

## 15.4 フェルミ分布

電子はフェルミ粒子であり、その平均粒子数はフェルミ分布に従う。以下ではフェルミ粒子が理想気体のように自由に振る舞う（フェルミ気体）として、フェルミ分布について詳しく調べよう。

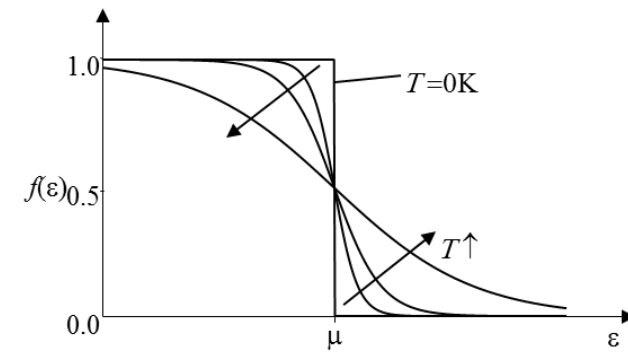


図15.2 フェルミ分布関数の概形

フェルミ分布の式の $\varepsilon_v$ はとびとびの値を取るが、そのステップは後で示すように微小である。フェルミ分布を連続関数とみなしたものをフェルミ分布関数といい、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

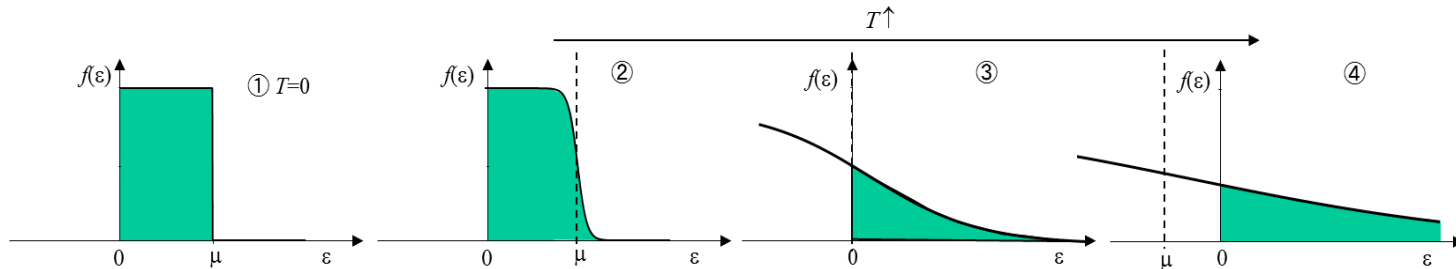
と表す。これをとりあえずフェルミ準位 $\mu$ を一定とみなしてエネルギー $\varepsilon$ の関数として図示すると、図のようになる。 $T=0$ で $\varepsilon = \mu$ を境とする階段状のステップ関数となり、温度 $T$ が上昇するにつれて丸みを帯びてくる。 $\varepsilon = \mu$ で必ず $f = 1/2$ となる。

# フェルミ分布 2

実際には、フェルミ準位 $\mu$ は温度 $T$ の関数であり、温度 $T$ が上昇するとフェルミ準位 $\mu$ は小さくなる。図は温度 $T$ の変化によるフェルミ分布の変化を示している。

## ① $T=0$ の場合

$T=0$ では普通に考えればすべての振動子のエネルギーは0のはずである。しかしながら、フェルミ粒子では $\mu$  ( $T=0$ で正の値をとる) よりも低い固有エネルギーを有する量子状態がすべて粒子により占有されている。つまり、フェルミ粒子では絶対零度でもエネルギーが零でない粒子があることを示している。系全体のエネルギーが最小となった状態が絶対零度であるが、フェルミ粒子の場合には1つの量子状態に1個までしか粒子が入れない。すなわち、すべての粒子が最低のエネルギーをとることが許されておらず、エネルギーの低い量子状態から順に粒子を詰め込んでゆくことになる。逆に言えば、絶対零度の場合のフェルミ準位 $\mu_0$ とは、エネルギーの低い量子状態から順に粒子を詰め込んでいったときの最高のエネルギー値である。フェルミ粒子系では絶対零度においても最高 $\mu_0$ までのエネルギーを持つ量子状態が占められているから、全体のエネルギーは0ではない。これは振動子のゼロ点振動に対応し、自由なフェルミ粒子のゼロ点運動と呼ばれる。図①中の色の付いた部分の面積が粒子の存在する量子状態数 (=粒子数) を表している。



