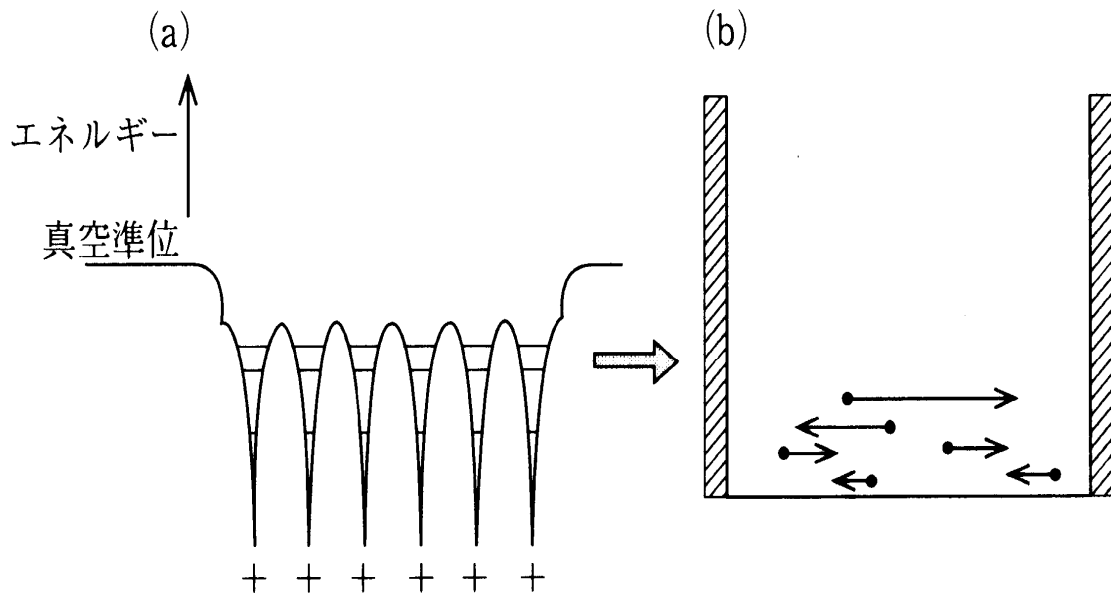


金属の自由電子モデル



(a) 金属電子に対するポテンシャルの模式図と、(b) それをさらに単純化したモデル。

一辺の長さ L の 3 次元の箱の中の電子に対するシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$$

ここでポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & 0 < x, y, z < L \\ \infty & \text{それ以外} \end{cases} \quad (3.2)$$

である。周期的境界条件 $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z)$ を課して*、シュレディンガー方程式を解くと平面波の解

