

§ 15 フェルミ分布とボーズ分布の応用

低温における理想フェルミ気体は、金属自由電子（伝導電子）のモデルや原子核を構成する核子（中性子と陽子）などのモデルとなる。一方、理想ボゾン気体は、低温での「ボーズ・アインシュタイン凝縮」の存在を示唆し、極低温での ${}^4\text{He}$ の挙動を理解する上で重要である。また、光子気体から空洞輻射（黒体輻射）を考える上でも重要である。この問題は次章（§ 16）で議論する。

15-1) 絶対 0 度におけるフェルミ分布

理想フェルミ気体を前提にすれば、前節の結果から、フェルミ粒子が「準位 ε_r を占有する平均粒子数 \bar{n}_r 」は、次のフェルミ分布関数で与えられる。

$$\bar{n}_r = \frac{e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} + 1} \quad \text{§ 14-(24)}$$

このフェルミ分布関数は、エネルギーを連続変数にすると、

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

である。この分布関数で $T \rightarrow 0$ の絶対 0 度の場合を考えよう。

まず、 $(\varepsilon - \mu) < 0$ の場合は、 $T \rightarrow 0$ の時、 $(\varepsilon - \mu)/k_B T \rightarrow -\infty$ であり、 $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \rightarrow 0$ となる。 ε が僅かであっても μ よりも低ければ、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \rightarrow 1 \quad (2)$$

であり、 $\varepsilon < \mu(T=0)$ であるエネルギー準位の平均占有数は 1 に漸近する(図 15-1-A)。即ち、 $\varepsilon < \mu(T=0)$ であるエネルギー準位はフェルミ粒子に占有されることを意味する(図 15-1-B)。

一方、 $(\varepsilon - \mu) > 0$ の場合は、 $T \rightarrow 0$ の時、 $(\varepsilon - \mu)/k_B T \rightarrow +\infty$ であり、 $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \rightarrow +\infty$

となるから、たとえ ε の方が μ よりも僅かに高いとしても、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \rightarrow 0 \quad (3)$$

となる．平均占有数は 0 に漸近する(図 15-1-A)．従って、 $\varepsilon > \mu(T=0)$ を満足するエネルギー準位は、フェルミ粒子に全く占有されない (図 15-1-B)．

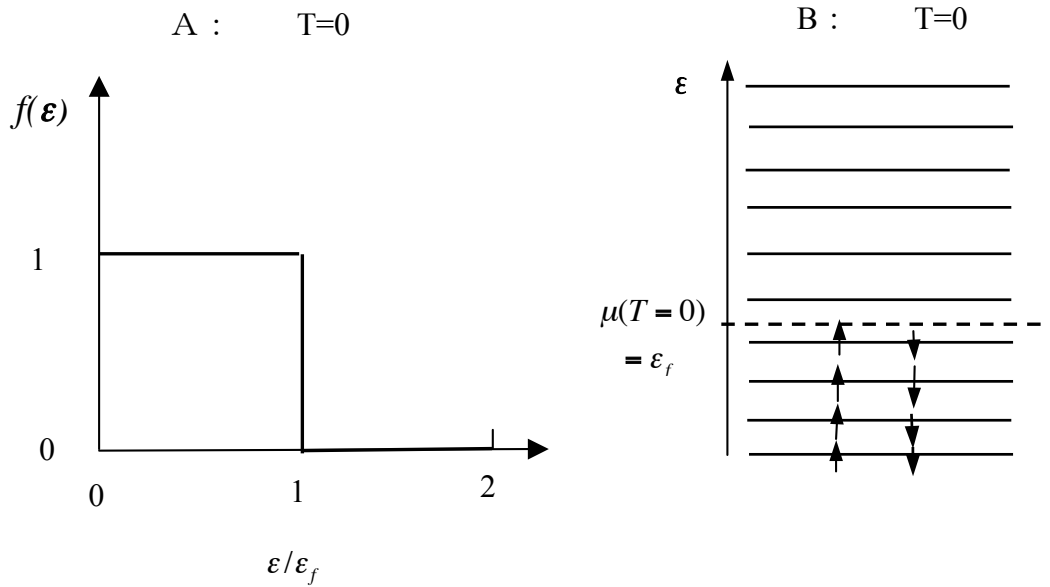


図 15-1. A : 絶対 0 度におけるフェルミ分布関数と、B : 絶対 0 度でフェルミ粒子が 1 粒子エネルギー準位を占有する状態 (8 個のフェルミ粒子の場合の模式図)． $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ はフェルミ・エネルギーと呼ばれる．

絶対 0 度におけるフェルミ分布関数は、図 15-1-A に示すように、 $\varepsilon = \mu(T=0)$ でステップ状の変化を示し、

$$f(\varepsilon) = 1 \quad (\varepsilon < \mu), \quad f(\varepsilon) = 0 \quad (\varepsilon > \mu)$$

となる階段 (ステップ) 関数である． $\mu(T=0)$ の値はフェルミ・エネルギー (ε_f) と呼ばれる． $\varepsilon = \mu(T=0) = \varepsilon_f$ より低い準位はフェルミ粒子によって全て占有さ

れているが、 $\varepsilon = \mu(T=0) \equiv \varepsilon_f$ より高い準位は全く占有されておらず、粒子が存在しない空準位となっている。この両者の境界に当るエネルギー値が、フェルミ・エネルギー (ε_f) $\varepsilon = \mu(T=0) \equiv \varepsilon_f$ に対応する。フェルミ・エネルギー (Fermi energy, ε_f) はフェルミ準位 (Fermi level) とも呼ばれる。

多数のフェルミ粒子がある時、絶対零度では、一粒子エネルギー準位は、低い方から順番に占められて行く。これにより、系全体のエネルギーを最小にすることが出来る。その時、電子のようなフェルミ粒子の場合、パウリの排他原理により、各一粒子エネルギー準位は最大 1 個のフェルミ粒子が占有するだけである。図 15-1-B では、各横棒が「スピンを無視した場合の一粒子エネルギー準位」を表す。スピンの自由度は「上向き」か「下向き」かの 2 つであるから、各横棒の準位をスピンが異なる 2 個のフェルミ粒子が占有する形になる。最下位の準位から、スピンの異なる 2 個の粒子が順番に占有して行き、全ての粒子の占有が終わる最高のエネルギー準位が、 $\varepsilon = \mu(T=0) \equiv \varepsilon_f$ である。これが、フェルミ粒子の絶対零度での化学ポテンシャルであり、同時に、これがフェルミ・エネルギーである。フェルミ・エネルギーを温度に換算したものはフェルミ温度 (Fermi temperature) と呼ばれる。

$$\varepsilon_f \equiv k_B T_f \quad (4)$$

このフェルミ粒子に、金属の自由電子 (伝導電子) を当てはめると、図 15-1 が示す状況は、絶対零度における金属の自由電子の挙動をかなり良く説明できる。金属は電気伝導性に優れていることがその特徴であるが、金属を加熱すると電子が飛び出してくる事実 (熱電子) や金属の表面に紫外線を照射すると電子が飛び出してくる事実 (光電効果) が知られている。これは、金属をなす元素

