

第8章 フェルミ・ディラック分布

v.0.1 © (2022/06/30) Minoru Suzuki

本章では量子統計の2つの柱のうち、フェルミ・ディラック統計について述べる。もう一つのボーズ・アインシュタイン統計は次章で述べる。フェルミ・ディラック分布関数は特殊な形をしているために $T = 0$ では一段の階段の形状を示す。 $T = 0$ の分布からの熱励起は段差の部分に集中することになり、フェルミ粒子の集合は特別な振る舞いを示す。このような系の典型的な例として理想フェルミ気体について述べる。高温または希薄気体の場合におけるフェルミ・ディラック分布の近似として、ボルツマン分布を導入する。

8.1 フェルミ・ディラック分布関数

8.1.1 フェルミ・ディラック分布の温度依存性

温度 T 、化学ポテンシャル μ で平衡状態にあるフェルミ粒子の系において、1粒子状態に存在するフェルミ粒子数の期待値は式 (7.108) により、

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} \quad (8.1)$$

と表される。 \mathcal{E} は1粒子状態のエネルギーである。式 (8.1) は、一粒子状態にフェルミ粒子が存在する確率と同じ式である。これは、一粒子状態に存在する粒子数がたかだか1であることを考えれば当然である。

図 8.1 は $T = 0$ と有限温度の場合のフェルミ・ディラック分布関数を示す。 $T = 0$ においては、 $E \leq \mu$ で $f(\mathcal{E}) = 1$ となり、すべての一粒子状態がフェルミ粒子によって占有されている。逆に、 $E > \mu$ では全ての一粒子状態が空いている。これを図 8.1 に示す。ここではフェルミ粒子のエネルギーを $\mathcal{E} \geq 0$ と仮定しているので、図では $\mathcal{E} \geq 0$ の範囲で示されているが、 $\mathcal{E} < 0$ においてもフェルミ・ディラック分布関数はそのまま成り立つ。 $T = 0$ であるからエントロピーの寄与は無視され最もエネルギーの低い状態が出現することになるが、フェルミ粒子の場合には1つの一粒子状態にたかだか1個しか占有できないためにエネルギーの低い一粒子状態から順に占有されていきこのような分布になる。これは例えばすり鉢に豆を一升入れた状態である。下のほうの豆はすでに豆1個の空間を占有しているために上の豆はその上に落ち着くことになると類比的である。

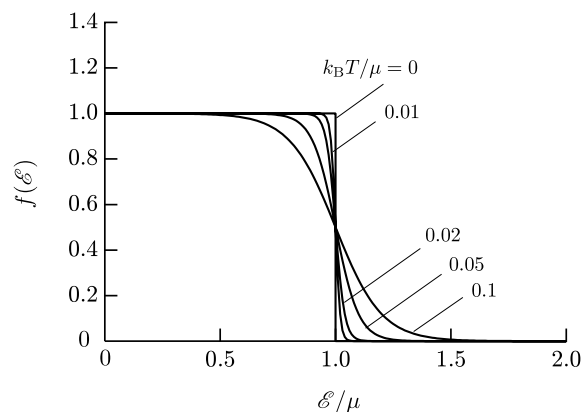


図 8.1: $T = 0$ および $T/\mu = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ におけるフェルミ・ディラック分布関数

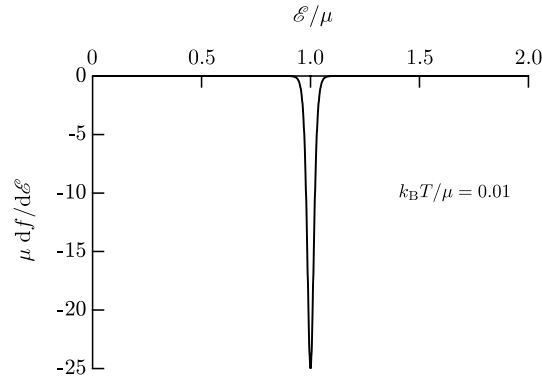


図 8.2: フェルミ・ディラック分布関数の微分係数. $T = 0$ および $T/\mu = 0.01$ の場合. グラフは定数倍した $\mu df/d\varepsilon$ を示す. における

有限の温度^{*1}では, $\varepsilon = \mu$ を中心として分布関数が変化する. 有限温度における分布関数の変化は熱力学的な揺らぎを反映するもので, フェルミ粒子 1 個の持つエネルギーは $k_B T$ 程度である. したがって, 低温では分布は $T = 0$ の場合に近い階段状であるが, 温度が上昇するとともに分布は μ よりもより遠いところまで分布関数の変化が及ぶことになる. 図 8.1 は温度とエネルギーが化学ポテンシャル μ で規格化されていることからわかるように, μ が大きい場合, 高い温度まで階段状の分布になるが, μ が小さければ階段状の分布から大きく乖離してきて, フェルミ粒子のエネルギーが $\varepsilon \geq 0$ という条件があるために第 8.5 節で述べるように μ も変化するようになる. 数学的には $f(\varepsilon)$ は $\varepsilon = \mu$, $f = 1/2$ を中心に点対称である.

フェルミ・ディラック分布関数 $f(\varepsilon)$ の微分係数は図 8.2 に示すように, 鋭いピーク関数になる. 低温になるほど鋭い関数になり,

$$\int_0^{\infty} \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon = [f(\varepsilon)]_0^{\infty} = -1$$

であるから,

$$\frac{df}{d\varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \mu) \quad (8.2)$$

のようにディラックの δ 関数とみなすことができる.

8.1.2 フェルミ・ディラック分布関数を用いる計算

フェルミ・ディラック分布関数はグランドカノニカル分布に粒子の統計性を導入して得られる分布関数であるから, 物理量の期待値を求めるときにはグランドカノニカル分布関数の場合と同じく一粒子状態について積算すればよい. すなわち, i 番目の一粒子状態の物理量を A_i とすれば, 離散的な一粒子状態の場合は,

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i f(\varepsilon_i) = \sum_i A_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (8.3)$$

である. つまり, フェルミ・ディラック分布関数 $f(\varepsilon_i)$ は一粒子状態を占有するフェルミ粒子の平均数であり, フェルミ粒子の統計性からその一粒子状態をフェルミ粒子が占有する確率でもある. 一般に, グランドカノニカル集合では系全体の粒子数 N は変動するが, 粒子数が一定であっても構わない. ただし, その場合には N と化学ポテンシャル μ は独立ではなくなり, μ は N によって決定される. たとえば, 半導体の不純物中心に捕獲されている電子のように, 全体の電子系の部分系を構成し, その数が変動するような場合には, 全体の粒子数に関しても総和を取る必要がある. しかし, 一般にはそのような例は多くはない.

*1 「有限の (finite)」という述語は 0 ではないという意味で用いられる.

フェルミ・ディラック分布関数とカノニカル分布関数あるいはグランドカノニカル分布関数との違いは、前者が一粒子状態に関して積算するのに対し、後者は微視的状态に関して積算しなければならないということである。微視的状态を個々に特定することは理想気体のような対称的で特別な場合には可能であるが、一般の個々の系では一粒子状態自体がエネルギーに特別な形で依存するのが普通であるので、それから微視的状态を構成して積算するのは数値計算でも相当無理がある。その点、フェルミ・ディラック分布関数を用いれば一粒子状態のみに着目すればよいために見通しよく計算することができるのである。

一粒子状態が連続な場合には、総和は積分計算になり、

$$\langle A \rangle = \int_0^\infty A_i f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^\infty A(\mathcal{E}) \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (8.4)$$

となる。 $\Omega(\mathcal{E})$ は単位エネルギー当たりの一粒子状態の数である。すなわち、フェルミ粒子の状態密度である。 $\Omega(\mathcal{E})$ に一般的な形はなく、個々の物質、系に依存して多様である。粒子間の相互作用がなく自由運動している理想的なフェルミ粒子の系を理想フェルミ気体として典型的なモデルとして計算することが多く、多くの物質の近似として用いられることが多い。その具体的な形はこの後で述べるが、一般に $\Omega(\mathcal{E})$ は \mathcal{E} の冪乗で表される。

8.1.3 フェルミ・ディラック積分

フェルミ・ディラック分布関数 $f(\mathcal{E})$ を用いて期待値などを計算するときだけでなく、単に粒子数をけいさんするときでも、 $f(\mathcal{E})$ と状態密度の積を含む関数を積分する必要がある。カノニカル分布関数の場合には解析的に積分が可能であったり、ガンマ関数に帰結出来る場合が多いのに対し、式 (8.1) のように少し特殊な $f(\mathcal{E})$ を含む関数は一般的に解析的に積分することができない。しかし、 $T = 0$ かそれに近い極低温の場合にのみ、図 8.1 に見られることからわかるように、 $f(\mathcal{E})$ はステップ関数に置き換えることができるか、または近似できるので積分が必要なくなり、次のような有限範囲の積分になる。

$$\int_0^\infty \varphi(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) dE = \int_0^\mu \varphi(\mathcal{E}) dE \quad (8.5)$$

この場合、関数 $\varphi(\mathcal{E})$ が解析的に積分が可能ならフェルミ・ディラック分布関数を含む積分は簡単に得られる。しかし、一般には積分は困難である。

多くの場合、積分に含まれる状態密度 $\Omega(\mathcal{E})$ は \mathcal{E} の冪乗となる。その場合、式 (8.4) からわかるように、期待値の計算はフェルミ・ディラック分布関数と \mathcal{E} の冪乗との積の積分となる。すなわち、

$$\int_0^\infty \mathcal{E}^n \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} d\mathcal{E} \quad (8.6)$$

の形の積分になる。この式は解析的にこのまま積分することができない。そのため近似式か数値積分をしないといけない。そのような取り扱いを一般化するために、この式の変数を $\beta\mathcal{E} = x$ 、 $\beta\mu = \eta$ とおいて、

$$F_n(\eta) = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{x^n}{e^{x-\eta} + 1} dx \quad (8.7)$$