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3)$$

が得られる。エネルギー固有値は自由電子と同じ

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3.4)$$

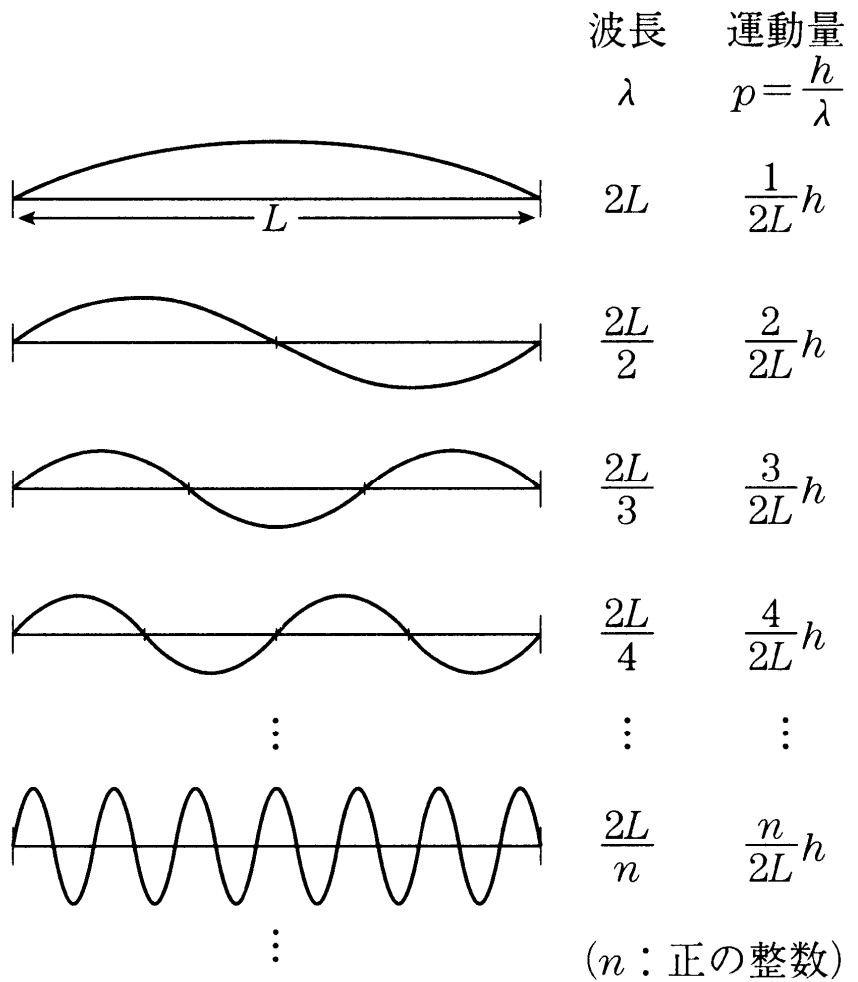
周期的境界条件によって、波数、 k がとりうる値に制限が付く

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

周期的境界条件ではない場合の波動関数

ナノスケールでの井戸型ポテンシャルの場合



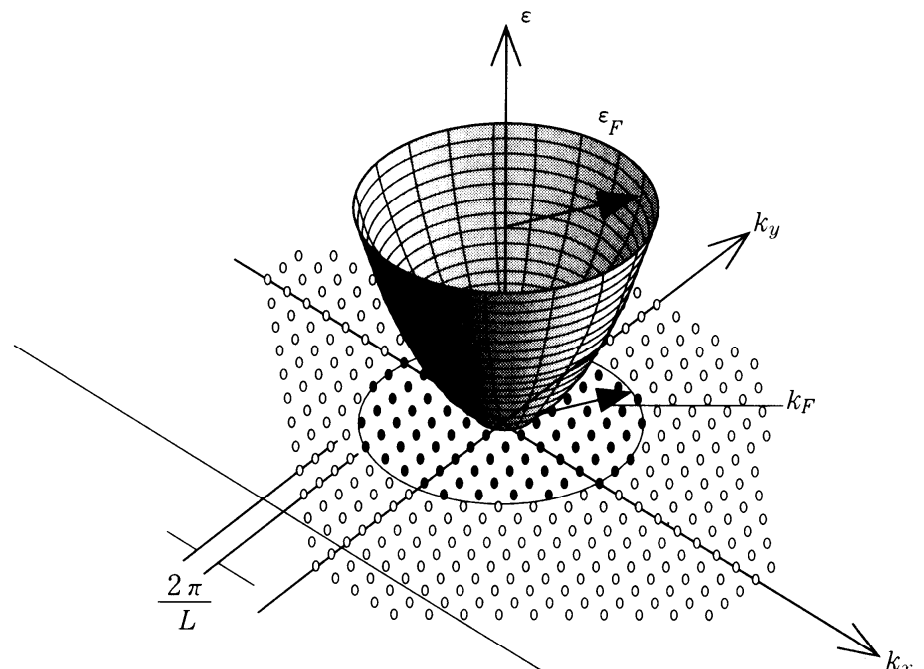
$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

電子がとる状態は、 k で指定され、波数（ k -空間）の点として表される。

左図のように、 $2\pi/L$ を単位とする離散的な値をとる。

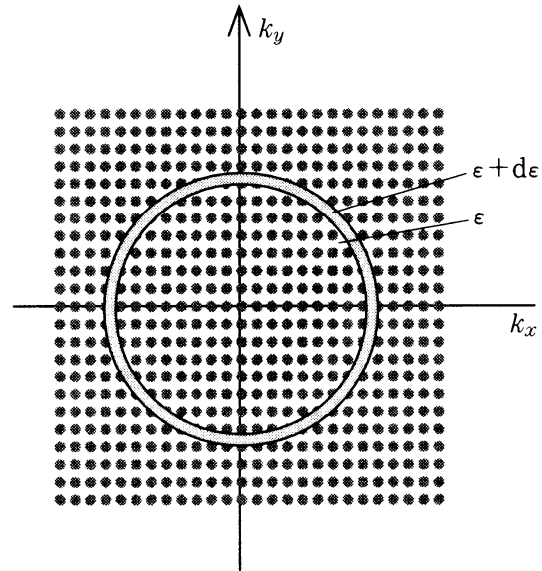
箱の中の自由電子



電子がとりうる状態の波数空間における表示と自由電子のフェルミエネルギー。

エネルギー ε から $\varepsilon+d\varepsilon$ の範囲にある電子状態の数（実空間の単位体積当たり）を $D(\varepsilon)d\varepsilon$ と書くとき、 $D(\varepsilon)$ を状態密度と呼ぶ。

