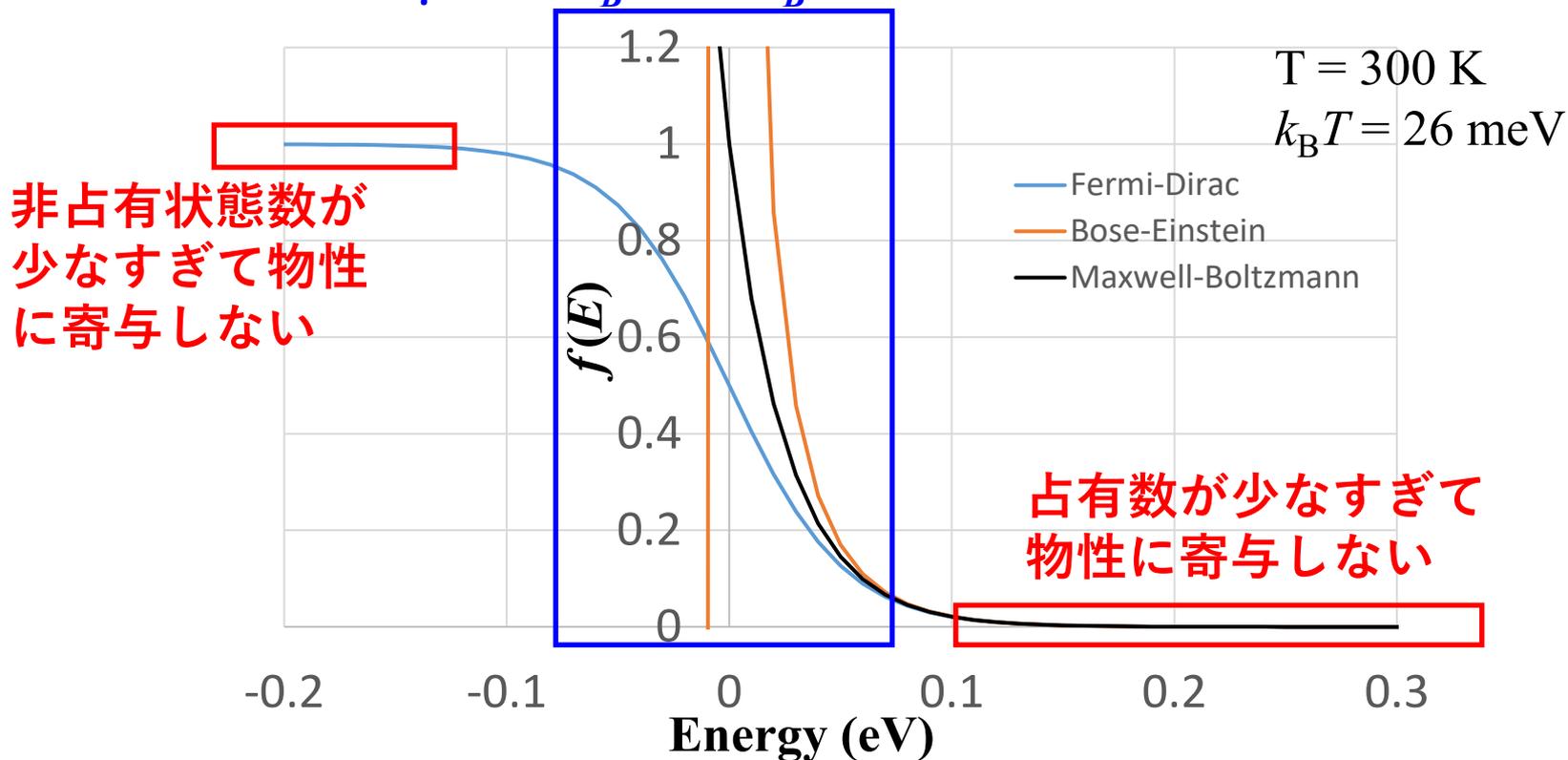
統計分布と物性

$$\text{FD分布: } f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad \text{BE分布: } f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$$

$(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$

占有粒子が非占有状態に励起され、物性に寄与:
 μ から $k_B T \sim 3k_B T$ 程度のエネルギー範囲



典型金属の電子比熱: 直観的な計算

キッテル、固体物理学入門 第8版, p.150

熱励起に関与できる電子は、状態密度 $N(e)$ のうち E_F 付近の $k_B T$ 程度の幅を持った電子だけ。その数はだいたい、 $n = N(E_F)k_B T$