としよう。ただし、 $\Gamma(n+1)$ は積分に付随する定数を相殺するガンマ関数である。また変数変換に伴う因子 β^{-n-1} は除いた。この積分を n 次のフェルミ・ディラック積分 (the Fermi-Dirac integral of order n) という。この積分は通常数値積分で得られる。これまでに精度の高い数値積分法も報告されている。一方、条件により近似も可能である。具体的には、 η が負または正で絶対値が十分大きい場合に近似が可能である。これは $z = \eta$ とおけば、 $z \ll 1$ または $z \gg 1$ の場合に近似が可能であると言い換えることができる。数学的には前者においては、式 (8.1) において分母の 1 が無視できることを意味し、後者ではフェルミ・ディラック分布関数が図 8.2 のように $x = \eta$ 以外で十分小さいということから近似が得られることを意味している。後者はこの後述べるよ

うに一般にゾンマーフェルトの展開公式として知られる近似の応用として得られる．そこで，ここでは前者の近似について述べる．

$e^{-\eta} \gg 1$ の場合であるから， $e^{x-\eta} \gg 1$ となり，簡単には分母の 1 は省略することができて，その場合，積分はガンマ関数になる．ここでは，もう少し精度の高い近似を考えてみよう．

式 (8.7) のフェルミ・ディラック分布関数を少し変形して無限級数として以下のように項別積分して次の式が得られる．

$$\begin{aligned} F_n(\eta) &= \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{x^n e^{-x+\eta}}{1+e^{-x+\eta}} dx = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \sum_{r=1}^\infty \int_0^\infty (-1)^{r+1} x^n e^{-(x+\eta)r} dx \\ &= \frac{1}{\Gamma(n+1)} \sum_{r=1}^\infty (-1)^{r+1} \frac{e^{r\eta}}{r^{n+1}} \int_0^\infty t^n e^{-t} dt \end{aligned} \quad (8.8)$$

すなわち，

$$F_n(\eta) = \sum_{r=1}^\infty (-1)^{r+1} \frac{e^{r\eta}}{r^{n+1}} \quad (8.9)$$

という関係式が得られる． $e^\eta \ll 1$ であるから最初の数項をとると近似式が得られる．

$n = 1/2$ および $n = 3/2$ の場合に具体的に示すと，

$$F_{1/2}(\eta) = e^\eta - \frac{e^{2\eta}}{2^{3/2}} + \frac{e^{3\eta}}{3^{3/2}} - \frac{e^{4\eta}}{2^{4/2}} + \frac{e^{5\eta}}{5^{3/2}} - \dots, \quad (8.10)$$

$$F_{3/2}(\eta) = e^\eta - \frac{e^{2\eta}}{2^{5/2}} + \frac{e^{3\eta}}{3^{5/2}} - \frac{e^{4\eta}}{4^{5/2}} + \frac{5e^\eta}{5^{5/2}} - \dots \quad (8.11)$$

となる．この近似で，第 1 項のみを取るのが上で述べた分母の 1 を省略する近似に対応する．

8.1.4 ゾンマーフェルト展開

フェルミ・ディラック分布関数の微分係数 $df/d\mathcal{E}$ は図 8.2 のように鋭いピーク構造を示す．これをディラックの δ 関数と近似することができる．これは式 (8.2) と同じ近似である．もう少し精度の高い近似をするには，図 8.2 において， $df/d\mathcal{E}$ は \mathcal{E} が μ から離れるに従い指数関数的に減少することを利用して以下のように近似する．一方，図 8.2 のような関数形であることを利用して，積分を $\mathcal{E} = \mu$ の周りに展開することができる．いま，式 $\varphi(\mathcal{E}) = \phi'(\mathcal{E})$ とする． $\phi'(\mathcal{E})$ は ϕ の 1 次微分係数である． $\phi(0) = 0$ であるとき，次のような展開が可能である．

$$\int_0^\infty \phi'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi''(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi^{(4)}(\mu) + O(k_B T/\mu)^6 \quad (8.12)$$

また，左辺を部分積分することにより，

$$-\int_0^\infty \phi(\mathcal{E}) \frac{df(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi''(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi^{(4)}(\mu) + O(k_B T/\mu)^6 \quad (8.13)$$

と表すことができる．これをゾンマーフェルトの展開公式という．この公式によりフェルミ・ディラック分布関数と \mathcal{E} の冪乗や多項式との積の積分は精度高く近似することができる．この近似式の導出は脚注に示す*2．このゾンマーフェルトの展開公式を用いることによってフェルミ粒子の系の比熱など温度依存性に関係する量が計算できるようになる．

*2式 (8.12) の積分を I とおくと，

$$I = \int_0^\infty \phi'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = [\phi(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})]_0^\infty - \int_0^\infty \phi(\mathcal{E}) \frac{df(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = - \int_0^\infty \phi(\mathcal{E}) \frac{df(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} \simeq - \int_{-\infty}^\infty \phi(\mathcal{E}) \frac{df(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

ゾンマーフェルト展開公式をのフェルミ・ディラック積分に応用すると、たとえば次のような近似式が得られる。

$$F_{1/2}(\eta) \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{3}\eta^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}\eta^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{960}\eta^{-5/2} + \frac{31\pi^6}{4608}\eta^{-9/2} + \frac{1397\pi^8}{81920}\eta^{-13/2} \right) \quad (8.14)$$

$$F_{3/2}(\eta) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{5}\eta^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\eta^{1/2} - \frac{7\pi^4}{960}\eta^{-3/2} - \frac{31\pi^6}{10752}\eta^{-7/2} - \frac{381\pi^8}{81920}\eta^{-11/2} \right) \quad (8.15)$$

この式では、式 (8.14) または式 (8.15) の式から因子 $\beta^{-n-1} = (k_B T)^{n+1}$ が省かれていることに注意を要する。通常は、もちろん、最初の 2 項または 3 項で十分精度の高い近似値が得られる。第 1 項のみは δ 関数の近似である。

8.2 フェルミ・ディラック関数によるエントロピー

8.2.1 波数空間

古典的な粒子の運動状態は位相空間の点で表すことができた。一方、量子力学の対象となる粒子の場合は波動関数が粒子の状態を決めるので、異なる波動を識別する波数で粒子の一粒子状態を表すことになる。これは第 6 章で述べた光の状態と同じである。ただし、光には電界の方向である極性の自由度 2 があるが、波動関数には極性がない。そのかわり、スピンの自由度が新たに状態を識別する量として加わることになる。スピンの $\frac{1}{2}$ の場合には自由度が 2 となる。

光の状態の場合と同じように、周期的境界条件をとると、波数ベクトル \mathbf{k} としたときに、 \mathbf{k} と $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ を対角線とする微小直方体に存在するフェルミ粒子の一粒子状態の数は

$$g \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi/L)^3} = g \frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{k} \quad (8.16)$$

となる。ただし、 $L^3 = V$ とした。因子の g はフェルミ粒子のスピンの縮重度である。たとえば、電子の場合はスピンの $\frac{1}{2}$ で $g=2$ である。全ての一粒子状態に渡って総和をとることは波数空間全体に渡って波数で積分するとなる。図 8.2 からわかるように、積分は $\mathcal{E} = \mu$ 近傍のみを考慮すればよい。したがって、積分の下限は $-\infty$ としても構わない。 $\phi(\mathcal{E})$ を $\mathcal{E} = \mu$ の回りでテイラー展開すると、

$$I = - \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\mu) \frac{df}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^{(n)}(\mu) (\mathcal{E} - \mu)^n \frac{df}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} \quad (A)$$

となる。 $df/d\mathcal{E}$ は $\mathcal{E} = \mu$ に関して対称であるから、反対称である $(\mathcal{E} - \mu)^n$ の奇数次の項は消える。それ以外の第 2 項以降の一般項の積分に着目すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^{(n)}(\mu) (\mathcal{E} - \mu)^n \frac{df}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = -\beta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\mathcal{E} - \mu)^n e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)}}{\{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1\}^2} d\mathcal{E} = -\beta^{-n} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -2(k_B T)^n n! (1 - 2^{-n+1}) \zeta(n) \quad (B)$$

である。この積分は後で示す。式 (B) を式 (A) に代入すると、次のゾンマーフェルト展開の一般式が得られる。

$$I = \phi(\mu) + \sum_{l=1}^{\infty} 2(1 - 2^{-2l+1}) \zeta(2l) (k_B T)^{2l} \phi^{(2l)}(\mu)$$

ここで $\zeta(n)$ はリーマンのツェータ関数で、 $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ 、 $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ 、 $\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$ 、 $\zeta(8) = \frac{\pi^8}{9450}$ 、 $\zeta(10) = \frac{\pi^{10}}{93555}$ 、... である。これを代入すると式 (8.14) または式 (8.15) が得られる。式 (B) の積分は次のようにする。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} dx &= -2 \int_0^{\infty} x^n \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right) dx = 2n \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x + 1} dx = 2n \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx \\ &= 2n \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-(k+1)x} dx = 2n \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{1}{k+1} \right)^n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt = 2n \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{1}{k+1} \right)^n \Gamma(n) \\ &= 2n! \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{1}{k+1} \right)^n = 2n! \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \left(\frac{1}{l} \right)^n - 2 \left(\frac{1}{2l} \right)^n \right\} = 2n! (1 - 2^{-n+1}) \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{1}{l} \right)^n = 2n! (1 - 2^{-n+1}) \zeta(n) \end{aligned}$$

こととなる．古典的な位相空間で微視的状态の総和を取る場合には， $6N$ 次元での積分になるが，グランドカノニカル集合では一粒子状態による総和が可能になるので積分は3次元となる．たとえば，電子の場合 ($g = 2$) には，波数空間の微小体積 dk にある単位体積当たりの一粒子状態の数は

$$\frac{1}{4\pi^3} dk \quad (8.17)$$

である．

このようにフェルミ・ディラック分布では一粒子状態に関して総和（積分）することにより，計算が容易になるだけでなく，一粒子状態が満たす条件，たとえばエネルギーの範囲や波数の範囲における粒子の数や物理量などを計算できるようになるのである．これは，1個または N 個の粒子全体の分布では表すことができず，一粒子状態に注目することによって成り立つことなのである．ただし，このように計算ができるためには，化学ポテンシャル μ がわかっていなければならない．

8.2.2 フェルミ粒子系のエントロピー

一粒子状態を用いたエントロピーは式 (7.97) より

$$S = -k_B \sum_{r=1}^M \sum_{n_r=0}^{\infty} p(n_r) \ln p(n_r) \quad (8.18)$$

と表される．フェルミ粒子の場合には $n_i = 0$ と $n_i = 1$ の場合しかないので，上の式の総和の部分は

$$\begin{aligned} \sum_{n_r=0}^{\infty} p(n_r) \ln p(n_r) &= \sum_{n_r=0}^1 p(n_r) \ln p(n_r) = p(0) \ln p(0) + p(1) \ln p(1) \\ &= f(\mathcal{E}_r) \ln f(\mathcal{E}_r) + \{1 - f(\mathcal{E}_r)\} \ln\{1 - f(\mathcal{E}_r)\} \end{aligned} \quad (8.19)$$