右図で薄く影をつけた部分（球殻）の中に含まれる点（状態）の数のスピンの縮重度の2を乗じたものである。



k-空間において、エネルギー ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ の間の球殻に含まれる点（電子状態）の数が状態密度 $D(E)$ を与える。

$$D_{3D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{L^3} \times 2 \times \frac{L^3}{(2\pi)^3} \times 4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon$$

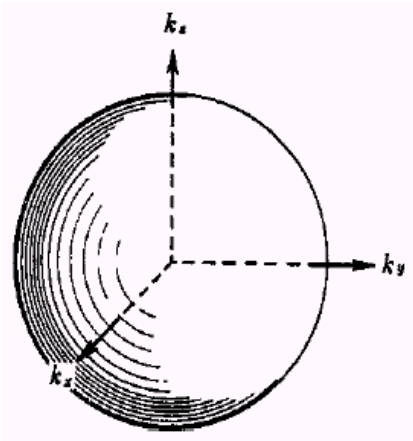
$\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ を用いて、上式をエネルギー ε の関数として書き直すと、

$$\begin{aligned} D_{3D}(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon & \frac{d\varepsilon}{dk} &= \frac{\hbar^2 k}{m} \\ &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} k d\varepsilon & k &= \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} \\ &= \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \end{aligned}$$

フェルミ面の特徴あれこれ

典型的な金属の伝導電子密度は $n_e \approx 10^{22-23} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ である。電子間の平均距離 r_s は

$$\frac{1}{n_e} = \frac{4\pi}{3} r_s^3, \quad r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$$



フェルミ波数 (k_F) やフェルミエネルギー ε_F は電子密度 n_e と以下のような関係をもつ。

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, & k_F &= (3\pi^2 n_e)^{1/3} \\ \varepsilon_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{2/3}}{2m} & &\sim 5 - 10 \text{ eV} \end{aligned}$$

フェルミエネルギー

電子間の平均距離 r_s と k_F との関係は

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{9\pi}{4}} \frac{1}{r_s} = \frac{1.92}{r_s}$$

電子密度 n_e とフェルミエネルギー ε_F との関係は、

状態密度を使って

$$n_e = \int_0^{\varepsilon_F} D_{3D}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{(2m\varepsilon_F)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

として求めることもできる。

$$D_{3D}(\varepsilon) = \frac{3/2}{\varepsilon_F} \frac{n_e}{\varepsilon_F} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}$$

自由電子ガスの基本的な性質

金属の電子比熱

通常、温度は、フェルミ温度 ($T \ll 10^4$ K) より低温であるので、熱的な励起を受ける電子は、フェルミ面付近のエネルギーにして $k_B T$ の領域にある電子だけである。この領域にある電子数は、

$$D(\varepsilon_F) k_B T$$

であり、他の電子たちは、パウリの排他律で身動きができない。1個の電子の励起エネルギーは、 $k_B T$ の程度であるから、電子系全体の熱的な励起エネルギーは

$$D(\varepsilon_F) (k_B T)^2$$

の程度であるから、比熱は、これを T で微分して

$$C_e \sim 2 D(\varepsilon_F) k_B^2 T$$

$D(\varepsilon_F) \sim n_e / \varepsilon_F$ なので

$$C_e \sim 2 D(\varepsilon_F) k_B^2 T \sim 2 n_e k_B (k_B T / \varepsilon_F)$$

等分配則(古典論)で得られる値

$$3 n_e k_B / 2 \text{ に比べて、} (k_B T / \varepsilon_F) \sim 100 / 10000 \sim 0.01$$

