

固体物理学 I 講義ノート

井野明洋
ino@hiroshima-u.ac.jp

広島大学

2017年10月17日

第3章

比熱と格子振動

—— 破綻する等分配則

古典論の限界は、固体比熱の温度依存性を説明できないことで表面化する。そこで、格子振動を量子化して、フォノンを導入する。その成功は、固体理論の方向性を指し示すことになる。

3.1 導入

■ 自由度と比熱

—— 等分配則 (low of equipartition) ——

運動の自由度ひとつあたり $\frac{k_B T}{2}$ のエネルギーが配分される。 (3.1)

ただし、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数を表す。単純明快な法則で、古典統計力学の金字塔だ。自由度の数を N_f とおくと、内部エネルギーが $U = \frac{N_f k_B T}{2}$ になるので、**定積熱容量** は

$$C_v \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{dU}{dT} = \frac{N_f k_B}{2} \quad (3.2)$$

で与えられる。つまり、自由度ひとつあたりの熱容量は $\frac{k_B}{2}$ になる。等分配則に従えば、比熱の測定は **自由度を数えている** ことになる。

■ 気体の比熱

単原子の気体の自由度は p_x, p_y, p_z で、原子あたり3つ。分子の数を N とすると、自由度の数は $N_f = 3N$ で、定積比熱は $\frac{C_v}{Nk_B} = 1.5$ と予想される。二原子分子の気体の自由度は $p_x, p_y, p_z, l_\theta, l_\phi$ で、分子あたり5つ。従って、 $N_f = 5N$ より、定積比熱は $\frac{C_v}{Nk_B} = 2.5$ と予想される。図 3.1 の実験値は、単原子気体の定圧比熱がほぼ $\frac{C_p}{Nk_B} = 2.5$ 、二原子分子気体の軽元素側で $\frac{C_p}{Nk_B} \approx 3.5$ を示している。気体は膨張するとき仕事をするので、マイヤーの関係式

$$C_p = C_v + Nk_B$$

が成り立つことに注意すると、等分配則に従う実験結果になる。等分配則が予想する熱容量は、気体分子の種類や質量に依存せず、自由度の数 N_f だけで決まる。

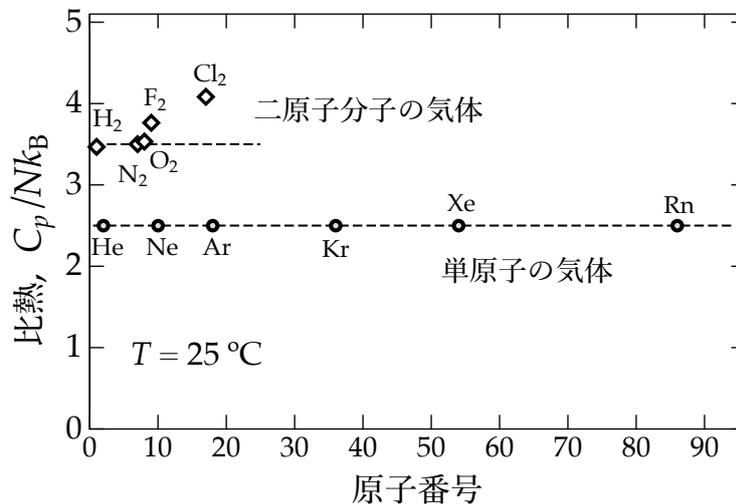


図 3.1 気体の比熱。室温 (25°C) における定圧比熱 C_p/Nk_B の実験値 [1,2]。気体では $C_p = C_v + Nk_B$ に注意せよ。

■ 固体の比熱

次に、固体の比熱の実験値を、図 3.2 に示す。さまざまな単元素固体の室温比熱^{*1}を見渡すと、かなり値がばらついているものの、大部分が $\frac{C}{Nk_B} = 3$ 付近に集中している。こ

*1 データの入手性から、定圧比熱を採用した。ただし、固体の熱膨張は気体に比べて格段に小さいため、定圧比熱と定積比熱の違いは、室温で数%程度である。

の傾向は、**デュロン=プティ則 (Dulong-Petit law)** と呼ばれ、早くも 1819 年に発見されている。これが **等分配則で理解できる** ことが、1871 年、ボルツマンによって示された。図 3.3 のように、それぞれの原子が、ポテンシャル $V(\mathbf{r}_i) \simeq \frac{K}{2} \mathbf{r}_i^2$ によって結晶の格子点に束縛され、調和振動していると考ええる。 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ は i 番目の原子の変位ベクトルを表す。原子の数を N とすると、系の全エネルギーは

$$U = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2M} + \frac{K(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)}{2} \right] \quad (3.3)$$

で与えられる。 $\mathbf{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$ は i 番目の原子の運動量ベクトルを表す。等分配則によれば、比熱は、原子の質量 M やばね定数 K によらず、自由度の数だけで決まる。原子あたりの自由度が p_x, p_y, p_z, x, y, z の 6 つなので、 $\frac{C_v}{Nk_B} = 3$ が導出される。

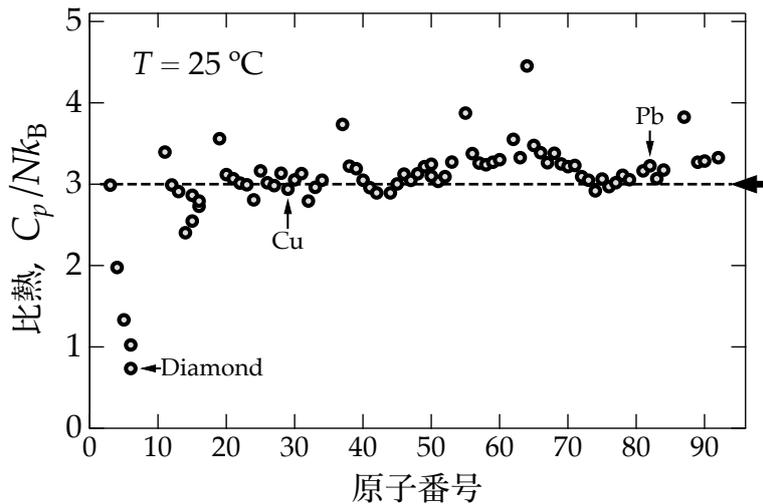


図 3.2 単元素固体の比熱。室温 (25°C) における定圧比熱 C_p/Nk_B の実験値^{*1} [1,2]。固体では $C_p \simeq C_v$ に注意せよ。