単体の価電子が比較的自由的な電子として金属中に存在することを示している。

これをフェルミ分布から考える為には、絶対 0 度の場合だけではなく、これより高い有限の温度でのフェルミ分布がどうなるかについて考えねばならない。

15-2) 温度条件が $0 < T \ll T_f$ である時のフェルミ分布

前章の図 14-1 では、 $(\epsilon_f - \mu)/k_B T \gg 1$ で $f(\epsilon_f) \ll 1$ となる古典領域 (classical regime) で、フェルミ分布関数、ボゾン分布関数、ボルツマン分布関数の三つは収束し、三つの分布関数の相互の違いがなくなることを示した。この古典領域と絶対 0 度の間の領域ではどのような状況になっているかを考えたい。即ち、絶対 0 度よりも僅かに高い温度 ($0 < T \ll T_f$) でフェルミ分布はどうなるかを考えたい。その為には、フェルミ・エネルギー、フェルミ温度、化学ポテンシャルの温度依存性などについてもう少し説明が必要となる。

<フェルミ・エネルギー、フェルミ温度、化学ポテンシャルの値>

§ 14-4 で述べたように、体積 V の中に N 個の自由粒子があるとする、エネルギー範囲 $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ に含まれる 1 粒子量子状態数は、

$$\Omega(\epsilon)d\epsilon = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \epsilon^{1/2} \cdot d\epsilon \quad \text{§ 14-4 (32)}$$

であるから、これにフェルミ粒子の平均占有数 $\bar{n}_r = \bar{n}(\epsilon)$ を掛けた結果 $\bar{n}(\epsilon) \cdot \Omega(\epsilon)d\epsilon$ が、エネルギー範囲 $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ を占有するフェルミ粒子数になる。フェルミ粒子の平均占有数 $\bar{n}_r = \bar{n}(\epsilon)$ は、§ 14-3-(24)で与えられる。

$$\bar{n}_r = \frac{e^{-(\epsilon_f - \mu)/k_B T}}{1 + e^{-(\epsilon_f - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_f - \mu)/k_B T} + 1} \quad \text{§ 14-3-(24)}$$

ここではエネルギー ε を連続変数で考え、 $\bar{n}_r = \bar{n}(\varepsilon)$ とするので、§ 14-3-(24)は、

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (5)$$

として使う。従って、以下のように、 $\bar{n}(\varepsilon) \cdot \Omega(\varepsilon)$ を $(0-\infty)$ の全エネルギー範囲で積分した結果が全粒子数 N である。

$$N = \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \bar{n}(\varepsilon) \cdot \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \cdot d\varepsilon \quad (6)$$

これはエネルギー ε に関する定積分だから、エネルギー ε は(6)には残っていない。

結局、(6)は化学ポテンシャル μ を $\mu(T, V, N)$ として定める積分方程式である。だから、 (T, V, N) の内の何れか一つ、例えば、 T が変化すれば、化学ポテンシャル μ も変化することを示している。

まずは、絶対0度の場合を(6)から考え、フェルミ・エネルギーがどのように表現されるかを見てみよう。絶対0度では、 $\varepsilon = \mu(T=0) \equiv \varepsilon_f$ より高いエネルギー準位は全て空準位で、粒子は存在しないから、(6)での積分の上限である ∞ は $\varepsilon_f \equiv \mu(T=0)$ で置き換えることができる。図 15-1-A から判るように、 $\varepsilon = (0, \varepsilon_f)$ の範囲では、 $\bar{n}(\varepsilon) = 1$ だから、(6)は

$$\begin{aligned} N &= \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_f} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} (\varepsilon_f)^{3/2} \end{aligned} \quad (7)$$

となる。これをフェルミ・エネルギーについての表現に直せば、

$$\varepsilon_f = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{g \cdot V}\right)^{2/3} \quad (8)$$

となる。フェルミ・エネルギーは、フェルミ粒子の質量の逆数に比例し、かつ、

粒子密度 (N/V) の $2/3$ 乗に比例することが判る。フェルミ温度は、(4)の

$\varepsilon_f \equiv k_B T_f$ で定義されるから,

$$T_f = \left(\frac{\hbar^2}{2m \cdot k_B} \right) \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{g \cdot V} \right)^{2/3} \quad (9)$$

である．後に議論するように，元素単体金属の電子のフェルミ・エネルギーとフェルミ温度は，概ね， $\varepsilon_f \approx (1-10) \text{ eV}$ ， $T_f \approx (1-10) \times 10^4 \text{ K}$ の範囲に入る．

金属の自由電子のフェルミ温度は**常温よりはるかに高温である**ことに注意．

積分方程式(6)を， $\mu(T, V, N)$ についての簡単な表式に直すことは困難である．しかし，絶対0度よりも僅かに高い温度($0 < T \ll T_f$)であれば，化学ポテンシャル μ は次のように近似出来る（この具体的な導出は**付録 10**を参照されたい）．

$$\mu(T) \approx \varepsilon_f \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 \right] \quad (10)$$

絶対0度では， $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ であるから， $0 < T \ll T_f$ の条件では，温度が上昇するにつれて，化学ポテンシャル μ は減少する．

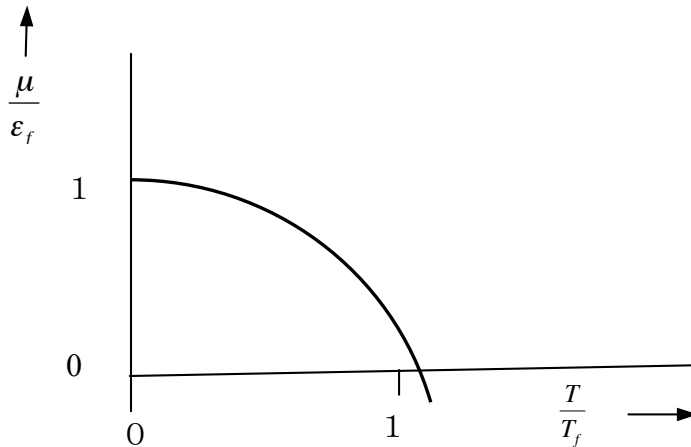


図 15-2. 近似式(10)によれば， $0 < T/T_f \ll 1$ で温度上昇と共に化学ポテンシャル μ は減少する．

(10)の近似式からすると $0 < T/T_f \leq 1.1$ では $\mu \geq 0$ で， $T/T_f > 1.1$ では $\mu < 0$ となる

(図 15-2)．しかし，この近似式は，絶対0度よりも僅かに高い温度($0 < T \ll T_f$)

を前提にしていることに注意が必要である．また，元素単体金属の電子のフェルミ温度は， $T_f \approx (1-10) \times 10^4 K$ であるから，常温 $T = 300K$ との比は

$$\frac{T}{T_f} \approx \frac{300K}{(1-10) \times 10^4 K} = 0.03 - 0.003 \quad (11)$$

のオーダーである．だから，「絶対0度よりも僅かに高い温度 ($0 < T \ll T_f$)」に該当する．これより，常温 $T = 300K$ での金属中の電子については，実質的には

$$\mu(T) \approx \varepsilon_f \quad (12)$$

と考えて良い．(11)の T/T_f が十分に0に近いので，常温 $T = 300K$ であっても， $T \approx 0 K$ の状況を想定して良い．重要なのは T そのものではなく， T/T_f である．

