固体物理学1

第3講

比熱と格子振動

～～ 破綻する等分配則 ～～

広島大学　井野明洋

居室: 理D205、放射光セ408

エネルギー等分配則

- 自由度あたりのエネルギー　$k_\mathrm{B}T/2$
- 自由度あたりの定積比熱　$k_\mathrm{B}/2$

定積熱容量

$$C_v \overset{\text{def.}}{=} \frac{dU}{dT}$$

模型	自由度 N_f	定積熱容量 C_v/Nk_B	定圧熱容量 C_p/Nk_B
単原子の気体	$3N$	1.5	2.5
二原子分子の気体	$5N$	2.5	3.5

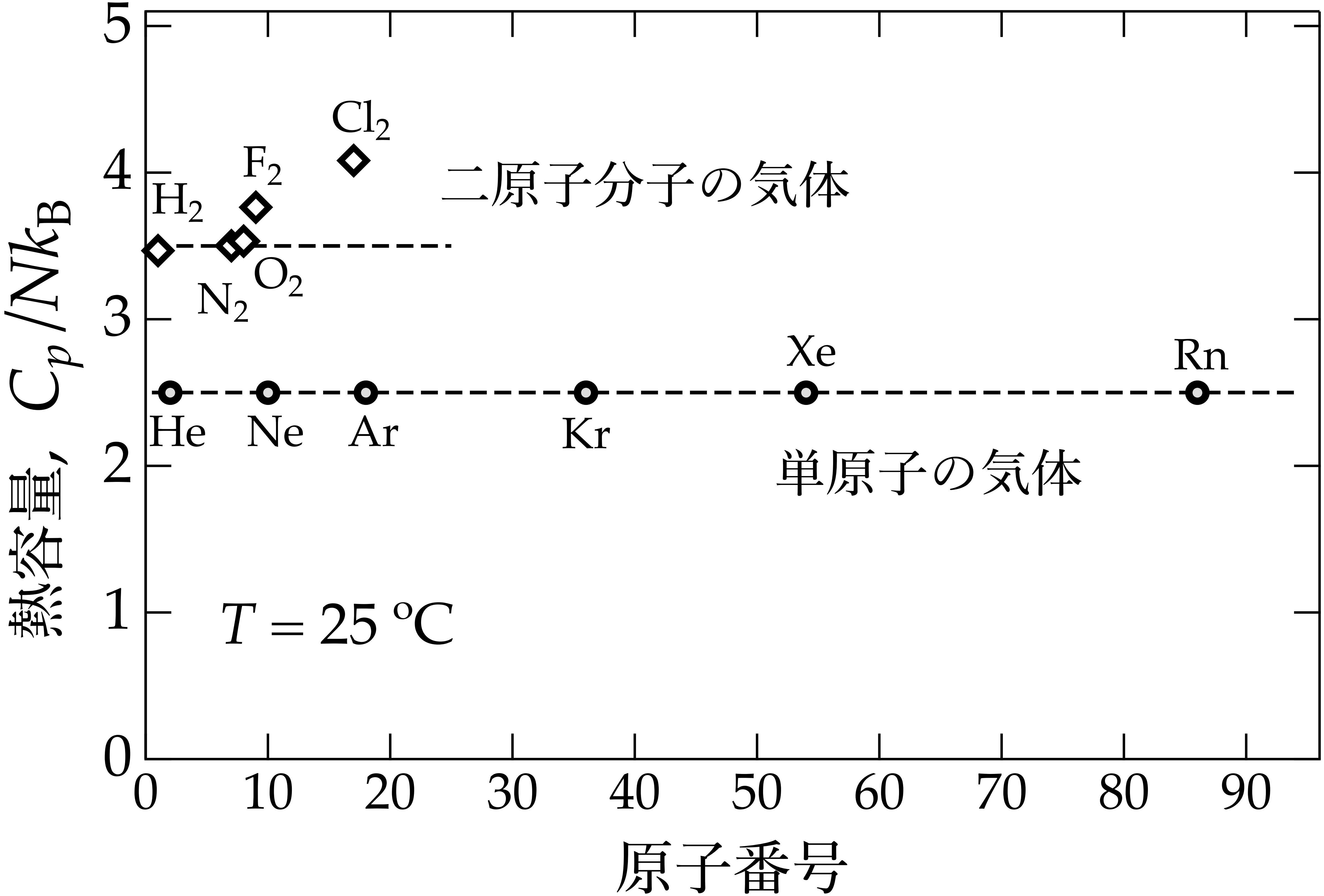
マイヤーの式　$C_p = C_v + Nk_\mathrm{B}$

比熱の測定は、自由度を数える実験

定圧熱容量

$$C_p = C_v + Nk_B$$

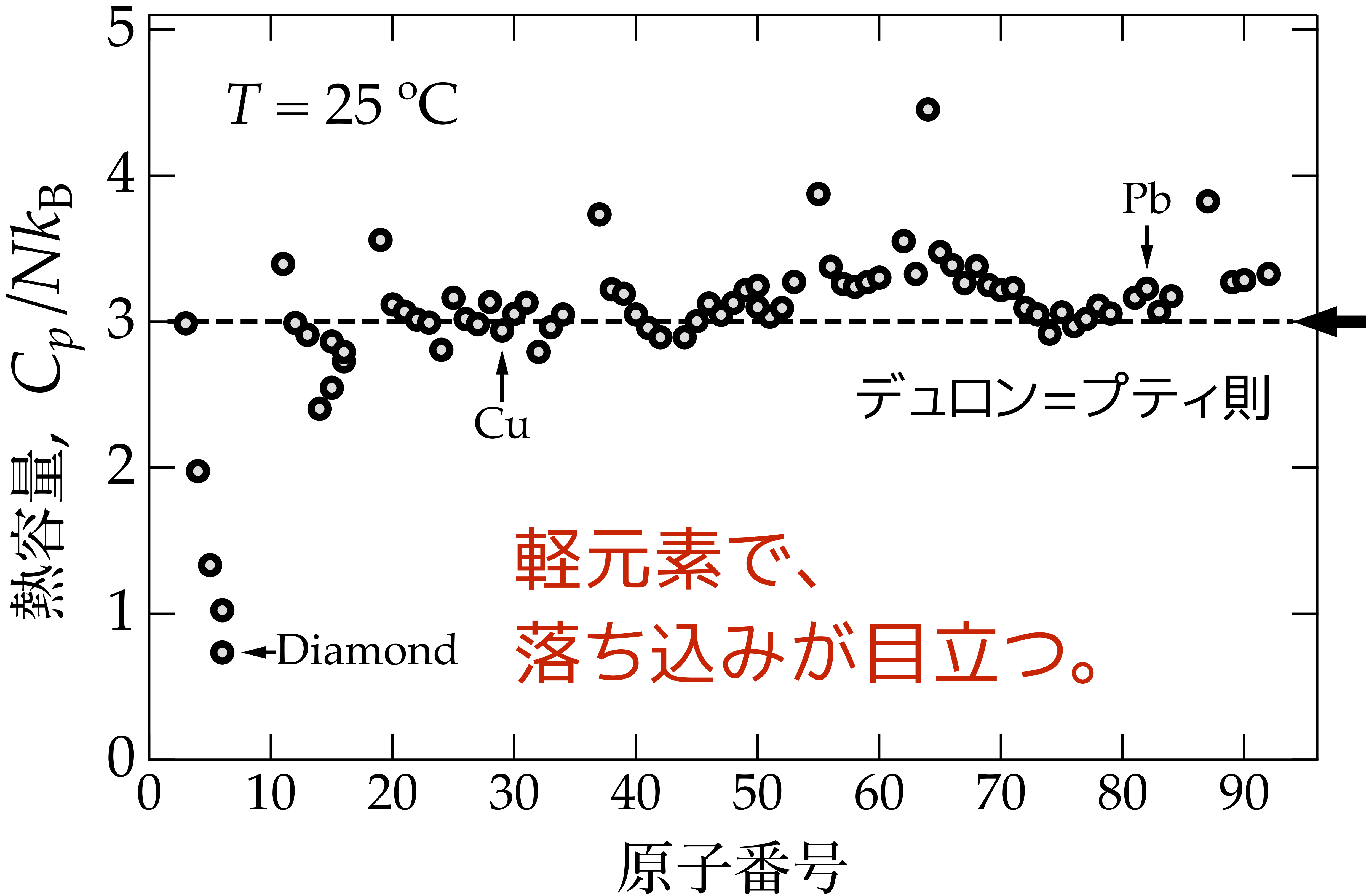
気体の比熱



実験事実

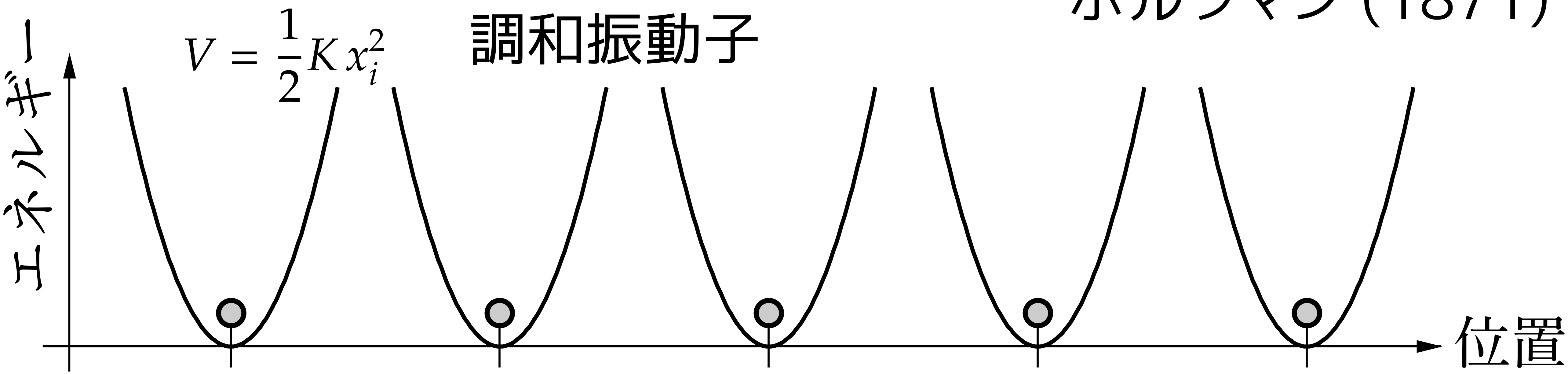
定圧熱容量
$C_p \simeq C_v$

固体の比熱



最も単純な模型

ボルツマン (1871)



エネルギー $U = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2M} + \frac{K\left(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2\right)}{2} \right]$