(状態密度の単位は 数/エネルギーであることを思い出すこと)

それよりも深いエネルギーを持つ電子の全エネルギーはほぼ一定 U_0 として、 $n = N(E_F)k_B T$ 個の電子がそれぞれ $k_B T$ の過剰エネルギーを持つとすると、電子系の全エネルギーは

$$U \sim N(E_F)(k_B T)^2 + U_0$$

定積モル比熱は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim 2N(E_F)k_B^2 T \quad \text{低温の電子比熱は } T^1 \text{ に比例する}$$

⇔ 低温の格子比熱は T^3 に比例する

$$N = \frac{2}{3}N(E_F)k_B T_F \text{ から } C_V \propto N \frac{T}{T_F}$$

- ・ E_F 近傍の熱エネルギーの範囲にある電子だけが C_V に寄与する
- ・ この電子の割合は全体の T/T_F 程度

§ 8.6 電子比熱: 実験と解釈

直観的な計算結果: $C_V \sim 2N(E_F)k_B^2 T$

正確な計算の解: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 T$ (8.54, 8.65)

係数が少し異なるが、定性的に一致

金属の電子比熱 $C_V = \gamma T$ (8.67)

Debyeモデルの格子比熱 (9.27) と合わせて

$$C_V = \gamma T + \frac{12R\pi^4}{5\theta_D^3} T^3 = \gamma T + AT^3 \quad (8.68)$$

実験での比較では

$$C_V/T = \gamma + AT^2 \quad (8.69)$$

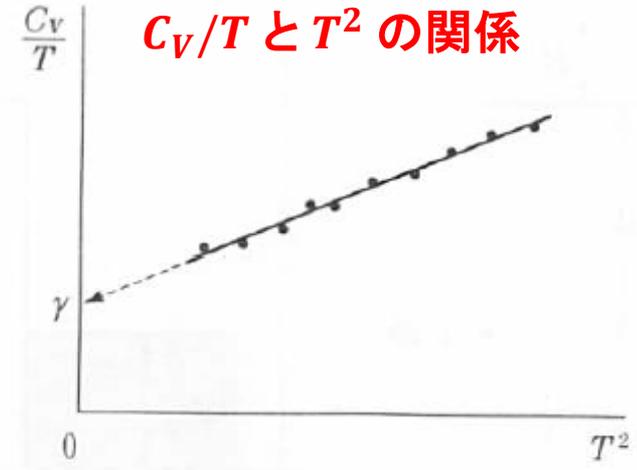
とし、 C_V/T を AT^2 に対してプロットし、直線の切片と傾きから γ と A を決定する

電子の有効質量を m^* (m_e : 電子の静止質量) として

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} k_F \\ &= 6.4 \times 10^{-4} \frac{m^*}{m_e} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \end{aligned}$$

から、有効質量がわかる

8-5図
 C_V/T と T^2 の関係



典型金属の常磁性磁化率: Pauli常磁性

キッテル固体物理学入門 第8版

磁性の種類:

- ・ 常磁性: 磁場 B を印加すると B 方向に 比例して磁化 M が発生する $M = \chi B$
- ・ 反磁性: 磁場 B を印加すると B と逆方向に比例して磁化 M が発生する $M = -\chi B$
- ・ 強磁性: 磁場 B を印加しなくても自発磁化 M_0 があり、 B を反転させると M_0 も反転する $M = M_0 + \chi B$

磁場 B を印加下の自由電子: $T \ll T_F$ として $f(e) = 1$ ($e < E_F$) とする

↑向きの磁気モーメント $+\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ安定化し、

↓向きの磁気モーメント $-\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ不安定化する

$$\uparrow \text{向きスピンの数 } N_{\uparrow} = \int_0^{E_F + \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de + \mu B N(E_F)$$

$$\downarrow \text{向きスピンの数 } N_{\downarrow} = \int_0^{E_F - \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de - \mu B N(E_F)$$

$$\text{全磁気モーメント } M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \sim 2\mu^2 N(E_F) B$$