となる．一粒子状態に関する総和は式 (8-4) の波数空間における積分に変換することにより，結局，フェルミ粒子系のエントロピーは

$$S = -k_B \frac{V}{4\pi^3} \int [f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \ln f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) + \{1 - f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))\} \ln\{1 - f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))\}] dk \quad (8.20)$$

となる．この式では総和が積分に変換されることに従い，一粒子状態 r は波数 \mathbf{k} になる．

カノニカル集合ではヘルムホルツの自由エネルギーからエントロピーを計算することができる．同様に，グランドカノニカル集合においても熱力学ポテンシャルのグランドポテンシャルからエントロピーを計算できる．式 (7.87) から， n_r に関する総和はフェルミ粒子系の場合には $n_i = 0$ と $n_i = 1$ の場合しかないので，大分配関数は次のようになる．

$$\Xi = \prod_{r=1}^M (1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}) \quad (8.21)$$

エントロピーは，ヘルムホルツの自由エネルギーと同様にグランドポテンシャル $J = -k_B T \ln \Xi$ から次のように求められる．

$$\begin{aligned} S &= \frac{\partial J}{\partial T} = k_B \sum_{r=1}^M \ln(1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}) + \frac{1}{T} \sum_{r=1}^M \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}} \\ &= k_B \sum_{r=1}^M [-\ln(1 - f(\mathcal{E}_r)) + f(\mathcal{E}_r) \{\ln(1 - f(\mathcal{E}_r)) - \ln f(\mathcal{E}_r)\}] \end{aligned} \quad (8.22)$$

$$= -k_B \sum_{r=1}^M [f(\mathcal{E}_r) \ln f(\mathcal{E}_r) + \{1 - f(\mathcal{E}_r)\} \ln\{1 - f(\mathcal{E}_r)\}] \quad (8.23)$$

これは積分と総和の違いを除いて式 (8.20) と同じである．したがって，総和を波数による積分に変換すれば式 (8.20) になる．

式 (8.20) にフェルミ・ディラック分布関数を具体的に代入してみよう．そのため，まず次の変形に注意しよう．

$$\ln(1 - f) = \beta(\mathcal{E} - \mu) + \ln f \quad (8.24)$$

そうすると，

$$f \ln f + (1 - f) \ln(1 - f) = (1 - f)\beta(\mathcal{E} - \mu) + \ln f \quad (8.25)$$

$$= \beta(\mathcal{E} - \mu) - f\beta(\mathcal{E} - \mu) + \ln f = -\beta(\mathcal{E} - \mu) + \ln \frac{e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}} \quad (8.26)$$

$$= -\beta(\mathcal{E} - \mu) - \ln[1 + e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)}] \quad (8.27)$$

となる．これを式 (8.20) に代入すると，

$$S = \frac{V}{T} \frac{1}{4\pi^3} \int \{(\mathcal{E} - \mu)f + k_B T \ln[1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}]\} dk \quad (8.28)$$

となる．中括弧の第 1 項は E および N を求める積分と同じである．第 2 項は以下の関係から求めることができる．第 7 章より，

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}) = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \frac{V}{4\pi^3} \int \ln(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}) dk \quad (8.29)$$

である．これから，

$$P = \frac{k_B T}{4\pi^3} \int \ln(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}) dk \quad (8.30)$$

という関係式が得られる．なお，この式はグランドポテンシャルに関する $-k_B T \ln \Xi = -PV$ という関係からも得られる．この式を式 (8.28) に代入すると，

$$\begin{aligned} S &= \frac{V}{T} \frac{1}{4\pi^3} \int \{(\mathcal{E} - \mu)f dk + \frac{V}{T} \frac{1}{4\pi^3} k_B T \int \ln[1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}]\} dk \\ &= \frac{1}{T}(E - \mu N) + \frac{V}{T} P \end{aligned} \quad (8.31)$$

となる．これから，

$$\mu N = E - ST + PV \quad (8.32)$$

という関係式が得られる． $G = \mu N$ であるから，この関係式は $G = E - ST + PV$ となり，第 6 章で示した関係式がフェルミ・ディラック分布関数を前提にして導かれることを意味する．

8.3 理想フェルミ気体

8.3.1 状態密度

ポテンシャルのない空間を自由に運動し，互いに相互作用のないフェルミ粒子の系を考える．この系は温度 T で熱平衡にあり，化学ポテンシャル μ で粒子移動の平衡状態にあるとする．このような系は，古典的な理想気体に対して理想フェルミ気体 (ideal Fermi gas) という．1 個のフェルミ粒子のエネルギー \mathcal{E} は運動エネルギーのみで，

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad (8.33)$$

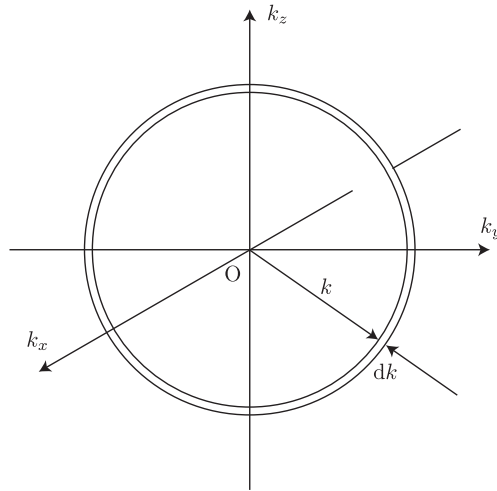


図 8.3: k 空間の球殻

と表される． m は粒子の質量である．この式は自由空間で運動する粒子のシュレーディンガー方程式を解くことによって得られる．ここでは， $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ という関係が成り立つことを覚えておこう．式 (8.33) は等エネルギー面が波数空間で等方的である，つまり球面であることを意味する．

理想フェルミ気体の粒子数を N ，体積を V とする．そのとき， N はフェルミ・ディラック分布関数を用いて次のように表される．

$$N = \int_0^{\infty} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (8.34)$$

ここで， $\Omega(\mathcal{E})$ はフェルミ粒子の一粒子状態密度で， \mathcal{E} から $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ の間にある一粒子状態の数である．この一粒子状態密度 $\Omega(\mathcal{E})$ は波数空間における微小体積中の一粒子状態数を表す式 (8.17) を用いて得られる．すなわち，

$$\Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{gV}{8\pi^3} \int_{\mathcal{E}}^{\mathcal{E}+d\mathcal{E}} d\mathbf{k} \quad (8.35)$$

である．

この式からわかるように，積分は波数空間あるいは \mathbf{k} 空間の球殻の体積である．球殻の内側の半径が k で式 (8.33) による \mathcal{E} に対応する．これから次のように dk と $d\mathcal{E}$ の関係が得られる．

$$dk = \left(\frac{dk}{d\mathcal{E}} \right) d\mathcal{E} = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 \mathcal{E}}} d\mathcal{E} \quad (8.36)$$

これを用いると，式 (8.35) は

$$\begin{aligned} \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} &= \frac{gV}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk \\ &= \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E} \end{aligned} \quad (8.37)$$

となる．スピンの $1/2$ の電子の場合は $g = 2$ となり，

$$\Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E} \quad (8.38)$$

である．

8.3.2 $T = 0$ の場合, フェルミ面

一般に化学ポテンシャルは温度に依存する. $T = 0$ における化学ポテンシャルを μ_0 とする. 式 (8.34) の N は式 (8.38) を用いると

$$N = \int_0^{\mu_0} \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E} = \frac{gV}{6\pi^2} \left(\frac{2m\mu_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (8.39)$$

となる. ここでは N であって $\langle N \rangle$ ではない. 全ての一粒子状態について期待値の総和をとるので N になるのである. 式 (8.38) と式 (8.39) を比較することにより,

$$N = \frac{2}{3} \Omega(\mu_0) \mu_0 \quad (8.40)$$

という関係が成り立つ.

また, $n = N/V$ をフェルミ粒子の濃度とすると, 式 (8.39) より,

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (8.41)$$

また, 全エネルギー E に関しても,

$$E = \int_0^{\mu_0} \mathcal{E} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{\mu_0} \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} d\mathcal{E} = \frac{gV}{10\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mu_0^{\frac{5}{2}} \quad (8.42)$$

と得られる.

$T = 0$ においては, フェルミ・ディラック分布のために, μ_0 よりも大きいエネルギー準位を占有するフェルミ粒子は存在しない. 理想フェルミ気体の場合には等エネルギー面は球面であるために, フェルミ粒子の全体は k 空間で球を形成し, 球面の中の一粒子状態は全て占有され球面の外の一粒子状態は全て空白である. フェルミ粒子の存在を明確に分けるこのような面をフェルミ面という. 理想フェルミ気体の場合, フェルミ面は球面である. この球をフェルミ球という. フェルミ面のエネルギーをフェルミエネルギーと言う. 明らかに, フェルミエネルギーはフェルミ面付近の 1 個のフェルミ粒子のエネルギーである. フェルミエネルギーを \mathcal{E}_F と書く. 明らかに, $\mathcal{E}_F = \mu_0$ である. フェルミ球の半径を k_F とすると, k_F をフェルミ波数といい,

$$k_F = \sqrt{\frac{2m\mathcal{E}_F}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m\mu_0}{\hbar^2}} \quad (8.43)$$

である. 有限温度ではフェルミ・ディラック分布関数は任意の点で 0 にはならない. そのためフェルミ粒子が存在する一粒子状態と存在しない状態を厳密に切り分ける面が存在しない. つまり, 有限温度ではフェルミ面は存在しない. しかし, E_F が大きな金属では $k_B T / \mathcal{E}_F$ が小さいため, 図 8.1 のような急峻な階段状となるので, 慣例として有限温度でもフェルミ面, フェルミエネルギーの用語が用いられる.

理想フェルミ気体の例として, 金属中の電子があげられる. Na, Au, Ag などはフェルミ面が球形に近く理想フェルミ気体に近い. 不純物濃度が 10^{19} cm^{-3} 程度の半導体でもフェルミ面が形成される. つまり, フェルミ準位が有限の状態密度を有するエネルギーに存在することを縮退するという.