< $0 < T \ll T_f$ におけるフェルミ分布関数：フェルミ縮退 >

以上の結果に留意して， $0 < T \ll T_f$ におけるフェルミ分布関数とフェルミ粒子

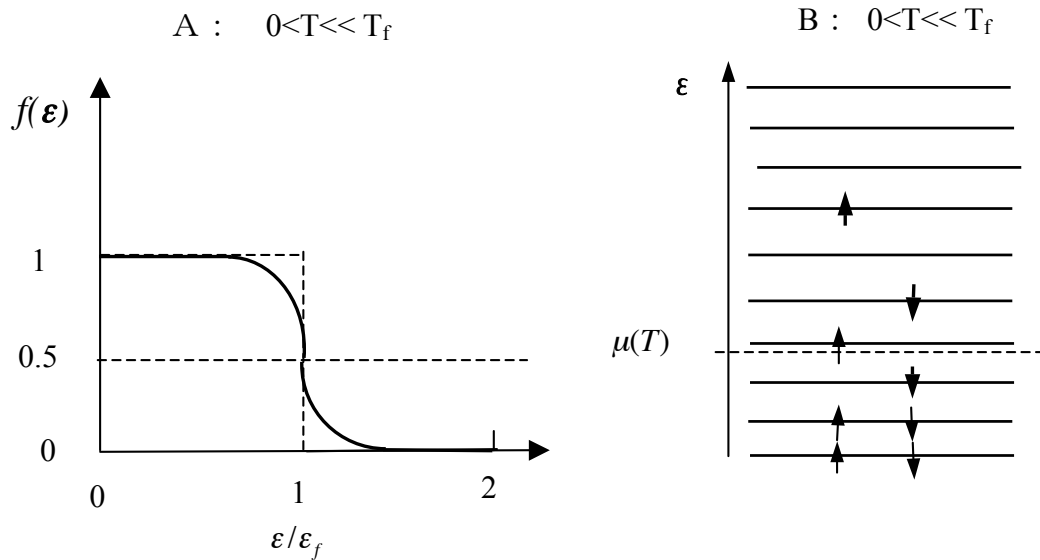


図 15-3. A : $0 < T \ll T_f$ におけるフェルミ分布関数, B : $0 < T \ll T_f$ でフェルミ粒子が1粒子エネルギー準位を占有する状態 (フェルミ粒子が8個である場合の模式図)．

の1粒子準位の占有状態を模式的に描いた結果が、図 15-3 である。図 15-1 との違いとともに、類似性にも注意。

絶対0度では $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ より僅かに下の準位にあったフェルミ粒子の一部は、熱的励起により、 $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ より上の準位をしめる。その為、 $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ 直上の準位を占める粒子数は0から僅かに増加し、これに対応して、 $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ 直下の準位の占有数は1から僅かに小さくなる。結果として、絶対0度の時のステップ関数は角が取れた形に変わる。この温度条件では、化学ポテンシャル $\mu(T)$ は、 $\mu(T=0) = \varepsilon_f$ より僅かに低い位置にあり、 $\mu(T) < \mu(T=0) = \varepsilon_f$ である。

ただし、既に指摘したように $0 < T \ll T_f$ の条件がある限り、(12) の $\mu(T) \approx \varepsilon_f$ が成立している。熱的励起でフェルミ・エネルギーより上位も準位を占めうる粒子は、絶対0度でフェルミ・エネルギー直下の準位を占めていた少数の粒子に限定される。絶対0度でフェルミ・エネルギーより下の準位を占有している多数のフェルミ粒子は、すぐ上の準位が空準位ではないため、熱的には励起され得ない。 $0 < T \ll T_f$ では、フェルミ・レベル付近の少数の粒子は別として、大部分のフェルミ粒子は絶対0度での状況と同じで、「満杯に詰め込まれて、全く身動き出来ない状態」、「熱的に励起されない状態」にある。このような理想フェルミ気体は**フェルミ縮退**を起こしていると表現される。 $T=0$ の状態は完全フェルミ縮退と呼ばれる。 $0 < T \ll T_f$ の条件はもとより、 $T < T_f$ の条件があればフェルミ縮退を考えねばならない。フェルミ温度はフェルミ縮退を考えるべきかどうかを決める目安を与える。

一方、図 15-4 は、 $T_f < T$ におけるフェルミ分布関数とフェルミ粒子が1粒子エネルギー準位を占有する状況を模式的に示したものである。 $T_f < T$ の条件は

(10) から, $\mu(T)/\varepsilon_f < 0$ であり, これは $\mu(T) < 0$ を意味する. 基底状態の
 一粒子エネルギー準位エネルギーは $\varepsilon \approx 0$ として良いから, 全ての ε に対して,
 $\varepsilon - \mu > 0$ である. 従って, $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} > 1$ であり, (1) の分布関数の値は,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} < 0.5 \quad (13)$$

である. ε が増大すれば $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \gg 1$ となり, $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \rightarrow 0$ となる.

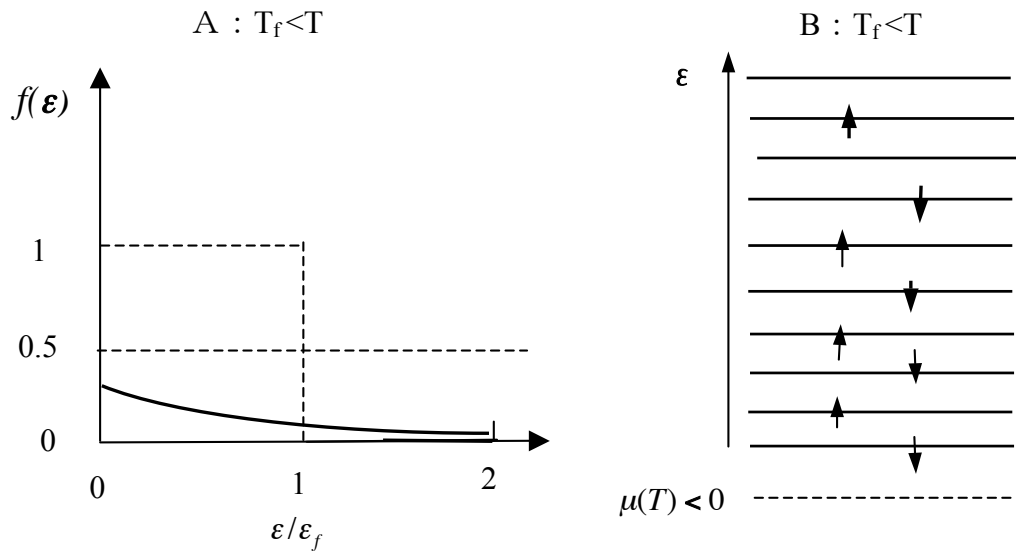


図 15-4. A : $T_f < T$ におけるフェルミ分布関数, B : $T_f < T$ でフェルミ粒子が 1 粒子エネルギー準位を占有する状態 (フェルミ粒子が 8 個である場合の模式図).

これは, 図 14.1 に示した古典領域の状態を意味しており, フェルミ分布関数は
 ボルツマン分布関数に一致する. 理想フェルミ分布関数が現実的に意味をもつ
 のは, 既に述べたように, 金属の伝導電子 (自由電子) に対して応用された場
 合のように, 温度条件が $0 < T \ll T_f$ である時のフェルミ分布であり, $T_f < T$ での
 フェルミ分布ではない.