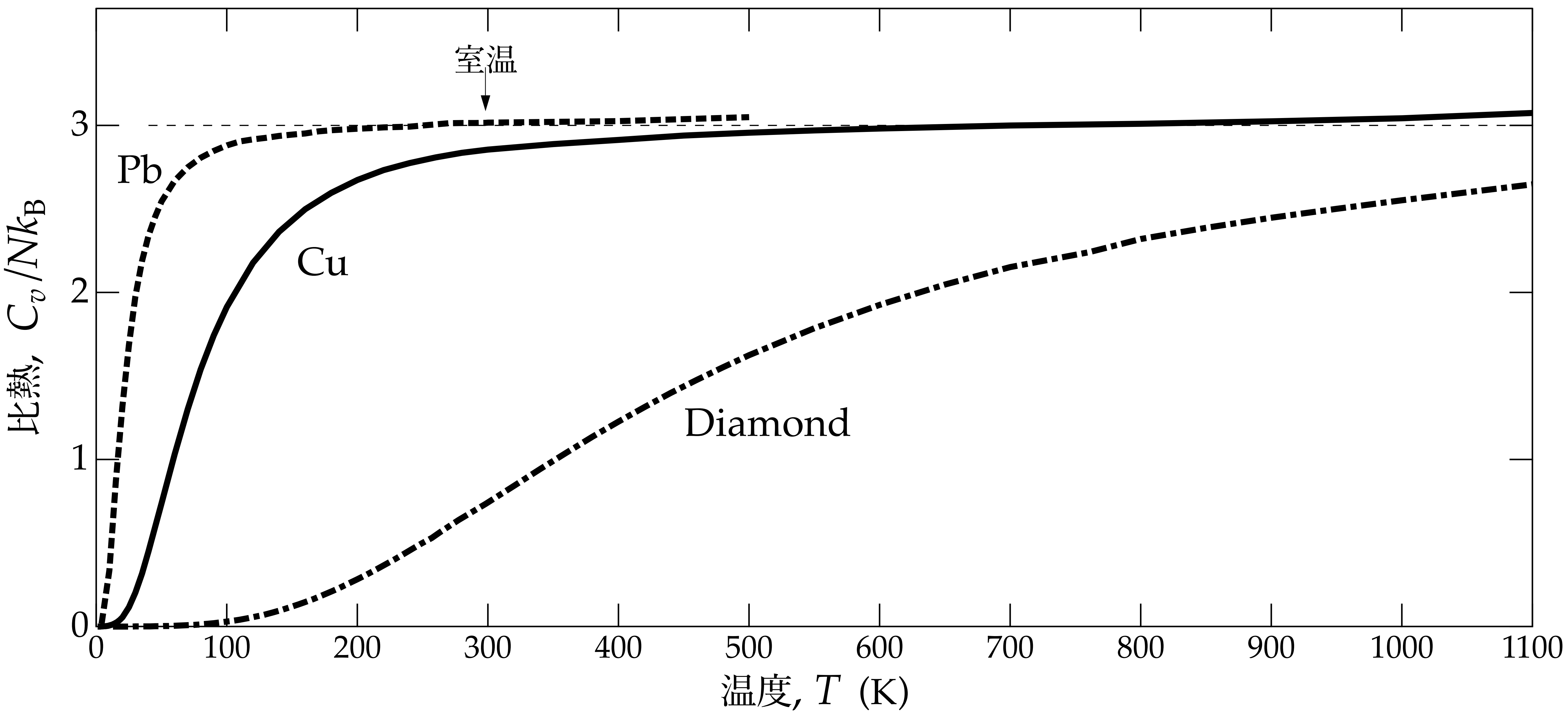
等分配則より

自由度：$N_{\mathrm{f}} = 6$

比熱　：$C_{\mathrm{v}} = 3Nk_{\mathrm{B}}$

デュロン=プティ則を再現

固体比熱 の 温度変化



低温領域で、等分配則が破綻!!

軽元素ほど、破綻領域が広い

課題

等分配則の限界 と

固体の比熱

等分配則 の 前提条件

- 自由度あたりのエネルギー $k_{\mathrm{B}}T/2$
- 自由度あたりの定積比熱 $k_{\mathrm{B}}/2$

ツボQ1

1. エネルギーが $U = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{f}}} \alpha_i \, \xi_i^2$ の形で連続的。

2. 古典統計、Maxwell-Boltzmann (MB) 分布。

$$f_{\mathrm{MB}}(\varepsilon) = e^{-(\varepsilon-\mu)/k_{\mathrm{B}}T}$$

方針

固体原子の振動を量子化し

量子統計を適用

- Einstein模型
- Debye模型

アインシュタイン模型

3N個の調和振動子
$$U = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2M} + \frac{K\left(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2\right)}{2} \right]$$

x_i 成分の運動方程式 $\quad M\dfrac{d^2 x_i}{dt^2} = -K x_i$

量子化

ツボ Q2,3,4

固有振動数 $\quad \omega_{\mathrm{E}} = \sqrt{\dfrac{K}{M}}$

エネルギーの量子化 $\quad E_n = \hbar\omega_{\mathrm{E}}\left(n + \dfrac{1}{2}\right)$

（振幅の離散化） $\quad n = 0, 1, 2, \cdots$

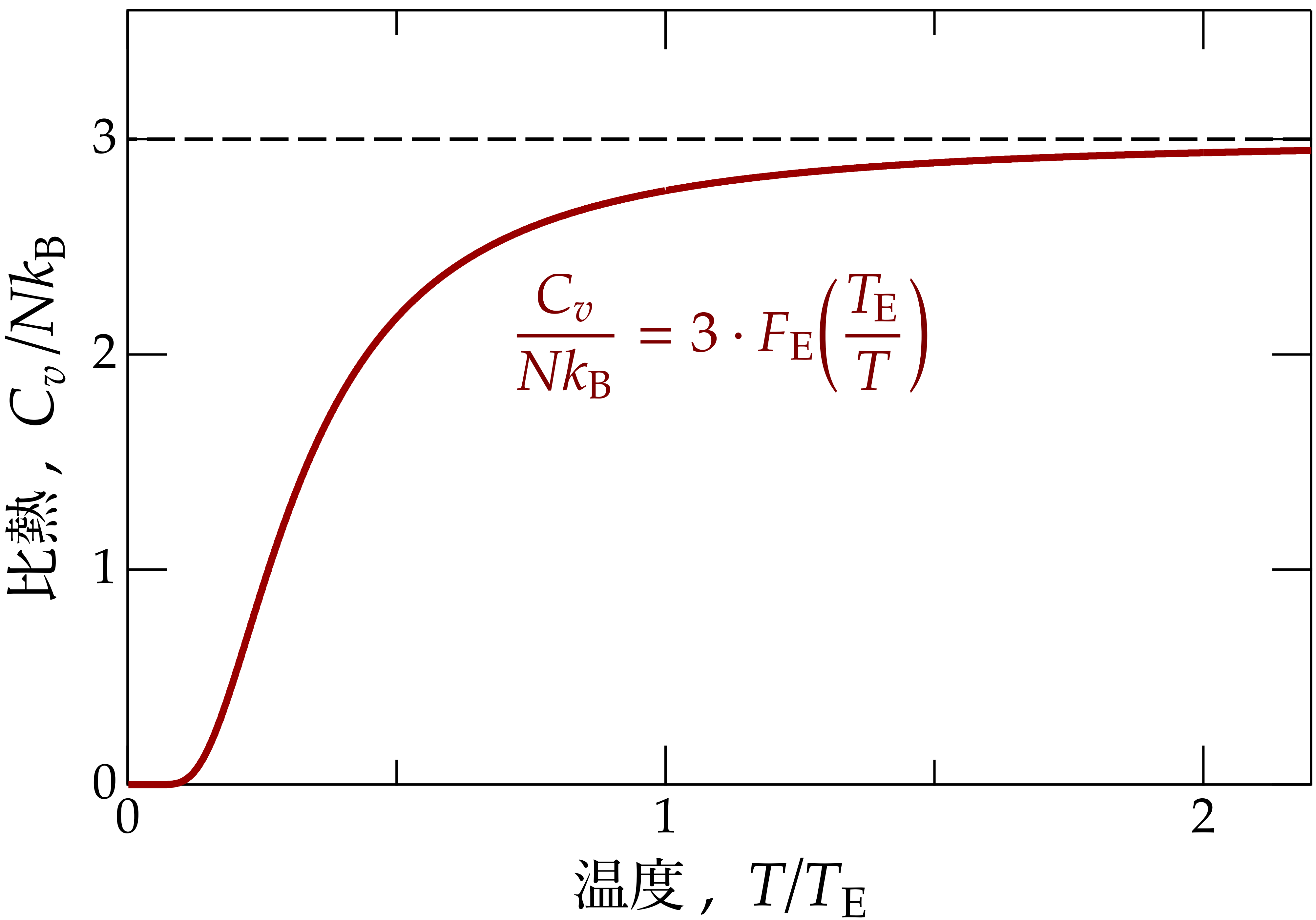
アインシュタイン模型の **状態密度** $\quad D(E) = 3N \cdot \delta(E - \hbar\omega_{\mathrm{E}})$