\* 色の付いた部分の面積一定

図15.3 温度が上昇するに従ってのフェルミ分布関数の変化

# フェルミ分布 3

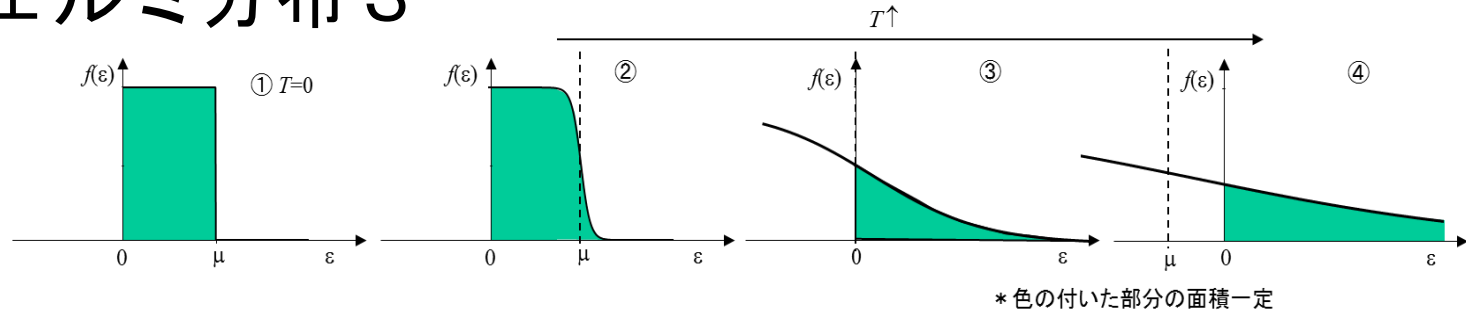


図15.3 温度が上昇するに従ってのフェルミ分布関数の変化

## ② $T$ が低温の場合

絶対零度から温度が上昇すると、図のような挙動を示す。フェルミ準位は $\mu_0$ から少し小さい値となり、フェルミ準位付近での傾きをもつ折れ線で近似できる形となる。粒子数は一定であるので、色の付いた部分の面積は①の場合に等しい。

## ③ $T$ がさらに上昇した場合

フェルミ準位 $\mu$ がさらに小さくなり、ついには $\mu = 0$ となる。このときにはフェルミ分布の式は①,②の場合からだいぶ崩れ、なだらかな曲線となる。色の付いた部分の面積はやはり①の場合に等しい。

## ④ $T$ が高温の場合

フェルミ準位 $\mu$ は負の値となる。 $\mu$ から十分に離れたところでは、フェルミ分布もボーズ分布もほぼ同じ分布となる。このような分布をボルツマン分布といい、ボルツマン分布に従う統計をボルツマン統計という。④の温度ではすでにフェルミ統計の特徴が失われ、ボルツマン統計に従うと考えてよい。

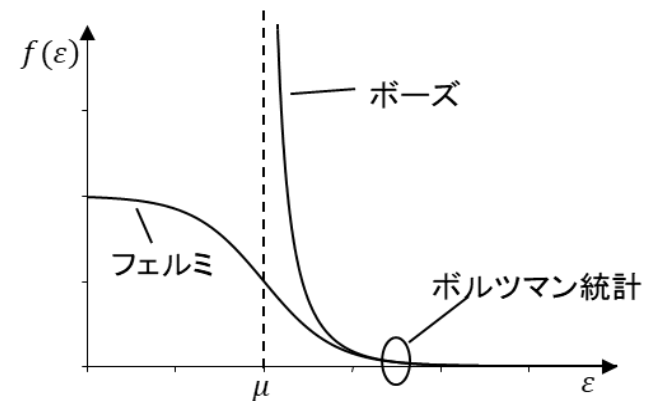


図15.4 フェルミ分布関数とボーズ分布関数

# フェルミ縮退

①～③のように、フェルミ粒子が十分低温で、フェルミ分布の特徴を備えているときを、縮退している(degenerate)という (フェルミ縮退ともいう)。ではどうい  
う条件で縮退が起こるかを考えてみよう。④の場合、つまり非縮退となる条件を  
考えれば、 $\mu \ll 0$ となればよい。 $\mu$ は $\sum_{v=1}^{\infty} \overline{N}_v = N$ より定まるが、④の場合、