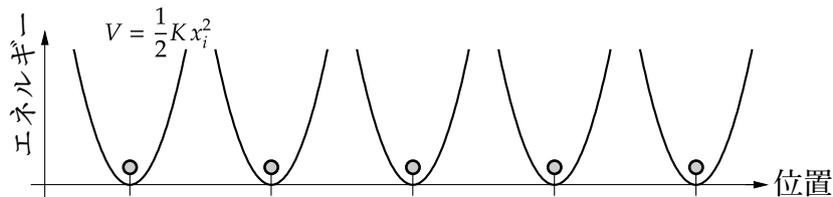


図 3.3 原子を格子点に束縛するポテンシャルの模型。

表 3.1 等分配則で予想される比熱。

模型	自由度 N_f	定積比熱 C_v/Nk_B	定圧比熱 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
デュロン=プティ	$6N$	3	≈ 3.0

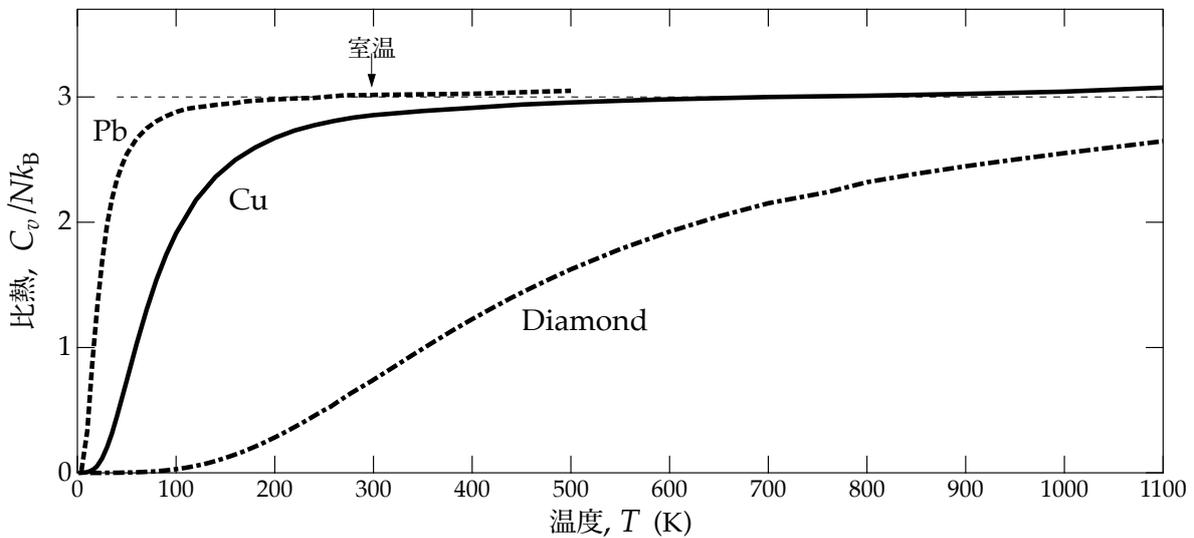


図 3.4 固体の定積比熱^{*2}の温度変化 $C_v(T)$ 。鉛 [3,4]、銅 [5]、ダイヤモンド [6,7] の実験値。

■ エネルギー等分配則の破れ

しかし、デュロン=プティ則を基準に図 3.2 の実験値を見直してみると、軽元素領域で、比熱の異常に小さい物質が目立つ。そこで、軽元素のダイヤモンド C、中間の銅 Cu、重元素の鉛 Pb の 3つを選び、比熱の温度依存性を見てみよう。図 3.4 に、実験で得られた定積比熱 C_v/Nk_B の温度変化を示す^{*2}。高温側の極限 $T \rightarrow \infty$ では、いずれの比熱もデュロン=プティ則 $\frac{C_v}{Nk_B} = 3$ に漸近する。しかし、温度が下がると比熱は低下し、低温側の極限 $T \rightarrow 0$ では、いずれの比熱もゼロになる $C_v \rightarrow 0$ 。これは、**エネルギー等分配則の破綻**、もしくは **運動自由度の凍結** を示している。一方、比熱が下がり始める温度は、物

^{*2} 膨張係数とその温度依存性を考慮して、実験で得られた定圧比熱 C_p を、定積比熱 c_v に換算した値。

質によって異なっている。鉛だと、比熱が落ち込むのは数十 K の低温領域だけだが、ダイヤモンドだと、1000 K でもまだデュロン=プティ則に届かない。図 3.2 のように室温比熱に注目すると、ダイヤモンドだけが異常に見えるが、極低温では、すべての物質で**等分配則が破綻**する。

■ 課題

等分配則の限界を見極めて、**固体の比熱**を理解する。

■ 等分配則の前提条件

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

2. 古典統計、マックスウェル=ボルツマン (Maxwell-Boltzmann) 分布。

$$f_{\text{MB}}(E) = e^{-(E-\mu)/k_{\text{B}}T} \quad (3.4)$$

量子論によれば、束縛された状態は、エネルギーが離散化される。また、同種粒子が互いに区別できないために、古典統計ではなく、量子統計に従う。すると前提条件が成り立たないため、**量子論を用いて、比熱の理論を書き換える**必要がある。

■ 方針

固体原子の振動を量子化して、量子統計を適用する。Einstein 模型、Debye 模型。

3.2 アインシュタイン模型

■ 調和振動子の量子化

まず、図 3.3 のように、それぞれの原子が、各格子点で互いに独立に調和振動すると考え、量子化を行う。(3.3) 式から、 x_i 成分の運動方程式が

$$M \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -K x_i$$

となり、固有周波数

$$\omega_E = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (3.5)$$

で振動する。量子論によれば、調和振動子は、エネルギーが $\hbar\omega$ を単位に離散化^{*3}され、その素励起はボース粒子として振る舞う。

$$E_n = \hbar\omega_E \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.6)$$

y 成分や z 成分も同様なので、 $3N$ 個の調和振動子はすべて同じ固有周波数 ω_E をもち、量子状態のエネルギー分布、すなはち状態密度は

$$D(E) = 3N \cdot \delta(E - \hbar\omega_E) \quad (3.7)$$

となる。これを、アインシュタイン模型と呼ぶ。

■ ボース＝アインシュタイン統計

一般に、温度が T 、化学ポテンシャルが μ のときに、エネルギー E の状態を占有するボース粒子の数は、

ボース＝アインシュタイン分布 (Bose-Einstein distribution)

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \quad (3.8)$$

で与えられる。ただし、調和振動子の場合は、量子の生成・消滅に制限が無いいため $\mu = 0$

^{*3} 生成演算子 $\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega_E}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{M\omega_E} \hat{p}_x \right)$ と、消滅演算子 $\hat{a} = \sqrt{\frac{M\omega_E}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{M\omega_E} \hat{p}_x \right)$ を導入すると、 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ より、 $\hat{n} \stackrel{\text{def.}}{=} \hat{a} \hat{a}^\dagger$ が粒子数を表す演算子になり、 $\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega_E \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$ となる。