板書

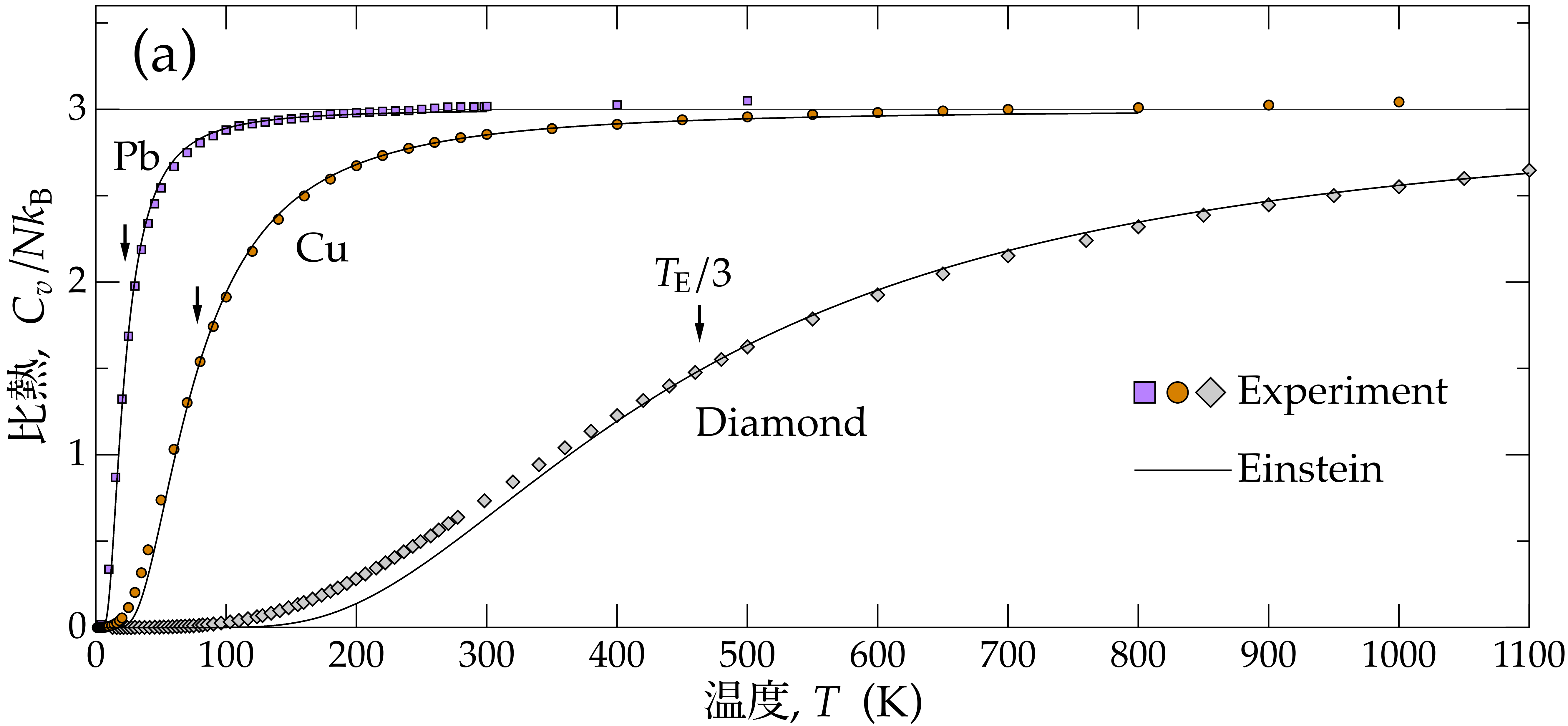
アインシュタイン比熱

アインシュタイン比熱

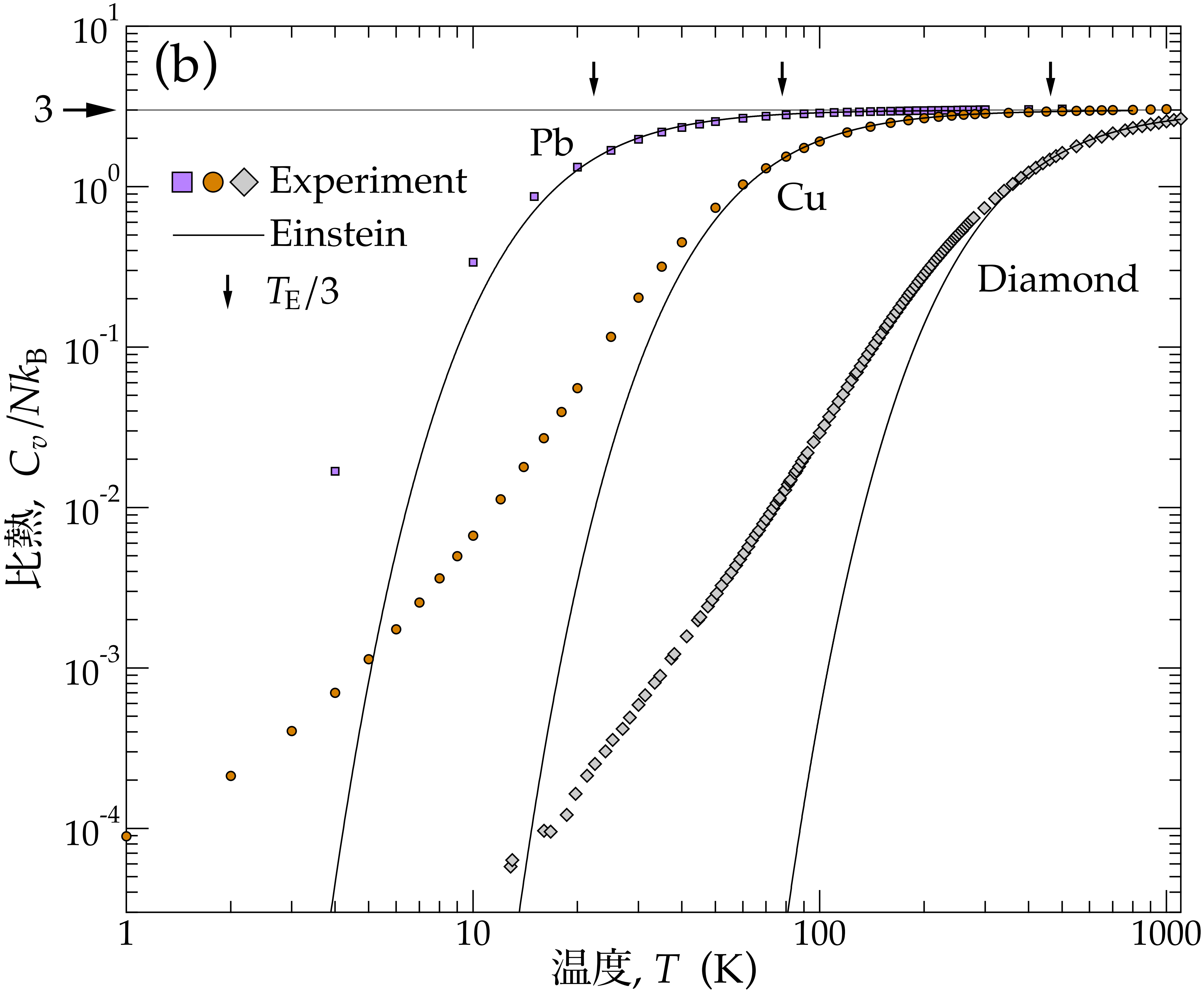
$$F_{\mathrm{E}}(x) = \frac{x^2}{(e^{x}-1)(1-e^{-x})} \simeq \begin{cases} 1 & (\ x \to 0\ ) \\ x^2 e^{-x} & (\ x \to +\infty\ ) \end{cases}$$



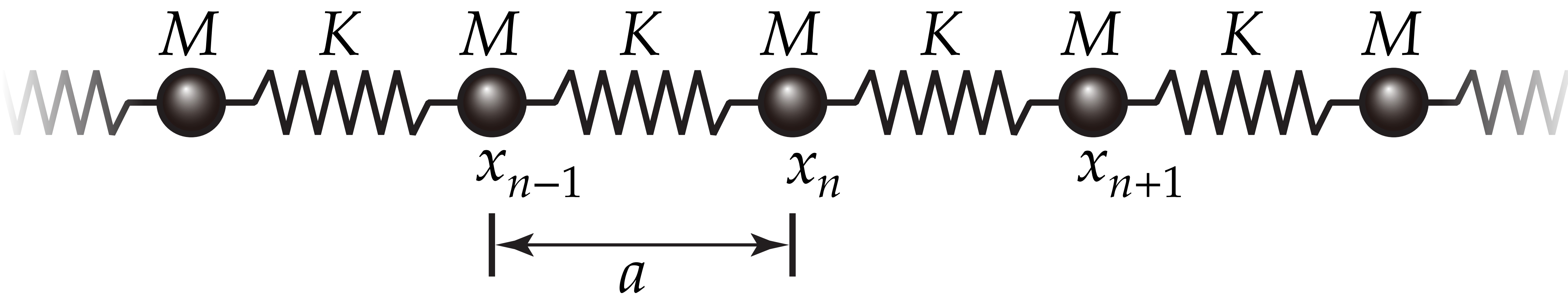
アインシュタイン比熱との比較（線形）



アインシュタイン比熱との比較（両対数）



原子間の相互作用を入れる



エネルギー
$$U = \sum_{n=1}^{N} \frac{p_n^2}{2M} + \sum_{n=1}^{N} \frac{K}{2}(x_n - x_{n-1})^2$$

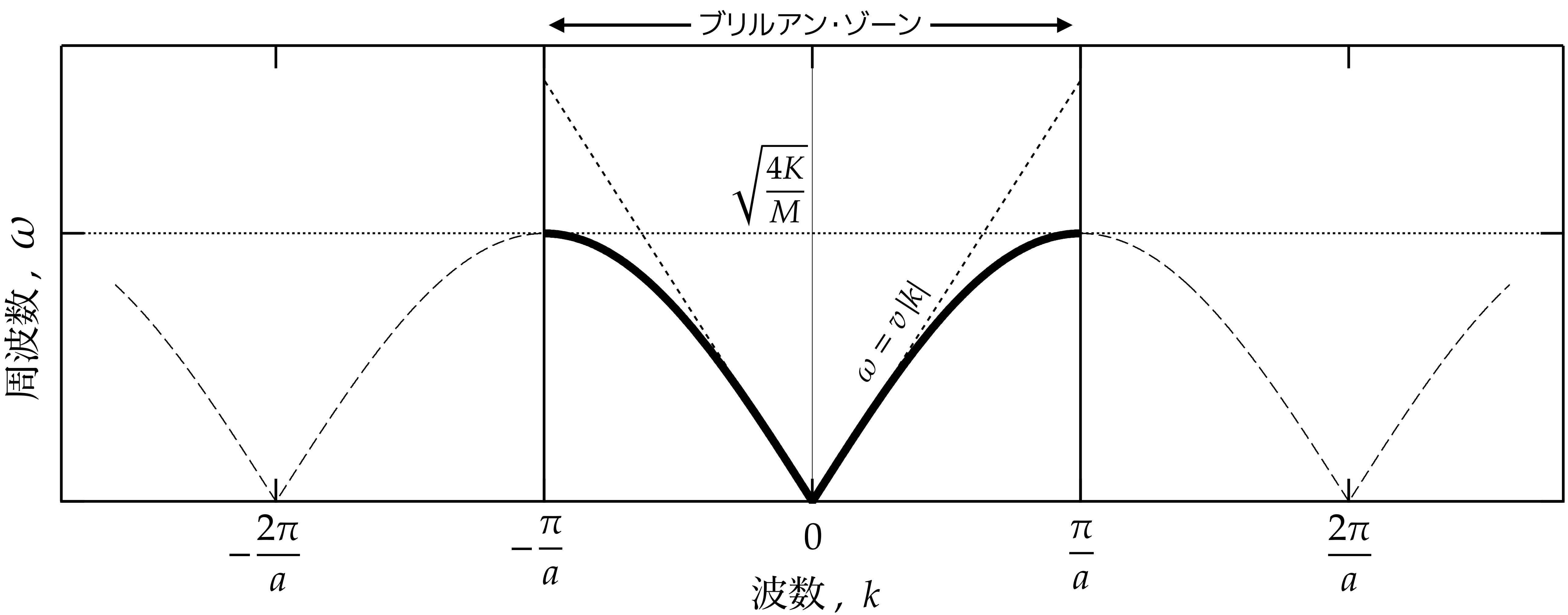
運動方程式
$$M\frac{d^2 x_n}{dt^2} = -K(x_n - x_{n-1}) - K(x_n - x_{n+1})$$

板書

フォノンの分散

フォノン分散

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{M}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|$$