$$\overline{N}_v = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right) + 1} \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right) \quad (\text{ボルツマン分布})$$

としてかまわない。これと、 $\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ より、

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8mL^2 k_B T} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = N$$

理想気体の場合と同様に、和の部分は積分に置き換えることで計算でき、

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left( \frac{\sqrt{2\pi m k_B T} L}{h} \right)^3 = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} = N \Rightarrow e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}$$

を得る。

# フェルミ縮退 2

つまり、粒子数密度  $N/V$  に対して、

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

のときフェルミ気体は古典的に振る舞う（ボルツマン統計が適用できる）。逆に、

$$\frac{N}{V} \geq \frac{(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

のときにはフェルミ気体は縮退しており、その挙動は普通の理想気体からかけ離れる。フェルミ気体についての議論をまとめると、図のようになる。

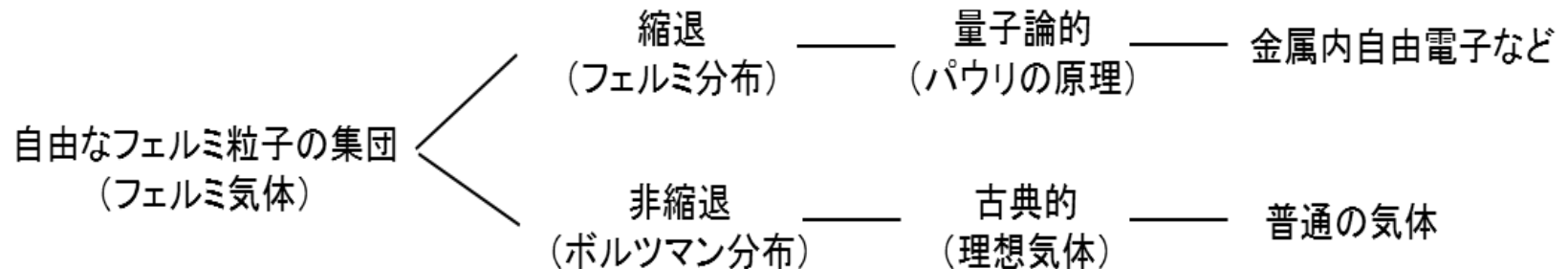


図15.5 フェルミ気体の性質

## 【例題15.2】理想気体の縮退条件

水素と同じ重さをもつ理想フェルミ粒子気体( $\text{H}_2^+$ )について、

(1)  $T = 273\text{K}$ ,  $1\text{atm}$ において縮退条件を評価せよ。

(2) 体積を保ったまま温度を下げてゆくと、どのあたりで縮退するか？

ただし、 $\text{H}_2^+$ の  $m = 2 \times 1.67 \times 10^{-27}[\text{kg}]$  であり、必要ならば  $\sqrt{79} \sim 8.89$  を用いてよい。

# 第 1 5 章章末問題(3)

$T$ が低温時のフェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ は図に示すように折れ線で近似できる。フェルミエネルギーを $\mu$ として、この折れ線を表す式を示せ。



## 15.5 ボーズ分布

ボーズ分布関数は

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

であり、化学ポテンシャル $\mu$ は $\sum_{v=1}^{\infty} \overline{N}_v = N$ により定められる。ボーズ分布関数をプロットすると、フェルミ分布とは異なり、図のように $\varepsilon = \mu$ で発散する。 $f(0) \geq 0$ の条件から、 $\mu \leq 0$ が満たされなければならない。