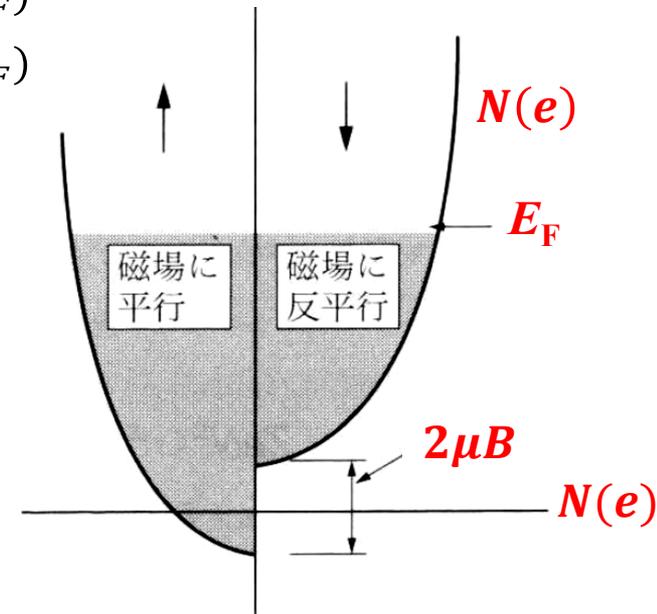
電子が $S = 1/2$, 磁気モーメントが $\mu = S\mu_0 = 1/2\mu_0$ であることと

$$N(E_F) = (2S + 1) \frac{3N}{2k_B T_F} \text{ から}$$

$$M = \frac{3N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Pauliのスピン磁化率}$$

説明は飛ばすが、自由電子は同時に反磁性を示す

$$M_L = -\frac{1N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Landauの反磁性スピン磁化率}$$



§ 8.6 金属の電子比熱: 正確な計算

まず、 μ の T 依存性をもとめる

0 Kにおける μ を μ_0 とする。

$$N = \int_0^{\mu_0} N(e) de \quad (8.56)$$

有限温度での Taylor 展開 (Sommerfeld 展開)

$$\int_0^{\infty} g(e)f(e) de = \int_0^{\mu} g(e)de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (8.53)$$

温度 T における電子数 $N \Rightarrow \mu$ の温度依存性

$$N = \int_0^{\infty} N(e)f(e) de \sim \int_0^{\mu} N(e) de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu) \quad (8.55)$$

$$\int_0^{\mu} N(e) de = \int_0^{\mu_0} N(e) de + \int_{\mu_0}^{\mu} N(e) de \sim N + (\mu - \mu_0)N(\mu_0)$$

$$(8.55) \text{ に代入して } N \sim N + (\mu - \mu_0)N(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu)$$

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu)/N(\mu_0) \quad (8.57)$$

$O(T^4)$ の精度で $N'(\mu) \sim N'(\mu_0)$ と近似できるので、

$$\ast \mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu_0)/N(\mu_0) \quad (8.58)$$

金属の E_F の計算: プログラム

方針: 有限温度 T における $N(e)f(e, E_F)$ を $E = 0 \sim \infty$ (実際には $E_F + \alpha k_B T$) で行い、電子密度 N に等しくなる $E_F(T)$ を求める。

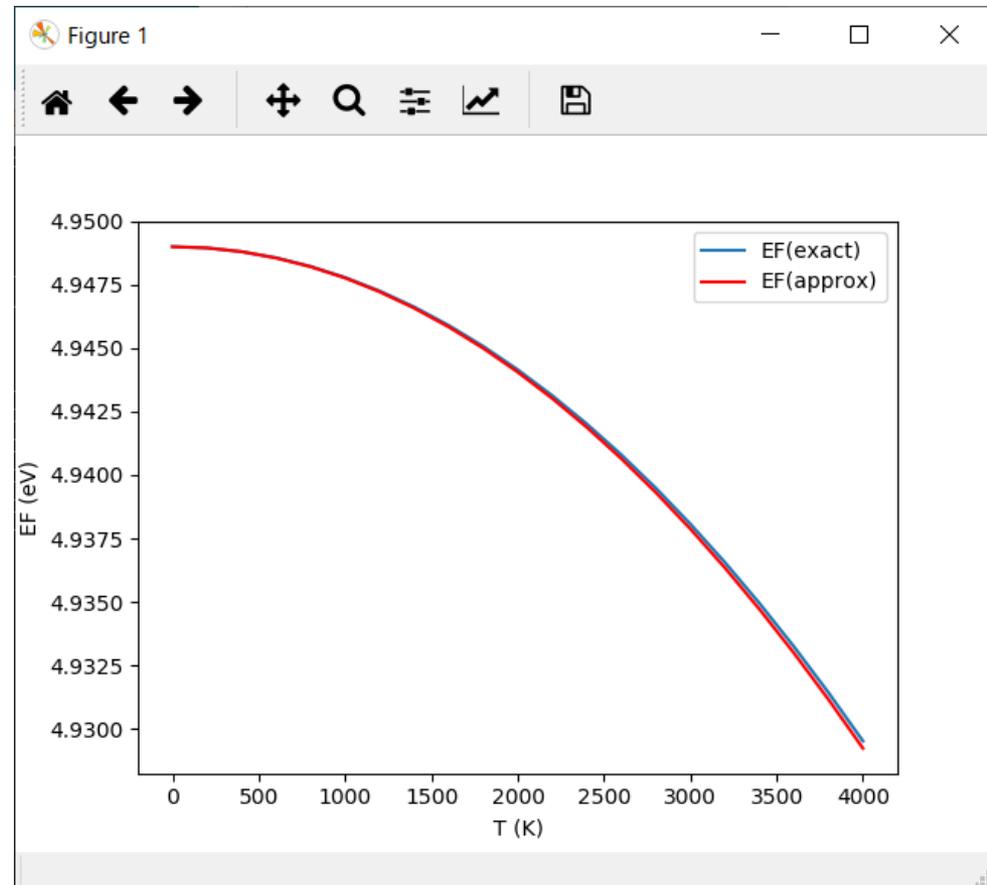
$E_F(T)$ の初期値として 0K の $E_F(0)$ を用いることで、Newton法でも安定して計算ができる。