である。導出には、いくつかの方法があるが、省略する*4。

■ ボーズ粒子系の比熱

状態密度 $D(E)$ と分布関数 $f_{BE}(E)$ が決まれば、以下の積分で、全エネルギーを算出できる。

$$U(T) = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) f_{BE}(E) dE + E_0$$

ただし、 E_0 は零点振動のエネルギーを表す。これを温度で微分すれば、**定積比熱** になる。

$$C_v \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) \frac{d f_{BE}}{dT} dE \quad (3.9)$$

逆温度 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ を用いると、 $\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B \beta^2$ と (3.8) 式より

$$E \cdot \frac{d f_{BE}}{dT} = E \cdot \frac{d\beta}{dT} \frac{d f_{BE}}{d\beta} = E \cdot (-k_B \beta^2) \frac{-E e^{\beta E}}{(e^{\beta E} - 1)^2} = \frac{k_B (\beta E)^2}{(e^{\beta E} - 1)(1 - e^{-\beta E})}$$

となる。これを、(3.9) 式に代入し、**アインシュタインの比熱関数** を、

$$F_E(x) = \frac{x^2}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \sim \begin{cases} 1 & (x \rightarrow 0 \text{ のとき}) \\ x^2 e^{-x} & (x \rightarrow +\infty \text{ のとき}) \end{cases} \quad (3.10)$$

とおくと、比熱の一般式が得られる。

$$C_v = k_B \int_0^{\infty} D(E) F_E(\beta E) dE \quad (3.11)$$

■ アインシュタイン模型の比熱

(3.7) 式の状態密度を (3.11) 式に代入し、アインシュタイン温度を $T_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$ とおくと、**アインシュタイン比熱** の式が得られる。

$$C_v = 3Nk_B \cdot F_E(\beta \hbar \omega_E) = 3Nk_B \cdot F_E\left(\frac{T_E}{T}\right) \quad (3.12)$$

*4 手っ取り早いのは、一粒子の大正準分配関数 $\Xi_i = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_i - \mu)} + e^{-3\beta(\epsilon_i - \mu)} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}$ から、 $\langle n_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$ により、平均粒子数を導出する。その背景や、他のやり方については、統計力学を参照せよ。

グラフの形を図 3.5 に示す。(3.10) 式の漸近形から、高温極限 $\frac{T}{T_E} \rightarrow +\infty$ で、

$$C_v \sim 3Nk_B$$

となり、デュロン=プティ則を再現する。低温極限 $\frac{T}{T_E} \rightarrow 0$ では、

$$C_v \rightarrow 0$$

となり、比熱の低下を再現する。振動のエネルギーが量子化されているために、 $k_B T \lesssim \hbar \omega_E$ では、熱励起の自由度が抑制される。物質による違いは、温度定数 T_E によって決まる。(3.5) 式より、重くて柔らかい固体の T_E は低く、軽くて硬い固体の T_E は高くなる。

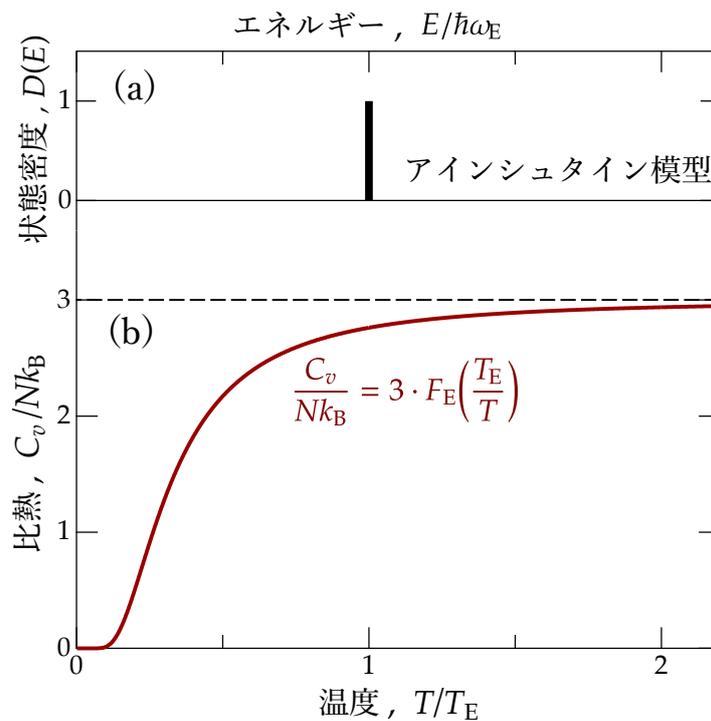


図 3.5 アインシュタイン比熱。(a) 状態密度 $D(E)$ 。(b) 比熱の温度依存性 $\frac{C_v(T)}{Nk_B}$ 。

■ 実験との比較

(3.12) 式の T_E を調節して、アインシュタイン比熱関数を実験にあてはめた結果を、図 3.6 に示す。全体的な傾向が良く再現されているが、低温側 $T \lesssim T_E/3$ での比熱の落ちかたが、実験より速い。図 3.6(b) の両対数表示で見ると、低温極限 $T \rightarrow 0$ の漸近形が、明らかに異なっている。