の因子だけ、比熱は小さい。

フェルミ分布関数を用いた比熱の正しい表式は、

$$C_e = \gamma T,$$

$$\gamma = (2\pi^2/3) D(\varepsilon_F) k_B^2$$

である。

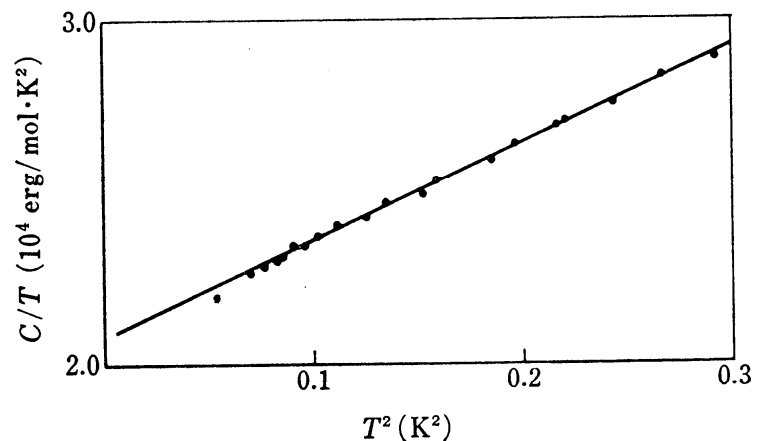
格子振動を含めた金属の全比熱は、

$$C_T = \gamma T + \alpha T^3$$

となり、超伝導が起る十分な低温になると電子比熱の方が大きくなる。上式の両辺を T で割ると

$$\frac{C_T}{T} = \gamma + \alpha T^2$$

から、 $T \rightarrow 0$ での値から γ が求まる。



カリウムの比熱

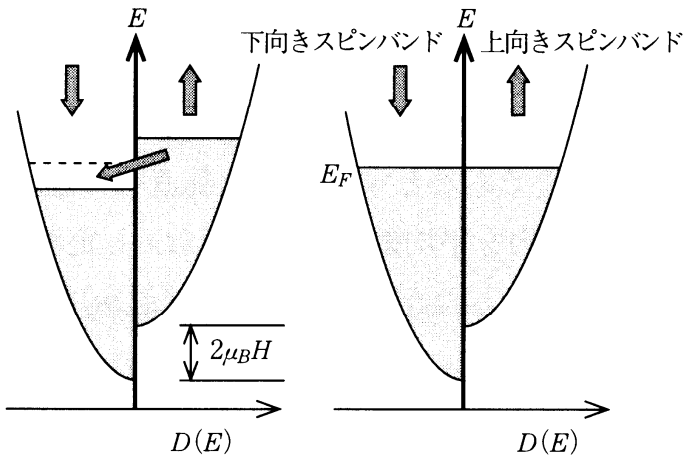
直線は の理論的な予測, 黒点はカリウムの実験値. 実験値が直線の上によく乗っている.

スピン磁化率

金属に磁場 (H) をかけることによってゼーマンエネルギーの分だけ、スピン上向きと下向きの状態にエネルギー差が生じる。

$$\epsilon_{\mathbf{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm 2\mu_B S H, \quad S = \pm \frac{1}{2}$$

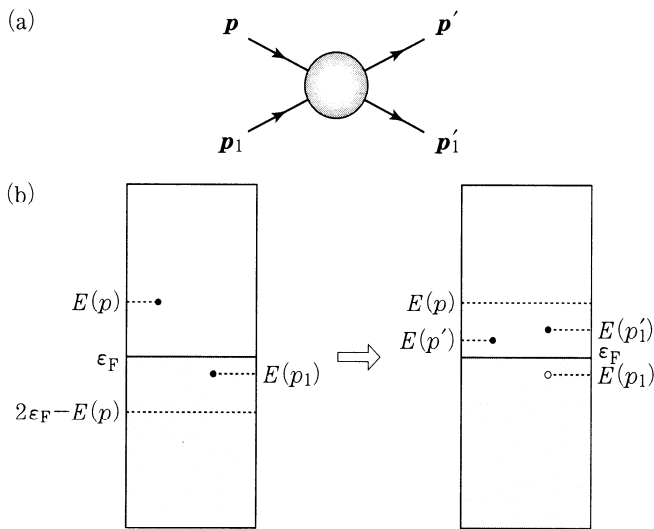
$$n_{(\downarrow)} - n_{(\uparrow)} = 2\mu_B H \rho(\epsilon_F)$$



$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{(n_{(\downarrow)} - n_{(\uparrow)}) \mu_B}{H} = 2\mu_B^2 \rho(\epsilon_F)$$

