

格子振動の統計力学

[1] 歴史的背景

- 格子比熱 (1mol) に対する Dulong-Petit 則 (1819)

$$C_{\text{ph}} = 3RT = 3N_A k_B T, \quad (R: \text{気体定数}; N_A: \text{アボガドロ数}) \quad (1)$$

理論的解釈: 1 振動子 (x_i, p_i) あたり $k_B T$ のエネルギー (等分配則成立)

しかし、後年の実験データは低温において Dulong-Petit 則からの逸脱を示し、 $T \rightarrow 0$ において $C_{\text{ph}} \rightarrow 0$ 。

- Einstein による格子比熱の理論 (1907)

格子振動に対して光子気体の Planck 理論を適用し、エネルギーが

$$E = \varepsilon_0 \quad : \text{Einstein モデル}$$

と波数 q に拠らないモデルを用いて C_{ph} を計算 (cf: 光電効果の理論は「奇跡の年」1905年)。

↓

格子比熱が低温で $C_{\text{ph}} \propto e^{-\varepsilon_0/k_B T}$ のようにゼロに近づくという結果。

Einstein 理論の成果と欠点:

- ★ 高温で Dulong-Petit 則に近づく
 - ★ $C_{\text{ph}}(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ の実験結果を再現
 - ★ $C_{\text{ph}} \propto e^{-\varepsilon_0/k_B T}$ の温度依存性は実験と矛盾 (実験結果は $C_{\text{ph}} \propto T^3$ の振る舞い)
- Debye による格子比熱の理論 (1912)

格子振動のエネルギーが

$$E_q = \hbar u q \quad (u \text{ は定数}) \quad : \text{Debye モデル}$$

と波数 q に線型に依存するモデルを用いて C_{ph} を計算。

↓

格子比熱が低温で $C_{\text{ph}} \propto T^3$ のようにゼロに近づくという結果

[2] 格子振動の統計力学

格子振動の統計力学を、以下の基本的仮定に基づいて構成する。

- 格子振動も量子化され、ボーズ統計に従う。量子化された格子振動をフォノン (phonon) と呼ぶことにする。
- フォノン数も光子数と同じく変化する。

仮定 (b) より、フォノンの化学ポテンシャルは、光子の場合と同様の考察により、

$$\mu = 0$$

となることがわかる。従って、熱平衡状態にあるフォノン気体の自由エネルギー F と内部エネルギー U は、光子の場合と全く同様に、フォノンの状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いて、

$$F = k_B T \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\varepsilon/k_B T}) d\varepsilon \quad (2)$$

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad (3)$$

と表せることになる。一方、光子の場合と異なるのは、フォノンの自由度が

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon = 3N \quad (4)$$

という束縛条件を満たす点にある。ここで N は固体を構成する原子の数である。実際、各原子の振動は、 x, y, z 方向という3つの自由度を持っており、これに原子の数を掛けることで振動の自由度 $3N$ が得られる。

[3] Debye モデルの統計力学

- エネルギー分散関係

縦波と二つの横波がすべて次の分散関係を持つモデル：

$$E_q = \hbar u q \quad (u \text{ は定数 — 音速; } 0 \leq q \leq q_D) \quad : \text{ Debye モデル} \quad (5)$$

波数の上限値 q_D は (4) 式を満たすために導入した。この上限値の存在が、黒体放射 (光子の統計力学) の場合と大きく異なる点である。

- 波数ベクトルの量子化： 一辺 L の立方体中のフォノン；周期境界条件

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z \text{ は整数}, \quad \Delta q_x = \Delta q_y = \Delta q_z = \frac{2\pi}{L}. \quad (6)$$

- 状態密度と Debye 温度

光子の場合とほぼ同様にして、フォノンの状態密度が以下のように求められる。

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= 3 \sum_{\mathbf{q}} \delta(\varepsilon - E_q) \quad (3 \text{ は縦波と二つの横波の自由度; } E_q = \hbar u |\mathbf{q}|) \\ &= \frac{3}{\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z} \sum_{\mathbf{q}} \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z \delta(\varepsilon - E_q) \\ &\rightarrow \frac{3}{(2\pi/L)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dq_x \int_{-\infty}^{\infty} dq_y \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \delta(\varepsilon - E_q) \theta(q_D - q) \quad (L^3 = V; \text{ 極座標に変換}) \\ &= \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq q^2 \delta(\varepsilon - E_q) \quad (E_q = \hbar u q \text{ に変数変換; } \hbar u q_D \equiv k_B T_D) \\ &= \frac{3V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{(\hbar u)^3} \int_0^{k_B T_D} dE_q E_q^2 \delta(\varepsilon - E_q) \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 (\hbar u)^3} \varepsilon^2 \theta(\varepsilon) \theta(k_B T_D - \varepsilon), \quad \theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}. \end{aligned} \quad (7)$$

