

# 金属における電子比熱の近似計算

清水 共\*

## Approximate Calculation of the Electronic Specific Heat in the Metal

Tomo SHIMIZU\*

### Abstract

The purpose of this study is to derive the approximate formula for the electronic specific heat in the metal. Processes of the approximate calculation are introduced. The calculation process is handled in detail by using graphs of the Fermi-Dirac distribution function and the derived function. An approach of this report assists that students understand the calculation process.

*Keywords:* Sommerfeld expression, Fermi-Dirac distribution function, specific heat

## 1 はじめに

黒沢氏による著書”物性論”において、金属の自由電子論で電子比熱を解析するにあたり、Fermi 温度  $T_F$ 、絶対零度における Fermi エネルギー  $\varepsilon_F^0$  に対して、

$T \ll T_F$  なら変化は非常に小さく

$$\varepsilon_F \cong \varepsilon_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (1)$$

で与えられる。このとき電子系の全エネルギーは、この  $\varepsilon_F$  を使って

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ & \cong \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 + \frac{\pi^2}{4} N k_b \frac{T^2}{T_F} \end{aligned} \quad (2)$$

のようになる。これを  $T$  で微分すると電子比熱が出てくる。

と書かれている<sup>1)</sup>。

黒沢氏にならって  $1 \text{ mol}$  当たりの電子比熱  $C(T)$  を計算すると、次式が導出されることになる。

$$C(T) = \frac{\pi^2}{2} z R \frac{T}{T_F} \quad (3)$$

ここで、 $z$  は原子価、 $R$  は気体定数であり、伝導電子の数  $N = z N_A$ 、 $N_A$  は Avogadro 数である。

固体物理の講義において物質の性質を議論する上で、比熱はとても重要なファクターであり様々な本で同様に取り上げられる物性値である。一方で、昨今の学生（特に高専生）を対象として考えれば、数学的な基礎力の低下から各種計算式の導出を行う能力に非常な危機感を覚える。上記の電子比熱式の導出を例とすれば、とても学生の独力のみで式 (3) の導出が可能であるか不安であり、私が担当する固体物理の講義を例にとれば独力での解決は絶望的である。しかしながら、多くの学生は数学としての数式の解析や近似計算の手法を十分理解している。即ち、応用問題への対応能力が不十分であると分析している。そこで、この電子比熱の計算を例に取り、数学

\*香川高等専門学校詫間キャンパス 電子システム工学科

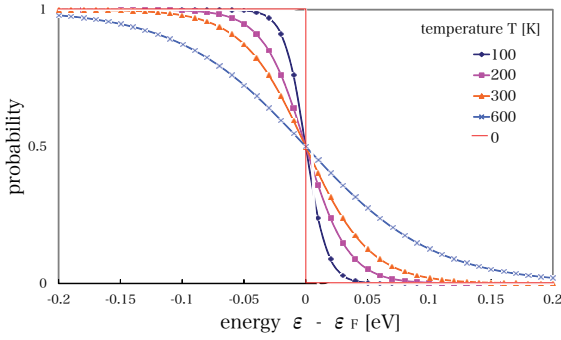


図 1: Fermi-Dirac 分布関数の温度依存性

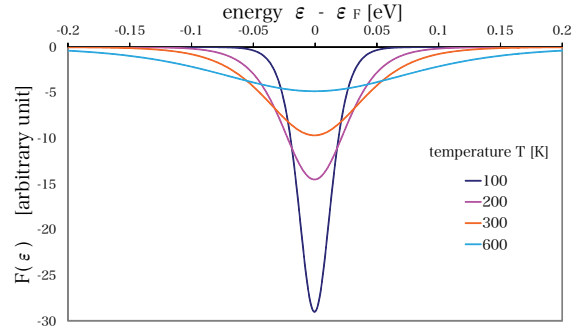


図 2: Fermi-Dirac 分布関数の導関数

で修得している解析手法がどのように役立つかを学生の目線で導出することを本報告書の目的の一つとする。

## 2 金属の伝導電子

金属の伝導電子を解析するに当たり、電子は理想 Fermi 気体 (自由電子気体) として扱われる。Fermi-Dirac 分布関数を解析に用いることで、古典的自由粒子では考慮されなかった電子比熱を定量的により正確に計算することが可能となる。次式が、Fermi-Dirac 分布関数である。