15-3) 理想フェルミ気体のエネルギー，圧力，熱容量

$0 < T \ll T_f$ の温度条件では，理想フェルミ気体のエネルギーが温度の 2 乗に比例し，定積熱容量が温度の一次式となることは付録 10 に記した．ここではその結果だけを議論するが，圧力についての議論を追加する．

付録 10 で議論したように，理想フェルミ気体のエネルギーは， $0 < T \ll T_f$ の温度条件では，

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{6} \Omega(\mu_0) (k_B T)^2 \quad (\text{A10-28})$$

となり，絶対温度の 2 乗の比例する．また，絶対 0 度のエネルギー E_0 は，

$$E_{(T=0)} = E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_f \quad (\text{A10-31})$$

であり，0 ではないことにも注意． N は粒子数で， ε_f はフェルミ・エネルギーで

$$\varepsilon_f = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{g \cdot V} \right)^{2/3} \quad \S 15-1(8)$$

となる．

このように，絶対 0 度のエネルギーは 0 ではなく，体積 V に依存している．

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_f = \frac{3}{5} N \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{g} \right)^{2/3} \cdot (V)^{-2/3}$$

だから，理想フェルミ気体は絶対 0 度においても圧力 p を有する．

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right) = \frac{2}{5} N \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{g} \right)^{2/3} \cdot (V)^{-5/3} \\ &= \frac{2}{5} \cdot \left(\frac{N}{V} \right) \cdot \varepsilon_f \end{aligned} \quad (14)$$

この絶対 0 度の理想フェルミ気体の圧力がどの程度の値になるかを，(14)を金属

の自由電子に当てはめることで見積もってみよう．必要な $(\frac{N}{V})$ と ε_f のデータは

Kittle⁴⁾⁹⁾に基づく．単位の変換は以下の式に依る．

$$1 (eV/cm^3) = 1.602 \times 10^{-19} (J/cm^3) = 1.602 \times 10^{-19} \times 10 (bar)$$

1 bar=10⁶ dyne/cm² は CGS 単位系での圧力単位である． SI 単位系での圧力の単位は，パスカル (Pa) で，1Pa=1(N/m²)， 1bar=10⁵Pa， 1 kbar=10⁸Pa=0.1GPa である．厳密には，1 気圧=1.01325 bar = 101325 Pa であるが，1 bar は 1 気圧(atm) として良い． 幾つかの金属自由電子の P(K=0) (bar)は以下の値となる．

金属	(N/V) (個/cm ³) 電子濃度	ε_f (eV)	P(K=0) (bar)
Li	4.70x10 ²²	4.72	14.2 x10 ⁴
Na	2.65 x10 ²²	3.23	5.59 x10 ⁴
K	1.40 x10 ²²	2.12	1.90 x10 ⁴
Cu	8.45 x10 ²²	7.00	37.9 x10 ⁴
Ag	5.85 x10 ²²	5.48	20.5 x10 ⁴
Au	5.90 x10 ²²	5.51	20.9 x10 ⁴
Be	24.2 x10 ²²	14.14	219 x10 ⁴
Zn	13.10 x10 ²²	9.30	78.1 x10 ⁴
Al	18.06 x10 ²²	11.63	135 x10 ⁴

P(K=0)の値は，20kbar から 2Mbar の範囲に入る．非常に大きい圧力値である．

圧力の比較の為に，半径が 6400km である地球内部の圧力を考える．深度 100km

で約 30kbar, 深度 1000km で約 400kbar, 深度 4000km で 2Mbar の圧力状態が実現していると理解されているので, 20kbar から 2Mbar の縮退圧が如何に大きいか判る. ある種の星では, その星の質量が大きい為に, 星自体が自己重力によって潰れてしまうことが考えられる. 重力崩壊と呼ばれる. しかし, 白色矮星では縮退した電子気体の圧力によって重力崩壊に歯止めがかかっていると考えられている. また, 中性子星 (パルサー) の重力崩壊も, 中性子の縮退圧により歯止めがかけられていると考えられている. 白色矮星, 中性子星の内部におけるフェルミ粒子の縮退圧力の議論は, Rosser⁶⁾, Kittel and Kroemar⁴⁶⁾, グライナー他⁶⁰⁾などの教科書を参照されたい.

理想フェルミ気体の定積熱容量は, $0 < T \ll T_f$ の温度条件では,

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{\pi^2}{3} \Omega(\mu_0)(k_B)^2 T = \frac{\pi^2}{2} N \frac{(k_B)^2 T}{\varepsilon_f} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_f}\right) \quad (\text{A10-32})$$

である. 極低温では理想フェルミ気体の定積熱容量は温度の一次式で与えられる. ボルツマン粒子での定積熱容量 $C_v = (3/2)k_B N$ と比べると, オーダーとして因子 (T/T_f) だけ小さい. 通常の金属の自由電子では $T_f \approx (1-10) \times 10^4 K$ だから, 低温-常温での金属の熱容量に対する自由電子の寄与は小さく, 金属の熱容量の殆どは原子の格子振動による. しかし, 絶縁体化合物の結晶とは異なり, 極低温では自由電子による熱容量への寄与は無視出来ない. 低温での格子振動による結晶の熱容量は, Debye 理論により, 絶対温度の 3 乗に比例する (§ 12-2). 従って, 低温における金属の定積熱容量 $C_v(\text{metal})$ は, フェルミ粒子としての自由電子と格子振動する金属原子の両方の寄与を考えて,

$$C_v(\text{metal}) = \gamma T + AT^3 \quad (15)$$

と表現できる． γ が自由電子の熱容量係数で， A が格子振動の寄与を表現する係数である．実験データとの対応を調べる為に，(14)の両辺を T で割った式が使われる．

$$C_V(\text{metal})/T = \gamma + AT^2 \quad (16)$$

実験データから $C_V(\text{metal})/T$ を作り，これを T^2 に対してプロットして，実験データ $C_V(\text{metal})$ から γ と A を同時決めることが出来る．多くの金属の極低温の熱容量測定結果は，(16)式を満たすことが知られている^{4,9)}．その例を図 15-5 に示す．

図 12-1 と図 12-2 に示したデータから温度が 0 K から 5 K に入るものをプロットした結果である．これらのデータは図 12-1 に述べたように一昔前に報告された値であるが， $\gamma \doteq 0.5(\text{mJ/mol/K}^2)$ であることが判る．