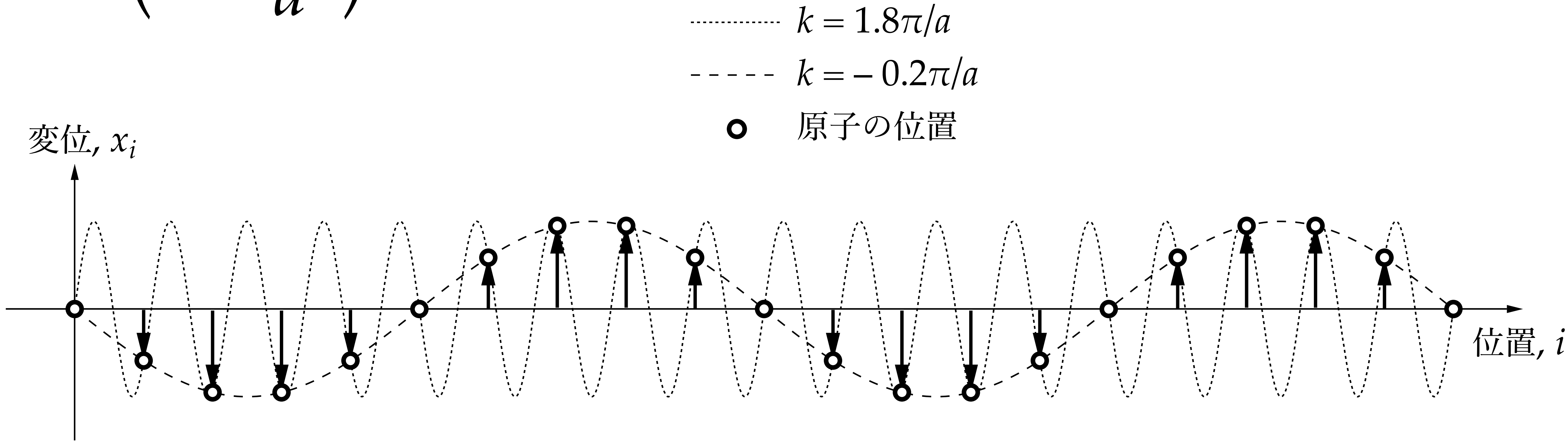
$$-\frac{\pi}{a} < k \le \frac{\pi}{a} \qquad k = \frac{2\pi}{Na}n \qquad (n \text{ は整数})$$

	phonon	**photon**
量子化	格子の振動	電磁場の振動
統計性	ボソン	ボソン
$\lim_{\omega\to 0}\frac{d\omega}{dk}$	音速 v	光速 c
ω, k	上限	無限

波数空間の周期性

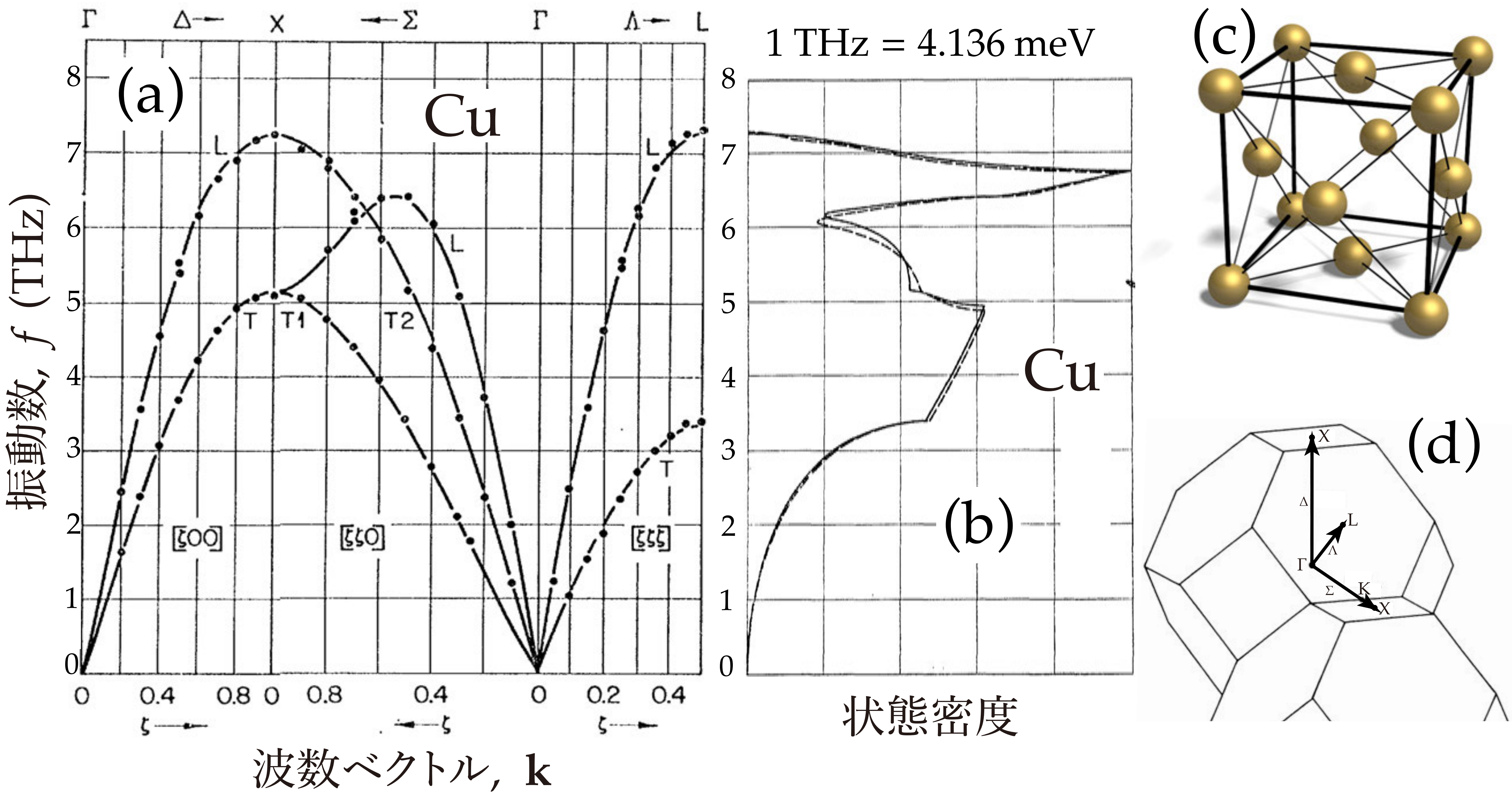
$$x_n = A\ \exp\left[i\,(kna - \omega t)\right]$$

$$x_n\left(k + \frac{2\pi}{a}\right) = x_n(k)$$



$k + \dfrac{2\pi}{a}$ と k は、完全に等価

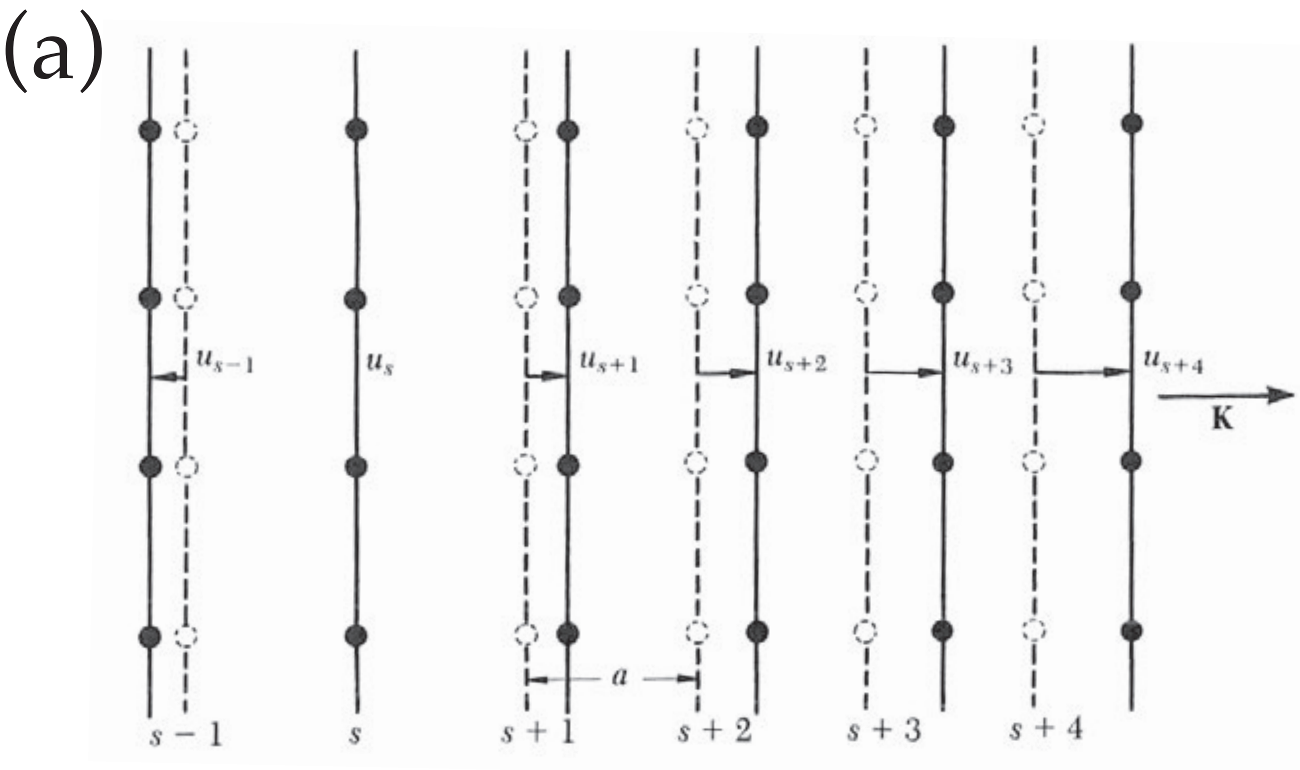
Cu のフォノン



縦波 (L) と 横波 (T)