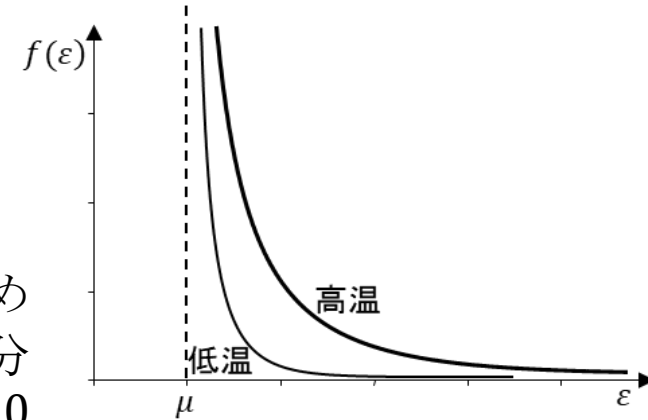


図15.6 ボーズ分布関数の概形

$\mu$ から十分に離れたところでは、フェルミ分布もボーズ分布もほぼ同じボルツマン分布となる。フェルミ粒子の場合と同じく、ボーズ粒子でもボーズ分布の特徴を備えているときを縮退しているという。ボーズ粒子の縮退条件に関してもフェルミ粒子と全く同じ議論ができる。したがって、先の式はフェルミ粒子かボーズ粒子かに関わらず、一般的な気体の縮退条件と考えてよい。

逆に $T=0$ の場合を考えよう。ボーズ粒子はひとつの量子状態を何個でも占めることができるから、系の最低の量子状態は全粒子が最もエネルギーの低い量子状態を占めたときである。このときには、

$$f(x) = \begin{cases} N, & \varepsilon = 0 \\ 0, & \varepsilon > 0 \end{cases}$$

であり、これが成り立つためには、

$$\mu = 0$$

でなければならない。



# ボーズ-アインシュタイン凝縮

$T=0$ から温度を上げていけば最低のエネルギー状態よりも上のエネルギー状態を占める粒子が増えてくるが、ある一定の温度までは大多数の粒子が最低のエネルギー状態にとどまるという状態が続く。逆に言えば、絶対零度まで温度を下げなくてもある温度で大多数の粒子が最低のエネルギー状態に突然落ち込む、ということである。これをボーズ-アインシュタイン凝縮と呼ぶ。

ボーズ-アインシュタイン凝縮の例としては、液体ヘリウムが $T=2.17\text{K}$ で相転移を起こし、粘性抵抗が0になるという超流動状態になることが挙げられる。また、電気抵抗が0になる超伝導は、電子対（クーパー対）がボーズ-アインシュタイン凝縮を起こしていると思なすことができる。

# 光子のボーズ分布による取り扱い

光子（熱放射）やフォノン（格子振動）もボーズ粒子であり、ボーズ分布により取り扱うことができる。ここでは熱放射を光子のボーズ分布という観点から考えてみよう。

エネルギー $\varepsilon$ をもつ光子の平均数 $\overline{N(\varepsilon)}$ はボーズ分布関数で与えられる。このとき化学ポテンシャル $\mu$ は0となる。なぜなら、 $\mu$ は粒子数保存則により定められるが、光子は物質により生成・吸収されるため光子の数には制限がなく、化学ポテンシャルを導入する必要がないからである。したがって、

$$\overline{N(\varepsilon)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1}$$

となる。一方、光子のエネルギーが $\varepsilon$ と $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ の間にある量子状態の数は、 $\varepsilon = h\nu$  および電磁波の定在波の数 $\frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \Delta\nu$ から、

$$\frac{8\pi}{c^3 h^3} V \varepsilon^2 \Delta\varepsilon$$

これより、 $\varepsilon$ と $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ の間にエネルギーをもつ単位体積あたりのエネルギーは、

$$\frac{8\pi}{c^3 h^3} \frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1} \Delta\varepsilon$$

