

フェルミ-ディラック統計に従う系の色々な物理量を考える上で重要な、ゾンマーフェルト (Sommerfeld) 展開について少し詳しく見てみよう。まず次のような積分を考える。

$$I = \int_0^{\infty} f(\epsilon) \left[ \frac{d\Gamma(\epsilon)}{d\epsilon} \right] d\epsilon \quad (1)$$

ここで、 $f(\epsilon)$  はフェルミ-ディラック分布関数で、

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2)$$

であり、 $\mu$  は化学ポテンシャル、 $k_B$  はボルツマン定数である。また  $\Gamma(\epsilon)$  は、 $\Gamma(0) = 0$  を満たす任意の関数である。(1) 式において部分積分を実行すると

$$\begin{aligned} I &= \left[ f(\epsilon)\Gamma(\epsilon) \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \Gamma(\epsilon) d\epsilon \\ &= - \int_0^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \Gamma(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \quad (3)$$

となる ( $f(\infty) = 0$  に注意しよう)。さて、 $f' = df(\epsilon)/d\epsilon$  は、 $\epsilon = \mu$  付近以外はほぼゼロなので、 $\Gamma(\epsilon)$  も  $\mu$  付近で展開する。

$$\begin{aligned} \Gamma(\epsilon) &= \Gamma(\mu) + \Gamma'(\mu)(\epsilon - \mu) \\ &\quad + \frac{1}{2}\Gamma''(\mu)(\epsilon - \mu)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、 $\Gamma'(\mu) = \left. \frac{d\Gamma}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu}$  などである。この式 (4) を (3) に代入すると

$$\begin{aligned} I &= - \int_0^{\infty} f' \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n \Gamma}{d\epsilon^n} \right|_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu)^n d\epsilon \\ &= \Gamma(\mu)I_0 + \Gamma'(\mu)I_1 + \Gamma''(\mu)I_2 + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

と書ける。ここで、 $I_n = - \int_0^{\infty} \frac{1}{n!} f' \cdot (\epsilon - \mu)^n d\epsilon$  である。この  $I_n$  は、 $f'$  が偶関数であるので、 $n$  が奇数のときゼロとなる。 $n$  が偶数の最初の数項を記すと、

$$I_0 = - \int_0^{\infty} f' d\epsilon = - [f]_0^{\infty} = 1 \quad (6)$$

$$I_2 = - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f'(\epsilon - \mu)^2 d\epsilon = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \quad (7)$$

$$I_4 = \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \quad (8)$$

などとなる。したがって、式 (1) の積分は

$$\begin{aligned} I &= \Gamma(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \Gamma''(\mu) \\ &\quad + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \Gamma''''(\mu) \end{aligned} \quad (9)$$

と書ける。これを Sommerfeld 展開とよぶ。通常は 2 次までの項で十分である。

これを利用して様々な物理量を計算することができる。例えば化学ポテンシャルの温度依存性  $\mu(T)$  を求めてみよう。まず状態密度  $D(\epsilon)$ 、電子密度  $n$  とすると、状態密度の定義より

$$n = \int_0^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (10)$$

となることに注意する。自由電子の場合、 $D(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}$  である。 $\Gamma(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon$  と置くと、(10) 式は (1) 式と同じ形になっているのがわかる。したがって、(9) の Sommerfeld 展開の 2 次までをとって、

$$n = \int_0^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) \quad (11)$$

となる。一方、 $T = 0$  において、 $\mu = \epsilon_F$  であり、さらに  $\epsilon < \epsilon_F$  において  $f(\epsilon) = 1$  であるから、(10) 式は

$$n = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \quad (12)$$

となる。(11) 式、(12) 式を両辺それぞれ差し引くと、

$$\int_{\epsilon_F}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) = 0 \quad (13)$$

となる。ここで、 $T^2$  のオーダーで  $\mu \simeq \epsilon_F$  であり、 $D(\epsilon)$  が  $\epsilon_F$  付近で十分滑らかであると仮定すると、第 1 項の積分は  $(\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F)$  と書け、第 2 項の  $\mu$  を  $\epsilon_F$  と置き換えられるであろう。したがって

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} \quad (14)$$

となる。さらに自由電子の場合、 $D(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$  となるので、 $D'(\epsilon_F)/D(\epsilon_F) = 1/2\epsilon_F$  である。したがって、(14) 式は

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \quad (15)$$

となる。

さらに自由電子系のエネルギーを計算してみよう。単位体積当たりのエネルギー  $u$  は定義より、

$$u = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (16)$$

となる。つまり  $\Gamma(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon$  と置けばよい。同じく、Sommerfeld 展開の 2 次までをとると

$$\begin{aligned} u &= \int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \\ &\quad \times \left. \frac{d(\epsilon D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F} \end{aligned} \quad (17)$$

まず (17) 式の第 1 項は  $D(\epsilon) = C\sqrt{\epsilon}$  とおけるので ( $C$  は定数),

$$C \int_0^{\mu} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon = \frac{2}{5} C \mu^{\frac{5}{2}} \quad (18)$$

となる。ここで, (15) 式を代入して,  $k_B T / \epsilon_F \ll 1$  とすると,

$$\begin{aligned} &\simeq \frac{2}{5} C \cdot \epsilon_F^{\frac{5}{2}} \left[ 1 - \frac{5}{2} \cdot \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= D(\epsilon_F) \left[ \frac{2}{5} \epsilon_F^2 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \right] \end{aligned} \quad (19)$$

となる。また第 2 項の  $\left. \frac{d(\epsilon D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F} = \frac{3}{2} D(\epsilon_F)$  となるので, 結局 (17) 式は

$$u = D(\epsilon_F) \left[ \frac{2}{5} \epsilon_F^2 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \right] \quad (20)$$

となる。このように, 有限温度での電子の熱的なエネルギーには  $D(\epsilon_F)$ , すなわち, フェルミ面における状態密度の大きさが, 電子系のエネルギーやその他の物理量に重要な意味を持つ。これは '自由でない' 電子系の場合も同様に成り立つことが知られている (Landau のフェルミ液体論)。バンド構造のところで再度確認する。

さて, エネルギー  $u$  の温度変化が比熱に他ならない。したがって, (20) 式を温度で微分すれば, 単位体積当たりの比熱が得られる。

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{du}{dT} \\ &= D(\epsilon_F) \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \end{aligned} \quad (21)$$

得られた電子の比熱を古典粒子のそれと比較してみよう。まず, フェルミエネルギー  $\epsilon_F$  と電子密度  $n$  の関係  $\epsilon_F = \hbar^2 / 2m \cdot (3\pi^2 n)^{2/3}$  より,  $D(\epsilon_F) = 3n / 2\epsilon_F$  と書けるので, 上式は

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) = \gamma T \quad (22)$$

となる。古典粒子の単位体積当たりの比熱  $\frac{3}{2} n k_B$  と比べると,  $k_B T / \epsilon_F$  の因子が余分にかかっている。つまり, 古典粒子の比熱が温度依存しないのに対し, 電子比熱は温度に比例する。しかも, 室温 ( $T \sim 300$  K) 付近では, ほぼ 1/100 程度しかないことがわかるであろう。

また, 電子比熱の温度の係数  $\gamma$  を電子比熱係数とよび, 実験的に求めることができる。通常物質では

格子振動による比熱 (室温より下では温度の 3 乗に比例する) が支配的であるが, 温度の低下とともに減少し, 10 K 程度の低温になって電子比熱の  $\gamma T$  項が支配的になる。