8.3.3 有限温度 ($T > 0$) の場合

有限温度の場合, フェルミ・ディラック分布関数の積分は一挙に困難になる. N を有限温度で計算すると,

$$N = \int_0^{\infty} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{E}^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} d\mathcal{E} \quad (8.44)$$

となる．あるいはフェルミ・ディラック積分を用いて表すと，

$$N = \frac{2gV}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx = \frac{gV}{\lambda_T^3} F_{1/2}(\eta) \quad (8.45)$$

となる．

μ が十分大きいとしよう，これにゾンマーフェルトの展開公式 (8.12) を適用する．また，スピンを電子と同じ $1/2$ として $g = 2$ とする．式 (8.12) で $\phi(\mathcal{E}) = \frac{2}{3}\mathcal{E}^{3/2}$ ， $\phi''(\mathcal{E}) = \frac{1}{2}\mathcal{E}^{-1/2}$ であるとして代入し， T の 2 次の項まで計算すると，

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}(k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{960}(k_B T)^4 \mu^{-5/2} + \dots \right] \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4 + \dots \right] \end{aligned} \quad (8.46)$$

となる．この式と式 (8.39) を比較することにより，

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4 + \dots \right] \quad (8.47)$$

という関係式が得られる．これから μ を解いて $k_B T/\mu$ で展開し^{*3}となる．2 次の項まで書くと，

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4 + \dots \right]^{-2/3} \\ &= \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \frac{\pi^4}{720} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4 + \dots \right] \end{aligned}$$

となる．この式を右辺の μ に逐次代入すると μ が得られる． $(k_B T/\mu_0)$ の 4 次の項まで求めるには $\mu = \mu_0 [1 - (\pi^2/12)(k_B T/\mu_0)^2]$ を代入すれば良い．その結果，

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^4 + \dots \right] \quad (8.48)$$

となる．これから， $k_B T/\mu \ll 1$ の範囲において $T = 0$ から温度が上昇すると理想フェルミ気体の化学ポテンシャルは減少することがわかる．ただし，これは理想気体の状態密度を前提とした場合である．一般にはフェルミ準位付近における状態密度のエネルギー依存性が増加的であれば化学ポテンシャルは温度上昇により減少する．

全エネルギー E は

$$E = \int_0^\infty \mathcal{E} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^{3/2} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (8.49)$$

となる．フェルミ・ディラック積分を用いて表すと，

$$E = \frac{2gV}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx = \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T F_{3/2}(\eta) \quad (8.50)$$

となる．式 (8.49) の積分に $\phi'(\mathcal{E}) = \mathcal{E}^{3/2}$ としてゾンマーフェルトの展開式を用いると，

$$E = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}(k_B T)^2 \mu^{1/2} + \frac{7\pi^4}{960}(k_B T)^4 \mu^{-3/2} + \dots \right] \quad (8.51)$$

^{*3}2 項展開で 2 次の項まで含める必要がある．具体的には $(1+x)^{-2/3} = 1 - \frac{2}{3}x + \frac{5}{9}x^2 + \dots$

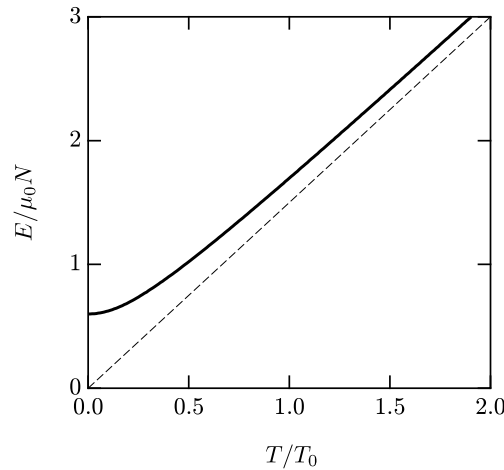


図 8.4: 理想フェルミ気体の全エネルギーの温度依存性．ここで， $T_0 = \mu_0/k_B$ である．破線は古典的な $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ を表す．

となる．この式に式 (8.39) の右辺を代入し，さらに μ に式 (8.48) を代入し二項展開して $k_B T/\mu_0$ の 4 次の項までとると，

$$E = \frac{3N}{5}\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^4 + \dots \right] \quad (8.52)$$

となる．

8.3.4 定積比熱，エントロピー

式 (8.52) から理想フェルミ気体の定積比熱 C_V が計算できる．極低温においては $(k_B T/\mu_0)^4$ の項は無視できるので，次のような関係式が得られる．

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 N}{\mu_0} T \quad (8.53)$$

理想フェルミ気体の低温における定積比熱は T に比例する．特に，金属中の電子の場合，電子系は理想フェルミ気体とみなすことができるので，金属の低温における電子比熱は実際 T に比例する．この係数は実は状態密度に比例する（問題 8.2）．これは電子比熱係数と呼ばれ，したがって，低温の金属の電子比熱係数を測定することにより状態密度という重要な情報が得られる．

より高温における C_V の温度依存性は式 (8.50) から得られる． λ_T^3 が $T^{-3/2}$ を含むことに注意して，この式の E を T で偏微分することにより，

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2} \cdot \frac{3gV}{2\lambda_T^3} k_B F_{3/2}(\eta) + \frac{3gV}{2\lambda_T^3} k_B T \frac{\partial}{\partial \eta} [F_{3/2}(\eta)] \frac{\partial \eta}{\partial T} \quad (8.54)$$

となる．ここで，フェルミ・ディラック積分に関して， $dF_n(\eta)/d\eta = F_{n-1}(\eta)$ および， $d\eta/dT = -\mu/k_B T^2$

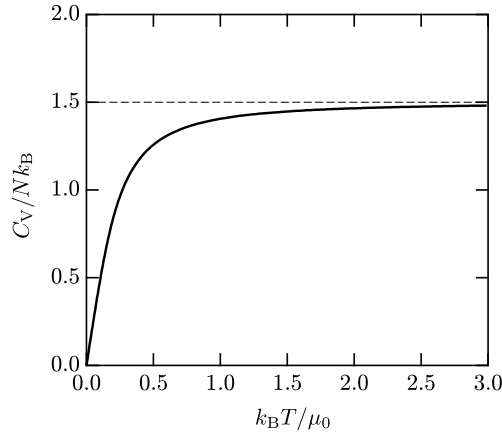


図 8.5: 理想フェルミ気体の定積比熱の温度依存性

という関係^{*4}に注意すると、

$$C_V = \frac{gV k_B}{\lambda_T^3} \left\{ \frac{15}{4} F_{3/2}(\eta) + \frac{3}{2} T F_{1/2}(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial T} \right\} \quad (8.55)$$

となる。 $\eta = \mu/k_B T$ で、 μ は T に依存するから、 $\partial \eta / \partial T$ はそのまま微分しても使えない。そこで、式 (8.45) を微分することでこれを求めることにしよう。そうすると、

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{3}{2T} \frac{F_{1/2}}{F_{-1/2}} \quad (8.56)$$

となる。これを式 (8.55) に代入することにより、結局、

$$C_V = k_B N \left\{ \frac{15}{4} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \frac{9}{4} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)} \right\} \quad (8.57)$$

という関係が得られる。この式から定積比熱 C_V の温度依存性が計算できる。図 8.4 は式 (8.57) から得られた理想フェルミ気体の定積比熱である。式 (8.53) は図 8.4 の原点付近の直線部分に該当する。これはフェルミ気体で量子効果が発言していることを反映している。高温では古典的なデュロン・プーチの法則 $3Nk_B/2$ に漸近する。

式 (8.30) を理想フェルミ気体の場合に計算してみよう。部分積分することで、

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} k_B T \int_0^\infty \ln[1 + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}] \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} k_B T \int_0^\infty \frac{2}{3} \mathcal{E}^{3/2} \frac{\beta e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}} d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \int_0^\infty \mathcal{E}^{3/2} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \end{aligned} \quad (8.58)$$

となる。最後の式は定数係数を除けば全エネルギー E を計算する式と同じである。すなわちこれから、

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (8.59)$$

^{*4}この関係は次のように最初に η で微分し、次に x で部分積分することにより得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dF_n(\eta)}{d\eta} &= \frac{d}{d\eta} \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{x^n}{e^{x-\eta} + 1} dx = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{x^n e^{x-\eta}}{(e^{x-\eta} + 1)^2} dx \\ &= \frac{1}{\Gamma(n+1)} \left[-\frac{x^n}{e^{x-\eta} + 1} \right]_0^\infty + \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty n \frac{x^{n-1}}{e^{x-\eta} + 1} dx = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty n \frac{x^{n-1}}{e^{x-\eta} + 1} dx = F_{n-1}(\eta) \end{aligned}$$

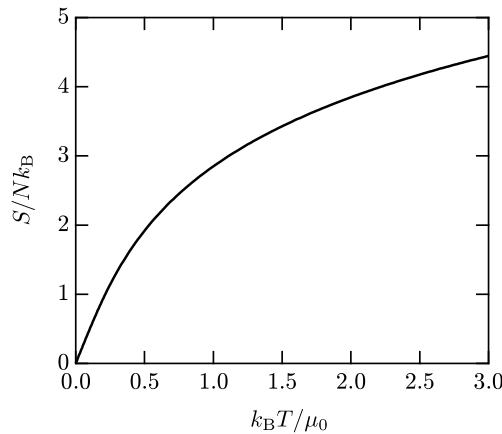


図 8.6: 理想フェルミ気体のエントロピーの温度依存性

という関係式が成立つ．これを式 (8.31) に代入すると，

$$S = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} E - \mu N \right) \quad (8.60)$$

となる．これを式 (8.45) と式 (8.49) を用いて変形すると，

$$S = k_B N \left\{ \frac{5}{2} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \frac{\mu}{k_B T} \right\} \quad (8.61)$$

となる．これが理想フェルミ気体のエントロピーであり，図示すると図 8.5 のようになる．

8.4 高温・希薄近似とボルツマン分布

8.4.1 高温近似

もし，系が開かれていて粒子の出入が自由であれば，温度が高くなっても系の粒子は一定の化学ポテンシャルに応じて粒子数が決定される．つまり，粒子数と化学ポテンシャルは独立である．一方，系が粒子の出入に関して閉じていれば，粒子数と化学ポテンシャルは独立ではなくなり，温度が変化すれば，フェルミ・ディラック分布関数は温度とともに変化するため，状態密度がエネルギーに対して一定でないかぎり，粒子数が保存されるように化学ポテンシャルは変化せざるをえない．すなわち，粒子数が一定の系では化学ポテンシャルは温度に依存する．

