

2023 年度秋学期 固体物理学入門 第 8, 9 回大学院講義
第 6 章 自由電子フェルミ気体

一般の金属については、「自由電子モデル」で扱える

荷電子: 捕捉されている → 励起されて伝導電子: 自由に運動する
valence electron conduction electron

伝導電子と格子: 静電相互作用が大切である

例) アルカリ金属 Li Na K Rb Cs

○ (うまく説明) 金属の古典電子論 オームの法則

× (説明できない) 伝導電子の比熱アルと磁化率

電子分布: 温度が高いときマックスウェル分布 $\exp(-\varepsilon / kT)$ <- 誤りだった

それは「パウリの排他律に従う自由電子気体」である



自由電子フェルミ気体

$$\frac{1}{[\exp((\varepsilon - \mu) / kT) + 1]}$$

<- これでうまく説明!

質問: 温度 T を高くすると, どうなるか?

次節 -> 「低温の金属」を考える

電子: 1次元のエネルギー準位で始めよう

量子力学とパウリの排他律を使う

静電場がない場合は

$$p = -i\hbar d / dx \quad \rightarrow \quad H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \varepsilon\psi_n$$

運動量

エネルギー

軌道 orbital

相互作用がない場合は, 厳密な解を書ける

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L_x}\right), \quad n\lambda_n = 2L_x$$
$$\therefore \varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L_x}\right)^2$$

パウリの排他原理

「各量子軌道状態は、1個の電子だけが占有できる」

-> 原子, 分子, 固体内の電子のとき

伝導電子の1電子の量子主数と気磁量子数

$$l = \text{positive integer} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

スピンの向き

1個以上の電子が同じエネルギーを持ちうる：縮退 (degeneracy)

フェルミエネルギー

N個の電子によって占められる準位のうち、最高のエネルギー のこと

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi N}{2L} \right)^2$$

2個の電子が同じエネルギーを持てる

教科書 p.149 から

「軌道状態の数」を学び、「電子気体の比熱, 金属の比熱の実験値」を勉強する。

軌道状態の数

状態密度: 単位エネルギー領域あたりの軌道状態の数 $D(\omega)$

図5 3次元の自由電子気体の, 1電子状態密度 vs エネルギーを読む

分布が崖崩れしていないとき, (17)を逆に書くと

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

状態密度は, Nをエネルギーで微分して,

$$D(\varepsilon) \equiv \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (20)$$

パウリの排他原理とフェルミの分布関数による。

フェルミ面近くの、エネルギー幅 kT の電子だけが励起されると考えて、

$$U_{el} \approx (NT/T_F)k_B T \rightarrow C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx Nk_B T/T_F$$

(ここから計算が始まる！)

図5で、温度 T が増加すると、

$$\Delta U = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (24) \quad \leftarrow T > 0 \text{ と } T = 0 \text{ の差を計算する}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1}$$

以下の恒等式 (分布によらず同じ値である) に ε_F をかけて、分割すると、

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^\infty \right) \varepsilon_F f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F D(\varepsilon) d\varepsilon$$

これを使い、(24)を書き直す (よく見て計算する。5分程度かかる?)

$$\Delta U = \int_{\varepsilon_F}^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} (\varepsilon_F - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] D(\varepsilon) d\varepsilon$$

電子をエネルギー $\varepsilon > \varepsilon_F$ に移す 電子を取り ε_F に移す

電子気体の比熱は、

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{dT} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (28) \quad \varepsilon_F \text{ 付近だけ大きいので、D を外に出す}$$

$$\approx D(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{dT} d\varepsilon$$

$\mu \rightarrow \varepsilon_F$ で置き換えてよいので、 $\tau \equiv k_B T$ と書くと、

$$\frac{df}{dT} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau^2} \frac{\exp[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]}{\{\exp[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau] + 1\}^2}$$

さらに,

$x \equiv (\varepsilon - \varepsilon_F) / \tau$ と書き, $\varepsilon_F / \tau \sim 100$ である場合は,

$$C_{el} = k_B^2 TD(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F/\tau}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx \approx k_B^2 TD(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

$x = -\infty, +\infty$ で収束

$$= \frac{\pi^2}{3} D(\varepsilon_F) k_B^2 T \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

$$= \frac{\pi^2}{2} N k_B (T / T_F) \quad (36)$$

T_F フェルミ温度 ただし $T \ll T_F$ のときで

金属の比熱の実験値 p.154

デ바이温度とフェルミ温度の双方より低い温度で考える <- デバイ温度 (5章)

電子からの寄与 + 格子からの寄与

$C = \gamma T + AT^3 \rightarrow C/T = \gamma + AT^2$ このプロットを作ると, $T=0$ から γ の値が読める。
横軸 T^2 のプロットから A の値が読める。

図 9 カリウムの温度 T 小さいときの比熱の様子

表 2 K 2.1 Li 1.6 Na 1.4 Rb 2.4 まあまあ

Mg 1.3 Ca 2.9

Be 0.2 Al 1.4 Ga 0.6 ??

遷移元素 Sc 11 Ti 3.3 V 9.6 Fe 5.0 ??

Cu 0.7 Ag 0.7 Au 0.7, Zn 0.7 これは合う

表 2 の 2 行目 自由電子モデル 何とか合う程度

電子比熱の測定値と自由電子の値の比:

熱的有效質量 m_{th} / 自由電子の質量 m の比

$$\frac{m_{th}}{m} \equiv \frac{\gamma \text{の測定値}}{\gamma \text{(自由電子の値)}} \quad \varepsilon_F \propto 1/m \quad (17) \quad \text{この値 (表 2 の 3 行目) は...}$$

この比が 1 からずれている理由は, 3 つの原因がある:

- 伝導電子と静止した結晶格子の周期ポテンシャルの相互作用
電子の有効質量はバンド質量と呼ばれる
- 伝導電子とフォノンの相互作用
電子の有効質量は増加する
- 伝導電子にあいだの相互作用

電気伝導率とオームの法則 p.157

自由電子の運動量 $m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$ は,

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B} \right)$$

衝突を受けないときは, 外から加えた一様な電場により一定の速さで運動

図 10 $\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -e\mathbf{E}t / \hbar$

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = ne^2\mathbf{E}\tau / m \rightarrow \text{電気伝導度 } \sigma = ne^2\tau / m$$

[電流]/[電場] = 周波数の次元

金属の電気抵抗率の実測値 p.158 次回に読む。