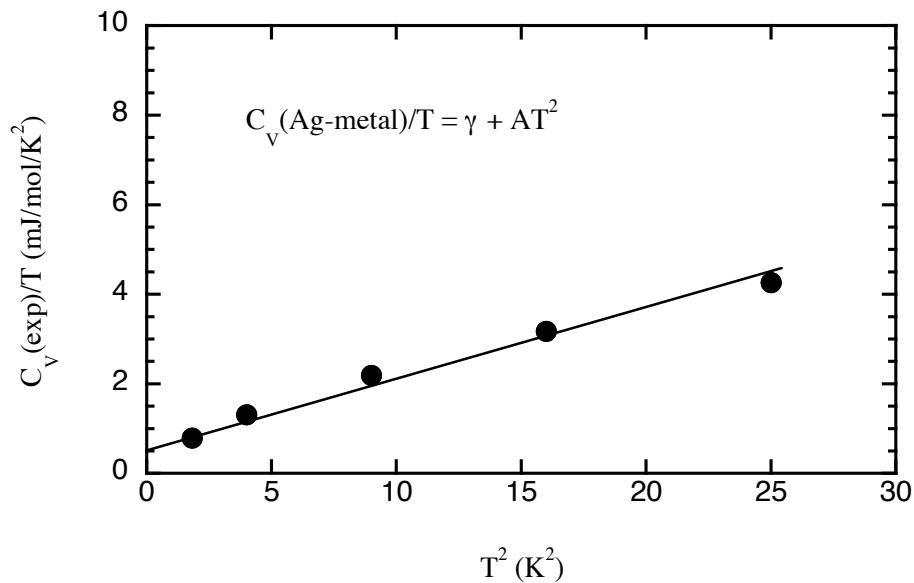


図 15-5. 銀に対する C_V/T vs. T^2 プロット．直線勾配は格子振動に依る係数 A を与え， $T = 0$ での切片が電子熱容量係数 $\gamma \doteq 0.5(\text{mJ/mol/K}^2)$ を与える．図 12-1 と図 12-2 に示したもののから 0 ～ 5 K のデータだけを示している．現在では，高精度データから $\gamma = 0.645(\text{mJ/mol/K}^2)$ とされているが^{4,9)}，ここに示したデータもほぼ同一の γ を与える．

現在受け入れられている $\gamma(\text{Ag})=0.645(\text{mJ/mol/K}^2)^{4,9)}$ と比べてもほぼ一致する値である。

15-4) 金属からの熱電子の放出

金属内部の伝導電子は、金属を高温に加熱すると、その一部が金属の表面から外部に飛び出してくることが知られている。この現象は熱電子放出 (thermoelectronic emission) と呼ばれ、放出される電子は熱電子(thermoelectron) と呼ばれる。金属を陰極として適当な電位与え、飛び出してくる電子を全て陽極に集める時、観測される電流は次のようになる。

$$i = AT^2 \exp(-\phi_w / k_B T) \quad (17)$$

ϕ_w は仕事関数 (work function) で、A は比例定数である。(17) は Richardson の式

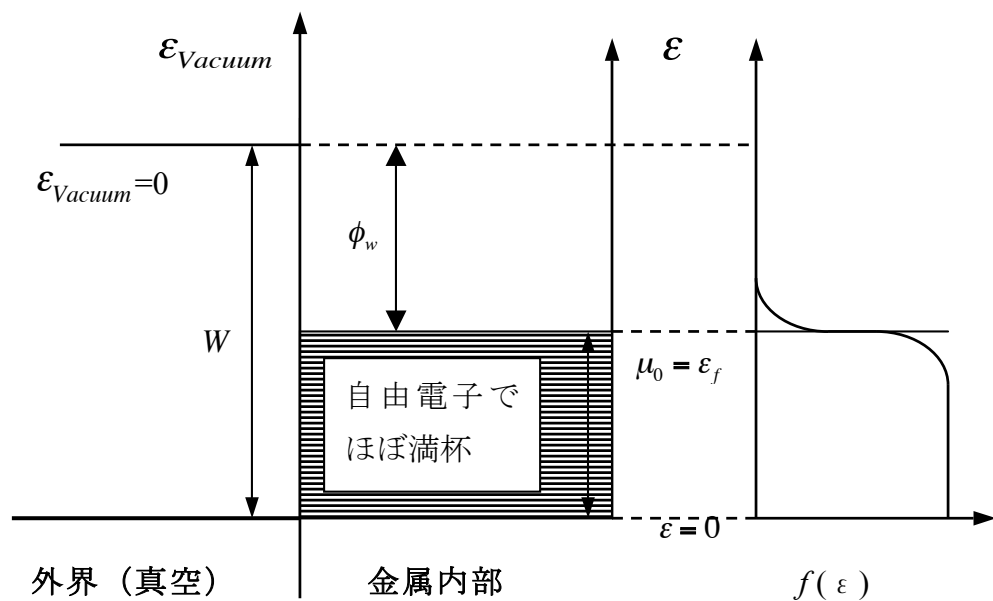


図 15-6. 金属内部の自由電子が外界 (真空) に飛び出てくる為には、 ϕ_w のエネルギーを得る必要がある。外界側と金属内部ではエネルギー = 0 の取り方が異なるので注意が必要である (本文を参照のこと)。

と呼ばれている。高温に加熱しない限り、電子が外に出てくることは無く、通常の状態では、金属の伝導電子は金属内部にある。金属内部の伝導電子を自由に動ける電子と考え、自由電子(free electrons)と呼ぶ。Sommerfeld による自由電子理論である。そして、これらを縮退した電子気体（理想フェルミ気体）と見なす。このような気体が、「井戸」の形をした外側より W だけ低いポテンシャル・エネルギーで特徴付けられる「容器」に入っていると考える（図 15-6）。 ϕ_w は仕事関数、 $\mu_0 = \varepsilon_f$ はフェルミ準位で、 $W = \phi_w + \mu_0$ の関係にある。通常は、外界の真空のエネルギー準位を 0 に採用し、真空準位 $\varepsilon_{(\text{vacuum})} = 0$ と記す。しかし、この外界の 0 準位はこれまで議論してきた金属内部エネルギー = 0 の基準とは一致しない。この二つのエネルギー = 0 の基準の差が $W = \phi_w + \mu_0$ になっている（図 15-6）。

自由電子を収容する井戸型ポテンシャルの底は、外界の真空準位 $\varepsilon_{(\text{vacuum})} = 0$ から測ると、 $-W = -(\phi_w + \mu_0)$ にある。電子は、近似的に、フェルミ・エネルギーの準位まで満たされているから、このようなフェルミ・エネルギーの準位近傍を占める電子が ϕ_w だけ熱的に励起されれば、真空準位 $\varepsilon_{(\text{vacuum})} = 0$ に達し、外界に放出される。(17) の Richardson の式の因子 $\exp(-\phi_w/k_B T)$ はこのことを示している。Richardson の式の導出については、他のテキスト^{2, 5, 24, 60)} を参照されたい。

自由電子理論では、井戸型ポテンシャル（図 15-6）の底はフラットと考えている。しかし、金属は結晶構造を持ち、その金属元素の正イオンが規則的な結晶格子を作っている。従って、ポテンシャル（図 15-6）の底は、実際はフラットではなく、結晶構造の周期性和矛盾しない周期的ポテンシャルが実現して

いるはずである．周期的ポテンシャルを **Schrödinger** 方程式と組み合わせると，電子の存在が許されないエネルギー範囲も生じる (**Kittel**^{4 9)} の第 7 章)．図 15-6 の自由電子の考え方が良く当てはまるのは，I 族 (アルカリ金属)，II 族 (アルカリ土類金属)，III 族の典型元素金属である．しかし，遷移金属には良いモデルとは言えない⁷⁴⁾．金属を含む固体の電子構造の問題は，**Kittel**^{4 9)}，**Cox, P. A.**⁷⁴⁾ や藤森⁷⁵⁾ の著書を参照するのが良い．

15-5) 絶対零度での理想ボーズ気体：ボーズ・アインシュタイン凝縮

量子論によれば， § 10-2-2 で既に述べた通り，箱の中の理想気体原子のような非局在の同一粒子の何れか一つを他から区別することはできない．そして，結果として，各粒子は，「フェルミ粒子」か「ボーズ粒子」のどちらかに区分される．その粒子のスピン量子数が半整数値(1/2, 3/2, 5/2, ...)である場合が「フェルミ粒子」で，粒子のスピン量子数が整数値(0, 1, 2, ...)である場合が「ボーズ粒子」である．

