$\boxed{\text{注意}}$これは講義ノートではありません。計算の要点を抜粋しただけのものです。

## ６-A 平均エネルギー

Sommerfeld の公式: $\int_0^{+\infty} f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = G(\mu)+\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 G''(\mu)+\cdots$　　但し $G(\varepsilon)=\int_0^{\varepsilon} d\varepsilon\, g(\varepsilon)$

$g(\varepsilon)=\varepsilon D(\varepsilon)$ とおくと、$E=2\int_0^{+\infty} f(\varepsilon)\underbrace{\varepsilon D(\varepsilon)}_{\equiv g(\varepsilon)}d\varepsilon = 2G(\mu)+2\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 G''(\mu)+\cdots$

ここに、前回の結果[5-E] $\mu(T)=\varepsilon_F-\frac{\pi^2}{6}\frac{D_0'}{D_0}(k_B T)^2$ を代入して、$O(T^2)$ まで残すと、

$$E=2G(\varepsilon_F)+\underbrace{G'(\varepsilon_F)}_{D_0\,\varepsilon_F}\cdot\underbrace{2\Delta\mu}_{-\frac{\pi^2}{3}\frac{D_0'}{D_0}(k_B T)^2}+\frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2(D_0+\varepsilon_F D_0')+O(T^4)=2G(\varepsilon_F)+\frac{\pi^2}{3}k_B^2 T^2 D_0+\cdots$$

ここで $2G(\varepsilon_F)=\int_0^{\varepsilon_F} 2D(\varepsilon)\varepsilon\, d\varepsilon = 2\int_{k<k_F}\varepsilon d\vec{k} = 2\int_0^{k_F}\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\cdot 4\pi k^2 dk=\frac{\pi 4\hbar^2 k_F^5}{5m}$ を代入すれば、

$E=\frac{3}{5}N\varepsilon_F+\frac{\pi^2}{3}D_0(k_B T)^2+\cdots$ を得る。

## ６-B 比熱

$C=\frac{\partial E}{\partial T}=\underbrace{\frac{2\pi^2}{3}D_0 k_B^2}_{\gamma} T$　　注）状態密度にスピンの寄与を入れている場合は $\frac{\pi^2}{3}$

$D_0=\frac{3N}{2\varepsilon}$ に注意すると、$C=\frac{\pi^2}{3}\frac{3N}{2\varepsilon_F}k_B^2 T=\pi^2\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\underbrace{\left(N\frac{k_B}{2}\right)}_{\text{古典的理想気体の比熱}}$

フェルミ面近傍の、エネルギー幅 $T$ 程度の電子しか比熱に寄与していない。
∵低いエネルギーのところに居る電子は、排他律のために上へ上がれない
⇒ 熱エネルギーを与えられても受け取れない

## ６-C 高温での化学ポテンシャル（三次元自由電子の状態密度を $A\sqrt{\varepsilon}$ と置いた）

$$N=2\int_0^{\infty}d\varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon)=\int_0^{\infty}\frac{d\varepsilon\, A\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\approx\int_0^{\infty}d\varepsilon\, A\sqrt{\varepsilon}e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}=Ae^{\beta\mu}\int_0^{\infty}d\varepsilon\sqrt{\varepsilon}e^{-\beta\varepsilon}$$

$\sqrt{\varepsilon}\equiv x$ とおいて、$=Ae^{\beta\mu}\int_0^{\infty}xe^{-\beta x^2}dx^2=2Ae^{\beta\mu}\int_0^{\infty}x^2e^{-\beta x^2}dx=2Ae^{\beta\mu}\frac{\sqrt{\pi/\beta}}{4\beta}=\frac{\sqrt{\pi}Ae^{\beta\mu}}{2\beta^{3/2}}$

ここで、$\frac{\sqrt{\pi/\beta}}{2}=\int_0^{\infty}e^{-\beta x^2}dx=xe^{-\beta x^2}\Big|_0^{\infty}-\int_0^{\infty}x(-2\beta x)e^{-\beta x^2}dx=2\beta\int_0^{\infty}x^2e^{-\beta x^2}dx$ より、

$\therefore\frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^{3/2}}=\int_0^{\infty}x^2e^{-\beta x^2}dx$ となることを使った。

$A$ を求めると、$N=2\int_0^{\varepsilon_F}D(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\varepsilon_F}A\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon=\frac{2}{3}A\varepsilon_F^{3/2}$ より $A=\frac{3}{2}N\varepsilon_F^{-3/2}$

$$\therefore e^{\beta\mu} = \frac{4(\beta\varepsilon_{\mathrm{F}})^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{T_{\mathrm{F}}}{T}\right)^{3/2}$$

