

4 電子物性

4.1 有限温度と状態密度 (DOS)

固体中の電子は、自由電子のときの分散関係 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ がバンドをもつ分散関係 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ に変更を受けた。もし電子間相互作用を考えず、独立した電子の集まりであるとする、波動関数は Slater 行列式であり、また電子の状態はエネルギーの低いほうから Pauli の原理にしたがって詰まっていく。(1つのエネルギー順位に上向きスピンと下向きスピンのが入る)

これはフェルミ分布関数を用いて表される。絶対零度では

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

としたときの μ までつまる。(このときの μ をフェルミエネルギー ε_F と書く。) つまり全粒子数 N が

$$N = 2 \sum_{n, \mathbf{k}} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (2)$$

となるように μ が決まる。(2はスピンの和)

一方有限温度になると、 $k_B T \ll \mu$ の範囲ではフェルミ分布関数は μ 付近で多少滑らかになり、 μ より少し小さいエネルギーでは、1より少し減り、 μ より少し大きいエネルギーでは、確率が0ではなくなる。このような Fermi 分布関数を用いて、やはり (2) 式が成立するように $\mu(T)$ が決まる。

また全エネルギー E は

$$E = 2 \sum_{n, \mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (3)$$

で与えられる。このように N と E は $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ だけの関数なので、波数 \mathbf{k} の和を

$$\sum_{n, \mathbf{k}} \dots = \sum_n \int d\varepsilon D_n(\varepsilon) \dots \quad (4)$$

と書けると便利である。ここに出てくる $D_n(\varepsilon)$ を (n 番目のバンドの) 状態密度と呼ぶ。エネルギーあたりに取り得る波数 \mathbf{k} の数を意味する。 $D_n(\varepsilon)$ の関数形は、単に $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ の関数形から決まる。この状態密度を用いれば、

$$N = 2 \sum_n \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad E = 2 \sum_n \int d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) \quad (5)$$

と書ける。あとで低温の物理量を計算するときに、このエネルギー積分の方が扱いやすいのでこのように状態密度で書くと便利である。

状態密度は δ 関数を用いても定義できる。つまりエネルギー分散関係が $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ のとき、

$$D_n(\varepsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (6)$$

とすればよい。実際、任意の関数 $F(\varepsilon)$ に対して

$$\int d\varepsilon D_n(\varepsilon) F(\varepsilon) = \int d\varepsilon \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})) F(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} F(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (7)$$

が得られる。

4.2 自由電子ガスの状態密度

3次元の自由電子のときは $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ を用いて変数変換を行うと

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} = \frac{L^3}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{mk}{\hbar^2} d\varepsilon = \frac{mL^3}{2\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} d\varepsilon \quad (8)$$

となるので、状態密度は

$$D(\varepsilon) = \frac{mL^3}{2\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \quad (9)$$

となる。バンドの底 ($\varepsilon = 0$) 付近で $\sqrt{\varepsilon}$ に比例するのが特徴である。

【演習問題】 1次元の自由電子、2次元の自由電子の場合の状態密度を求めよ。1次元の場合は、バンドの底 ($\varepsilon = 0$) 付近で $1/\sqrt{\varepsilon}$ に比例して発散する。2次元の場合は、一定値である。

これを用いて絶対零度の電子数を計算すると 0 からフェルミエネルギー ε_F まで上向きスピンと下向きスピンの2通りずつ詰まっているから、

$$N = 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) = \frac{2mL^3}{3\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F^3}{\hbar^2}} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} L^2 \quad (10)$$

となる。最後の変形は $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ を用いた。

実は、自由電子の場合は波数積分そのものを使っても簡単で、半径 k_F の球の体積が $4\pi k_F^3 / 3$ であることを使えば

$$N = \frac{2L^3}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \theta(k < k_F) = \frac{2L^3}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k_F^3}{3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} L^2 \quad (11)$$

である。

同様に全エネルギーは

$$E = 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) = \frac{2mL^3}{5\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F^5}{\hbar^2}} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m\pi^2} L^2 \quad (12)$$

となる。最後の式を全粒子数 N とフェルミエネルギー ε_F を用いると

$$E = \frac{3}{5} \varepsilon_F N \quad (13)$$

というシンプルな形になる。全粒子数 N の電子が平均 $\frac{3}{5} \varepsilon_F$ のエネルギーを持っている計算になる。

【演習問題】 1次元の自由電子、2次元の自由電子の場合の絶対零度での粒子数、全エネルギーを求めよ。これから、 d 次元の場合に全エネルギーが $E = \frac{d}{d+2} \varepsilon_F N$ と書けることを確かめよ。