フェルミ粒子では，同一の 1 粒子量子状態(r)を占める粒子数には，

$$n_r = 0, 1 \quad \text{§ 14 (2)}$$

の制限がある．同種多粒子系の 2 個以上の粒子が同一の 1 粒子量子状態を占めることは出来ない．一方，ボーズ粒子は，

$$n_r = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad \text{§ 14 (3)}$$

の全ての非負整数を取ることが出来る．任意の一粒子状態を占めるボーズ粒子の粒子数には制限がない． § 14 で議論したように，「1 粒子エネルギー準位 ϵ_r を占有する平均粒子数 \bar{n}_r 」を与える粒子分布関数のことを，フェルミ分布関数，ボゾン分布関数と呼び，まとめて， $f(\epsilon_r)$ と表現する．

$$f(\epsilon_r) = \frac{e^{-(\epsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 \pm e^{-(\epsilon_r - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_r - \mu)/k_B T} \pm 1} \quad \text{§ 14 (30)}$$

+はフェルミ分布関数，-はボゾン分布関数である．それぞれ，単に，フェルミ分布とボーズ分布とも言う．絶対 0 度近辺に於ける理想フェルミ気体の挙動は，前節に述べたが，ここでは理想ボーズ気体の絶対 0 度付近に於ける挙動を考える．

ボーズ粒子は、§ 14 (2) , (3)によりフェルミ粒子とは異なり、任意の一粒子状態を占めるボーズ粒子の粒子数には制限がない。従って、粒子間の相互作用を持たない理想ボーズ気体が絶対 0 度にある時を考えると、全てのボーズ粒子はエネルギーの最も低い一粒子状態を占めるはずである (図 15-7)。

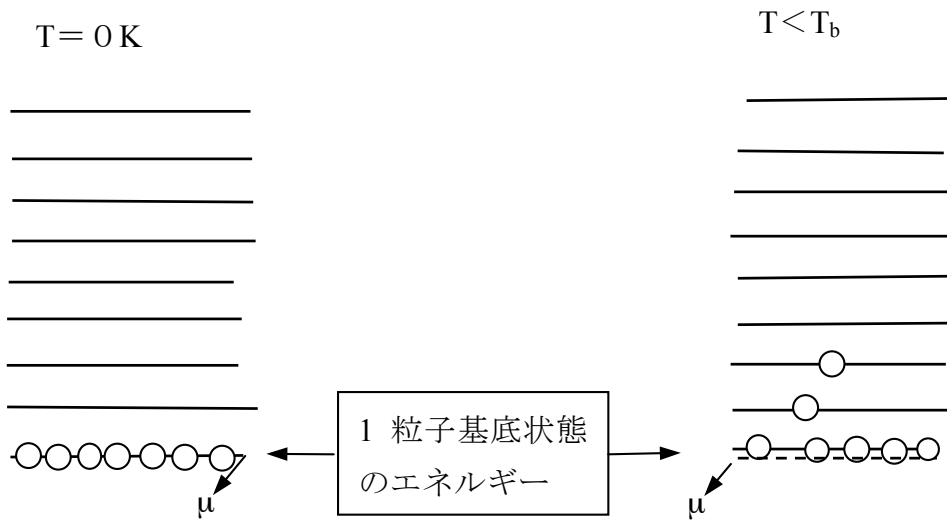


図 15-7. 絶対 0 度における 7 個のボーズ粒子からなる理想ボーズ気体. $T = 0 \text{ K}$ では、全ての粒子が 1 粒子基底状態を占める. T_b はボーズ・アインシュタイン凝縮温度 (全粒子が励起状態を占め始める温度) を意味し、 $T < T_b$ は、励起状態の粒子数は少なく、大部分の粒子は基底状態にある 0 度近傍の温度条件を意味する.

絶対 0 度に近い条件では、ボーズ粒子は 1 粒子基底状態を占めるように挙動するが、ごく一部は熱的励起により、励起状態も占めるに違いない (図 15-7 での $T < T_b$ の状態)。

さらに、ボーズ粒子に対する § 14 (30) は粒子数を表すから、一般に、

$$f(\epsilon_r) = \frac{e^{-(\epsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 - e^{-(\epsilon_r - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_r - \mu)/k_B T} - 1} \geq 0$$

でなければならない．これは分母の引き算が負にならないこと，

$$e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} - 1 > 0 \quad (1)$$

を意味し，その為には，

$$\varepsilon_r > \mu \quad (2)$$

でなければならない．従って，理想ボーズ気体の化学ポテンシャルは，最低の 1 粒子基底エネルギーよりも小さくなければならない．

一方，エネルギー＝0 の基準は，最低の 1 粒子基底エネルギーに取るのが通常の考え方であるから，われわれもこの基準を採用する．この基準と(2)から，理想ボーズ気体の化学ポテンシャルは負の値を取らねばならない．図 15-7 の $T = 0\text{ K}$ の場合は， μ （化学ポテンシャル）は限りなく 0 に近い負の値となり，実質的に $\mu = 0$ として良い． $T < T_b$ の場合は， μ は僅かに負の値をとるが近似的には $\mu \approx 0$ として良い．この理由は次節で述べる．

理想ボーズ気体は， $T \rightarrow 0$ の極限で一粒子基底状態に“落ち込み”，エネルギーも運動量も 0 である状態を占めることになる．この状況はボーズ・アインシュタイン凝縮と呼ばれる．§ 15-3 で述べたように，理想フェルミ気体は，以下のように，正の絶対 0 度のエネルギーを持ち，体積 V に依存した：

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_f = \frac{3}{5} N \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{g} \right)^{2/3} \cdot (V)^{-2/3}.$$

これと比べると，理想ボーズ気体は理想フェルミ気体と全く異なる挙動を示す．

地表の大気中には 5.24 ppm (体積分率) の He が含まれている．その 99.99986% が ^4He で，残りの 0.00014% が ^3He であるから，大気 He は ^4He と考えて良い．理想ボーズ気体の具体例である ^4He の場合，大気圧下での $T \rightarrow 0$ の過程では，

4.21K で液化が起こる．この液化は ^4He 粒子間の相互作用により生じていると理解すべきであり，理想気体の挙動とは対応しない．その為，理想ボーズ気体の挙動そのものを直接的に見ることはできない．しかし，幾つかの事実（§ 15-7）から， ^4He ではボーズ・アインシュタイン凝縮が生じていると考えられている．

15-6) ボーズ・アインシュタイン凝縮の温度

§ 14-4 で議論したように，体積 V の内部にある 1 個の粒子のエネルギーがエネルギー区間 $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ にある時，この区間に入る状態数は

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon \quad \text{§ 14-4 (32)}$$

である．ただし，内部自由度の縮退による因子 g を含めている．この状態数に粒子の平均占有数 $f(\varepsilon)$ を掛けたものが，エネルギー区間 $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ に存在する粒子数を与える．ここでは理想ボーズ気体を考えているから， $f(\varepsilon)$ はボゾン分布関数を使う．従って，エネルギー区間 $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ にあるボーズ粒子数 $n(\varepsilon)d\varepsilon$ は

$$\begin{aligned} n(\varepsilon)d\varepsilon &= \Omega(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\varepsilon^{1/2}}{[\exp\{(\varepsilon - \mu)/k_B T\} - 1]} \cdot d\varepsilon \end{aligned} \quad (3)$$