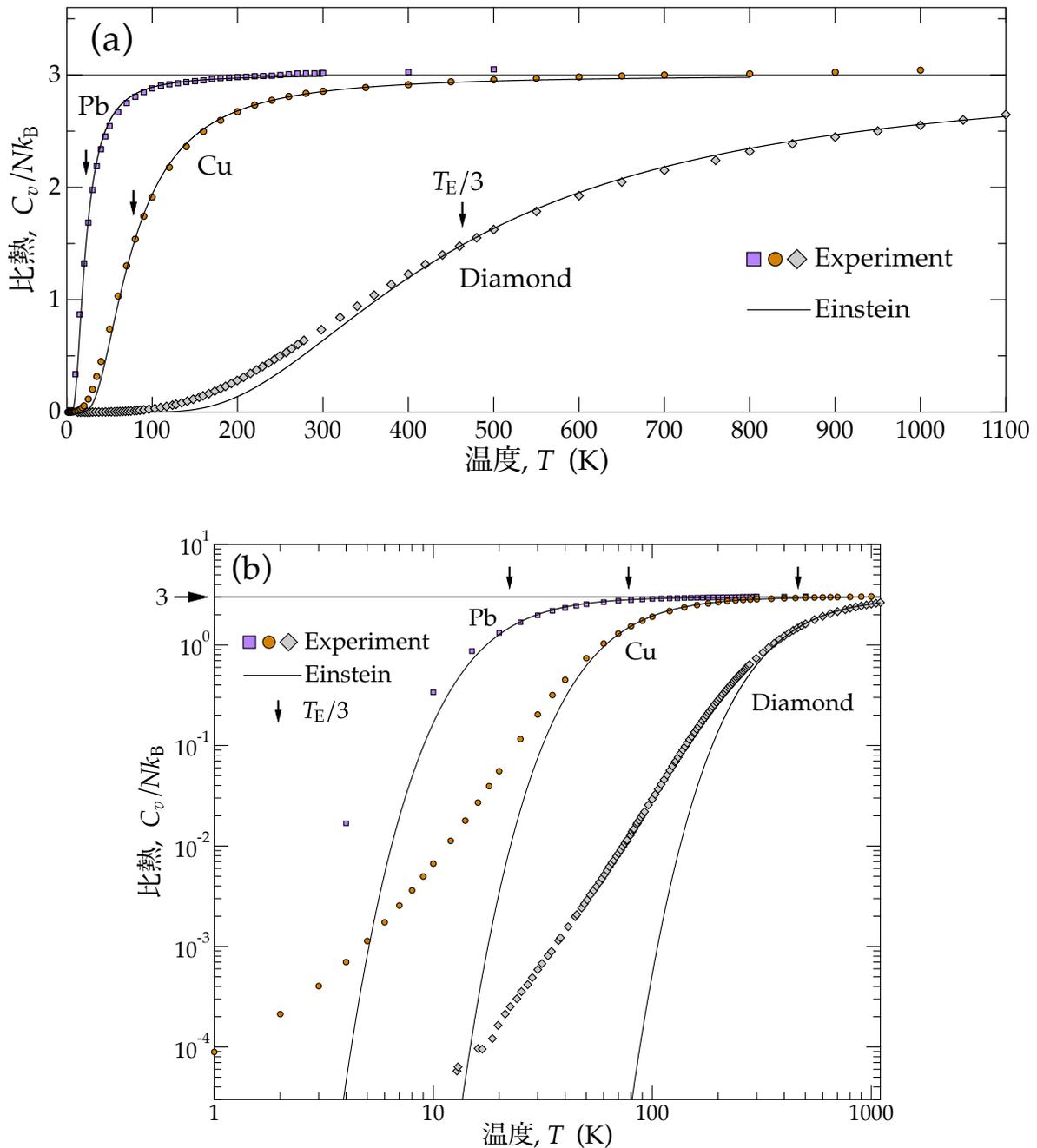


図 3.6 アインシュタイン比熱と実験値 [3-7] の比較。(a) 線形表示。(b) 両対数表示。

3.3 結晶格子の振動

■ 一次元の原子鎖ばね模型

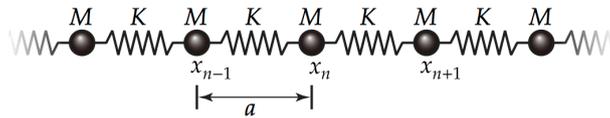


図 3.7 原子鎖ばね模型。

それぞれの原子の振動を **完全に独立** とみなすアインシュタイン模型は、単純に過ぎる。実際の原子に働く力は、隣り合う原子間の距離に依存するはずだ。そこで、図 3.7 のように、原子が鎖のようにばねでつながれた模型を考え、格子振動のエネルギーを

$$U = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2M} + \sum_{n=1}^N \frac{K}{2} (x_n - x_{n-1})^2 \quad (3.13)$$

と表す。ただし、 n 番目の原子の変位 x_n について周期的境界条件 $x_{n+N} = x_n$ を課し、自由度の数を N として有限にする。(3.13) より、運動方程式は、

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

となる。この微分方程式を解くには、

$$x_n = A \exp[i(kna - \omega t)] \quad (3.14)$$

とにおいて、フーリエ変換すると良い。これを運動方程式に代入すると、

$$\begin{aligned} -M\omega^2 &= -K(2 - e^{-ika} - e^{ika}) \\ \omega^2 &= \frac{2K}{M} (1 - \cos ka) = -\frac{4K}{M} \sin^2 \frac{ka}{2} \\ \omega &= \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \end{aligned} \quad (3.15)$$

となり、**固有振動 (normal mode)** の周波数が得られる。グラフの概形を図 3.8 に示す。原子間の結合を考慮すると、フォノンのエネルギー $\hbar\omega$ に波数依存性が生じることがわかる。このような格子振動を量子化したものを、**フォノン (phonon)** と呼ぶ。

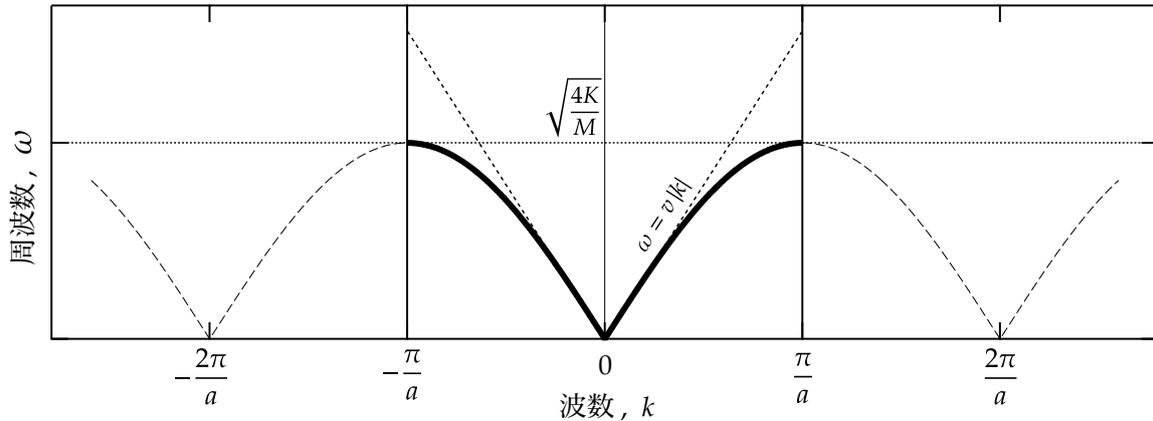


図 3.8 原子鎖ばね模型の分散関係

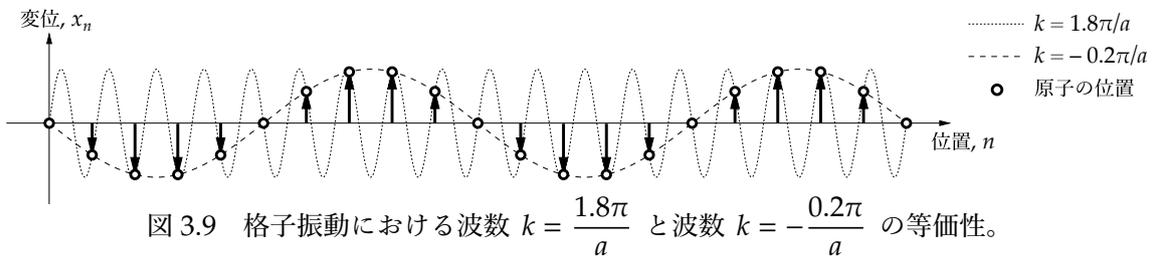


図 3.9 格子振動における波数 $k = \frac{1.8\pi}{a}$ と波数 $k = -\frac{0.2\pi}{a}$ の等価性。

■ 波数の定義域

(3.14) 式における n は整数なので、

$$\exp\left\{i\left[\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)na - \omega t\right]\right\} = \exp[i(kna - \omega t)]$$