これは、4.1節の式で $\varepsilon = h\nu$ と置いたものと一致する。

## 15.6 ボルツマン分布

これまでに議論したように、フェルミ粒子でもボーズ粒子でも、密度が十分小さく温度が十分に高ければ、ボルツマン分布

$$f(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)$$

により取り扱うことができる。

ボルツマン分布に従う粒子は、理想気体として扱うことができる。ここではボルツマン分布により、理想気体粒子の速度分布（マクスウェル-ボルツマン (Maxwell-Boltzmann) 速度分布則）を導こう。立方体を考え、定在波の条件式および波長と運動量の関係式より、

$$p_x = \frac{h}{2L} n_x, p_y = \frac{h}{2L} n_y, p_z = \frac{h}{2L} n_z$$

これより

$$\Delta p_x = \frac{h}{2L} \Delta n_x, \Delta p_y = \frac{h}{2L} \Delta n_y, \Delta p_z = \frac{h}{2L} \Delta n_z$$

したがって、 $p_x, p_x + \Delta p_x, p_y, p_y + \Delta p_y, p_z, p_z + \Delta p_z$ の間の運動量を持つ状態数は、

$$\Delta n_x \cdot \Delta n_y \cdot \Delta n_z = \frac{8V}{h^3} \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$$

で与えられる。しかし、上の議論では量子数は正なので運動量も正になるが、運動量に方向を考えると $x, y, z$ の各々について正負があるから、運動量に負の値も許すことにすれば、状態数は上式を $2^3 = 8$ で割った、

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

# マクスウェル-ボルツマン速度分布則

一方、運動量 $p_x, p_y, p_z$ を有する粒子の運動エネルギーは、

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

であり、ボルツマン統計では、

$$\overline{N}_v = \exp\left(-\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right)$$

であるから、 $p_x, p_y, p_z$ の付近に運動量を持つ粒子数の平均は、

$$\bar{N}(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \overline{N}_v \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} e^{-\frac{1}{k_B T} \left[ \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \mu \right]} dp_x dp_y dp_z$$

非縮退なので $\mu$ は以前に求めた

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}$$

で定まる。これを用いると最終的に

$$\bar{N}(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{N}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{1}{2m k_B T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

を得る。これをマクスウェル-ボルツマンの速度分布則という。

## 【例題15.3】理想気体分子の運動エネルギーの期待値

マクスウェル-ボルツマンの速度分布則を利用して、理想気体分子の $x$ 方向の運動エネルギー $p_x^2/2m$ の期待値を求めよ。

# 第 16 章 電子の統計力学

## 16.1 金属内自由電子

金属内の自由電子は縮退したフェルミ気体と見なすことができる。これはゾンマーフェルトの金属模型と呼ばれる。13.3節と同様にして、図のような金属立方体を考える。一粒子状態ではこの立方体中の定在波に対応することも13.3節と同様である。

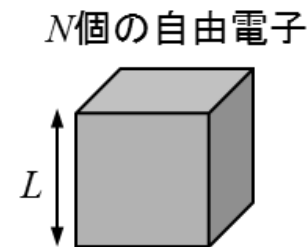


図16.1 金属立方体

$$\frac{\lambda_x}{2} n_x = L, \frac{\lambda_y}{2} n_y = L, \frac{\lambda_z}{2} n_z = L$$

波長と運動量の関係の式より、

$$p_x = \frac{h}{2L} n_x, p_y = \frac{h}{2L} n_y, p_z = \frac{h}{2L} n_z \Rightarrow p = \frac{h}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

14.1 節と同様の考え方で、図のように運動量空間  $((p_x, p_y, p_z)$  空間) で  $p$  と  $p + \Delta p$  の間にある状態数を求めれば、

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi \left( \frac{2Lp}{h} \right)^2 \frac{2L}{h} \Delta p = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \Delta p \quad (V = L^3)$$

これを  $\varepsilon = p^2/2m$  ( $m$ : 電子の質量) の関係を用いて、 $p \rightarrow \varepsilon$  の変換を行えば、 $\Delta\varepsilon = p\Delta p/m$  に注意して、状態数がエネルギーの関数として、

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 \cdot \frac{m}{p} \cdot \Delta\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m\varepsilon} \cdot m\Delta\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \Delta\varepsilon$$