簡単な状態密度を有する系を例にとりてこのことを具体的に見てみよう．図 8.6 はフェルミ・ディラック分布関数とこの後の節で述べる理想フェルミ気体の状態密度 $\Omega(\mathcal{E})$ との積を $T = 0$ と $T = 0.2\mu$ の 2 種類の温度で示したものである．后者の温度は，たとえば $\mu = 1 \text{ eV}$ とすると，2320 K ほどである．この積の積分，つまり面積は系の粒子数である．したがって， $T = 0$ と $T = 0.2\mu$ の粒子数の差は図 8.6 でハッチをつけた部分の面積の差である．フェルミ・ディラック分布関数は $(\mu, 1/2)$ で点対称であり（問題 8.1）， $\Omega(\mathcal{E})$ は単調増加関数であるから，明らかに $\mathcal{E} > \mu$ の部分の面積が大きい．一方，粒子数は保存されるので，両者の面積が等しくなることが必要で，そのためには分布関数を左にシフトする必要がある．つまり，このことは μ が減少することに対応する．このように， μ は T に依存するが，その依存の仕方は状態密度のエネルギー依存性に依存するので，個々の系に依存し一般則はない．

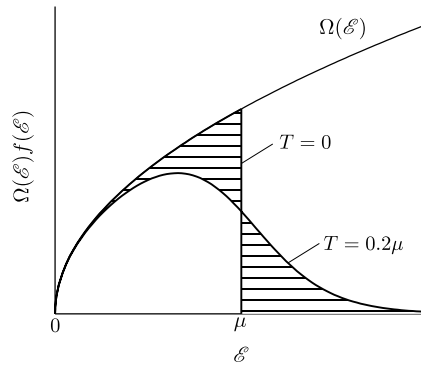


図 8.7: フェルミ・ディラック分布関数の微分係数 $T = 0$ および $T/\mu = 0.01$ の場合．グラフは定数倍した $\mu df/d\mathcal{E}$ を示す．における

理想気体のように状態密度が \mathcal{E} の増加関数の場合，温度が高くなると μ は減少し，十分高い場合には負になる^{*5}． $\mu < 0$ となった場合，フェルミ・ディラック分布関数の分母で $e^{\beta(x-\mu)} \gg 1$ となり，分母の 1 の省略が可能となる．理想フェルミ気体の場合を考えると，式 (7.22) より

$$e^{-\mu/k_B T} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \quad (8.62)$$

となるので，高温で $e^{\beta(x-\mu)} \gg 1$ となることがわかる． $\mu < 0$ となる具体的な温度は N/V に依存する．具体的な例はすでに第 7.1.3 節に示した．

このように，フェルミ・ディラック分布関数の分母の 1 を省略できる場合は分布関数を

$$f(\mathcal{E}) = e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} \quad (8.63)$$

と置き換えることができる．これをボルツマン分布関数といい，その分布はボルツマン分布 (Boltzmann distribution) である．分布関数は熱平衡にある 1 個の粒子に関するカノニカル分布と同じであるが，ボルツマン分布のほうは一粒子状態に関して積算するのに対し，カノニカル分布は微視的状态に関して積算する．これは粒子が複数になれば明確に異なることがわかる．関数としての大きな違いはボルツマン分布には化学ポテンシャルが含まれていることである．そういう意味で，ボルツマン分布はフェルミ・ディラック分布関数の高温近似として位置づけられる．なお，同様なことはボーズ・アインシュタイン分布でも起こることである．

式 (8.62) または式 (7.22) で与えられる μ は低温で実際の理想フェルミ気体の振る舞いと異なる点に注意が必要である．理想フェルミ気体では式 (8.37) のように， $T = 0$ から減少関数となるが，式 (7.22) では $T = 0$ で $\mu = 0$ から一度増加し，最大値を経て減少する．この違いは理想フェルミ気体ではフェルミ・ディラック分布関数が適用されるために， $T = 0$ で有限な μ が確定するが，古典的なグランドカノニカル分布では一粒子状態を占有する粒子数に制限がないので， $T = 0$ では基底状態に全ての粒子が入り $\mu = 0$ となる．そのような振る舞いを反映して図 7.3 のような温度依存性を示すことになる．これは，次章で述べるボーズ・アインシュタイン分布に近いと考えることができる．

8.4.2 粒子数が希薄な場合の近似

次に，粒子濃度が希薄な場合を考えてみよう．状態密度 $\Omega(\mathcal{E})$ とフェルミ・ディラック分布関数 $f(\mathcal{E})$ の積を積分することにより粒子数 (粒子数密度) が得られるが，この関係により化学ポテンシャル μ が決定される．

^{*5}通常，金属の μ は 1 eV よりも大きく，1 eV としても，図 8.6 の例では， $T = 0.2\mu$ が 2320 K となり， $\mu < 0$ となる温度は非現実的であるように思われるかもしれない．しかし， $\mu = 0.1$ eV なら室温以下になるし，もっと小さい値なら極低温に相当する．

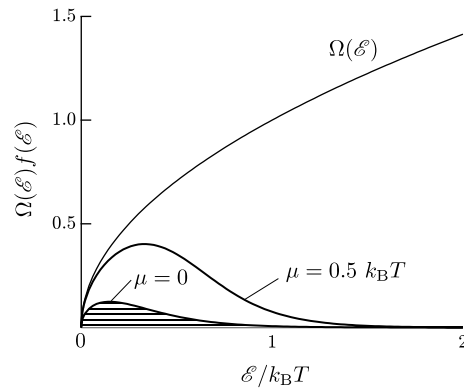


図 8.8: フェルミ・ディラック分布関数の微分係数. $T = 0$ および $T/\mu = 0.01$ の場合. グラフは定数倍した $\mu df/d\mathcal{E}$ を示す. における

しかし, $\mu > 0$ が満たされるのはある一定以上の粒子数の場合である. たとえば, 図 8.7 のような状態密度の場合を考えてみよう. 粒子数は $\Omega(\mathcal{E})f(\mathcal{E})$ の囲む面積であり, μ が小さくなるにつれて小さくなるのがわかる. しかし, もし粒子数が $\mu = 0$ の場合 (図でハッチを付した部分) よりも小さくなればもはや粒子のエネルギー分布は負の μ を用いてしか表せないことがわかる. 粒子数密度が十分小さければ, 高温の場合と同様にフェルミ・ディラック分布関数の分母の 1 が無視できる. すなわち, フェルミ・ディラック分布関数をボルツマン分布で近似できることになる. このような希薄な場合のボルツマン分布近似はもちろん有限温度の場合でしか起こらない.

理想気体の場合には, 式 (8.62) から明らかなように, N/V が十分小さくなれば $\mu < 0$ となる. したがって, その場合も高温近似と同様にボルツマン分布関数による近似を用いることができる. 具体的にどの程度の粒子数濃度でボルツマン分布近似が可能であるのか考えてみよう. 電子の場合を考える. 300 K で $N = 10^{23}\text{ cm}^{-3}$, $V = 1\text{ m}^3$ の場合, 電子のスピン縮重度の 2 を含めて考えると,

$$e^{\mu/k_B T} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{2V} = 3.99 \times 10^{-3} \quad (8.64)$$

となり, $\mu < 0$ となる. この場合は気体に相当する. したがって, ボルツマン分布近似が成り立つ. 次に, $V = 1\text{ cm}^{-3}$ としてみよう. 今度は,

$$e^{\mu/k_B T} = 3.99 \times 10^3 \gg 1 \quad (8.65)$$

となり, $\mu > 0$ であるからフェルミ・ディラック分布関数を使わなければならない. 次に, 同じ V で粒子数を $N = 10^{18}$ としてみよう. 今度は

$$e^{\mu/k_B T} = 3.99 \times 10^{-2} \ll 1 \quad (8.66)$$

となるので再びボルツマン分布近似が成立つことになる.

8.4.3 ボルツマン分布近似の意味

上の議論から $\mu > 0$ ではフェルミ・ディラック分布関数を使用しなければならず, $\mu < 0$ となればボルツマン分布近似が可能であることがわかった. このことの意味を第 5 章で取り上げた次の熱的ド・ブロイ波長 λ_T

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \quad (8.67)$$

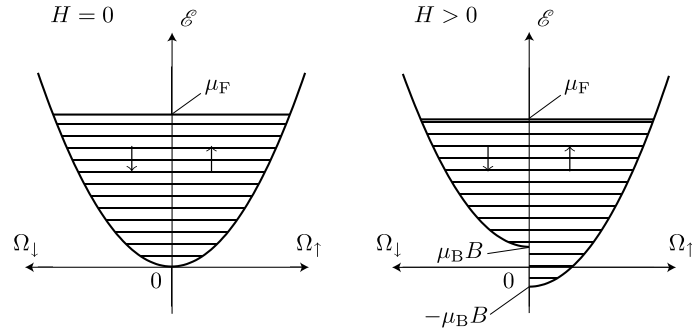


図 8.9: 磁場中の状態密度

を用いて考えてみよう．そうすると，

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_T^3}{V/N} \right) \quad (8.68)$$

である． V/N は粒子 1 個あたりの体積であるから，平均粒子間隔を l とすると l^3 としてよい．そうすると，

$$\mu = 3k_B T \ln \left(\frac{\lambda_T}{l} \right) \quad (8.69)$$

となる．つまり， $l > \lambda_T$ のときには $\mu < 0$ となり古典的なボルツマン分布近似が成立つ．つまり，粒子間隔が波動関数の重なる間隔よりもはるかに長いので量子効果が現れないということである．逆に言えば， $l < \lambda_T$ となれば粒子間隔が短くなって波動関数が重なり量子効果が発現するから，量子統計を用いなければならないということである．熱的ド・ブローイ波長は温度の関数であるから，一定の粒子間隔でも，量子効果が現れる条件は温度にも依存することがわかる．フェルミ・ディラック分布関数の高温・希薄近似はこのことのうえに成り立っている．

8.5 フェルミ分布の応用

8.5.1 自由電子の常磁性帯磁率 (パウリの常磁性)