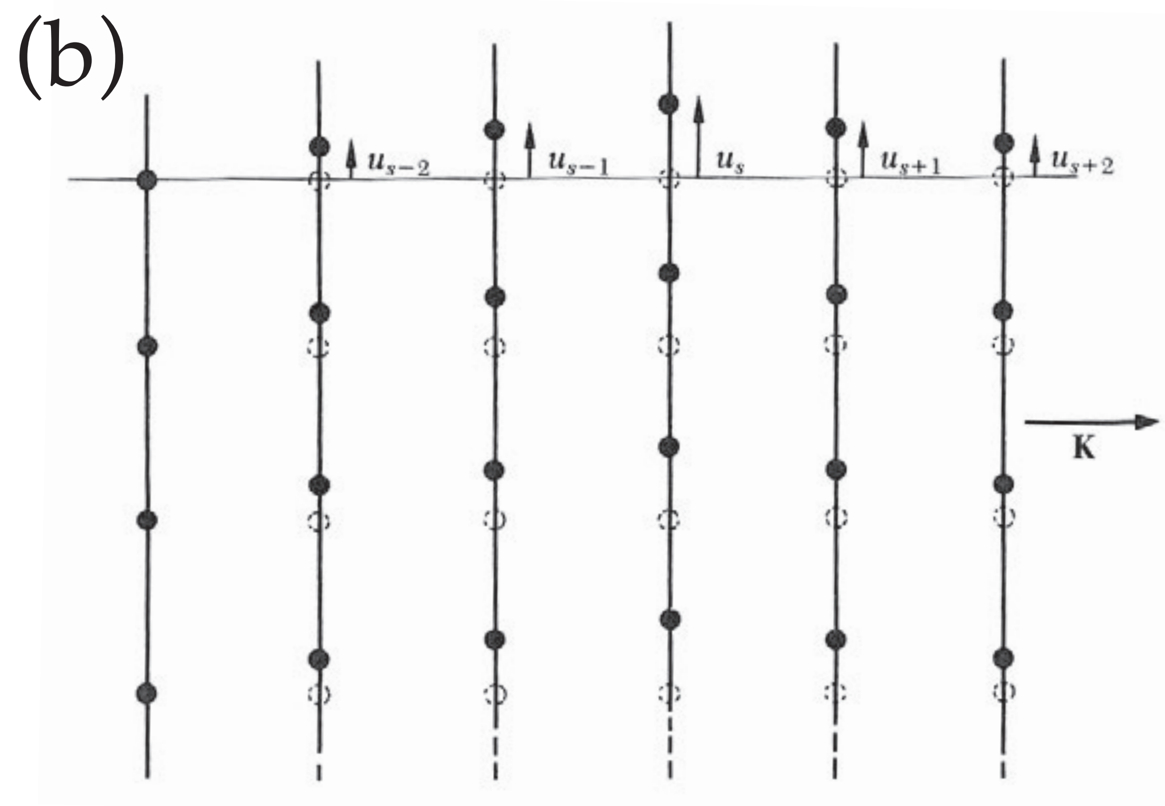
縦波 と 横波

Longitudinal wave



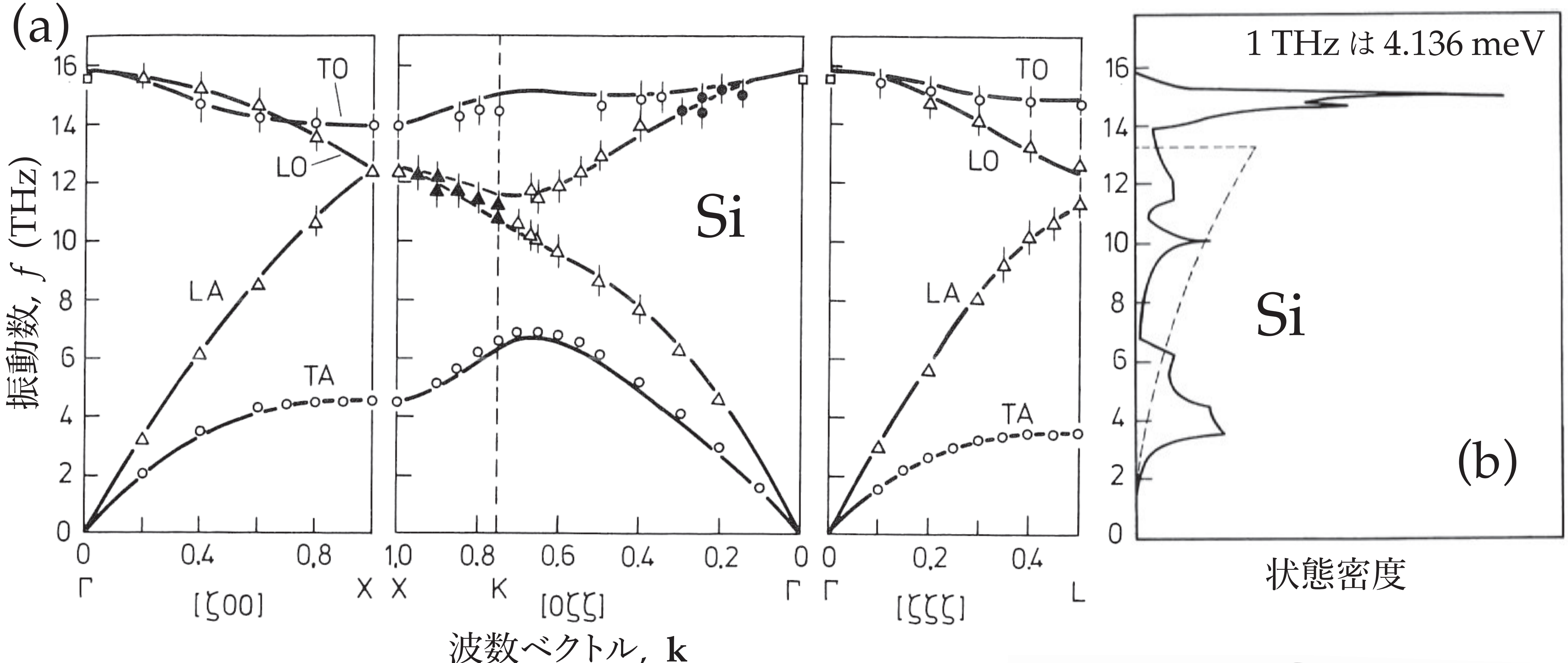
縦波 1 つ

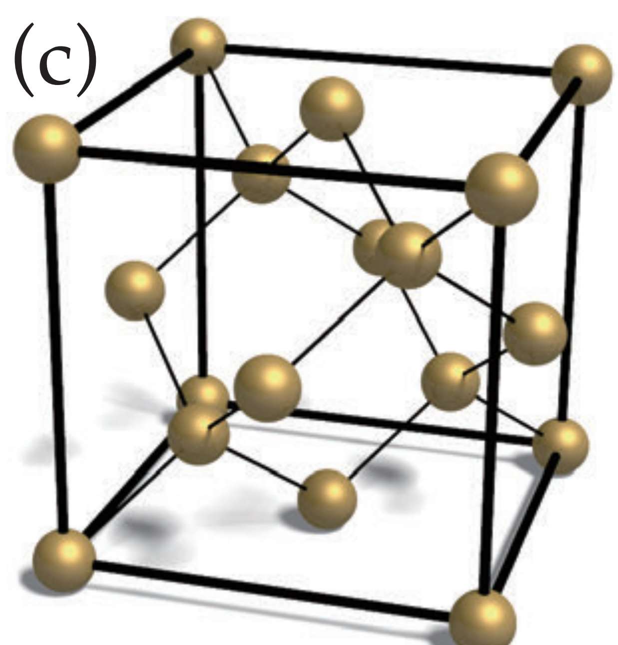
Transverse wave

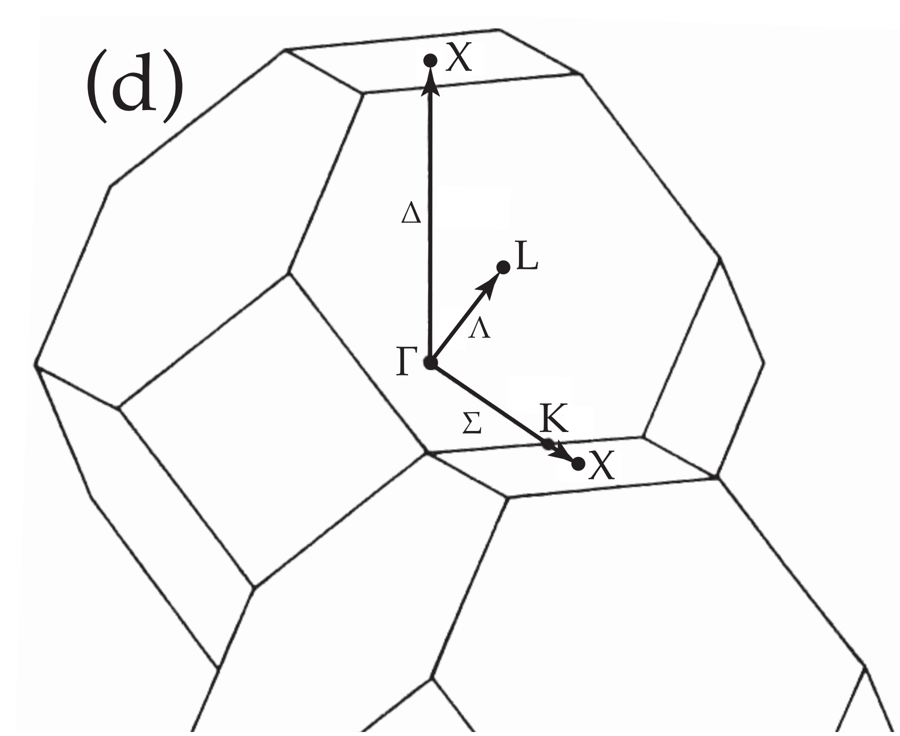


横波 2 つ

Si のフォノン

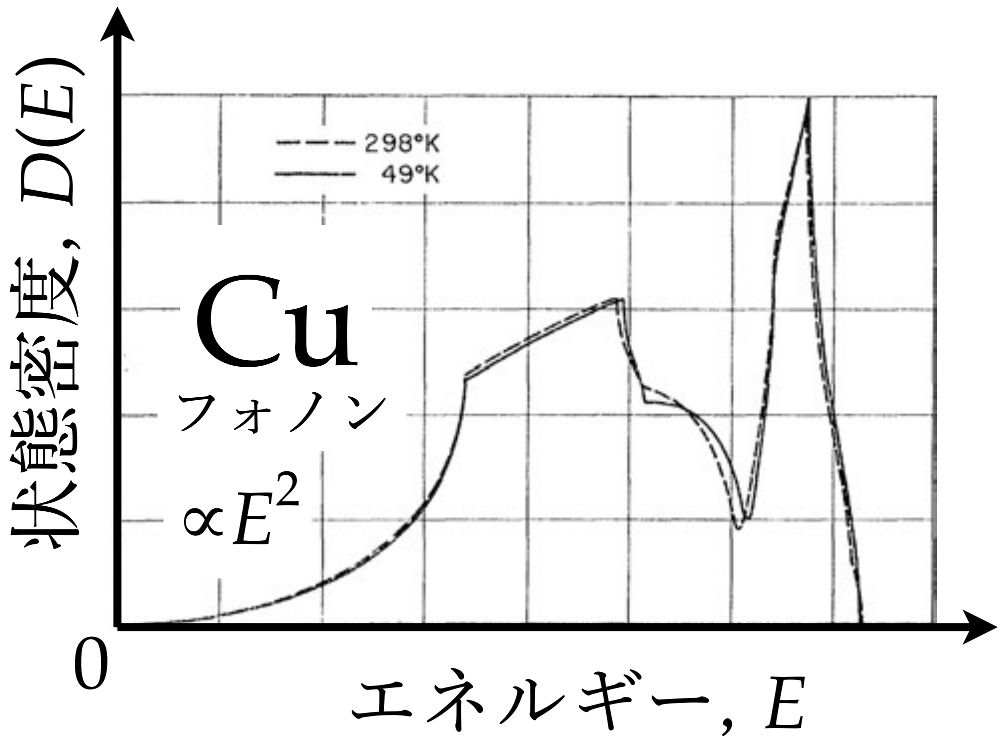


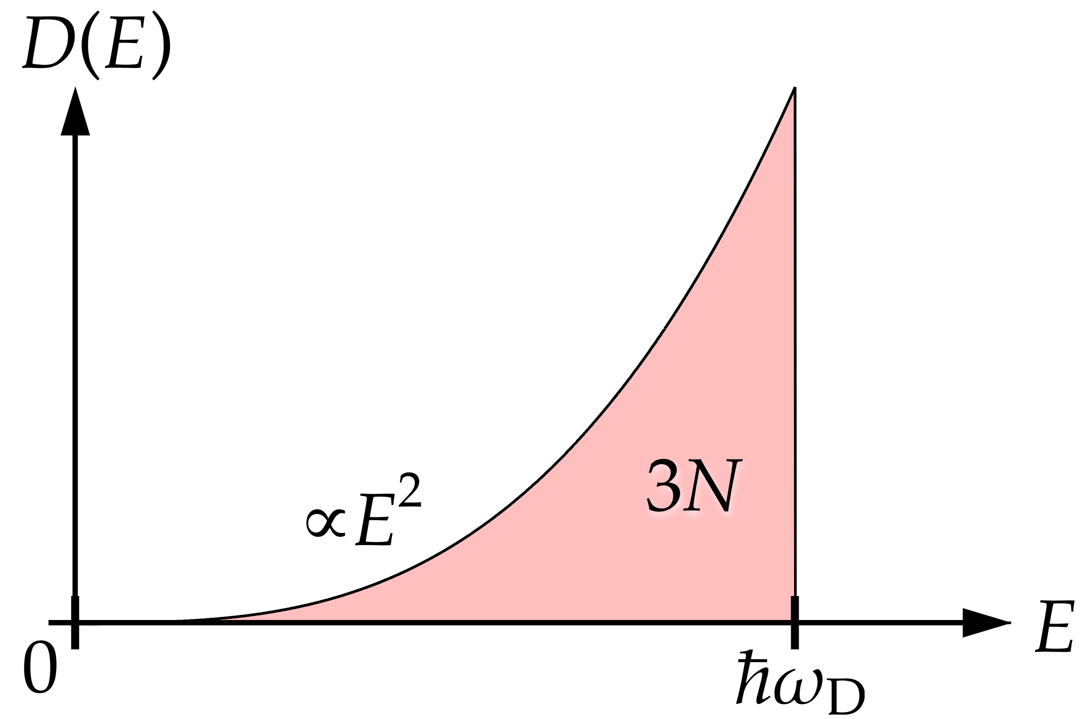




- **横光学 (TO) : 2**
- **縦光学 (LO) : 1**
- **縦音響 (LA) : 1**
- **横音響 (TA) : 2**

デバイ近似