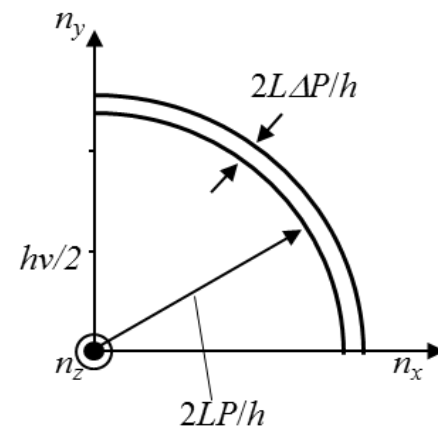


図16.2 運動量空間で  $p$  と  $p + \Delta p$  の間にある状態数の算出

# 電子の状態密度

電子は2種類のスピンをもつので、スピン重率2をかけ、体積  $V$  で割ることにより、 $\varepsilon$  と  $\varepsilon + d\varepsilon$  の間にある単位体積当たりの電子状態数  $D(\varepsilon)d\varepsilon$  が、

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

として求められる。 $D(\varepsilon)$  を 状態密度 (density of state) と呼ぶ。自由電子の状態密度は  $\sqrt{\varepsilon}$  に比例することがわかる。

一方、電子はフェルミ分布に従うから、 $\varepsilon$  と  $\varepsilon + d\varepsilon$  の間の状態が実際に占められている確率は  $f(\varepsilon)$  で与えられる。つまり、

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$$

によって、 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$  の範囲に存在する単位体積当たりの電子の個数  $n(\varepsilon)$  が与えられる。

ここで、電子の量子化の幅は微小であるので  $\varepsilon$  を連続量であると見なせば、 $\mu$  は粒子数保存則に対応する、

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

によって定められる。また、内部エネルギーは、上式の被積分関数に  $\varepsilon$  をかけた

$$E = V \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

他の熱力学関数 ( $F$  や  $S$  など) も  $D(\varepsilon)$  と  $f(\varepsilon)$  で表すことができる。

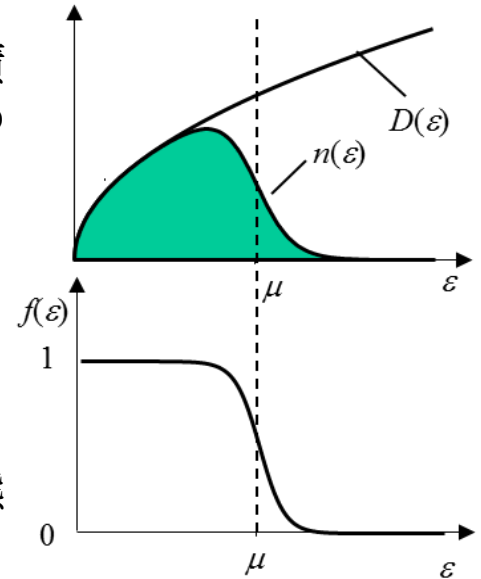


図16.3 状態密度とフェルミ分布関数

## 【例題16.1】絶対零度でのフェルミ準位と電子の平均エネルギー

$T=0$ の場合のフェルミ準位を $\mu_0$ と電子の平均エネルギー $\bar{\varepsilon}_0$ を求めよ。

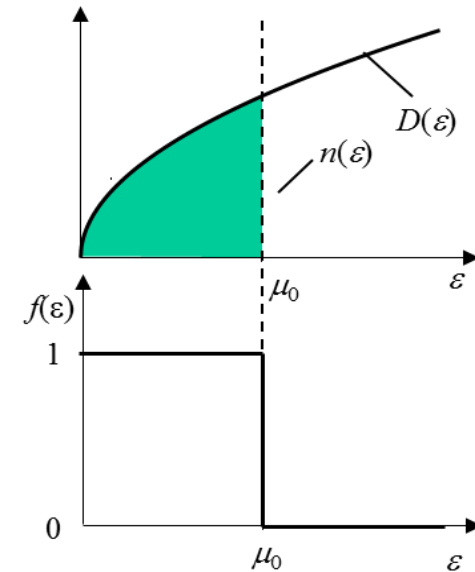


図16.4 絶対零度での状態密度とフェルミ分布関数



# フェルミ球

絶対零度では電子はエネルギーが0から $\mu_0$ までぎっしり詰まった状態にある。運動量空間で考えると、 $T=0$ では電子の状態は半径 $p_F$ の球の内部の格子点を満たしている。半径 $p_F$ は、 $p$ と $p + \Delta p$ の間にある状態数 $\frac{4\pi V}{h^3} p^2 \Delta p$ を0から $p_F$ まで積分した状態数が粒子数 $N$ に等しい、すなわち

$$2 \int_0^{p_F} \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = N \Rightarrow p_F = h \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