例えば、 d 次元の状態密度を、係数を C_d として $C_d \varepsilon^{d/2-1}$ と、絶対零度の全電子数と全エネルギーは

$$N = \frac{4C_d}{d} \varepsilon_F^{d/2}, \quad E = \frac{4C_d}{d+2} \varepsilon_F^{d/2+1} \quad (14)$$

となるので、 $E = \frac{d}{d+2} \varepsilon_F N$ の関係式が成り立つことがすぐにわかる。

4.2.1 具体的な値

実際どれくらいの量なのか、自由電子ガスに近いアルカリ金属で調べてみよう。まずフェルミ波数 k_F は Brillouine zone の端の値である π/a の半分程度だと考えると、 $\pi/2a \sim 1/1\text{\AA} = 10^8 [\text{cm}^{-1}]$ である。これに対応して、フェルミ速度は光速の 100 分の一くらい。フェルミエネルギーは eV のオーダーとなる。これに対するエネルギーを $k_B T = \varepsilon_F$ で評価すると、 T_F は約 10000K となる。これが大体の目安である。したがって、室温程度の金属では

$$k_B T_F \ll \varepsilon_F \quad (15)$$

が成り立っている。つまり、金属中の電子は量子極限にあるとってよい。

4.2.2 フェルミ面上の状態密度

フェルミ面上の状態密度 $D(\varepsilon)$ も有用な物理量である。 N と ε_F の関係式を用いれば、

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{4\varepsilon_F} \quad (16)$$

であることが分かる。つまりフェルミ面上の状態密度は、ほぼ全粒子数をフェルミエネルギーで割ったものである。(DOS の次元は [エネルギー⁻¹] であることに注意)

【演習問題】周期境界条件ではなく、固定境界条件を用いると (波動関数が系の端で 0)、波動関数は $\sin(k_x a) \sin(k_y a) \sin(k_z a)$ と書ける。このときの状態密度を求めよ。

4.3 バンド中の DOS

一般に周期ポテンシャル中では、電子の波動関数は平面波からずれ、その結果 DOS も変更を受ける。Tight-binding model での状態密度を計算してみよう。

4.3.1 1次元 DOS

1次元の場合はエネルギーの分散関係が $\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t \cos(ka)$ である。まず変数変換として DOS を求めてみよう。

$$\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{dk} = 2ta \sin(ka) \quad (17)$$

なので、波数積分をエネルギー積分に変数変換すると、

$$\sum_k \dots = \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \dots = \frac{L}{\pi} \int_0^{\pi/a} dk \dots = \frac{L}{\pi} \int_{-2t}^{2t} \frac{d\varepsilon}{2ta |\sin(ka)|} \dots = \frac{L}{a\pi} \int_{-2t}^{2t} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}} \dots \quad (18)$$

つまり状態密度は

$$D(\varepsilon) = \frac{L}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}} \quad (19)$$

であることが分かる。バンドの端である $\varepsilon = \pm 2t$ のところで $1/\sqrt{\varepsilon \mp 2t}$ という発散をしていることが分かる。1次元の自由電子の $\varepsilon = 0$ での発散と同じである。

もう1つのやり方である、デルタ関数を用いる方法では (ほとんど同じだが) 以下のようなになる。

$$D(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon(k)) = \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \delta(\varepsilon + 2t \cos(ka)) \quad (20)$$

ここで、デルタ関数の中がゼロになるのは、 $k_{\pm} = \pm \cos^{-1}(-\varepsilon/2t)/a$ の2か所である。さらに、デルタ関数の合成関数は、 $x = a$ が $f(a) = 0$ になる点として、

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x-a)}{|f'(a)|} \quad (21)$$

であることを使って

$$D(\varepsilon) = \sum_{k_{\pm}} \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{\delta(k-k_{\pm})}{|2ta \sin(k_{\pm}a)|} = \sum_{k_{\pm}} \frac{L}{2\pi} \frac{1}{|2ta \sin(k_{\pm}a)|} = \frac{L}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}} \quad (22)$$