金属中の電子はスピン $\frac{1}{2}$ の理想フェルミ気体とみなすことができる．電子はスピン角運動量 $\pm \frac{1}{2} \hbar$ に対応して $\pm \mu_B$ のスピン磁気モーメントを持つので，スピン角運動量の方向を向いた磁場 B の下で電子のエネルギーは $\pm \mu_B B$ だけ変化する． $\mu_B = e \hbar / 2m$ はボーア磁子で，電子 1 個のスピン磁気モーメントを表す．磁場中の電子のエネルギーを \mathcal{E} ，磁場がない場合の電子のエネルギーを \mathcal{E}_0 とすると，

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \mp \mu_B B \quad (8.70)$$

となる．ここで，複号の上はスピン磁気モーメントが磁場に平行な場合，下が反平行の場合である．磁場がない場合の電子の状態密度を $\Omega(\mathcal{E})$ ，スピン磁気モーメントの向きが磁場に平行な電子の一粒状態密度を $\Omega_{\uparrow}(\mathcal{E})$ ，反平行な電子の一粒状態密度を $\Omega_{\downarrow}(\mathcal{E})$ とする．電子の運動エネルギーは磁場によって変わらず，電子の占有する波数，すなわち一粒状態は磁場中で運動するが全体として変わらない*6．つまり，一粒状態密度の運動エネルギー依存性は変わらない．これから磁場中の一粒状態密度のエネルギー依存性は， $\Omega(\mathcal{E}_0)$ をスピンによるエネルギーの変化分だけシフトしたものになる．したがって，電子の状態密度に式 (8.37) あるいは式

*6 波数空間で電子の位置する波数を通る等エネルギー面と磁場に直交する平面の交線を運動する

(8.38) の $\Omega(\mathcal{E}_0)$ を用いると、磁場中の電子の一粒状態密度はこの式の \mathcal{E}_0 に式 (8.70) を代入することにより、スピンの方向に依存してそれぞれ

$$\begin{aligned}\Omega_{\uparrow\downarrow}(\mathcal{E}) &= \frac{1}{2}\Omega(\mathcal{E} \pm \mu_B B) \\ &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E} \pm \mu_B B} \quad (\mathcal{E} \geq \mp \mu_B B)\end{aligned}\quad (8.71)$$

となる。この式で複号は、左の添字が上の添字に、右の添字が下の添字に対応する。スピン磁気モーメントが磁場と平行な場合、電子のエネルギーは $\mu_B B$ 減少し、反平行の場合 $\mu_B B$ だけ増加するので、前者の最低エネルギーは $-\mu_B B$ 、後者は $\mu_B B$ となる。上の状態密度の式はこれに対応している。このような磁場中の電子の状態密度とエネルギーの関係を図 8.8 に示す。この状態密度を用いると、スピン \uparrow の電子数 N_{\uparrow} とスピン \downarrow の電子数 N_{\downarrow} はそれぞれ次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}N_{\uparrow\downarrow} &= \int_{\mp \mu_B B}^{\infty} f(\mathcal{E}) \Omega_{\uparrow\downarrow}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{2} \int_{\mp \mu_B B}^{\infty} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E} \pm \mu_B B) d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f(\mathcal{E} \mp \mu_B B) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}\end{aligned}\quad (8.72)$$

上の第 3 式では、 $\mathcal{E} \pm \mu_B B$ を新たに \mathcal{E} と変数変換している。スピンの平行な電子と反平行な電子の差が磁化 M を生成するから、

$$M = \mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = \frac{\mu_B}{2} \int_0^{\infty} [f(\mathcal{E} - \mu_B B) - f(\mathcal{E} + \mu_B B)] \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}\quad (8.73)$$

となる。 $f(\mathcal{E} \pm \mu_B B)$ をテイラー展開し B の 1 次の項までとると、

$$M = -\mu_B \int_0^{\infty} \frac{df}{d\mathcal{E}} \mu_B B \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}\quad (8.74)$$

となる。これにゾンマーフェルトの展開公式 (8.13) を適用する。

$T = 0$ の場合、式 (8.13) より、

$$M = \mu_B^2 B \Omega(\mu_F)\quad (8.75)$$

となる。ここでは後で出てくる真空の帯磁率 μ_0 との混同を避けるため、両方が現れる場合には、 $T = 0$ の化学ポテンシャル μ_0 の代わりに μ_F を用いた。式 (8.40) を代入すれば

$$M = \frac{3N\mu_B^2 B}{2\mu_F}\quad (8.76)$$

となる。ここで、 μ_0 を真空の帯磁率とすると、 $M = \chi H = \chi B / \mu_0$ より、金属の帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2\mu_F}\quad (8.77)$$

となる。式 (8.75) を用いれば、

$$\chi = \mu_0\mu_B^2 \Omega(\mu_F)\quad (8.78)$$

となる。この χ をパウリの常磁性帯磁率という。式 (8.78) からわかるように、パウリの常磁性帯磁率はフェルミ面の状態密度に比例するので、物性を知る上で重要な物理量である。

有限温度の場合、式 (8.74) にゾンマーフェルトの展開式 (8.13) を適用して $k_B T / \mu$ の 2 次の項までとり、上と同様にして帯磁率 χ で表すと、

$$\chi = \mu_0\mu_B^2 \left\{ \Omega(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d^2\Omega}{d\mathcal{E}^2}(\mu) + \dots \right\}\quad (8.79)$$

となる．この式の中の $\Omega(\mu)$ には T 依存性が含まれているので，それを取り出すためこれを $\mu = \mu_0$ でテイラー展開しよう (μ_0 は $T = 0$ の化学ポテンシャルである．)

$$\Omega(\mu) = \Omega(\mu_0) + \Omega'(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{1}{2}\Omega''(\mu_0)(\mu - \mu_0)^2 + \dots \quad (8.80)$$

次に， $\mu - \mu_0$ を具体的に計算するために，式 (8.44) にゾンマーフェルト展開公式 (8.12) を適用すると，

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\mu \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}\Omega'(\mu)(k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{360}\Omega^{(3)}(\mu)(k_B T)^4 + \dots \\ &= \int_0^{\mu_0} \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \Omega(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6}\Omega'(\mu_0)(k_B T)^2 + \frac{\pi^2}{6}\Omega''(\mu_0)(k_B T)^2(\mu - \mu_0) + \dots \\ &= N + \Omega(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6}\Omega'(\mu_0)(k_B T)^2 + O(k_B T)^4 \end{aligned} \quad (8.81)$$

となる．したがって， $(k_B T)^4$ 以上の項を無視すると，

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\Omega'(\mu_0)}{\Omega(\mu_0)} \quad (8.82)$$

となる．これを式 (8.80) に代入すると，

$$\Omega(\mu) = \Omega(\mu_0) - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\Omega'(\mu_0)}{\Omega^2(\mu_0)} \quad (8.83)$$

となるから，これを式 (8.79) に代入して最終的に次の有限温度におけるパウリの常磁性磁化率の式を得る．

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 \left\{ \Omega(\mu_F) - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\Omega'^2(\mu_F)}{\Omega(\mu_F)} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \Omega''(\mu_F) + \dots \right\} \quad (8.84)$$

$$= \mu_0 \mu_B^2 \left\{ \Omega(\mu_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{d^2}{d\mathcal{E}^2} [\ln \Omega(\mu_F)] \Omega(\mu_F) + \dots \right\} \quad (8.85)$$

8.5.2 熱電子放出

タングステンなどの金属を高温にすると表面から電子が放出される．この現象は熱電子放出と言われ，真空管のフィラメントなどに利用されている．熱電子放出によって表面から放出される電子による電流を計算してみよう．図 8.9 に示すように，金属表面は $z = 0$ で z 軸に直交し， x 軸， y 軸は表面に平行であるとする．金属内の電子が表面に向かって運動し， z 軸方向の運動エネルギーが表面障壁エネルギー W を超える時に電子が表面から放出される．表面積を S とすると，時間 τ の間に放出される速度が v_z から $v_z + dv_z$ 電子は，断面積が S で長さが $v_z \tau$ の筒状の部分に存在する電子である．したがって，その電子の数は，筒状の部分に存在するという一粒子状態の数にフェルミ・ディラック分布関数を掛けたものになる． $v = \hbar k/m$ ， $W = \hbar^2 k_c^2/2m$ という関係から W に対応する波数を k_c とすると，一粒子状態としては，波数空間では $-\infty < k_x < \infty$ ， $-\infty < k_y < \infty$ ，実空間では，体積 $S\tau v_z$ の中に存在する一粒子状態ということになる．単位時間，単位表面積当たりになると，この体積は $v_z = \hbar k_z/m$ となる．放出される電子全体は，これを $k_c < k_z < \infty$ の範囲で積分すればよい．したがって，単位時間単位表面積へ流れる熱電子放出電流 J は次のように表される．

$$\begin{aligned} J &= \frac{e\hbar}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{k_c}^{\infty} k_z f(\mathcal{E}) \frac{dk}{4\pi^3} \\ &= \frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{k_c}^{\infty} \frac{k_z}{e^{\beta\{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)/2m-\mu\}} + 1} dk_x dk_y dk_z \end{aligned} \quad (8.86)$$

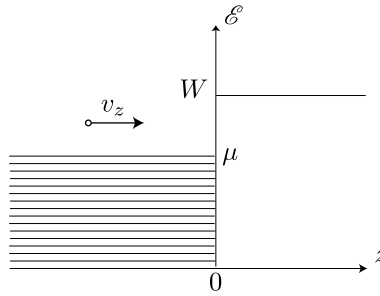


図 8.10: 金属界面における電子のエネルギー準位と真空準位

後は積分の問題である． $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ と変数変換すると， $dk_x dk_y = 2\pi k dk$ となり積分すると，

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{k_c}^{\infty} k_z \frac{2\pi k k_z}{e^{\beta\{\hbar^2(k^2+k_z^2)/2m-\mu\}} + 1} dk dk_z \\
 &= \frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \int_{k_c}^{\infty} k_z \ln\{1 + e^{-\beta(\hbar^2 k_z^2/2m-\mu)}\} dk_z \\
 &= \frac{e}{4\pi^3} \frac{2\pi m k_B T}{\hbar^3} \int_W^{\infty} \ln\{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_z-\mu)}\} d\mathcal{E}_z
 \end{aligned} \tag{8.87}$$