近似式 $E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F(0)) / N(E_F(0))$ と比較する。

プログラム: ef-t-metal.py

実行法: python ef-t-metal.py

T (K)	E_F (Newton法, eV)	E_F (近似式, eV)
0	4.948988	4.948988
600	4.948554	4.948544
1200	4.947248	4.947211
1800	4.945069	4.944990
2400	4.942013	4.941880
3000	4.938075	4.937882
3600	4.933247	4.932994
4000	4.929529	4.929243



§ 8.5 Sommerfeld展開

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

$$f'(e) = -\beta \frac{e^{\beta(e-\mu)}}{(e^{\beta(e-\mu)} + 1)^2}$$

$I = \int_0^\infty g(e) f(e) de$ $g(e)$ は必要階の微分可能、 $g(e)f(e) \rightarrow 0$ ($e \rightarrow \pm\infty$)

$$G(e) = \int g(e) de$$

部分積分 $I = G(e)f(e)|_0^\infty - \int_0^\infty G(e)f'(e)de = -\int_0^\infty G(e)f'(e)de$ (8.38,39)

$T \ll T_F$ の場合、 $-f'(e)$ は μ 近傍で鋭いピークをもつ ($T \rightarrow 0$ で δ 関数)。

$$G(e) = G(\mu) + (e - \mu)G'(\mu) + \frac{(e - \mu)^2}{2} G''(\mu) + \dots$$

§ 8.5 Sommerfeld展開

$$I = \int_0^\infty g(e)f(e) de = -G(\mu) \int_0^\infty f'(e)de - G'(\mu) \int_0^\infty (e - \mu)f'(e)de - \frac{1}{2}G''(\mu) \int_0^\infty (e - \mu)^2 f'(e)de \dots \quad (8.41)$$

$$\int_0^\infty f'(e)de = -1$$

$$\int_0^\infty (e - \mu)f'(e)de = - \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{t}{\beta} \frac{e^t}{(e^t+1)^2} dt \sim - \int_{-\infty}^\infty \frac{t}{\beta} \frac{e^t}{(e^t+1)^2} dt = 0 \quad (8.42)$$

$$\int_0^\infty (e - \mu)^2 f'(e)de \sim - \frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt = - \frac{2}{\beta^2} \int_0^\infty \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt \quad (8.44)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt &= \int_0^\infty \frac{t^2 e^{-t}}{(e^{-t}+1)^2} dt = \int_0^\infty t^2 (e^{-t} - 2e^{-2t} + 3e^{-3t} - 4e^{-4t} + \dots) dt \\ &= 2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots \right) = \frac{\pi^2}{6} \quad (8.44) \end{aligned}$$

Sommerfeld展開

$$\int_0^\infty g(e)f(e) de \sim G(\mu) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) \dots \quad (8.52)$$