が得られる。

4.3.2 2次元正方格子の DOS

2次元になると急に難しくなる!(この節は飛ばしてよい。) 最終結果は楕円積分で表される。デルタ関数の方法で計算する。2次元正方格子の場合はエネルギーの分散関係が $\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$ である。Trick としてこれを

$$K_x = \frac{k_x + k_y}{2}, \quad K_y = \frac{k_x - k_y}{2} \quad (23)$$

と変数変換して $\varepsilon(\mathbf{k}) = -4t \cos(K_x a) \cos(K_y a)$ としておく。(三角関数の加法定理)

DOS の計算には Brillouine zone 中で行えばよいので、DOS は

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_y \delta(\varepsilon + 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))) \\ &= \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK_y \delta(\varepsilon + 4t \cos(K_x a) \cos(K_y a)) \\ &= \frac{L^2}{4\pi^2 a^2} \int_{-\pi}^{\pi} dx \int_{-\pi}^{\pi} dy \delta(\varepsilon + 4t \cos x \cos y) \end{aligned} \quad (24)$$

で求められる。(ヤコビアンと積分領域の変化に注意)。まず y 積分をすると、

$$y_{\pm} = \cos^{-1}\left(-\frac{\varepsilon}{4t \cos x}\right) \quad (25)$$

の2か所でデルタ関数の中身がゼロになることと、デルタ関数の合成関数に注意して以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \sum_{y_{\pm}} \frac{L^2}{4\pi^2 a^2} \int dx \frac{1}{|4t \cos x \sin y_{\pm}|} \\ &= \frac{L^2}{2\pi^2 a^2} \int dx \frac{1}{\sqrt{(4t \cos x)^2 - \varepsilon^2}} \\ &= \frac{L^2}{8t\pi^2 a^2} \int dx \frac{1}{\sqrt{\cos^2 x - (1-k^2)}} \quad (\text{ただし } k^2 \equiv 1 - \left(\frac{\varepsilon}{4t}\right)^2) \\ &= \frac{L^2}{8t\pi^2 a^2} \int_{-k}^k dz \frac{1}{\sqrt{(1-z^2)(k^2-z^2)}} = \frac{L^2}{4t\pi^2 a^2} K(k) \end{aligned} \quad (26)$$

ここで $K(k)$ は第一種完全楕円積分で

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{1}{\sqrt{1-k^2 \cos^2 \theta}} = \int_0^1 dz \frac{1}{\sqrt{(1-z^2)(1-k^2 z^2)}} \quad (27)$$

で与えられる。

ε 依存性を調べておこう。まず、この DOS は ε の偶関数である。バンド端では $\varepsilon \rightarrow \pm 4t$ になるが、このとき楕円積分の引数 k は 0 に近づく。楕円積分は $K(0) = \pi/2$ の一定値に近づくので DOS もバンド端で一定値である。これは 2 次元自由電子と同じである。またバンドの中央で、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の場合は、 $k \rightarrow 1$ となるので楕円積分は $\log|\varepsilon|$ の形で発散する。これは以下に述べる van Hove 特異点のためである。

【演習問題】 同じようにして、グラフェン（2次元ハチの巢格子）での DOS を求めよ。（難）

4.3.3 有効質量

一般にバンド端では、分散関係が自由電子と同じ k の関数として放物線になる。このため、自由電子ガスときの DOS と同様になるが、質量 m が自由電子の質量とは異なってくる。例えば 2 次元正方形格子だとバンドの底で

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \sim -4t + ta^2(k_x^2 + k_y^2) \quad (28)$$

となるので、自由電子の $\hbar^2 k^2 / 2m$ と比較すると、質量 m が

$$\frac{\hbar^2}{2m} \rightarrow ta^2 \quad \text{つまり} \quad m \rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2} \quad (29)$$

という m^* に置き換わっていることになる。これを有効質量という。

Tight-binding model で隣の原子軌道との重なり積分が小さいと、 t が小さくなる。その結果、電子は動き回りづらくなる。このことが有効質量が大きくなるということに対応している。

一方バンドの上端では、エネルギー分散関係が

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \sim 4t - ta^2(k_x^2 + k_y^2) \quad (30)$$

となることが分かる。今度は上に凸の放物線となっている。有効質量をそのまま考えると「負」の有効質量、ということになるが、これでは考えづらいので、普通は穴（ホール）が運動していると考えられる。