となる．ただし，変形の段階で， $\hbar^2 k_z^2/2m = \mathcal{E}_z$ とおいた． $W - \mu = \phi$ とすると，一般に ϕ は $k_B T$ よりも大きいので被積分項は $\ln\{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_z-\mu)}\} = e^{-\beta(\mathcal{E}_z-\mu)} + \dots$ と展開できて，第 2 項以降は十分小さいので無視することができる．そうすると，上式は簡単な積分になり，

$$J = \frac{4\pi e m k_B^2 T^2}{h^3} e^{-\phi/k_B T} \tag{8.88}$$

となる． ϕ を仕事関数という．この式はリチャードソン-ダッシュマンの式 (Richardson-Dushman equation) として知られ，実験により金属の仕事関数の値を知ることができる．

この計算は，一粒子状態に着目し，その状態を占有する平均粒子数がフェルミ・ディラック関数として与えられていることから成り立つ．このことは大変重要である．たとえば，カノニカル分布では微視的状态の出現確率は得られても，このような計算をすることはできない．

8.5.3 金属の化学ポテンシャルの温度依存性

粒子が外の系に対し開かれ平衡状態にある場合には化学ポテンシャルは一定である．閉じている場合にも，化学ポテンシャルは定義できるが，フェルミ・ディラック分布関数が温度に依存するために状態密度に依存して化学ポテンシャルそのものも温度依存性をもつことになる．金属では，一般に電子数が保存されるために，化学ポテンシャルは温度依存性を有する．化学ポテンシャル (フェルミ準位) μ のエネルギーには有限の状態密度が存在し，その状態密度のエネルギー依存性にしたがって，化学ポテンシャルはそれに依存した特有の温度依存性を有する．第 3.4 節では高温で μ が負になりボルツマン分布近似が可能であることを述べた．また， $k_B T \ll \mu_0$ の場合は μ の温度依存性をすでに述べた．ここでは，理想気体とみなすことができる金属の場合の化学ポテンシャルの温度依存性を $T > 0$ のすべての温度範囲で具体的に計算してみよう．

電子の有効質量を m ，スピン縮重度は $g = 2$ であるから，電子濃度 n は次のように表すことができる．

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{E}^{1/2}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} d\mathcal{E} \tag{8.89}$$

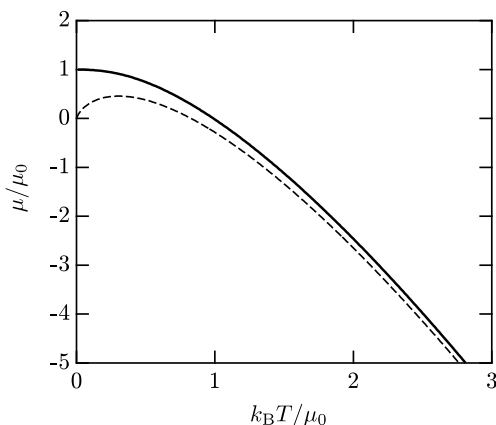


図 8.11: 金属の化学ポテンシャルの温度依存性．破線は高温近似で対応する古典的な化学ポテンシャルである．

一方, $T = 0$ では式 (8.39) より,

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^{3/2} \quad (8.90)$$

である．両式から n を消去すると,

$$\mu_0^{3/2} = \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{\mathcal{E}^{1/2}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} d\mathcal{E} \quad (8.91)$$

となる．これを少し変形すると,

$$\mu_0^{3/2} = \frac{3}{2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx \quad (8.92)$$

$$= \frac{3}{2} (k_B T)^{3/2} \Gamma(3/2) F_{1/2}(\eta) \quad (8.93)$$

となり, フェルミ・ディラック積分を用いて表すことができる．ただし, $x = \mathcal{E}/k_B T$, $\eta = \mu/k_B T$ である．この式から直接 μ の温度依存性を導き出すことはできないので, 数値計算する必要がある．図 8.10 は数値的に求めた μ/μ_0 と $k_B T/\mu_0$ の関係である．古典的な理想気体の場合と異なり, $T = 0$ で μ は有限の値にとどまり, 低温では温度の上昇とともにゆるやかに減少する．

高温近似は式 (8.92) において, $e^{-\eta} \gg 1$ に相当する．つまり, $\mu < 0$ かつ $|\mu/k_B T \gg 1|$ という条件で近似が成立つ．式 (8.92) から,

$$\mu_0^{3/2} = \frac{3}{2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx \simeq \frac{3}{2} (k_B T)^{3/2} e^\eta \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{3}{2} (k_B T)^{3/2} e^\eta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (8.94)$$

となり, これから

$$\mu = k_B T \ln \left\{ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu_0}{k_B T} \right)^{3/2} \right\} \quad (8.95)$$

という高温近似における化学ポテンシャルが得られる．この近似は図 8.10 において, 破線で示されている．高温でフェルミ・ディラック分布における化学ポテンシャルに漸近するが, 本来は古典論であり, 図 7.3 に示される特性である．

$T \simeq \mu_0/k_B$ 付近で μ は負に転じる．通常の金属では $\mu_0 \simeq 1$ eV であるから, μ が負に転じるのは 10^4 K 以上であって現実的ではない．したがって, μ が高温で負になるのは μ_0 が十分に小さい特別な場合である．

8.5.4 半導体のフェルミ準位の温度依存性

半導体の化学ポテンシャルは通常バンドギャップ内にあり，化学ポテンシャルのエネルギーで状態密度は存在しないのでフェルミ準位は存在しない．しかし，半導体分野では慣例的に化学ポテンシャルをフェルミ準位と呼ぶのでここでは慣例に従いフェルミ準位と呼ぶことにしよう．

半導体でも電子数が保存すると考えることができ，半導体の状態密度に依存して特有のフェルミ準位の温度依存性が存在する．半導体の状態密度の構造を決めているのは放物的なエネルギーを有する伝導帯および波数空間の等価的な位置に存在するその谷の数，およびエネルギーの負の方向に同じく放物的なエネルギーを有する価電子帯，それから一定のエネルギー準位に存在する不純物準位（ドナー準位，アクセプタ準位）がある．そのような半導体の模式的な状態密度を図 8.11 に示す．このような状態密度のエネルギー構造に依存して，半導体のフェルミ準位は特異な温度依存性を示す．これを計算するために，まず電子濃度と正孔濃度から見てみよう．

伝導帯に存在する自由電子の有効質量を m_n ，電子濃度を n_n ，伝導帯の底のエネルギーを \mathcal{E}_c とすると，

$$\begin{aligned} n_n &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} \frac{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)^{1/2}}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1} d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{E}'^{1/2}}{e^{\beta(\mathcal{E}' + \mathcal{E}_c - \mu)} + 1} d\mathcal{E}' \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x - \zeta_n} + 1} d\mathcal{E}' \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\zeta_n) \end{aligned} \quad (8.96)$$

と書くことができる．ここで，

$$\zeta_n = \frac{\mu - \mathcal{E}_c}{k_B T} \quad (8.97)$$

である．また，伝導帯の有効状態密度を N_c とすると，

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.98)$$

と表され，これを用いて式 (8.96) を再度表すと，

$$n_n = N_c F_{1/2}(\zeta_n) \quad (8.99)$$

と大変簡潔になる． $e^{-\zeta_n}$ が 1 に比べて十分大きい場合には式 (8.96) は次のように近似できる．

$$n_n = N_c e^{\zeta_n} = N_c e^{-\beta(\mathcal{E}_c - \mu)} \quad (8.100)$$

ほとんどの半導体の場合にこの近似式を使うことができる．

p 型半導体の場合にも同様にホール濃度 $n_{|rmp}$ を定義することができる．すなわち，

$$\begin{aligned} n_p &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v} (\mathcal{E}_v - \mathcal{E})^{1/2} \left[1 - \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1} \right] d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{E}'^{1/2}}{e^{\beta(\mathcal{E}' - \mathcal{E}_v + \mu)} + 1} d\mathcal{E}' \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x - \zeta_p} + 1} d\mathcal{E}' \\ &= N_v F_{1/2}(\zeta_p) \end{aligned} \quad (8.101)$$

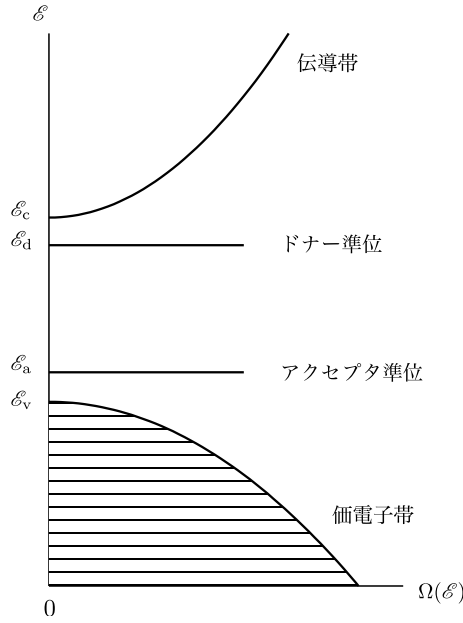


図 8.12: 半導体の状態密度

となる．ただし，

$$\zeta_p = \frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}, \quad (8.102)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.103)$$

である． N_v は価電子帯の有効状態密度である． $e^{-\zeta_p}$ が 1 に比べて十分大きい場合には式 (8.101) は次のように近似できる．

$$n_p = N_{cv} e^{\zeta_p} = N_v e^{\beta(\varepsilon_v - \mu)} \quad (8.104)$$

伝導帯の電子は価電子帯の電子あるいはドナー準位の電子が励起されて生成される，その後には正孔またはイオン化したドナーが残るので，半導体は全体として中性である．半導体のフェルミ準位はこの電気的中性条件から決定される．負の電荷は電子とイオン化したアクセプタであり，正の電荷は正孔とイオン化したドナーである．イオン化したドナーの密度およびイオン化したアクセプタの密度は問題 7.1 および 7.2 で与えられる．これと式 (8.100) および式 (8.104) を用いることにより，電気的中性条件は，

$$N_c e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)} + \frac{N_a}{2e^{\beta(\varepsilon_a - \mu)} + 1} = N_v e^{\beta(\varepsilon_v - \mu)} + \frac{N_d}{2e^{-\beta(\varepsilon_d - \mu)} + 1} \quad (8.105)$$