Fermi分布関数のMaclaurin展開

半導体の電子物性工学

$$f(x) = \frac{1}{e^{x+1}}$$

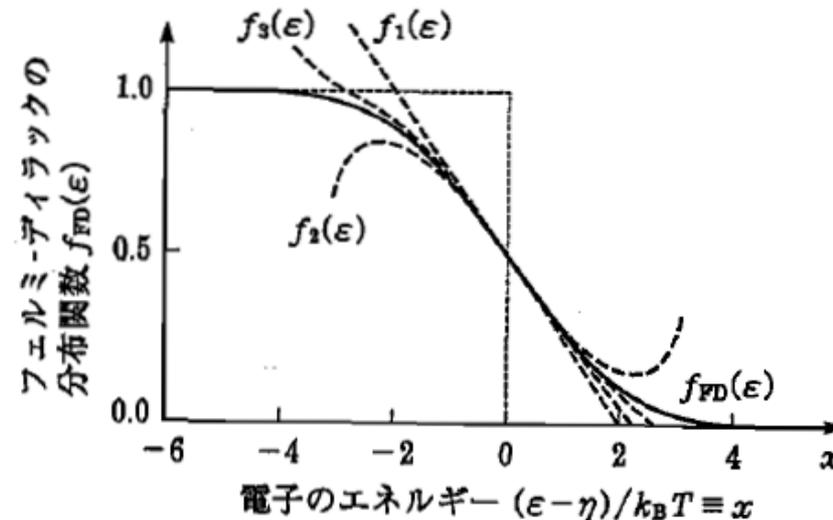
$$f(x) = f(0) + \frac{1}{1!}f^{(1)}(0)x + \frac{1}{2!}f^{(2)}(0)x^2 + \frac{1}{3!}f^{(3)}(0)x^3 + \frac{1}{4!}f^{(4)}(0)x^4 \dots$$

$$f^{(1)}(x) = -\frac{e^x}{(e^{x+1})^2} \qquad f^{(1)}(0) = -\frac{1}{4}$$

$$f^{(2)}(x) = 2\frac{e^{2x}}{(e^{x+1})^3} + f^{(1)}(x) \qquad f^{(2)}(0) = 0$$

$$f^{(3)}(x) = -6\frac{e^{3x}}{(e^{x+1})^4} + 4\frac{e^{2x}}{(e^{x+1})^3} + f^{(2)}(x) \qquad f^{(3)}(0) = 1/8$$

$$f(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}x + \frac{1}{48}x^3 - \frac{1}{64}x^5 + \dots$$



§ 8.6 電子比熱: 内部エネルギー

$$\int_0^{\infty} g(e)f(e) de = \int_0^{\mu} g(e)de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (8.53)$$

内部エネルギー

$$U = \int_0^{\infty} eN(e)f(e) de \sim \int_0^{\mu} eN(e) de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d}{de} [eN(e)]_{e=\mu} \quad (8.59)$$

$$= \int_0^{\mu_0} eN(e) de + \int_{\mu_0}^{\mu} eN(e) de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [N(\mu) + \mu N'(\mu)]$$

$$\sim U_0 + (\mu - \mu_0)\mu_0 N(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [N(\mu_0) + \mu_0 N'(\mu_0)] \quad (8.60)$$

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} eN(e) de = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{V\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} \quad (8.62)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} \text{ を使って}$$

$$\text{自由電子のエネルギー密度 } U_0/N = \frac{3}{5} E_F \quad (8.63)$$

§ 8.6 電子比熱

$$U \sim U_0 + (\mu - \mu_0)\mu_0 N(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [N(\mu_0) + \mu_0 N'(\mu_0)] \quad (8.60)$$

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu_0)/N(\mu_0) \quad (8.58)$$

$$U \sim U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(\mu_0) \quad (8.64)$$

定積比熱

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\mu_0) T \quad (8.54, 8.65)$$

金属の電子比熱 $C_V = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} k_F T = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\mu_0) T = \gamma T$ (8.67)

$$N(\mu_0) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\mu_0}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V}$$

$$N(\mu_0) = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} V k_F, \quad \gamma = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} V k_F$$

銀の場合、 $k_F = 1.20 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $V = 10.3 \times 10^{-6} \text{ m}^{-3}$

$$\gamma = 6.4 \times 10^{-4} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \quad (m \text{ が電子の静止質量 } m_e \text{ の場合}) \quad (8.70)$$

$$\gamma = 6.4 \times 10^{-4} m^*/m_e \text{ J/K}^2 \text{ mol} \quad (\text{電子の有効質量 } m^* \text{ を考慮})$$