4.3.4 van Hove 特異点

2次元系に特異な発散として、van Hove 特異点がある。これはエネルギー分散関係が「鞍点」になっているときのエネルギーの位置で DOS がログ発散するという現象である。これは 2次元系なら必ずどこかのエネルギーで起こる。

鞍点の周りで等エネルギー面を書くと、双曲線になっている。そのため同じエネルギーの線が十字型に交差している。このようなエネルギーの鞍点では DOS がログ発散することが示される。また、2次元系では、必ず鞍点が存在するので、van Hove 特異点が必ず出現する。

波数空間では逆格子ベクトルの分だけ進むと、周期的になっている（または同一視される波数になる）。このためエネルギーの最小値をとる波数 \mathbf{k} は、波数空間で周期的に並んでいる。それらの \mathbf{k} の点をむすぶと峠を越えるような経路になる。一方、同じことがエネルギーの最大値をとる波数 \mathbf{k} に対しても生じる。この場合は、最大値をとる \mathbf{k} の点をむすぶ経路は、山から降りて、ふたたび上がるという経路である。2次元の絵をかいてみるとわかるが、両者の経路は（2次元系であれば）必ずどこかの \mathbf{k} 点で交差する。その交差するところが鞍点である。（図省略）

4.4 有限温度の計算：Sommerfeld 展開

これまでは DOS の計算だけであったが、この DOS を使って有限温度の計算を行う。DOS が与えられたとして、全粒子数、全エネルギーを計算することを考えよう。

$$N = 2 \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad E = 2 \int d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) \quad (31)$$

であり、 $f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (32)$$

である。

絶対零度では $f(\varepsilon)$ は $\varepsilon < \mu$ のところでは 1、 $\varepsilon = \mu$ では 1/2、 $\varepsilon > \mu$ では 0 となる階段関数である。これから少し温度が高くなった状態は、 ε が μ の値となる近くで、階段関数がすこしなだらかな関数になっている。具体的には μ を中心に $k_B T$ 程度の幅の部分において、階段関数からのずれが顕著となる。この差に注目すると積分が実行できる。

実際には、 $f(\varepsilon)$ ではなく、 $f'(\varepsilon)$ の微分を考えるとよい。 $f'(\varepsilon)$ は、幅 $k_B T$ の鋭いピークを持った関数になっている。一般に、任意の関数 $g(\varepsilon)$ に対して、

$$F(T) = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (33)$$

という積分を計算しよう。 $g(\varepsilon)$ の積分を

$$G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon g(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (34)$$

と置くと、求めたい積分 $F(T)$ は部分積分により

$$F(T) = \int_0^\infty \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon = - \int_0^\infty G(\varepsilon) f'(\varepsilon) d\varepsilon \quad (35)$$

ここで $G(\varepsilon)$ は十分滑らかな関数であるのに対して、 $f'(\varepsilon)$ は $\varepsilon = \mu$ を中心に鋭いピークを持った関数である。このため $G(\varepsilon)$ を $\varepsilon = \mu$ の周りでテイラー展開して

$$F(T) = - \int_0^\infty \left\{ G(\mu) + (\varepsilon - \mu)G'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu)^2 G''(\mu) + \dots \right\} f'(\varepsilon) d\varepsilon \quad (36)$$

とする。 $G(\mu)$, $G'(\mu)$ などは積分と関係ない定数なので、積分の外に出せて、 ε 積分を実行すればよい。また、

$$f'(\varepsilon) = -\beta \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} = -\beta \frac{1}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)(e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)} \quad (37)$$

と書けるので、 $f'(\varepsilon)$ は $\varepsilon - \mu$ に関して偶関数である。さらに $f'(\varepsilon)$ が鋭いピークを持つ関数であるということから、積分領域を広げて $-\infty$ から ∞ までと変更してよい。この結果、

$$\int_{-\infty}^\infty f'(\varepsilon) d\varepsilon = -1, \quad \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \mu) f'(\varepsilon) d\varepsilon = 0 \quad (38)$$

とわかる。第 3 項の積分は

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \mu)^2 f'(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_{-\infty}^\infty x^2 (-\beta) \frac{e^{\beta x}}{(e^{\beta x} + 1)^2} dx \\ &= -2(k_B T)^2 \int_0^\infty z^2 \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} dz \quad (z = \beta x) \text{ と変数変換した} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -2(k_B T)^2 \left[-z^2 \frac{1}{e^z + 1} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2z \frac{1}{e^z + 1} dz \right] \\
&= 4(k_B T)^2 \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty (-1)^n z e^{-nz} dz \\
&= 4(k_B T)^2 \sum_{n=1}^\infty (-1)^n \frac{1}{n^2} \\
&= 4(k_B T)^2 \left(-\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} + 2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(2n)^2} \right) \\
&= -2(k_B T)^2 \zeta(2)
\end{aligned} \tag{39}$$