$T \to \infty$で、右辺→０であるから、$\mu \to$負の方向にどんどん大きくなる

## ６-D Fermion の大分配関数

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_{n_0, n_1, \cdots, n'_0, n'_1, \cdots = 0,1} e^{-\beta\left(n_0\varepsilon_0 + n'_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + n'_1\varepsilon_1 + \cdots - \mu(n_0 + n'_0 + n'_1 + n_1 + \cdots)\right)} = \left(1 + e^{-\beta(e_0 - \mu)}\right)^2 \left(1 + e^{-\beta(e_1 - \mu)}\right)^2 \cdots$$

但し、$n_j, n'_j$ は、スピン↓、↑のそれぞれの占有数

## ６-E ヘルムホルツの自由エネルギー

[1-H]より、$PV = k_{\mathrm{B}}T \log Z_{\mathrm{G}} = k_{\mathrm{B}}T \sum_j 2\log\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\right) = 2k_{\mathrm{B}}T\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, D(\varepsilon) \log\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right)$

部分積分で、$PV = 2k_{\mathrm{B}}T\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, N(\varepsilon)\dfrac{\beta\, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} = 2\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, N(\varepsilon)\dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = 2\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, N(\varepsilon)\, f(\varepsilon)$

但し、$N(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon\, D(\varepsilon)$,　$Q(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon\, N(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon\, N(\varepsilon)$ とおいた。

これに *Sommerfeld* の公式を適用すると、$PV = 2Q(\mu) + 2\cdot\dfrac{\pi^2}{6}(k_{\mathrm{B}}T)^2 \cdot Q''(\mu)$となるので、

$\mu(T) = \varepsilon_{\mathrm{F}} - \dfrac{\pi^2}{6}\dfrac{D'_0}{D_0}(k_{\mathrm{B}}T)^2$ を代入して、テイラー展開すると、

第一項：　$Q(\mu) = Q(\underbrace{\mu(T=0)}_{\varepsilon_{\mathrm{F}}} + \underbrace{\delta\mu}_{(\mu - \varepsilon_{\mathrm{F}})}) = Q(\varepsilon_{\mathrm{F}}) + \delta\mu\,\underbrace{Q'(\varepsilon_{\mathrm{F}})}_{N(\varepsilon_{\mathrm{F}})} + \cdots \approx Q(\varepsilon_{\mathrm{F}}) + (\mu - \varepsilon_{\mathrm{F}})N(\varepsilon_{\mathrm{F}})$

第二項：　$2\cdot\dfrac{\pi^2}{6}(k_{\mathrm{B}}T)^2 \cdot \underbrace{Q''(\mu)}_{D(\mu)} \approx \dfrac{\pi^2}{3}(k_{\mathrm{B}}T)^2 \cdot D(\varepsilon_{\mathrm{F}})$

ここで、状態密度$2D(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$　但し、$A = \dfrac{3}{2}N\varepsilon_{\mathrm{F}}^{-3/2}$ より、 $N(\varepsilon),\ Q(\varepsilon)$を求めれば、

$2N(\varepsilon_{\mathrm{F}}) = N$ ,　$Q(\varepsilon_{\mathrm{F}}) = \dfrac{2}{5}B\varepsilon_{\mathrm{F}}^{5/2} = \dfrac{2}{5}\left(\dfrac{N}{2\varepsilon_{\mathrm{F}}^{3/2}}\right)\varepsilon_{\mathrm{F}}^{5/2} = \dfrac{N\varepsilon_{\mathrm{F}}}{5}$ なので、代入して、

$$F = \mu N - PV = \mu N - \left(\mu N - \frac{3}{5}N\varepsilon_{\mathrm{F}} + \frac{\pi^2}{3}(k_{\mathrm{B}}T)^2 D(\varepsilon_{\mathrm{F}})\right) = \frac{3}{5}N\varepsilon_{\mathrm{F}} - \frac{\pi^2}{3}(k_{\mathrm{B}}T)^2 D_0$$

絶対零度では確かに、$F \to \langle E \rangle = \dfrac{3}{5}N\varepsilon_{\mathrm{F}}$ に一致　[4-E]

## ６-F エントロピー

$S = -\dfrac{\partial F}{\partial T} = \dfrac{2\pi^2}{3}k_{\mathrm{B}}^2 D_0 T$　となり、確かに、絶対零度でゼロになる。(熱力学第三法則)

c.f.　古典理想気体では負に発散 ⇒ 無限に小さく縮まってしまうので当然。

ザッカーテトロードの公式

$$\frac{S}{N} = k_{\mathrm{B}}\left(\log\frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2}\right), \quad \lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}}$$ ≡ 熱的ドブロイ波長