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

ここで、 $k_B$  は Boltzmann constant,  $T$  は絶対温度,  $\varepsilon_F$  は Fermi エネルギーである。図 1 は、上式 (4) に対して数値計算により温度依存性をグラフ化している。

電子系の全エネルギー  $E_t$  は、エネルギー状態密度関数である  $g(\varepsilon)$  を用いて次式で表される。

$$E_t = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5)$$

電子比熱  $C(T)$  は上式から次式により導出される。

$$C(T) = \frac{\partial E_t}{\partial T} \quad (6)$$

ここで、式 (4),(5) から明らかのように、 $E_t$  は超越関数を含んだ定積分という複雑な計算となる。そこで、計算に導入されるのが常套手段の一つである近似計算である。ここでは、Taylor 展開を用いた 2 次近似と、Fermi-Dirac 分布関数の関数の特異性を利用した近似計算を利用する。この近似計算により、Fermi-Dirac 分布関数に従う系において、( $T \ll T_F$  における) 強く縮退した Fermi 粒子を扱うときに

便利な展開公式が次式に示す Sommerfeld 展開である。

$$\int_0^\infty h(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \cong \int_0^{\varepsilon_F} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 h'(\varepsilon_F) \quad (7)$$

ここで、 $h(\varepsilon)$  はエネルギー  $\varepsilon$  に関する任意関数であり、 $f(\varepsilon)$  は式 (4) の Fermi-Dirac 分布関数である。

この Sommerfeld 展開が、電子比熱計算における近似計算の要になる。よって、まず上記した近似計算に留意して Sommerfeld 展開である式 (7) を証明する。

$$I = \int_0^\infty h(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8)$$

ここで、 $\frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon} = h(\varepsilon)$  であり、 $H(\varepsilon)$  は  $H(0) = 0$  を満たす任意関数とすると、 $I$  は部分積分により次式となる。

$$I = [H(\varepsilon) f(\varepsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty H(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (9)$$

右辺第 1 項は、仮定した  $H(0) = 0$  と Fermi-Dirac 分布関数の性質として、図 1 にも描かれるように  $f(\infty) = 0$  から零となる。よって、

$$I = - \int_0^\infty H(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (10)$$

となる。ここで、注目すべき関数が Fermi-Dirac 分布関数の導関数  $F(\varepsilon) = \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}$  である。図 2 に、有限温度として図 1 と同じ範囲で  $F(\varepsilon)$  を描画する。図から分かるように、常温 ( $T = 300[K]$ ) 程度であれば  $\varepsilon = \varepsilon_F$  近傍以外において導関数  $F(\varepsilon)$  がほぼ零となり、低温になるほど  $\varepsilon = \varepsilon_F$  で鋭いピークを持つ関数となる。そこで、次式のように  $H(\varepsilon)$  も  $\varepsilon = \varepsilon_F$

の周りで Taylor 展開<sup>1</sup>を用いて 2 次で近似する。

$$H(\varepsilon) \cong H(\varepsilon_F) + (\varepsilon - \varepsilon_F) H'(\varepsilon_F) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 H''(\varepsilon_F) \quad (11)$$

式 (11) の近似式を式 (10) へ代入すると、

$$I \cong - \int_0^\infty \left[ H(\varepsilon_F) + (\varepsilon - \varepsilon_F) H'(\varepsilon_F) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 H''(\varepsilon_F) \right] F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (12)$$

となり、

$$\begin{aligned} I &\cong -H(\varepsilon_F) \int_0^\infty F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &\quad - H'(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &\quad - \frac{1}{2} H''(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= -H(\varepsilon_F) I_1 - H'(\varepsilon_F) I_2 - \frac{1}{2} H''(\varepsilon_F) I_3 \end{aligned} \quad (13)$$