を得る。係数2はスピン重率である。このときの球の表面でのエネルギーは

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

で $\mu_0$ に一致する。

運動量空間において $T=0$ で電子の存在する領域をフェルミ球、その表面をフェルミ面、 $p_F, \varepsilon_F$ をフェルミ運動量、フェルミエネルギーという。フェルミエネルギー $\varepsilon_F = \mu_0$ は $T=0$ でのフェルミ準位 $\mu$ であるが、両者はよく混同されている。

# $T > 0$ だが十分に低温で縮退している場合

この場合には図のようになる。フェルミ準位は、

$$n = \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon$$

により定められるが、一般には厳密な計算はできない。ただし、十分に縮退しているフェルミ分布で、 $D(\varepsilon)$ が自由電子の状態密度の式で与えられる場合、次のような近似が成立する。

$$\mu \sim \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

温度が上昇すると $\mu$ が小さくなることが分かる。同様に $\varepsilon$ も近似できて、

$$\varepsilon \sim \varepsilon_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

で当然ながら温度が上昇すると $\varepsilon$ は大きくなる。

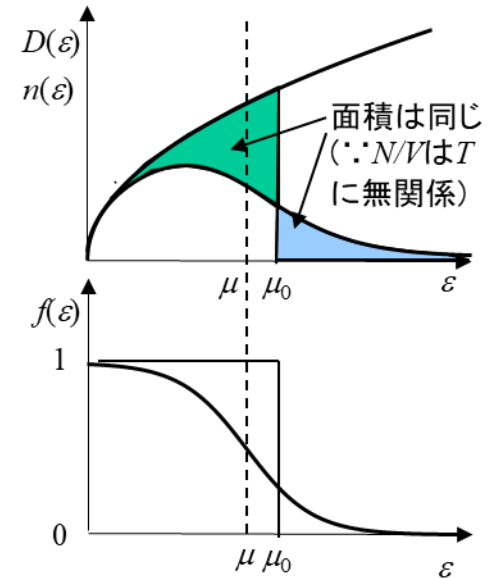


図16.5 縮退時の状態密度とフェルミ分布関数

## $T \gg 0$ で縮退がとけた場合

この場合、 $\mu$ は $e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}$ で定まる。このときにはボルツマン分布なので、

$$f(\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) = \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

よって、

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_0 &= \frac{\int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon} \\ &= \frac{\left[-k_B T \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}}\right]_0^\infty + \frac{3}{2} k_B T \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T \end{aligned}$$

となり、古典的理想気体のエネルギー等分配則に一致する。このような高温では金属内自由電子は古典的理想気体とみなして構わない。

# 第 16 章章末問題(1)

16.1節では金属内の自由電子を 3 次元電子気体として扱った。電子気体を非常に薄い膜に閉じこめたものを 2 次元電子気体といい、このような構造は量子井戸と呼ばれる。以下の問に答えよ。

- (1) 3 次元電子気体の状態密度 ((16.6)式) の導出法にならい、2 次元電子気体の状態密度 (単位面積、単位エネルギーあたり) を導出せよ。
- (2) 2 次元電子の単位面積あたりの個数を  $n$  とするとき、 $T=0$  におけるフェルミエネルギー  $\mu_0$  を求めよ。
- (3)  $T=0$  における電子のエネルギーの期待値  $\bar{\epsilon}_0$  を求めよ。
- (4) この 2 次元電子気体の非縮退条件を示せ。
- (5) 2 次元電子気体の場合には一般の温度  $T$  におけるフェルミ準位を近似式を用いずに求めることができる。フェルミ準位  $\mu$  を求めよ。



