No.

Date 26/10/29

pp. 128~137

フェルミ球内の電子のエネルギーは球内の全ての量子状態のエネルギーの合計

$$\Rightarrow E=2\sum_{k\le k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m_e}=2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\sum_{k\le k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m_e}\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z$$

（2：スピンの分2）

（※：$\Delta k_x\ \Delta k_y\ \Delta k_z$：波数空間上での状態の間隔）

ここで、Nが非常に多い状態で仮定すると、球内の量子状態は連続とみなせるので、

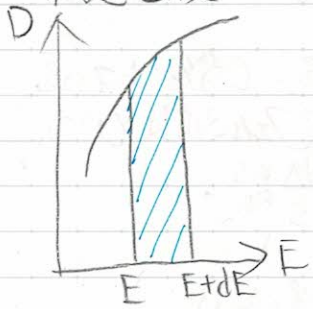
$$E=\frac{2V}{(2\pi)^3}\int_{k\le k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m_e}dk=\frac{2V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{\hbar^2}{2m_e}4\pi\int_0^{k_F}k^4dk=\frac{\hbar^2k_F^5}{10\pi^2m_e}V$$

よって1個あたりの平均エネルギー$\langle E\rangle$は

$$\langle E\rangle=\frac{E}{N}=\frac{\hbar^2k_F^5}{10\pi^2m_e}\div\frac{k_F^3}{3\pi^2}=\frac{3\hbar^2k_F^2}{10m_e}=\frac{3}{5}E_F$$

○状態密度、電子のエネルギー分布

・状態密度



波数空間において → 電子が占める体積 ÷ $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

↓

量子状態の数

ところで、その量子状態はどれくらいのエネルギーなのか？

数だけで調べることはできない、

↓

状態密度：あるエネルギーEとその微小幅dEの間の、存在する量子状態の密度、

$D(E)$

(例) 自由電子モデルのとき、$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m_e}\longleftrightarrow k=\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}$

$$k+dk=\sqrt{\frac{2m_e(E+dE)}{\hbar^2}}\simeq\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}\left(1+\frac{dE}{2E}\right)\quad\text{（マクローリン展開）}$$

$$\therefore\frac{dk}{dE}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2E}}\Rightarrow D(E)dE=2\times4\pi k^2dk\div\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

（いろいろ代入して……）

$$D(E)=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}$$

(電子の総数Nを求める → フェルミエネルギーまで積分)

$$N=\int_0^{E_F} D(E)\,dE = (\text{中略}) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m_eE_F}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

(逆に、$E_F=\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$)

(状態密度を用いて電子の全エネルギーEを求める)

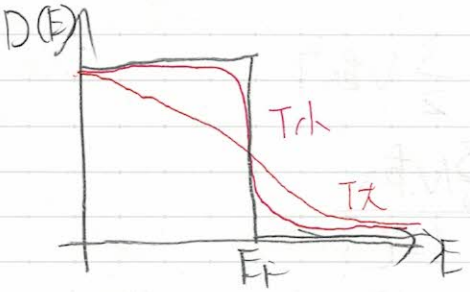
$$E=\int_0^{E_F} ED(E)\,dE = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{E_F} E^{\frac{3}{2}}\,dE$$

$$= (\text{中略}) = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{5}{2}}$$

(上記のE_F代入して、$E=\frac{\hbar^2k_F^5}{10\pi^2m_e}V$)

→ D(E)の形がわかれば、波動空間を考えずに各種物理量が求まる。

・T>0Kにおける自由電子のエネルギー分布

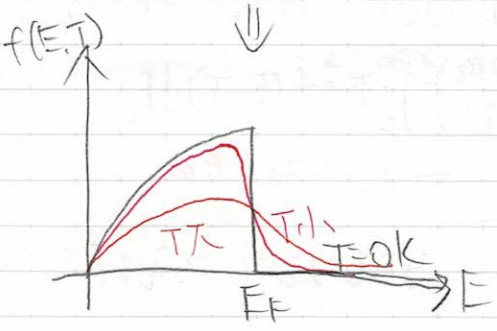


T=0Kのとき、E_Fを境にD(E)は一気に0になる。

T>0Kでは、そのE_Fを中心に、D(E)の急峻な変化が徐々になだらかに

↓

電子のエネルギー分布はD(E)f(E,T)で表されるので、同様にT=0Kは崖になる。T>0Kで、Tが高くなればなるほどなだらかな変化になる。



・次元数と状態密度の関係

空間で3次元 → 2/1次元に何らかの方法で固定すると？

(2次元の場合)

$E=\frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2+k_y^2) \longleftrightarrow k=\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}$ (ここは3次元とかわらない)

このあとD(E)を導出するとも、2次元なので割るのは $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ になる

$\Rightarrow D(E)dE=2\times 2\pi\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2E}}dE\div\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2=\frac{L^2}{2\pi}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)dE$

(1次元の場合) 同様に、割るのが $\left(\frac{2\pi}{L}\right)$ になる、

$\Rightarrow D(E)dE=2\times\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2E}}dE\div\left(\frac{2\pi}{L}\right)=\frac{L}{\pi}\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}}\frac{dE}{\sqrt{E}}$

- 3次元 → 状態密度は2次曲線
- 2次元 → 状態密度は直線一定
- 1次元 → 状態密度は減衰曲線

・電子比熱

古典論ではN個の電子の全エネルギーは $E=\frac{3}{2}Nk_BT$

なので比熱は定義より $C=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{3}{2}Nk_B$

↓これを量子論にすると？

電子の全エネルギーは $E=\int_0^\infty ED(E)f(E,T)dE$ (f:フェルミ分布関数)

D(E)に自由電子の状態密度を入れると、$E=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty E^{\frac{3}{2}}f(E,T)dE$

$\simeq\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{\frac{2}{5}\mu^{\frac{5}{2}}+\frac{\pi^2}{4}(k_BT)^2\mu^{\frac{1}{2}}\right\}$ ←ゾンマーフェルト展開

ところで、$N=\int_0^\infty D(E)f(E,T)dE$ であるが、こちらもゾンマーフェルト展開から

$\mu\simeq E_F\left\{1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right\}$ となる

よって、$C=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{V}{6}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}k_B^2T\sqrt{E_F}=\frac{N\pi^2k_B^2T}{2E_F}$ //

このCは格子比熱と比べて十分に小さな値となる。
仮にNをアボガドロ定数、E_F=3.1eV、T=300Kの系を考えると、

{ 格子比熱 → 25 J/(K·mol)
  電子比熱 → 0.34 J/(K·mol)

となる。

また、式的には、Nに対してその微増分は

$\Delta N \simeq \frac{1}{2} D(E_F) k_B \Delta T$ と表せるため、$\Delta E = E\Delta N$で計算することで、

$\Delta C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = 2k_B^2 T D(E_F)$ となる。

~~これは温度上昇に伴って E_F 以下から E_F 以上に移る~~
~~状態密度を表す。~~