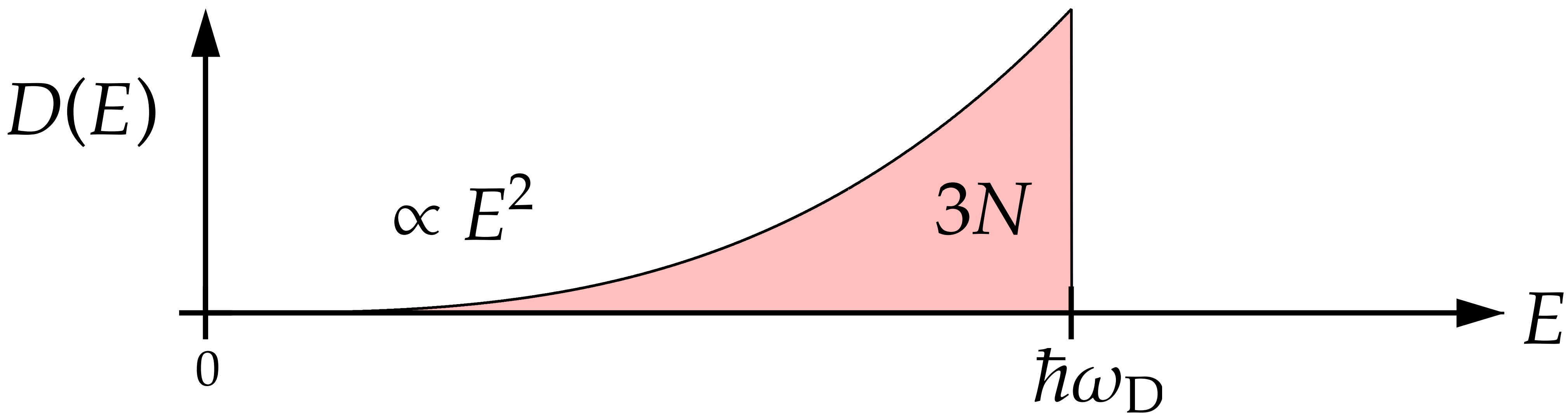
指針

(1) デバイ周波数 ω_{D} で上限設定、エネルギーの基準。

(2) $E \propto k$ より、$\int_0^E D(E)\,dE \propto \frac{4\pi}{3}E^3 \longrightarrow D(E) \propto E^2$

(3) 振動状態の総数を $3N$ とする。

デバイ模型



$$\int_0^{\hbar\omega_D} E^2\, dE = \frac{(\hbar\omega_D)^3}{3}$$ より

$$D(E) = \frac{9N}{\hbar^3\omega_{\mathrm{D}}^3} E^2$$

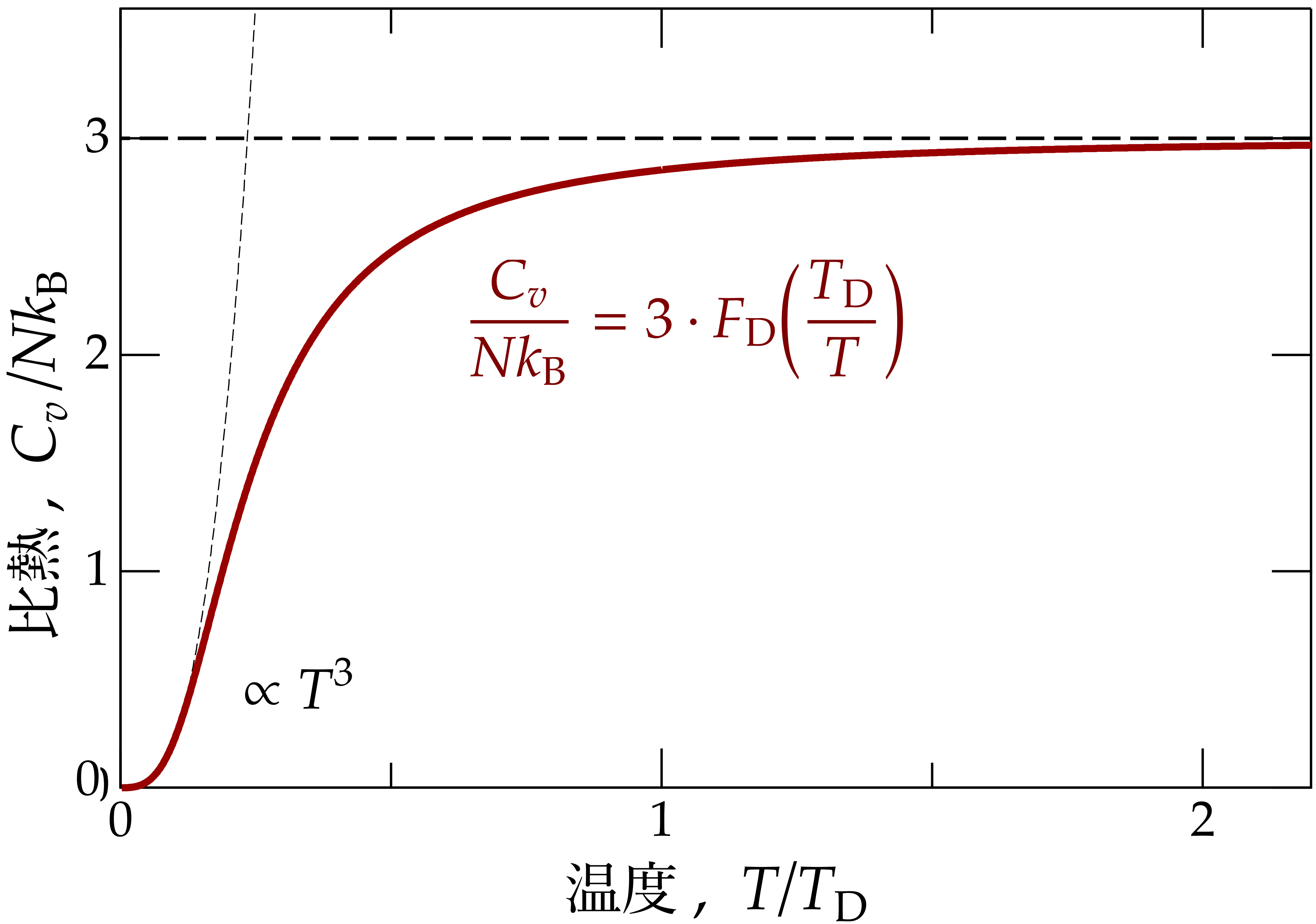
ただし、$0 \leqq E \leqq \hbar\omega_{\mathrm{D}}$