となる。最後の $\zeta(2)$ は、ツェータ関数で、

$$\zeta(2) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \tag{40}$$

であることが知られている。結局

$$F(T) = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) + \dots \tag{41}$$

ということが分かる。これは $k_B T/\mu$ のべき展開となっている。

4.4.1 化学ポテンシャル

この一般的な Sommerfeld 展開を N の式に当てはめると、 $G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon D(\varepsilon') d\varepsilon'$ と取ればよいので、 $G''(\varepsilon) = D'(\varepsilon)$ であることを考慮して

$$N = 2 \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \left[\int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + \dots \right] \tag{42}$$

を得る。

一方 $T = 0$ では、 $\mu = \varepsilon_F$ であり、 $N = 2 \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon$ である。このことから有限温度では $\mu = \varepsilon_F + \delta\mu(T)$ と置いて、 $\delta\mu(T)$ が十分小さいとして右边を

$$N + 2 \left[\delta\mu(T) D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\varepsilon_F) + \dots \right] \tag{43}$$

と評価する。これが左辺の N と等しいためには、カッコ内が 0 でなくてはならず、このことから

$$\delta\mu(T) = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \tag{44}$$

つまり

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \tag{45}$$

というように、化学ポテンシャル μ は温度の二乗に比例して現象する ($D'(\varepsilon_F) > 0$ のとき)、ということが分かる。図で書くと、こういうことである。(図省略)

4.4.2 電子比熱

同じように Sommerfeld 展開を全エネルギー E の式に当てはめると、 $G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon'$ と取ることを考慮して

$$\begin{aligned} E &= 2 \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \left[\int_0^\mu \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (D(\mu) + \mu D'(\mu)) + \dots \right] \\ &= E_F + 2 \left[\delta\mu(T) \varepsilon_F D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (D(\varepsilon_F) + \varepsilon_F D'(\varepsilon_F)) + \dots \right] \end{aligned} \quad (46)$$

を得る。最後に上で求めた $\delta\mu(T)$ を代入すると

$$E = E_F + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 D(\varepsilon_F) + \dots \quad (47)$$

となる。フェルミエネルギーでの状態密度 $D(\varepsilon_F)$ と温度の二乗に比例して大きくなる。

このエネルギーを温度で偏微分したものが比熱となるので、電子による比熱は

$$C = \frac{dE}{dT} = \gamma T + O(T^3) \quad (48)$$

と書いて、

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D(\varepsilon_F) \quad (49)$$

となる。 γ を測定すれば、フェルミエネルギーでの状態密度 $D(\varepsilon_F)$ が直接得られることがわかる。

実験データの整理としてよく行われるのは、 C/T を縦軸、 T^2 を横軸にとると、 y 軸の切片が γ となる。また、線の傾きが T^3 の比例係数を与える。 T^3 の比熱は、電子からくるものより、格子比熱からくるものの方が一般に大きい。

4.4.3 比熱からわかること

たとえば自由電子の場合であれば、3次元の自由電子の状態密度を用いて電子比熱は

$$C = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 T \frac{N}{\varepsilon_F} = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \quad (50)$$

となる。もし電子が自由に運動する古典粒子であるとする、等分配則により全エネルギーが $E = \frac{3}{2} k_B T N$ となるので比熱は $C = \frac{3}{2} k_B N$ となる。上の式の $N k_B \frac{\pi^2}{2}$ の部分が大体これに相当する。この値に後半の $\frac{k_B T}{\varepsilon_F}$ が掛け算されている。これが量子効果をあらわしている。Pauli の排他則により、電子はエネルギーの低い方からフェルミ面まで詰まっている。詰まっている部分は動けないので、比熱には寄与しない。比熱に寄与できるのはフェルミエネルギー近傍の $k_B T$ くらいのエネルギーを持つ電子だけになる。これは、全電子数を 1 とすると、 $\frac{k_B T}{\varepsilon_F}$ くらいしかないので、 $N k_B \frac{\pi^2}{2}$ にこれが掛け算された比熱が得られるのである。