問 1. 固体の格子比熱（アインシュタインモデル）

固体の結晶格子の熱振動のモデルとしてアインシュタイン (Einstein) モデルがある。このモデルでは、結晶中の原子を、各々が平衡点を中心とする等方的な調和ポテンシャル

$$V(x,y,z) = \frac{m\omega^2}{2}(x^2+y^2+z^2)$$

の中で振動する、独立な調和振動子の集団とみなす。ここで、m は原子の質量、ω は調和振動子の角周波数である。結晶中の原子の数を N として以下の問いに答えよ。

(a) この系のハミルトニアンを書け。

(b) この系を量子論で扱い、分配関数、ヘルムホルツの自由エネルギーを計算せよ。

(c) 上で求めた分配関数から、エントロピー、内部エネルギー、比熱を計算せよ。

(d) 低温および高温極限で比熱はどのように表されるか？また比熱を温度の関数として図示せよ。

(e) この系を古典論で扱い、エントロピー、内部エネルギー、比熱を計算せよ。

(f) 古典論の比熱の振る舞いを量子論の結果と比較し、両者が異なる理由を述べよ。

問 2. 1 次元結晶格子

結晶格子の振動の簡単なモデルとして、質量 m の N 個の質点（原子）が直線上に等間隔で配列しているとする。質点間の距離（格子間隔）を a とし、隣り合う質点どうしはバネ定数 λ のバネで連結していると仮定しよう。各質点は、直線方向にしか振動しないとして、l 番目の質点の平衡位置からの変位を u_l で表すとする。周期境界条件 $u_{l+N} = u_l$ を仮定して、以下の問いに答えよ。

(a) この系では、ラグランジアンが

$$\mathcal{L}(\{u_l\};\{\dot{u}_l\}) = \sum_{l=1}^{N}\frac{m}{2}\dot{u}_l^2 - \sum_{l=1}^{N}\frac{\lambda}{2}(u_{l+1}-u_l)^2 \tag{1}$$

と書ける。これから、この系の運動方程式が

$$m\ddot{u}_l = -\lambda(2u_l - u_{l+1} - u_{l-1}) \tag{2}$$

となることを示せ。

(b) (a) で求めた運動方程式の解として、

$$u_l^{(n)}(t) = \exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi n}{N}l\right)\exp(-\mathrm{i}\omega_n t) \tag{3}$$

を仮定する ($n = 0, 1, \ldots, N-1$)。これが実際に系の運動方程式を満たすことを示し、ω_n を求めよ。

(c) 上で求めた解は $L = Na$ として、波数 $k = (2\pi n)/L$ の平面波、すなわち 1 次元結晶格子を伝わる音波と考えることができる。k を用いて、ω_n が

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\lambda}{m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \tag{4}$$

と表せることを示せ。

(d) 格子間隔 a が無限に小さい極限、つまり連続体極限について考える。質量密度を $\rho\,(=m/a)$、弾性率を $K\,(=\lambda a)$ とし、位置 $x=la$、時刻 t での変位を $u(x,t)$ と表すとする。さらに

$$\lim_{a\to 0}\frac{u_{l+1}(t)+u_{l-1}(t)-2u_l(t)}{a^2}=\lim_{a\to 0}\frac{1}{a}\left[\frac{u_{l+1}(t)-u_l(t)}{a}-\frac{u_l(t)-u_{l-1}(t)}{a}\right]$$
$$=\lim_{a\to 0}\frac{1}{a}\left[\frac{u(x+a,t)-u(x,t)}{a}-\frac{u(x,t)-u(x-a,t)}{a}\right]=\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \tag{5}$$

と書けることに注意して、a が無限小の極限で、式 (2) が

$$\rho\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}=K\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \tag{6}$$

と表されることを示せ。

(e) 平面波 $u(x,t)=e^{\mathrm{i}(kx-\omega_k t)}$ が式 (6) の解であることを示し、角周波数 ω_k と波数 k の関係を求めよ。この波の速さ、すなわち音速はいくらか？