このように、フォノンの状態密度は、 $0 \leq \varepsilon \leq k_B T_D$ における二次関数である。上限値 $k_B T_D$ に対応する温度 T_D を Debye 温度と呼ぶ。 T_D は、(7) 式を (4) 式に代入することにより、以下のように求められる。

$$3N = \frac{3V}{2\pi^2(\hbar u)^3} \int_0^{k_B T_D} \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{V(k_B T_D)^3}{2\pi^2(\hbar u)^3} \quad \longrightarrow \quad T_D = \frac{\hbar u}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (8)$$

- 内部エネルギー

(7) 式を (3) 式に代入すると、内部エネルギー U が以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} U &= \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \\ &= \frac{3V}{2\pi^2(\hbar u)^3} \int_0^{k_B T_D} \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad \varepsilon = k_B T x \text{ と変数変換} \\ &= \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2(\hbar u)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (8) \text{ 式を代入} \\ &= 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \end{aligned} \quad (9)$$

$T \gg T_D$ の高温の場合、(9) 式の被積分関数において、 x が小さいときに成り立つ近似式 $x/(e^x - 1) \approx x^2$ を用いることができる。すると、

$$U \approx 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 dx = 3Nk_B T \quad : T \gg T_D. \quad (10a)$$

が得られる。一方、 $T \ll T_D$ の低温の場合、(9) 式の積分の上限を ∞ で置き換え、

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \zeta(4)\Gamma(4) = \frac{\pi^4}{15}$$

を用いることで、 U が以下のように求まる。

$$U \approx \frac{3\pi^4}{5} Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad : T \ll T_D. \quad (10b)$$

- 熱容量

熱容量は (9) 式から $C = \partial U / \partial T$ により以下のように求められる。

$$C = 9Nk_B \left[4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{T_D/T}{e^{T_D/T} - 1} \right]. \quad (11)$$

高温 $T \gg T_D$ の場合の熱容量は、(10a) 式より

$$C \approx 3Nk_B \quad : T \gg T_D. \quad (12a)$$

と得られる。これは Dulong-Petit 則に他ならない。一方、 $T \ll T_D$ の低温の場合の熱容量は、(10b) 式より以下のように求まる。

$$C \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad : T \ll T_D. \quad (12b)$$

このように、Debye モデルは実験で観測されている低温比熱の T^3 依存性を再現する。

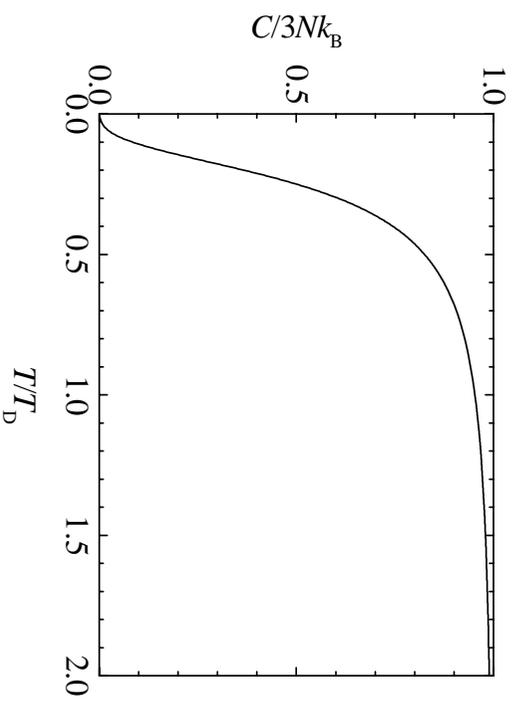


図 1: Debye モデルにおける比熱の温度依存性

表 1: 単元素固体の Debye 温度

固体	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Si
T_D (K)	428	209	630	343.5	470	450	645

上に、(11) により計算された格子振動の比熱の温度依存性と、(11) 式にあわせることで実験的に求められた幾つかの単元素固体の Debye 温度を示す。