板書

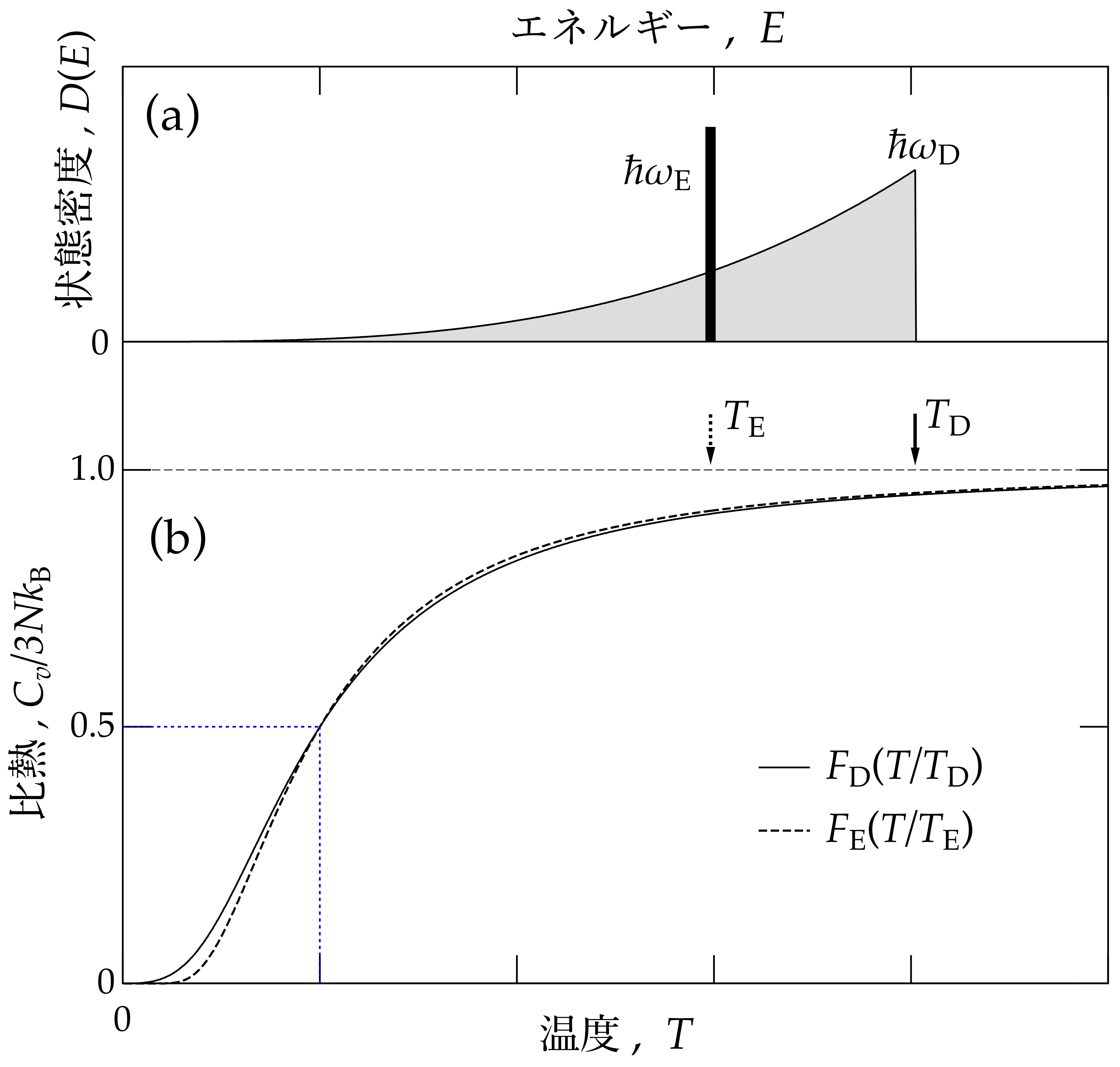
デバイ比熱

デバイ比熱

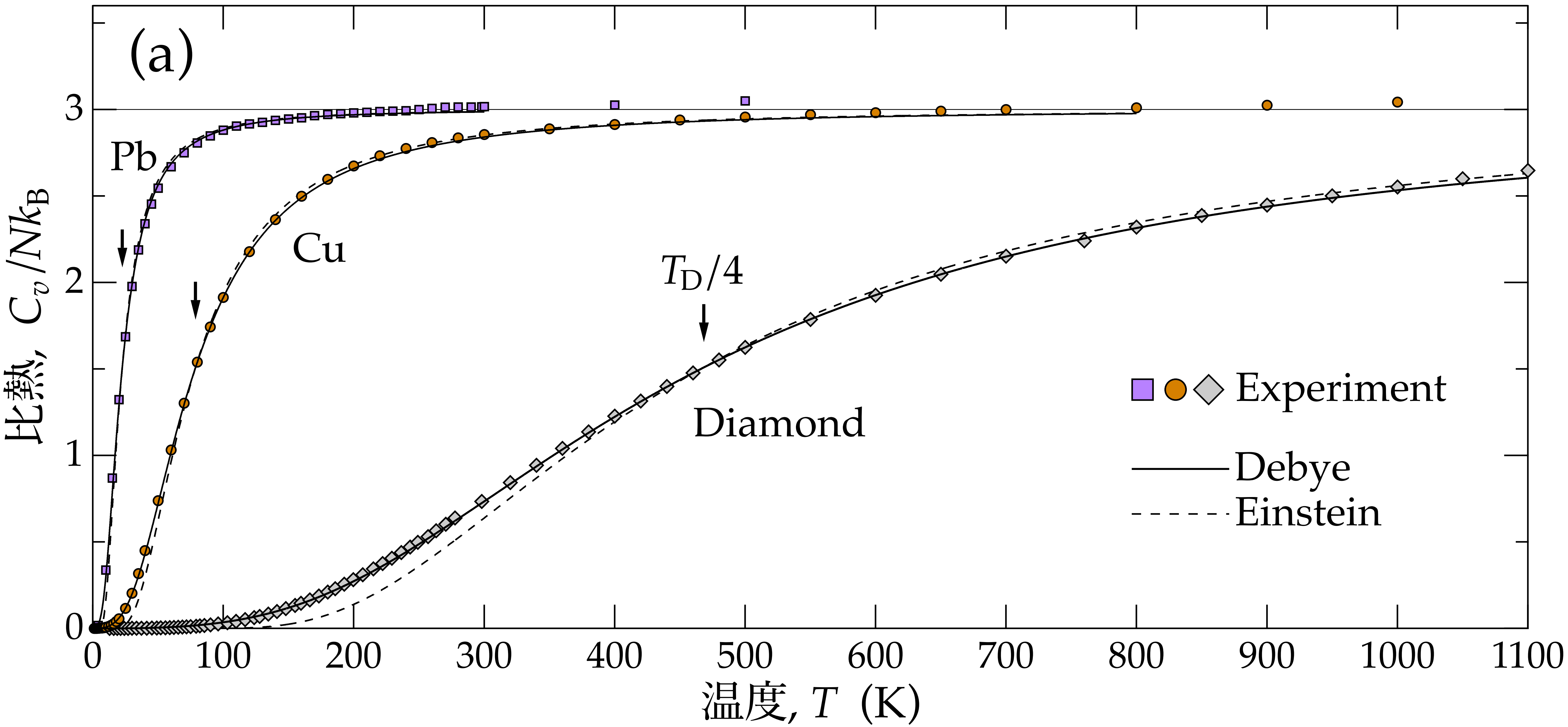
$$F_{\mathrm{D}}(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^4}{(e^y-1)(1-e^{-y})}\,dy \simeq \begin{cases} 1 & (\ x \to 0\ ) \\ \dfrac{4\pi^4}{5x^3} & (\ x \to +\infty\ ) \end{cases}$$



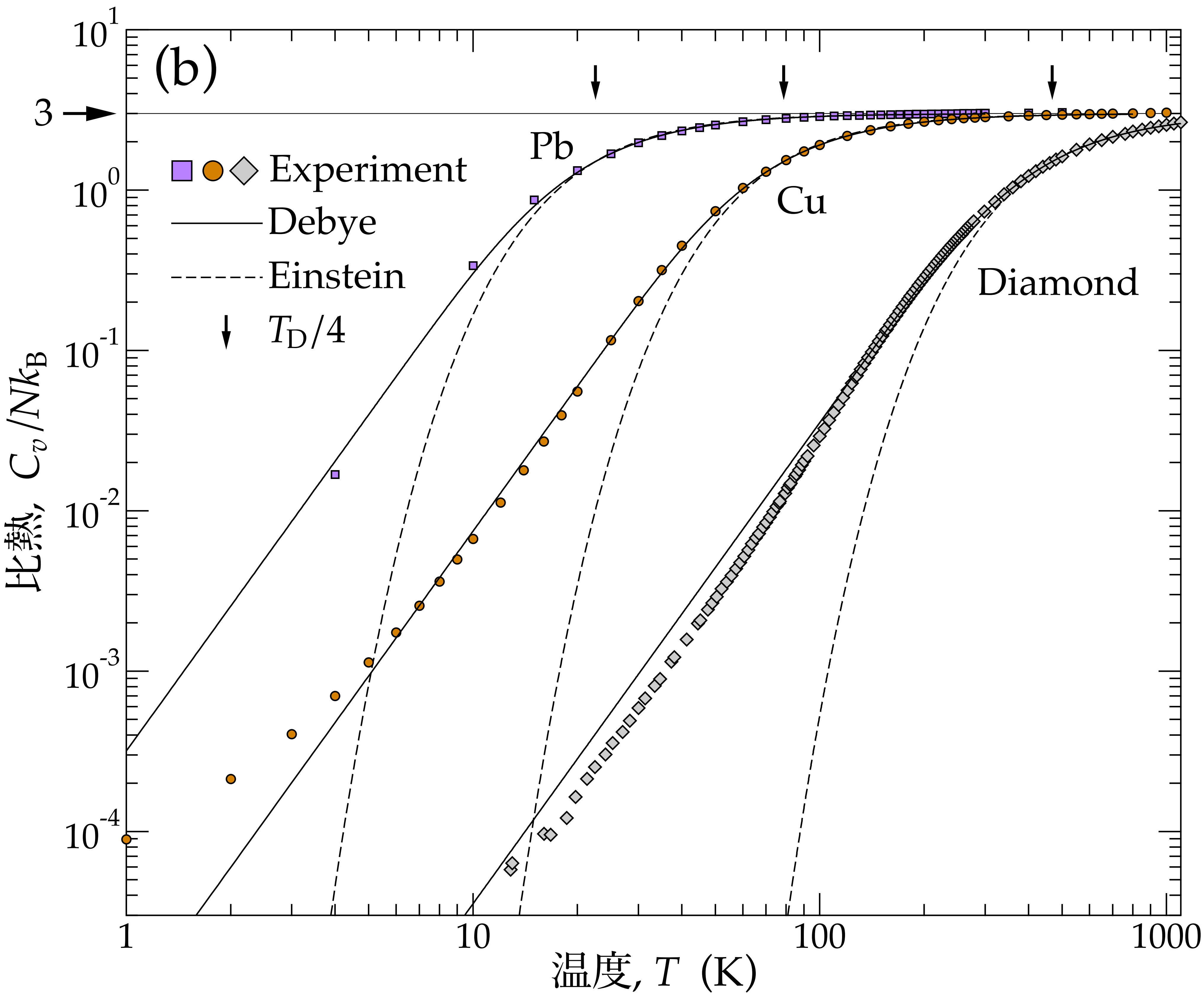
比熱関数の比較


エネルギー，E
状態密度，$D(E)$
(a)
$\hbar\omega_E$
$\hbar\omega_D$
0
T_E
T_D
1.0
(b)
比熱，$C_v/3Nk_B$
0.5
0
0
$F_D(T/T_D)$
$F_E(T/T_E)$
温度，T

デバイ比熱との比較（線形）



デバイ比熱との比較（両対数）



デバイ温度の実験値

元素	デバイ温度 T_D (K)
Li	344
Na	157
K	91
Rb	57
Cs	41
Be	1481
Mg	403
Ca	229
Sr	147
Ba	111