より、波数 $k + \frac{2\pi}{a}$ のフォノン、波数 k のフォノンと **完全に等価** である。例として、波数 $k = \frac{1.8\pi}{a}$ と波数 $k = -\frac{0.2\pi}{a}$ の状態が同じことを、図 3.9 に示す。必然的に、エネルギーも同じになるはずで、実際に、(3.15) 式は $\omega\left(k + \frac{2\pi}{a}\right) = \omega(k)$ を満たす。従って、フォノンの波数として意味のある範囲は

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (3.16)$$

に限定される。また、周期的境界条件 $x_{n+N} = x_n$ と (3.14) 式より、

$$e^{ikNa} = 1$$

$$k = \frac{2\pi}{Na} n \quad (n \text{ は整数})$$

となる。従って、固有振動は、(3.16) 式が示す幅 $\frac{2\pi}{a}$ の波数領域に、 $\frac{2\pi}{Na}$ おきの等間隔で並んでおり、固有振動の数は N で、自由度の数と一致する。

■ エネルギー範囲

(3.13) 式より、波長が伸びると、エネルギーが下がる。長波長極限 $k \rightarrow 0$ における (3.15) 式の漸近形は

$$\omega = v|k|; \quad v = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{4K}{M}} \quad (3.17)$$

となる。(3.17) 式は、光の分散関係と同じ形であり、その傾き v は **音速** を表す。 $k=0$ で $\omega=0$ なので、限りなくエネルギーの低いフォノンが存在する。一方、波長が短くなると、波数が増え、エネルギーが上がる。しかし、フォノンの波数に上限 $|k| \leq \frac{\pi}{a}$ があるため、**周波数にも上限** が生じ、

$$\omega \leq \sqrt{\frac{4K}{M}}$$

となる。

表 3.2 フォノンとフォトンの比較

和名 英語名	音子 ^a phonon	光子 photon
量子化の対象	格子の振動	電磁場の振動
統計性	ボソン	ボソン
$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{d\omega}{dk}$	音速 v	光速 c
ω, k の範囲	有限	無限

^a 和訳は、音子、音量子、音響量子の三種類が流通しているようだ。

■ Cu のフォノン構造

中性子散乱実験で観測された Cu のフォノン構造を、図 3.10 に示す。現実の三次元結晶の格子振動には、図 3.11 のように、**縦波 (longitudinal wave)** と **横波 (transverse wave)** があり、それぞれのばね定数 K が異なるため、エネルギーが分かれる。また、結晶の三次元構造を反映して、波数ベクトルの向きによって波数限界が異なる。これらによって、エネルギー状態密度に複雑な構造が出現する。