となる。次に、右辺各項の定積分 ( $I_1, I_2, I_3$ ) についてそれぞれ別途考える。

- 右辺第 1 項

$$I_1 = [f(\varepsilon)]_0^\infty = -1 \quad (14)$$

図 1, 2 から分かるように、 $I_1$  の値が算出される。

- 右辺第 2 項

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} \right\}' d\varepsilon \\ &= \int_{-\varepsilon_F}^\infty x \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{x}{k_B T}\right)} \right\}' dx \\ &= \int_{-\varepsilon_F}^\infty \frac{\frac{-x}{k_B T}}{2 + \exp\left(\frac{x}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-x}{k_B T}\right)} dx \\ &\cong \int_{-\infty}^\infty \frac{\frac{-x}{k_B T}}{2 + \exp\left(\frac{x}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-x}{k_B T}\right)} dx \\ &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

まず、 $\varepsilon - \varepsilon_F = x$  を使用した  $x$  への変数変換をする。Fermi-Dirac 分布関数の導関数である

<sup>1</sup> $y(x)$  に関する  $x = a$  での Taylor 展開公式

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$$

$F(\varepsilon)$  は微分計算や図 2 から明らかなように  $x$  に関しての偶関数である。ここでは、次の近似計算を導入する。 $F(\varepsilon)$  は図 2 から明らかなように  $\varepsilon = \varepsilon_F$  を中心にピーク値をもち急峻に変化する関数であるため、定積分の下限値 ( $-\varepsilon_F$ ) を  $-\infty$  に近似する。結果として、 $I_2$  は積分区間が対称な奇関数の積分は零となる。

- 右辺第 3 項

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &\cong \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 F(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= -(k_B T)^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \\ &= -\frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (16)$$

まず、第 2 項の  $I_2$  の計算と同様に積分下限値を近似する。 $\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} = x$  を使用した  $x$  への変数変換を用いて、次の積分公式を利用する。

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} \quad (17)$$

定積分 ( $I_1, I_2, I_3$ ) を式 (13) に代入して、 $h(\varepsilon)$  を用いて表すと次式となり、式 (7) の Sommerfeld 展開が導出される。

$$\begin{aligned} I &\cong H(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H''(\varepsilon_F) \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 h'(\varepsilon_F) \end{aligned} \quad (18)$$

Sommerfeld 展開を利用する下準備ができたので、式 (5) を利用した電子系の全エネルギー計算に移る。ここで、3 次元自由電子近似におけるエネルギー状態密度  $g(\varepsilon)$  は次式で与えられる。

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} V m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (19)$$

ここで、 $V$  は結晶の体積、 $m$  は電子の質量である。計算を扱いやすくするために、次式に示す  $g^*(\varepsilon)$  と係数  $A$  を導入する。

$$g^*(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon) = A \varepsilon^{\frac{3}{2}} \quad (20)$$

上式を利用すれば、 $E_t$  は Sommerfeld 展開を用い

て次式のように展開できる。

$$\begin{aligned}
 E_t &= \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} f(\varepsilon) g^*(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &\cong \int_0^{\varepsilon_F} g^*(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g^{*'}(\varepsilon_F) \\
 &= \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &\quad + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \{g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)\} \\
 &= \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &\quad + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F)
 \end{aligned} \tag{21}$$

ここでは、次式の関係を用いている。

$$g'(\varepsilon) = \frac{1}{2} A \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \tag{22}$$

$$\varepsilon_F g'(\varepsilon_F) = \frac{1}{2} A \varepsilon_F^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} g(\varepsilon_F) \tag{23}$$

次に、式 (21) の右辺各項をそれぞれ別々に計算する。

- 右辺第 1 項 ( $R_1$ )

$$\begin{aligned}
 R_1 &= \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \left[ \frac{2}{5} A \varepsilon^{\frac{5}{2}} \right]_0^{\varepsilon_F} \\
 &= \frac{2}{5} A \varepsilon_F^{\frac{5}{2}}
 \end{aligned} \tag{24}$$