磁場によるゼーマン分裂とスピン帯磁率。

自由電子ガスからフェルミ液体へ—相互作用効果—



左図のように、2体散乱による電子間衝突の前後でエネルギーは保存される。

$$E(p) + E(p_1) = E(p') + E(p'_1)$$

またパウリの排他律のために、散乱過程にきびしい制限がつき、散乱が起る頻度は、衝突する相手の電子の状態数と衝突後の行き先の状態数の積に比例するので

$$W_s \sim [D(\epsilon_F)(\sim n_e/\epsilon_F)(E(p) - \epsilon_F)]^2 \sim [(E(p) - \epsilon_F)/\epsilon_F]^2$$

$$\Delta E \sim h/\Delta t \sim hW_s \sim [(E(p) - \epsilon_F)]^2$$

図 5.6 (a) 運動量 p をもつ電子が p_1 の電子と衝突して、運動量 p' と p'_1 の状態へと散乱される 2 体散乱過程。(b) 衝突前後でのエネルギー保存則を表わす概念図。運動量 p をもつ電子と衝突する相手の電子のエネルギー $E(p_1)$ は条件 $2\epsilon_F - E(p) < E(p_1) < \epsilon_F$ を満足し、衝突後に現われる 2 つの状態のエネルギーは $\epsilon_F < (E(p'), E(p'_1)) < E(p)$ に制限される。

$$|E(p) - \epsilon_F| \gg hW_s \propto (E(p) - \epsilon_F)^2$$

が与えられる。このため、電子のエネルギーは、 hW_s のボヤケ（不確定）をもつ。しかし、十分にフェルミ面に近い電子に対しては、左式が成り立つので、ボヤケの効果は無視でき、電子は、すこし質量が重くなった（有効質量）を考慮すれば、基本的には、独立に運動すると考えてよい。

$$2\epsilon_F < E(p) + E(p_1) < \epsilon_F + E(p)$$

$$2\epsilon_F - E(p) < E(p_1) < \epsilon_F$$

電子間に相互作用が加わると自由電子気体（フェルミ気体）からフェルミ液体に移行すると見なせばよい。

フェルミ液体状態では、相互作用が「繰り込まれた」フェルミエネルギー近傍に限れば、電子から準粒子と見方を変えれば、状態密度や有効質量が変化したとして、自由フェルミ気体の基本的な関係は、変化しない。

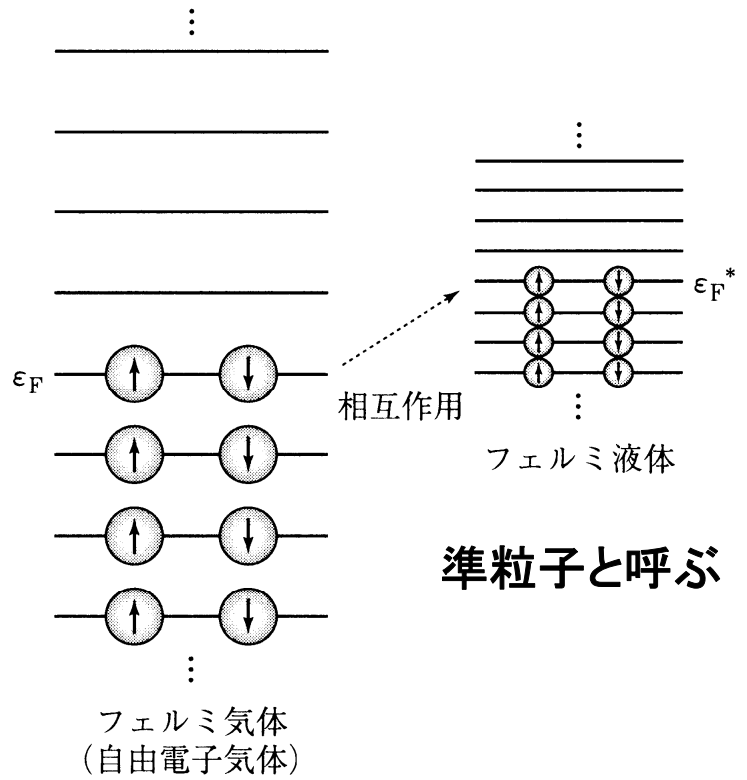


図 5.7 電子間に相互作用が加わるとフェルミ気体(自由電子気体)からフェルミ液体に移行する。フェルミ液体状態では、「くりこまれた」フェルミエネルギー ϵ_F^* 近傍に限れば、準粒子(本文参照)による記述がよい。

問題5.

$T = 0$ で、フェルミ球に詰まった全電子のエネルギーを求めよ。 $(n_e$ および ϵ_F を使って)

問題6.

1次元および2次元電子系の状態密度を求めよ。