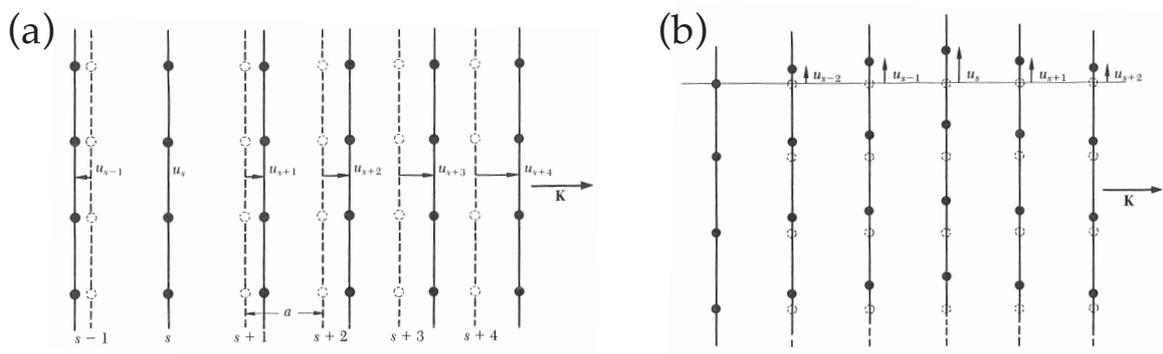


図 3.11 縦波と横波の比較 [9]。(a) 縦波。(b) 横波。

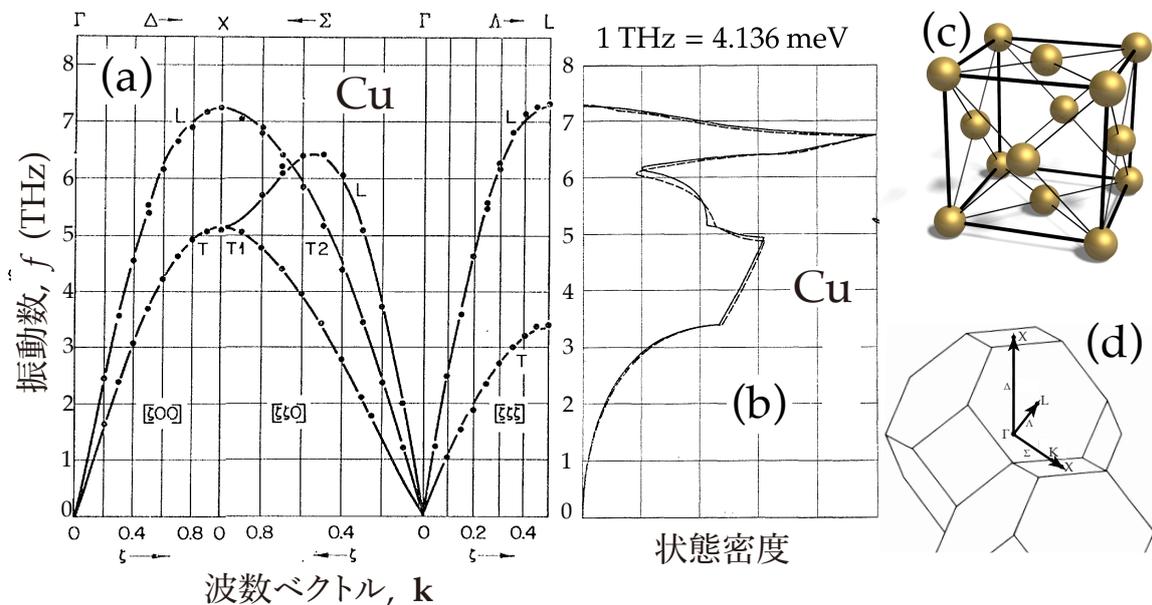


図 3.10 Cu の格子振動 [8]。(a) 分散関係。(b) 状態密度。(c) 面心立方 (fcc) 構造。(d) ブリルアン・ゾーン。

■ Si のフォノン構造

もうひとつの例として、実験で観測された Si のフォノン構造を、図 3.12 に示す。Si は単位格子に原子が 2 つあるために、フォノンが **音響モード (acoustic mode)** と **光学モード (optical mode)** に分かれる。そのしくみについては、演習問題を参照せよ。単位格子当たり 6 つの自由度があり、その内訳は、縦音響に 1 つ、横音響に 2 つ、縦光学に 1 つ、横光学に 2 つで帳尻が合う。

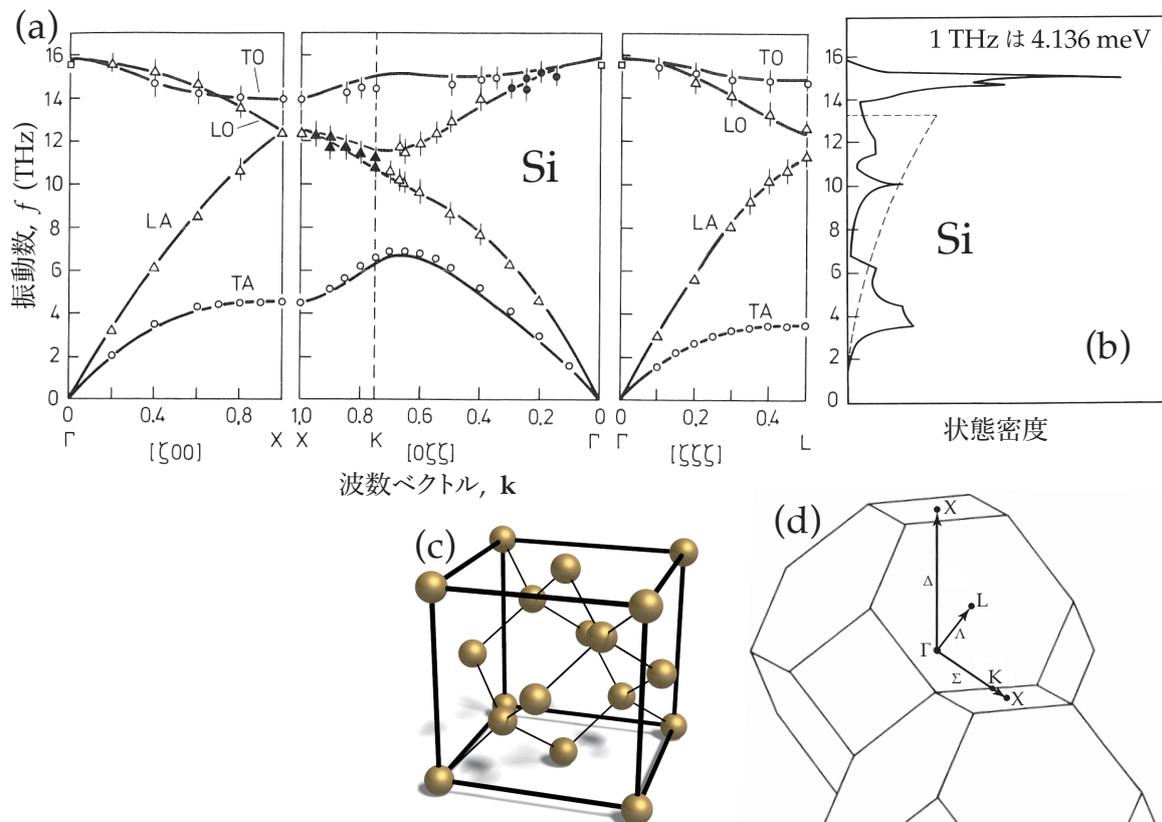


図 3.12 Si の格子振動 [10]。(a) 分散関係。(b) 状態密度。(c) ダイヤモンド構造。(d) ブリルアン・ゾーン。

3.4 デバイ模型

■ 状態密度のデバイ近似

図 3.10 や図 3.12 のように、現実のフォノンの状態密度 $D(E)$ の形はかなり複雑である。そこで、本質を残した近似関数を設計する。現実のフォノンが、アインシュタイン模型 (3.7) と決定的に異なるのは、状態密度が $E = 0$ まで裾を引いている点だ。そこで、エネルギー E 以下の固有振動の数を $N(E)$ とおいて、その冪指数を求める。(3.17) 式より、 $\omega = 0$ 近傍の分散は、 $E \simeq \hbar v |\mathbf{k}| = \hbar v \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ 。このとき、エネルギーが E より低いのは、半径 $k = \frac{1}{\hbar v} E$ の球の内側の状態になる。固有振動は、波数空間で等間隔に並んでいるので、

$$N(E) \propto \frac{4\pi}{3} k^3 \propto E^3$$

となる。 $D(E) = \frac{N(E)}{dE}$ なので、状態密度のエネルギー依存性を **単純な二次関数** で近似する。

$$D(E) = c E^2 \tag{3.18}$$

また、格子振動の周波数には上限があるため、これを ω_D とおき、さらに、全状態数が自由度の数 $3N$ に一致するように制約をつける。

$$\int_0^{\hbar\omega_D} D(E) dE = 3N \tag{3.19}$$

これを用いて規格化定数 c を決定すると、簡潔な表式が得られる。

— デバイ模型 —

$$D(E) = \begin{cases} \frac{9N}{\hbar^3 \omega_D^3} E^2 & (E \leq \hbar\omega_D \text{ のとき}) \\ 0 & (E > \hbar\omega_D \text{ のとき}) \end{cases} \tag{3.20}$$

これを、**デバイ近似**と呼ぶ。物質による違いは、ただひとつの定数 ω_D で表現される。(3.11) 式の積分を、 $x = \beta E$ で変数変換して

$$C_v = k_B \int_0^\infty D\left(\frac{x}{\beta}\right) F_E(x) \frac{dx}{\beta}$$

と表し、これに (3.10) 式と (3.20) 式を代入する。

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{9Nk_B}{\hbar^3 \omega_D^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \left(\frac{x}{\beta}\right)^2 \cdot \frac{x^2}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \frac{dx}{\beta} \\ &= \frac{9Nk_B}{(\beta \hbar \omega_D)^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^4}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \\ &= 3Nk_B \cdot F_D(\beta \hbar \omega_D) \end{aligned}$$