である．この式を $\varepsilon = 0 \sim \varepsilon = \infty$ まで積分した結果は全ボーズ粒子数 N である．

$$N = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{[\exp\{(\varepsilon - \mu)/k_B T\} - 1]} \cdot d\varepsilon \quad (4)$$

これは，理想ボーズ気体の全粒子数 N が， (V, μ, T) の関数として与えられることを意味する．この関係は， μ が (V, T, N) の関数として与えられると解釈することも出来る．しかしながら，(4) は高温では適切な結果を与えるが，以下に述べるように極低温では注意を要する．

絶対零度付近では、殆ど全てのボース粒子は一粒子基底状態にある (図 15-7). エネルギー = 0 の基準は一粒子基底状態に取るので、(4) 式は一粒子基底状態 ($\varepsilon = 0$) の粒子数をカウントしないことに注意が必要である. (4) は一粒子励起状態を取る粒子数のみをカウントしている. 即ち,

N : 全ボース粒子数

N_0 : 一粒子基底状態にあるボース粒子数

N_{ex} : 一粒子励起状態にあるボース粒子数

と表記すると,

$$N = N_0 + N_{ex} \quad (5)$$

であり、極低温においては、(4)は、全粒子数 N ではなく、一粒子励起状態にあるボース粒子数 N_{ex} を与える式である.

$$N_{ex} = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{[\exp\{(\varepsilon - \mu)/k_B T\} - 1]} \cdot d\varepsilon \quad (6)$$

一粒子基底状態にあるボース粒子数 N_0 は、(5) と (6) から,

$$N_0 = N - N_{ex} \quad (7)$$

である. $\varepsilon = 0$ では、(4) の ε に関する被積分関数は 0 であり、大部分の粒子が $\varepsilon = 0$ の基底状態を占める極低温状態では、このような $\varepsilon = 0$ の粒子数はカウントされない. カウントされるのは $\varepsilon > 0$ の励起状態にある粒子である. だから、(4) ではなく (6) として扱う必要がある. ただし、基底状態の粒子が少ない高温では $N_0 = N - N_{ex} \approx 0$, $N \approx N_{ex}$ となるので、(4) は (6) と同じように成立する.

絶対零度においては、全てのボース粒子は $\varepsilon = 0$ である基底状態を占めようとするから、ボース分布関数は、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\{(\varepsilon - \mu)/k_B T\} - 1} \rightarrow \frac{1}{\exp\{-\mu/k_B T\} - 1} \approx N \quad (8)$$

を意味する．故に，この近似式で分母と分子を逆にすれば

$$\exp(-\mu/k_B T) \approx 1 + 1/N \quad (9)$$

である．この両辺の自然対数をとると，

$$(-\mu/k_B T) \approx \ln(1 + 1/N) \approx 1/N \approx 0 \quad (10)$$

である．N をマクロスコピックな粒子数と考えれば，絶対零度では，化学ポテンシャル μ は負ではあるが，限りなく 0 に近く， $\mu = 0$ と考えて良い．図 15-7 の左図に示した化学ポテンシャル μ は(10)の関係を示している．

次に，図 15-7 の右図の状況を(6)を用いて考えてみる．(6)で $\mu \approx 0$ と近似すると，

$$N_{ex} = \frac{gV}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{\{\exp(\varepsilon/k_B T) - 1\}} \cdot d\varepsilon$$

である．ここで $x = \varepsilon/k_B T$ の変数変換を行うと，

$$N_{ex} = \frac{gV}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{x=0}^{\infty} \frac{x^{1/2}}{(e^x - 1)} dx \quad (11)$$

となるが，ここに現れる定積分は，ガンマ関数 $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ とツェータ関数

$\zeta(3/2) = 2.612$ の積になることが知られているので^{2, 17)}，

$$\int_{x=0}^{\infty} \frac{x^{1/2}}{(e^x - 1)} dx = \Gamma(3/2) \cdot \zeta(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612. \quad (12)$$

である．従って (11)は，

$$N_{ex} = 2.612 \cdot gV \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (13)$$

となり，絶対零度付近での励起状態の粒子数 N_{ex} が得られる．

この(13)の結果を用いて，全ボース粒子数 N が励起状態のボース粒子数 N_{ex} に

等しくなる温度 T_b を定義する．即ち，(13) で $N_{ex} \rightarrow N$ ， $T \rightarrow T_b$ とした結果から T_b を定める．

$$N = 2.612 \cdot gV \left(\frac{mk_B T_b}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (14)$$

を， T_b を与える式に書き直せば，

$$T_b = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{2.612 \cdot gV} \right)^{2/3} = \frac{3.31\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{gV} \right)^{2/3} \quad (15)$$

となる．このように定義される温度は何を意味するのだろうか？ 温度が下降する場合を考えれば，温度 T_b より低温になると基底状態の全粒子数 N_0 が無視出来なくなる．即ち，ボーズ・アインシュタイン凝縮が起こる．温度が上昇する場合で考えると， T_b 以下では基底状態に落ち込んだ粒子数 N_0 を無視できないが， T_b 以上の温度になるとこのような基底状態にある粒子数 N_0 を考える必要はなくなる．その意味で，温度 T_b はボーズ・アインシュタイン凝縮温度と呼ばれる．ボーズ・アインシュタイン凝縮の臨界温度と呼ぶ場合もある．

(13) と (14) の比をとれば， $\frac{N_{ex}}{N} = \left(\frac{T}{T_b} \right)^{3/2}$ となるから，

$$N_{ex} = N \left(\frac{T}{T_b} \right)^{3/2} \quad (16)$$

である．さらに，(5) の $N = N_0 + N_{ex}$ 関係から，

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_b} \right)^{3/2} \right] \quad (17)$$

である．これより， $0 < T < T_b$ の範囲では， N_0/N は 1 から 0 の範囲で変化する．

15-7) 極低温における ^4He の挙動

既に述べたように、一気圧の下で、 He は 4.21K 以下で液化するので、これより低温では理想ボゾン気体としての挙動は示さない。しかし、以下の事実から、実質的に ^4He である液体 He はボーズ・アインシュタイン凝縮の状態となっていてと理解されている。