で与えられる．この式から半導体のフェルミ準位を決定することができる．たとえば，n 型半導体の場合には $e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)}$ を変数にするか，p 型半導体の場合には $e^{\beta(\varepsilon_v - \mu)}$ を変数にすれば式 (8.105) は 4 次方程式になって解析的に求めることができる．ただし，低温になると N_c や N_v など指数関数が巨大数になり，計算機では実数の範囲を超えて計算できなくなる．その場合には以下の様な近似式を用いることができる．

まず，n 型半導体の場合を考えよう．低温では $\mu \simeq \varepsilon_d$ となるので， $e^{\beta(\varepsilon_v - \mu)} \simeq 0$ ， $e^{\beta(\varepsilon_a - \mu)} \simeq 0$ とすることができる．式 (8.105) でこれを無視すると，

$$N_c e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)} + N_a = \frac{N_d}{2e^{-\beta(\varepsilon_d - \mu)} + 1} \quad (8.106)$$

となる．この式で $e^{-\beta(\varepsilon_d - \mu)} = x$ とおき， $e^{\beta(\varepsilon_c - \varepsilon_d)} = D$ とすると，この式は x の 2 次方程式となるので， x は

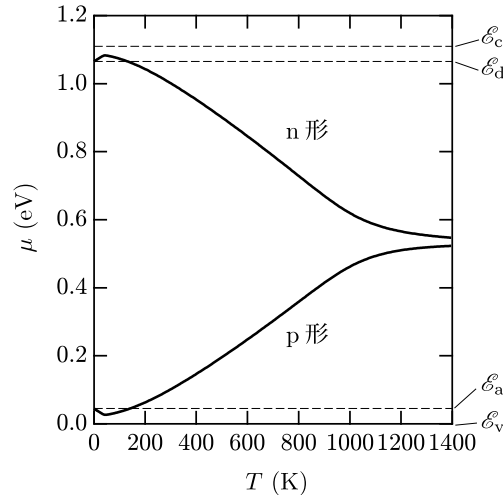


図 8.13: 半導体のフェルミ準位の温度依存性．半導体には Si を考え，バンドギャップを 1.11 eV，価電子帯頂上を ε の原点とし， $\varepsilon_v = 0$ eV， $\varepsilon_c = 1.11$ eV， $\varepsilon_a = 0.045$ eV， $\varepsilon_d = 1.065$ eV，アクセプタ濃度 1×10^{15} cm³，ドナー濃度 5×10^{17} cm³，伝導帯の谷の数 6，価電子帯を 2 重縮退，電子の有効質量 0.33，正孔の有効質量 0.55 として計算した結果である．p 形半導体では，アクセプタ濃度 5×10^{17} cm³，ドナー濃度 1×10^{15} cm³ とした．

次のようになる．

$$x = \frac{1}{4N_c} \left\{ -(N_c + 2DN_a) + \sqrt{(N_c + 2DN_a)^2 - 8DN_c(N_a - N_d)} \right\} \quad (8.107)$$

この式を用いて低温（たとえば 100 K 以下）における μ を計算することができる．さらに温度が低い場合，たとえば 15 K 以下の場合， $D \gg 1$ となるので，式 (8.107) を少し変形し根号を二項展開して第 2 項以下を無視すると，

$$x = \frac{N_c + 2DN_a}{4N_c} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{8DN_c(N_d - N_a)}{(N_c + 2DN_a)^2}} \right\} \quad (8.108)$$

$$\simeq \frac{D(N_d - N_a)}{N_c + 2DN_a} \simeq \frac{D(N_d - N_a)}{N_c + 2DN_a} \quad (8.109)$$

となる．したがって，

$$\mu = \varepsilon_d + k_B T \ln \frac{N_d - N_a}{2N_a} \quad (8.110)$$

となる．

ちなみに，現実ではあり得ないが，アクセプタが全く存在しない場合を考えてみよう．そのときは $N_a = 0$ となるから，式 (8.108) の根号の中で第 1 項は第 2 項に比べて無視できる．したがって，

$$x \simeq \left(\frac{DN_d}{2N_c} \right)^{1/2} \quad (8.111)$$

とすることができる．これから，極低温では

$$\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_d) + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{N_d}{2N_c} \quad (8.112)$$

となる．ちなみに， $T = 0$ では，

$$\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_d) \quad (8.113)$$

となることがわかる．

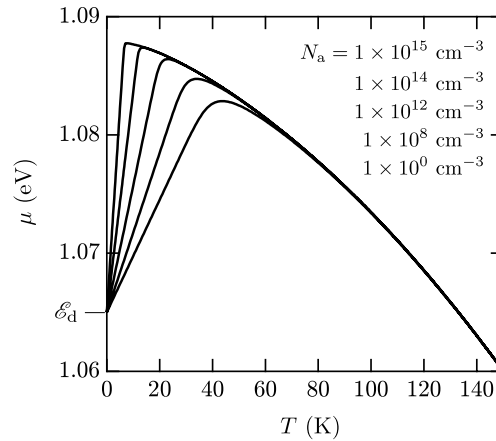


図 8.14: 極低温における n 形半導体のフェルミ準位の温度依存性．各定数はアクセプタ濃度を除いて図 8.12 の場合と同じである．図の計算はアクセプタ濃度が上から， $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ， $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ， $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ， $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ， $1 \times 10^0 \text{ cm}^{-3}$ ，である．

以上の結果を用いて代表的な半導体である Si についてフェルミ準位の温度依存性を計算すると図 8.12 のようになる．図では n 形半導体と p 形半導体の両方の場合を示している．n 形半導体の場合には室温でフェルミ準位はドナー準位の近くにあることがわかる．また 700°C 以上で真性領域と言われる電子と正孔の数がほぼ等しくなる領域に近づくことがわかる．p 形半導体の場合の計算も同様である．低温でフェルミ準位はアクセプタ準位に近いところに位置するが，高温になりバンドの中央付近まで増加する．数式の詳細は章末の問題に示す．

極低温における半導体のフェルミ準位の挙動は興味深い．仮に 1 個もアクセプタが存在しない場合， $T = 0$ におけるフェルミ準位は式 (8.113) に示されているように $(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_d)/2$ に位置する．しかし，1 個でも存在すれば，その準位はドナー準位のいずれかの電子 1 個によって占有され，ドナー準位には一部 (1 個) 非占有準位が存在する． $T = 0$ におけるフェルミ・ディラック分布は，フェルミ準位より高い準位に電子は存在せず，それより低い準位は全て占有されているということであるから，この場合の $T = 0$ におけるフェルミ準位はドナー準位でなければならない．非常に少ないアクセプタ濃度でフェルミ準位の位置が劇的に変化するわけであるが， $T = 0$ に向かうフェルミ準位の温度依存性をグラフにすると図 8.13 のようになる．つまり， $T = 0$ では分布に関係なく 1 つの準位に決定されるが，有限温度では存在する準位が分布するので，それを満たすようにフェルミ準位が移動するのである．

第 8 章の問題

問題 8.1 フェルミ・ディラック分布関数 $f(\mathcal{E})$ が $f(\mathcal{E})$ は $\mathcal{E} = \mu$ ， $f = 1/2$ を中心に点対称であることを確かめよ．

問題 8.2 理想フェルミ気体のスピン縮重度 $g = 2$ とする．理想フェルミ気体の低温における定積比熱 C_V は

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \Omega(\mu_0) \quad (8.114)$$

となることを示せ． $\Omega(\mu_0)$ はフェルミ準位における一粒子状態密度である．

問題 8.3 式 (8.30) を用いて次の関係が成立つことを示せ .

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu = \frac{S}{V} \quad (8.115)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \frac{N}{V} \quad (8.116)$$

問題 8.4 グランドポテンシャルに関する $-k_B T \ln \Xi = -PV$ という関係から P に関する式 (8.30) を導け .

問題 8.5 パウリの常磁性帯磁率において, $T = 0$ においては, $H = 0$ と $H > 0$ の場合で μ_F が変化するか否か, すなわち μ_F が磁場により変化するか否か, 理由を付して述べよ . もし, $d\Omega/d\mathcal{E} < 0$ ならどうか .

問題 8.6 ゾンマーフェルト展開公式により, 実際に式 (8.3), (8.4) が得られることを確かめよ .

問題 8.7 理想フェルミ気体がボルツマン分布近似できる状態にあるときのボルツマン分布関数を求めよ . すなわち, 化学ポテンシャルを求めよ . 粒子 1 個が熱的平衡状態にある場合のカノニカル分布関数と比較せよ .

問題 8.8 式 (8.105) において, $e^{\beta(\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_v)} = A$, $e^{\beta(\mathcal{E}_v - \mathcal{E}_c)} = C$, $e^{\beta(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d)} = D$, $e^{-\beta(\mathcal{E}_c - \mu)} = x$ とおくことにより, 次の x の 4 次方程式になることを示せ .

$$2DN_c x^4 + \{N_c(4ACD + 1) + 2DN_a\} x^3 + (2ACN_c + N_a - 2CDN_v - N_d)x^2 + \{-CN_v(4ACD + 1) - 2ACN_d\} x - 2AC^2 N_v = 0 \quad (8.117)$$

P 形半導体の場合, 変数を $e^{\beta(\mathcal{E}_v - \mu)} = x$ とおく . その場合, 対応する 4 次方程式はどのようなになるか .

理想フェルミ気体がボルツマン分布近似できる状態にあるときのボルツマン分布関数を求めよ . すなわち, 化学ポテンシャルを求めよ . 粒子 1 個が熱的平衡状態にある場合のカノニカル分布関数と比較せよ .

問題 8.9 p 形半導体のフェルミ準位は低温で

$$x = \frac{1}{4N_v} \left\{ -(N_v + 2DN_d) + \sqrt{(N_v + 2DN_d)^2 + 8AN_v(N_a - N_d)} \right\} \quad (8.118)$$

となり, より低温で

$$\mu = \mathcal{E}_a - k_B T \ln \frac{N_a - N_d}{2N_d} \quad (8.119)$$

となることを示せ . また, ドナーが存在しないとき, すなわち $N_d = 0$ なら

$$\mu = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_v + \mathcal{E}_a) - \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{N_a}{2N_v} \quad (8.120)$$

となることを示せ .

問題 8.10 高温におけるボルツマン分布近似式 (8.63) において, 体積 V , 粒子数 N , $g = 1$ とすることにより, $f(\mathcal{E})$ が実際にマックスウェル・ボルツマン分布式になることを示せ .