ただし、 $F_D(x)$ は **デバイの比熱関数** で、

$$F_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} dy \sim \begin{cases} 1 & (x \rightarrow 0 \text{ のとき}) \\ \frac{4\pi^4}{5} \cdot \frac{1}{x^3} & (x \rightarrow +\infty \text{ のとき}) \end{cases}$$

と定義される。 $x \rightarrow 0$ のときは、 $y \rightarrow 0$ なので、 $e^{\pm y} \simeq 1 \pm y$ を代入すると漸近形が得られる。

$$F_D(x) \sim \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 dy = 1 \quad (x \rightarrow 0 \text{ のとき})$$

また、 $x \rightarrow +\infty$ における定積分は、ゼータ関数によって与えられ、 $\int_0^\infty \frac{y^4}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} dy =$

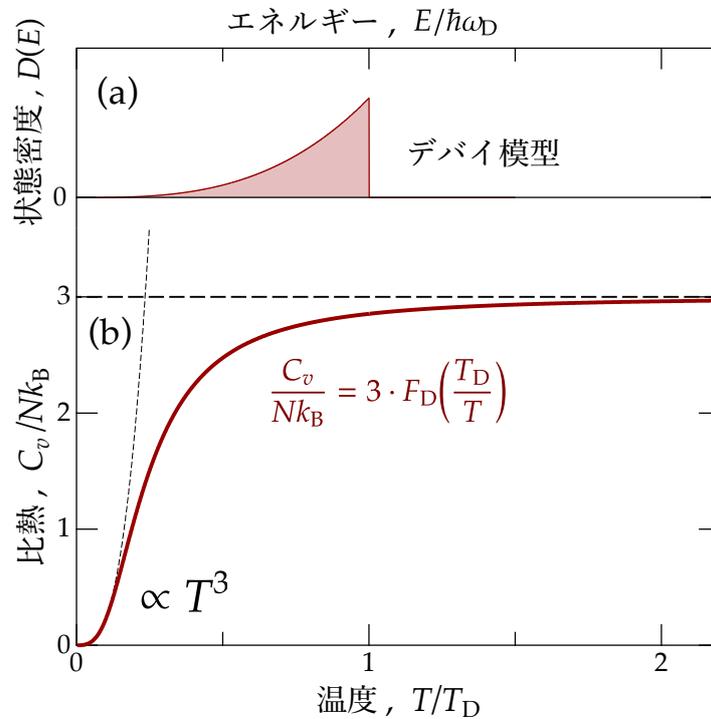


図 3.13 デバイ比熱。(a) 状態密度 $D(E)$ 。(b) 比熱の温度依存性 $\frac{C_v(T)}{Nk_B}$ 。

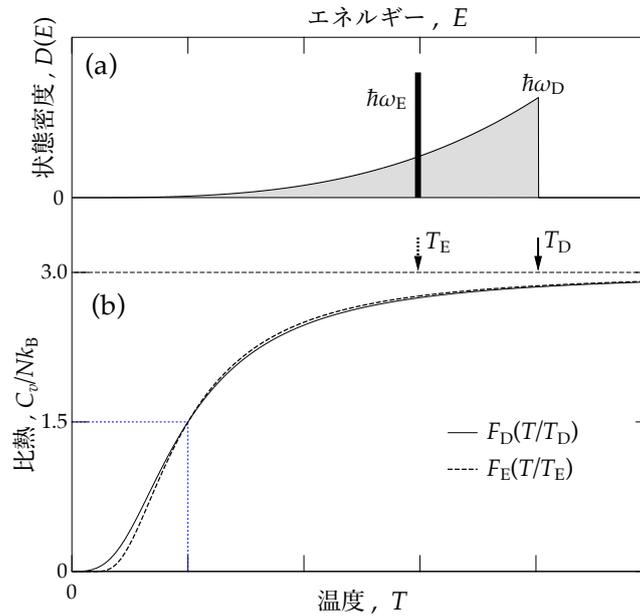


図 3.14 デバイ比熱 $F_D(T/T_D)$ とアインシュタイン比熱 $F_E(T/T_D)$ の比較。 $\frac{C_v(T)}{3Nk_B} = \frac{1}{2}$ となる温度が一致するように、 $T_E = 0.742 T_D$ として比較した。

$\Gamma(5)\zeta(4) = 4! \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{4\pi^4}{15}$ となる。従って、 $x \rightarrow +\infty$ の漸近形は

$$F_D(x) \sim \frac{4\pi^4}{5x^3} \quad (x \rightarrow +\infty \text{ のとき})$$

となる。デバイ温度を $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ とおき、 $\beta\hbar\omega_D = \frac{T_D}{T}$ を用いてデバイの比熱の式を整理する。

$$C_v = 3Nk_B \cdot F_D\left(\frac{T_D}{T}\right) \sim \begin{cases} 3Nk_B & (T \ll T_D \text{ のとき}) \\ 3Nk_B \cdot \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 & (T \gg T_D \text{ のとき}) \end{cases} \quad (3.21)$$

デバイ比熱のグラフを図 3.13 に示す。また、アインシュタイン比熱とデバイ比熱の比較を図 3.14 に示す。高温比熱がデュロン=プティ則に漸近するのは同様だが、低温での比熱の落ち方が異なっており、デバイ模型の低温比熱は $\propto T^3$ に従う。

■ 実験との比較

(3.21) 式の T_D を調節して、デバイ比熱関数を実験にあてはめた結果を、図 3.15 に示す。低温比熱の一致が著しく改善されている。図 3.15(b) の両対数表示で見ると、低温比熱の実験値が概ね $\propto T^3$ 則に従っていることがわかる。