元素	デバイ温度 T_D (K)
Cu	347
Ag	227
Au	152
B	1480
Al	433
Ga	325
In	112
Tl	79

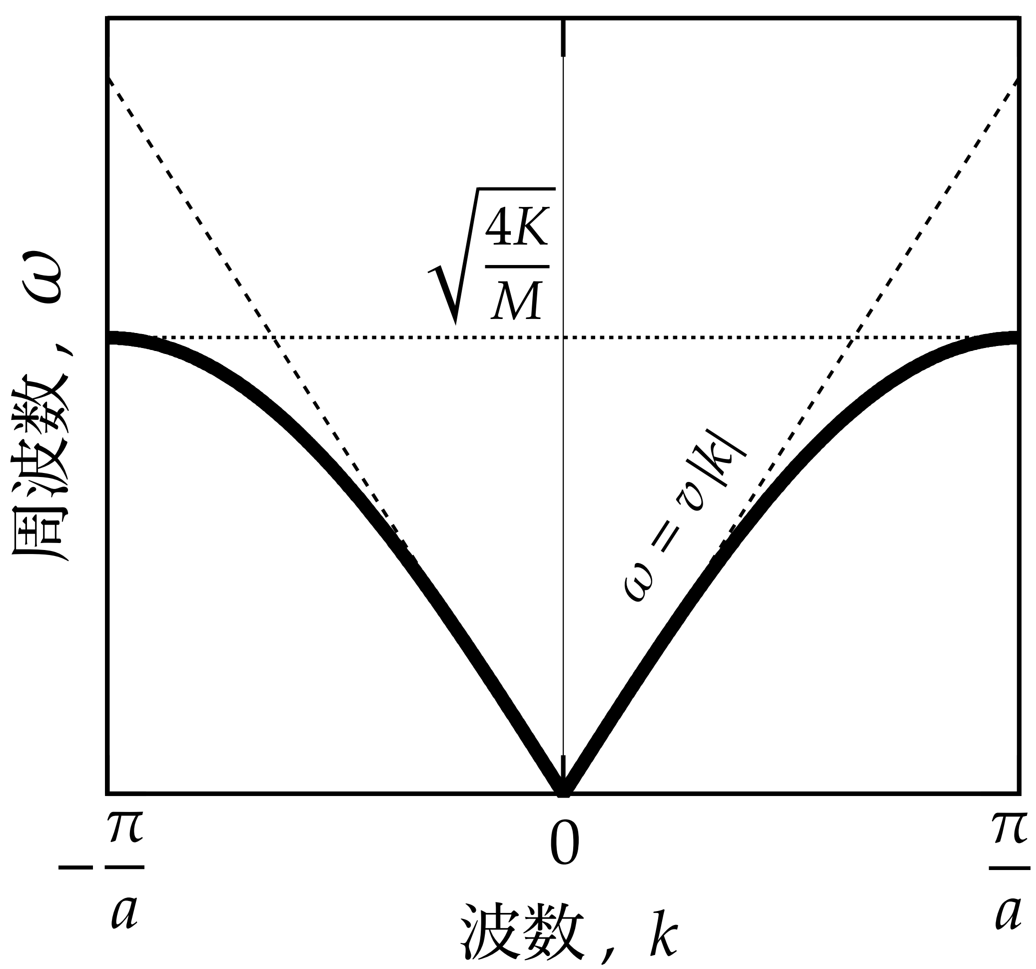
元素	デバイ温度 T_D (K)
C	2250[a]
Si	645
Ge	373
Sn	199
Pb	105
As	282
Sb	220
Bi	120

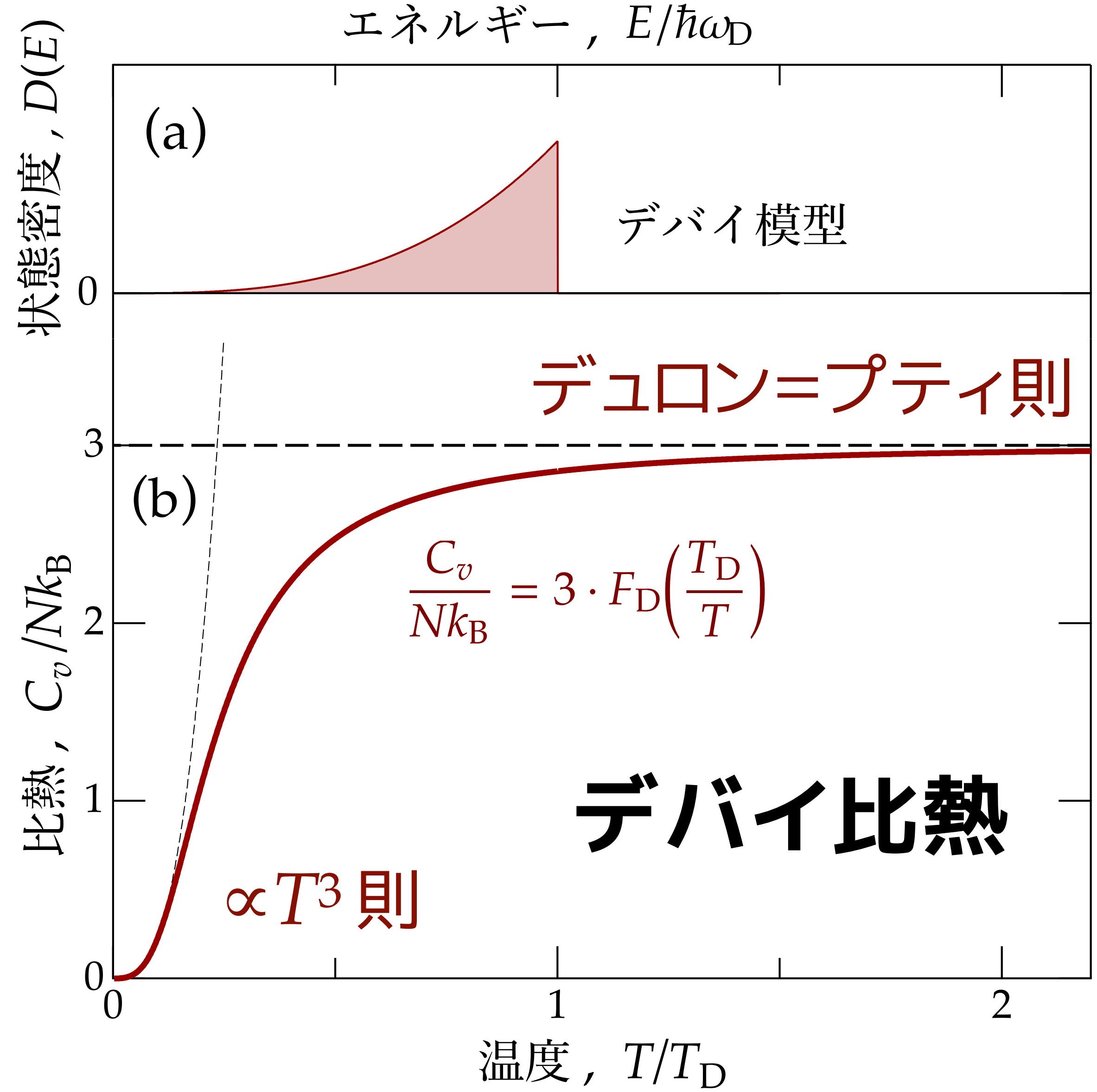
[a] ダイヤモンド構造

格子比熱

低温比熱の減少は、**エネルギーの量子化** が原因

フォノン分散



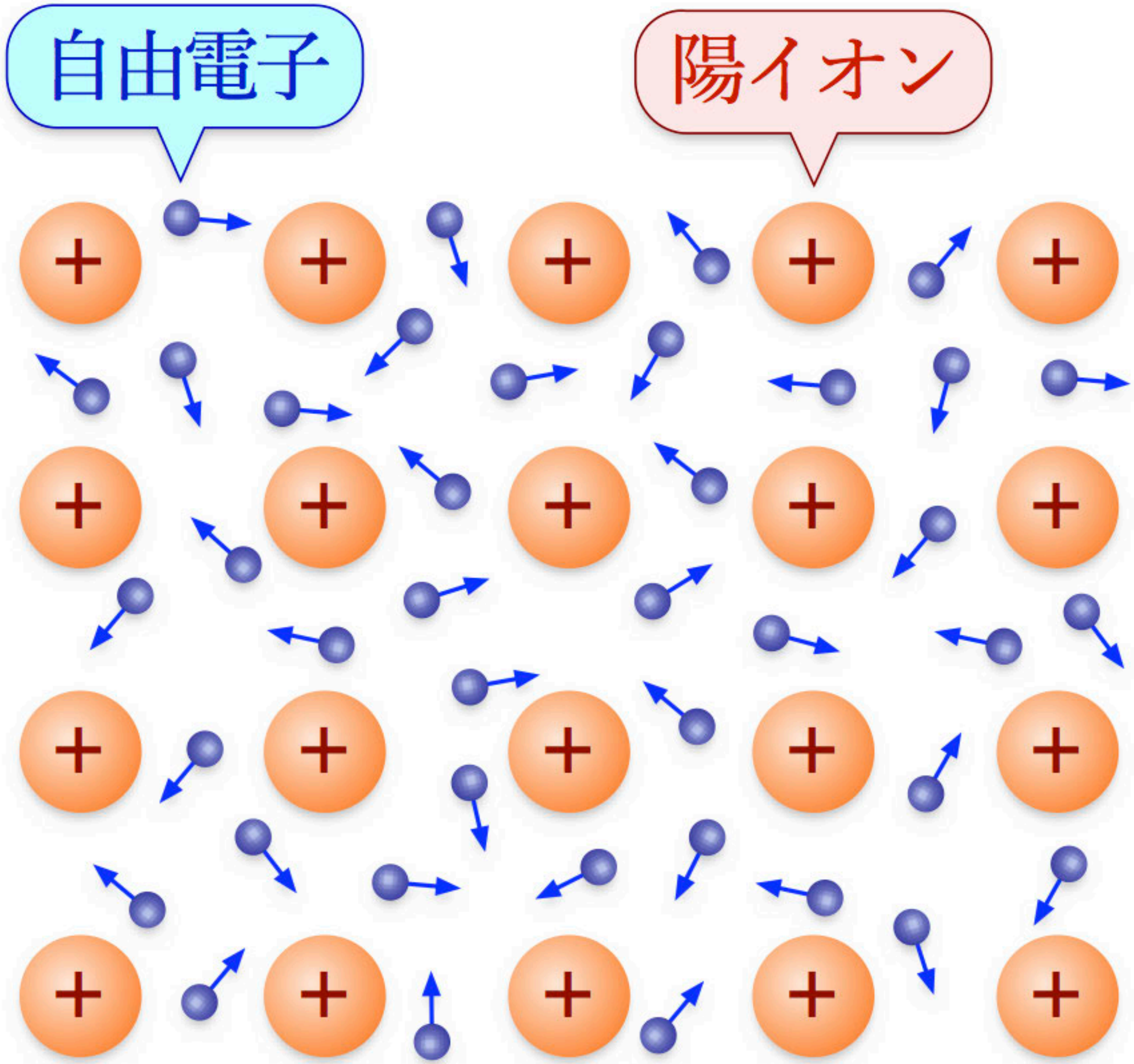


- 原点近傍に、光と同じ分散関係。
- 波数に周期性、エネルギーに上限。

- 格子振動の自由度に由来する **フォノン比熱** で 説明できる。

何かを
忘れて
いませんか?

電気伝導と熱伝導を、電子の気体で説明



電子気体の自由度 $3Nk_B/2$ は、どこへ？

次回

自由度喪失

第4講　電子フェルミ気体

次回

意地を通せば窮屈だ

第4講　電子フェルミ気体