1) He 以外の希ガスも含めて通常元素単体は、極低温で結晶となるが、 He だけが例外で、大気圧下の極低温で結晶ではなく液体であることが特異である。

図 15-8 は低圧・極低温での相平衡図の概略を示す。

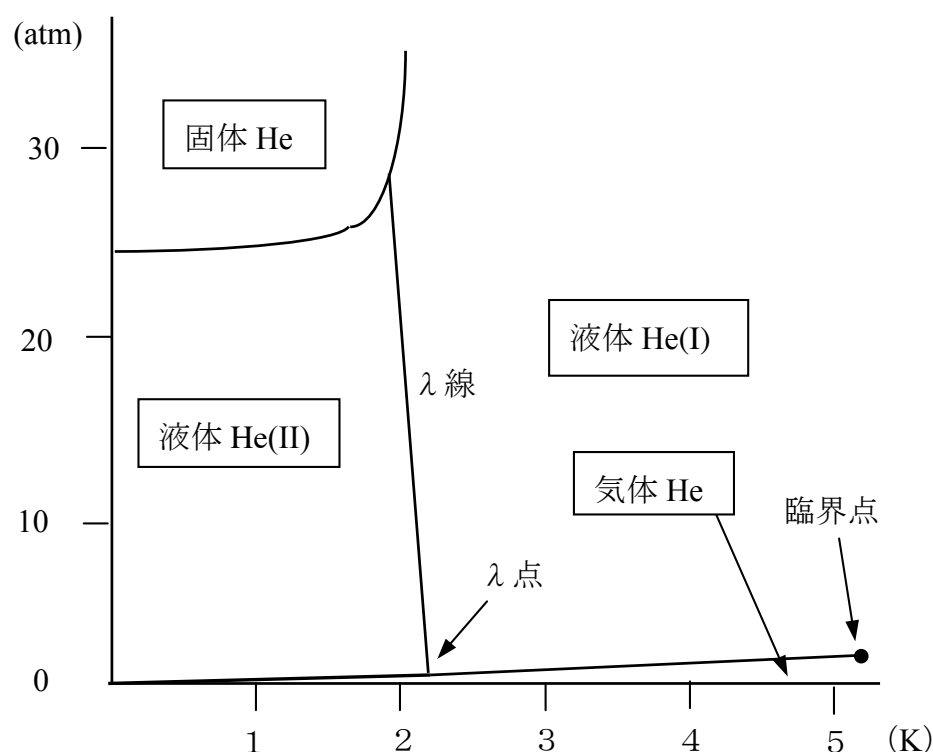


図 15-8. He の相平衡図. 絶対 0 度付近でも、25 気圧以下では結晶固体とはならない。

液体／気体の境界線は、臨界点 (5.2 K , 2.26 atm) から (0 K , 0 atm) の方向に向かう。この境界線は 1 気圧の等圧線と 4.21 K で交差する。大気圧下ではこの温

度で液化が起こる．この液体／気体の境界線は， λ 点 (2.17K, 0.051 atm) で He(I) と He(II) の液相間の転移（液体の凝集状態の変化）が起こる． λ 点は気体と二つの液相が共存する 3 重点である．もう一の三重点 (1.743 K, 29.9 atm) があり，ここでは一つの固相二つの液相が共存する．一成分系で異なる三つの相が共存する点が 3 重点で，Gibbs の phase rule から自由度は 0 となり，外部変数の温度と圧力が固定される．この二つの 3 重点をむすぶ二つの液相共存線が λ 線で，この線上で He(I) と He(II) の液相が共存する．

2) 液体 ^4He は 2.17K で熱容量の不連続（ λ 点と呼ばれる）を示し（図 15-9），

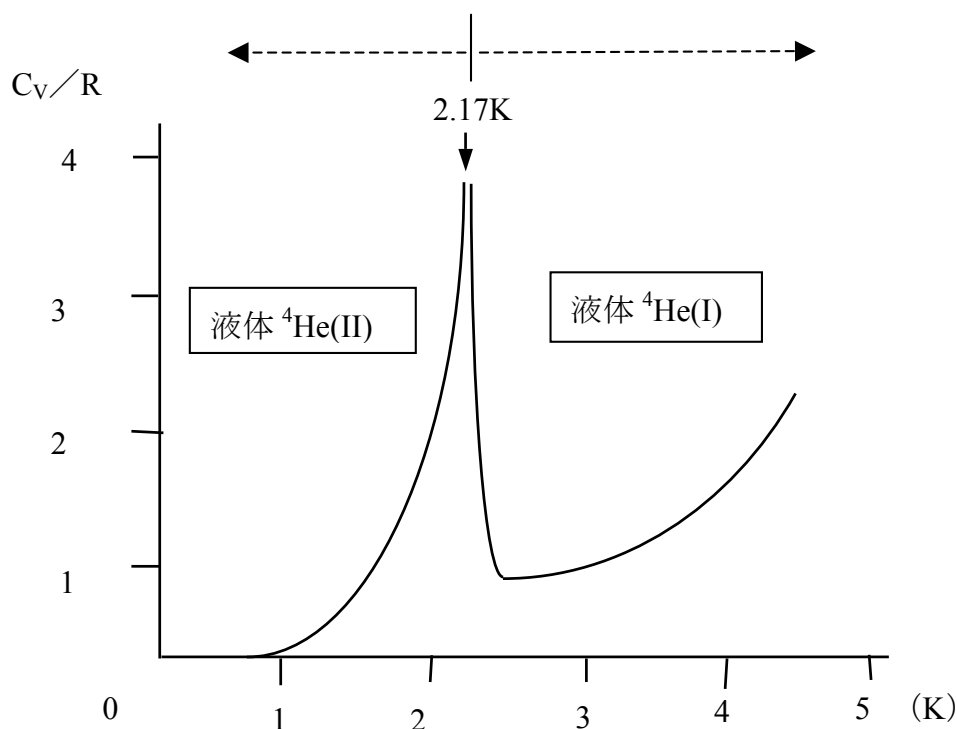


図 15-9. 液体 ^4He のモル定積熱容量の温度変化．熱容量は R で規格化されている． $T=2.17\text{ K}$ で，鋭いピークを示し，ギリシャ文字の“ λ ”に似た変化パターンを示すので， λ 型転移と呼ばれる．

2.17K より低温の液体 $^4\text{He(II)}$ と 2.17K より高温の液体 $^4\text{He(I)}$ では、凝集状態が明らかに異なっている。

3) 2.17K より低温の液体 $^4\text{He(II)}$ は、実質的に粘性抵抗が 0 の液体であり、超流動性がある。液体 $^4\text{He(I)}$ にはこのような特異性はない。

液体 $^4\text{He(II)}$ の方が、ボーズ・アインシュタイン凝縮に結びつく凝集状態にあると考えられている。ボーズ・アインシュタイン凝縮に対する考え方自体は、液体 $^4\text{He(II)}$ の問題を離れて、大きな問題に繋がっている。それは超伝導に対する BCS 理論である。

1911 年、オランダ・ライデン大学のカメリン・オネスは、4.18K で水銀 (Hg) の電気抵抗が 0 となる超伝導状態が生じることを示した。それ以後、他の元素単体金属でも、20K 以下の低温でそのような超伝導状態が確認されたが、その超伝導状態が何故生じるかは誰も説明することは出来なかった。1957 年、Bardeen, Cooper, Schrieffer の 3 名は、「格子振動のフォノンを媒介とする電子間の引力によりクーパー対と呼ばれる電子対が作られ、この電子対がボーズ・アインシュタイン凝縮を起こした状態が超伝導状態である」との考え方を提唱した。この 3 名の頭文字から BCS 理論と呼ばれている⁸⁸⁾。

BCS 理論の提唱から約 30 年後の 1986 年、ベドノルツとミュラーは、本来は絶縁体である銅酸化物において高温超伝導を発見し、大フィーバーとなった。高温とは、液体窒素温度 77 K より高い温度で超伝導が実現することを言う。その後も、化合物の高温超伝導物質は様々なものが発見されている。しかし、高温超伝導には BCS 理論とは異なる機構が考えられているが、問題はまだ解決されてはいない⁸⁸⁾。