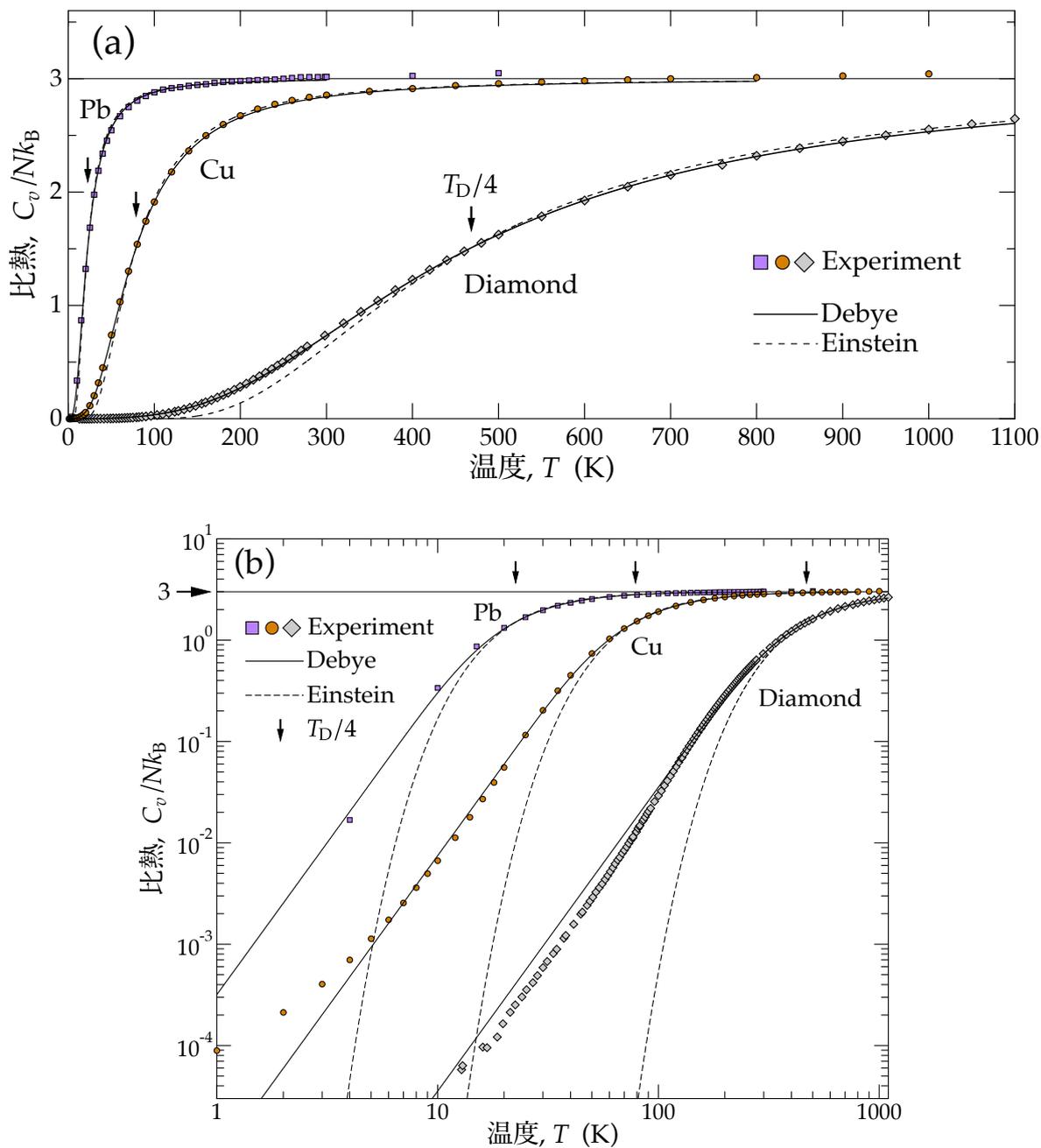


図 3.15 デバイ比熱と実験値 [3-7] の比較。(a) 線形表示。(a) 両対数表示。

表 3.3 デバイ温度 T_D の実験値 [11]。

元素	デバイ温度 T_D (K)	元素	デバイ温度 T_D (K)	元素	デバイ温度 T_D (K)
Li	344	Cu	347	C	2250 ^a
Na	157	Ag	227	Si	645
K	91	Au	152	Ge	373
Rb	57	B	1480	Sn	199
Cs	41	Al	433	Pb	105
Be	1481	Ga	325	As	282
Mg	403	In	112	Sb	220
Ca	229	Tl	79	Bi	120
Sr	147				
Ba	111				

^a ダイヤモンド構造

3.5 まとめ

■ 格子比熱

- 低温比熱の減少は、エネルギーの量子化が原因だった。
- 隣り合う原子間の結合を考慮すると、 $k \sim 0$ 近傍に光と同じ分散関係が生じるが、波数の周期性からエネルギーに上限が生じる。
- デバイ近似 $\begin{cases} D(E) \propto E^2 & (E \leq \hbar\omega_D) \\ D(E) = 0 & (E > \hbar\omega_D) \end{cases}$ の下で、格子比熱は $\begin{cases} C_v = 3Nk_B T & (T \gg T_D) \\ C_v \propto T^3 & (T \ll T_D) \end{cases}$ となり、比熱の実験値をおおむね再現する。

■ 残された謎

大きな問題がひとつ残されている。第2章では、**電子の気体**を仮定して、電気伝導や熱伝導を理解した。価数1の金属なら、等分配則により $C_v^{\text{el}} = \frac{3}{2}Nk_B$ の大きさの電子比熱が予想される。しかし、図 3.15 は、実験値と格子比熱の違いが非常に小さいことを示している。 金属中の **伝導電子の自由度** は、一体、どこへ行ってしまったのか？

参考文献

- [1] D. R. Lide (Ed.), "Heat Capacity of the Elements at 25°C", p. 4-135 in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, (<http://www.hbcpnetbase.com>), CRC Press, Boca Raton, Florida, (2005).
- [2] J. A. Dean (Ed.), "Table 6.3, Enthalpies and Gibbs Energies of Formation, Entropies, and Heat Capacities of the Elements and Inorganic Compounds", pp. 6.81-123 in *Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition*, McGraw-Hill, (1999).
- [3] P. F. Meads, W. R. Forsythe and W. F. Giauque, "The Heat Capacities and Entropies of Silver and Lead from 15° to 300°K", *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1902 (1941).
- [4] R. Steadman, L. Almqvist, and G. Nilsson, "Phonon-Frequency Distributions and Heat Capacities of Aluminum and Lead", *Phys. Rev.* **162**, 549 (1967).
- [5] G. K. White and S. J. Collocott, "Heat Capacity of Reference Materials: Cu and W", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 1251 (1984).
- [6] A. C. Victor, "Heat Capacity of Diamond at High Temperatures", *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1903 (1962).
- [7] J. E. Desnoyers and J. A. Morrison, "The heat capacity of diamond between 12.8° and 277°K", *Phil. Mag.* **3**, 42 (1958).
- [8] R. M. Nicklow, G. Gilat, H. G. Smith, L. J. Raubenheimer, and M. K. Wilkinson, "Phonon Frequencies in Copper at 49 and 298°K", *Phys. Rev.* **164**, 922 (1967).
- [9] キッテル, "固体物理学入門 (第6版)", 丸善, 第6章, (1986).
- [10] H. イバツハ, H. リュート, "固体物理学", シュプリンガー・フェアラーク東京 (1998).
- [11] G. R. Stewart, "Measurement of low-temperature specific heat", *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 1 (1983).