(f) $|k|\ll 1/a$ のとき、式 (4) の ω_k と連続極限の ω_k が一致することを示せ。

(g) $-\pi/a<k<\pi/a$ の範囲で式 (4) と連続極限の ω_k を k の関数として図示せよ。

問 3. 固体の格子比熱（デバイモデル）

デバイ (Debye) モデルでは、結晶格子の熱振動を連続体の弾性振動とみなす。一般に等方的な弾性体においては縦波と横波の速さは異なるが、ここでは簡単のためにこれらが等しいとして v としよう。この近似のもとでは、原子の変位 $\boldsymbol{u}\equiv(u_x,u_y,u_z)$ は波動方程式、

$$\nabla^2 u_i(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}u_i(\boldsymbol{r},t)$$

をみたす ($i=x,\,y,\,z$)。

(a) 周期境界条件 $u_i(x,y,z)=u_i(x+L,y,z),\ u_i(x,y,z)=u_i(x,y+L,z),\ u_i(x,y,z)=u_i(x,y,z+L)$ が成り立つとして、平面波の形の解、$u_i(\boldsymbol{r},t)=A_i\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega t)$ を仮定して、取りうる波数 $\boldsymbol{k}$ とこれに対応する角周波数 $\omega(\boldsymbol{k})$ を求めよ。

(b) この系の体積を $V\,(=L^3)$ として、状態密度 $D(\omega)$ を求めよ。そのさい、各波数 $\boldsymbol{k}$ につき、縦波が 1 成分、横波が 2 成分あることに注意せよ。

(c) 結晶中の原子の数を N とすると、許される振動モードの数は $\sim 3N$ である。よって、Debye 模型では状態密度がある角振動数 ω_{D} 以下では (b) で求めた状態密度を用い、それ以上では状態密度はゼロであると仮定する。すなわち

$$\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}D(\omega)\,d\omega=3N$$

となるように ω_{D} を決める。この角周波数 (Debye 周波数) を求めよ。

(d) これら 1 つ 1 つの振動モードは調和振動子とみなすことができ、量子論においては、そのエネルギーは

$$\varepsilon_n(\boldsymbol{k})=\hbar\omega(\boldsymbol{k})(n+\frac{1}{2})\qquad(n=0,\,1,\,2,\dots)$$

のように量子化される。このことを用いて、分配関数、ヘルムホルツの自由エネルギーを求めよ。

(e) 内部エネルギー E が

$$E = 3\sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega(\boldsymbol{k}) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(\boldsymbol{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

のように表されることを示し、これから熱容量 C_{V} が

$$C_{\mathrm{V}} = 3\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{k_{\mathrm{B}}[\beta\hbar\omega(\boldsymbol{k})]^2 \exp[\beta\hbar\omega(\boldsymbol{k})]}{\left(\exp[\beta\hbar\omega(\boldsymbol{k})] - 1\right)^2} \approx \int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} D(\omega) \frac{k_{\mathrm{B}}[\beta\hbar\omega]^2 e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right)^2}\, d\omega$$

となることを示せ。

(f) 十分低温 ($T \ll \hbar\omega_{\mathrm{D}}/k_{\mathrm{B}}$) で熱容量が T^3 に比例することを示し、この極限で

$$C_{\mathrm{V}} \approx \frac{4}{5}\pi^4 \times 3Nk_{\mathrm{B}} \left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_{\mathrm{D}}} \right)^3$$

と表されることを示せ。なお必要であれば、$\sum_{n=1}^{\infty} 1/n^4 = \pi^4/90$ を用いてよい。また、高温では古典論の結果と一致することを示せ。これらの結果をもとに比熱を温度の関数としてその概形を図示せよ。アインシュタインモデルとの相違点はどこか？また、その理由を説明せよ。

(資料) **問 3** の等方的な弾性体の場合、正しい運動方程式は、質量密度を ρ、体積弾性率を K、剛性率を G とすると

$$\rho \frac{\partial^2 \boldsymbol{u}}{\partial t^2} = \left(K + \frac{1}{3}G\right)\nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{u}) + G\nabla^2 \boldsymbol{u}$$

である。ただし、$\nabla^2 \boldsymbol{u} \equiv (\nabla^2 u_x, \nabla^2 u_y, \nabla^2 u_z)$ である。この運動方程式から、縦波と横波の速さを求めるには、例えば、縦波の場合、$\boldsymbol{u} = (u_x \sin(kx - \omega t), 0, 0)$、横波の場合、$\boldsymbol{u} = (0, u_y \sin(kx - \omega t), 0)$ を仮定して代入し、ω と k の関係を求めるとよい。結果は、縦波は $\sqrt{(K + 4G/3)/\rho}$、横波は $\sqrt{G/\rho}$ となる。