上式に、式 (1) の Fermi エネルギーを代入して、 $T \ll T_F$  の関係から  $\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \cong 0$  での Maclaurin 展開<sup>2</sup>を用いた 1 次近似の計算をする。

$$\begin{aligned}
 R_1 &\cong \frac{2}{5} A \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}^{\frac{5}{2}} \\
 &\cong \frac{2}{5} A \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{25}$$

ここで、伝導電子数  $N$  と状態密度の関係は次式で与えられる。

$$N = G(\varepsilon_F^0) = \frac{2}{3} \varepsilon_F^0 g(\varepsilon_F^0) = \frac{2}{3} A \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \tag{26}$$

また、 $k_B T_F = \varepsilon_F^0$  の関係から式 (26) を式 (25) に代入して次式を得る。

$$R_1 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 - \frac{\pi^2}{8} N k_B \frac{T^2}{T_F} \tag{27}$$

- 右辺第 2 項 ( $R_2$ )

$$\begin{aligned}
 R_2 &= \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) \\
 &= \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 A \varepsilon_F^{\frac{1}{2}} \\
 &\cong \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 A \varepsilon_F^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\} \\
 &= \frac{3\pi^2}{8} (k_B T)^2 \frac{N}{\varepsilon_F^0} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\} \\
 &= \frac{3\pi^2}{8} N k_B \frac{T^2}{T_F} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\} \\
 &\cong \frac{3\pi^2}{8} N k_B \frac{T^2}{T_F}
 \end{aligned} \tag{28}$$

上式では、第 1 項の  $R_1$  の計算と同様に  $\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \cong 0$  での Maclaurin 展開を用いた 1 次近似の計算をする。また、 $T \ll T_F$  より  $\frac{T}{T_F}$  の 2 次の項を近似して無視する。

各項の計算結果 ( $R_1, R_2$ ) を式 (21) に代入すると、式 (2) で示した電子系の全エネルギーが次式として導出される。

$$\begin{aligned}
 E_t &= R_1 + R_2 \\
 &\cong \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 - \frac{\pi^2}{8} N k_B \frac{T^2}{T_F} + \frac{3\pi^2}{8} N k_B \frac{T^2}{T_F} \\
 &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 + \frac{\pi^2}{4} N k_B \frac{T^2}{T_F}
 \end{aligned} \tag{29}$$

電子比熱  $C(T)$  は上式 (29) を式 (6) に代入することによって導出される。

$$\begin{aligned}
 C(T) &\cong \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 + \frac{\pi^2}{4} N k_B \frac{T^2}{T_F} \right\} \\
 &= \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}
 \end{aligned} \tag{30}$$

ここで、気体定数  $R = N_A k_B$  と伝導電子数  $N = z N_A$  の関係から電子比熱は気体定数を用いて次式

<sup>2</sup> $x \cong 0$  での Maclaurin 展開による 1 次近似

$(1-x)^n \cong 1-nx$

で表すことも可能である。

$$C(T) = \frac{\pi^2}{2} zR \frac{T}{T_F} \quad (31)$$

### 3 おわりに

金属の伝導電子に起因する電子比熱を学生目線で導出した。特に、近似計算においては丁寧な記述が行われている。Fermi-Dirac 分布関数に関しては、その導関数を含めて数値計算によるグラフ化を行い計算過程の理解を深める一助としている。この分布関数のグラフ化は学生が計算式を導出する目的とは別途、半導体を学習するための演習課題として有用である。単に計算式を解析的に解くことに満足させず、問題を多面的にとらえる手法の一つとして視覚化という手段を与えている。この報告書が、一般論として工学を学ぶ高専生の一助となれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 黒沢達美 著, "基礎物理学選書 9. 物性論-固体を中心とした-(改訂版)", 裳華房, pp.55-58, 2001