

26/9/28

固体の熱的性質 pp.108~118

固体の比熱

比熱: 1kgの物質を1Kだけ熱くするのに必要な熱量

— モル比熱: 1molの物質を1Kだけ熱くするのに必要な熱量

※ ほとんどの物質でモル比熱は $25 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

比熱 ← 内部エネルギーの温度変化

このうち電子の寄与は微小なので格子振動のことに考える。

・格子比熱 …… 格子振動のエネルギーが寄与する比熱

N原子系の格子振動によるエネルギーは

$$(N \text{ フォノン}) \quad U = \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}s}$$

$\mathbf{k}$ はフォノンの波ベクトル

s はフォノンのモード

また、温度 T のフォノンの個数が n である確率は $\exp(-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T})$ なので、フォノンの個数の期待値 $\langle n_{\mathbf{k}s} \rangle$ は

$$\langle n_{\mathbf{k}s} \rangle = \frac{\sum n P_n}{\sum P_n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T}} - 1}$$

(ボーズ分布の $\mu=0$ の状態に等しい)

一方、物質の温度を ΔT 上げるのに熱量が Q 必要としても、それは内部エネルギーの増分 ΔU とも等しくなるので、比熱の定義より

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \rightarrow \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\partial U}{\partial T} \text{ の関係にある。よって、}$$

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}s} \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_s n_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_{\mathbf{k}s} \text{ が得られる。}$$

デュロン-プレートの法則: 上記の比熱の高温近似

$k_B T \gg \hbar \omega_{\mathbf{k}s}$ の条件では、

微小 x に対して $\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{x}$ (テラー展開) なので、

$$C \sim \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \frac{k_B T \cdot \hbar \omega_{\mathbf{k}s}}{\hbar \omega_{\mathbf{k}s}} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_s k_B T = \sum_{\mathbf{k}} \sum_s k_B = 3N k_B$$

これはモル比熱がほとんどの物質で等しい実験事実に対応しており、デュロン-プレートの法則と呼ばれている。

3次元周期的境界条件：比熱（を連続的なものとして扱いたい）

→ 固体中の原子数が十分に多い場合

六面体空間の中で、 $e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{N}_i \mathbf{a}_i)} = 1$ ($\mathbf{N}_i \mathbf{a}_i = 2\pi \mathbf{m}_i$) となるような周期条件があるとする。

これが3次元各方向で満たされているとし、

$$\mathbf{k} = m_1 \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} + m_2 \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} + m_3 \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \quad (\mathbf{b}_1 \sim \mathbf{b}_3 \text{ は逆格子ベクトル})$$

整数 $m_1 \sim m_3$ については、ブリルアゾーンの制約がつくので、

$$-N_1/2 \leq m_1 \leq N_1/2, \quad -N_2/2 \leq m_2 \leq N_2/2, \quad -N_3/2 \leq m_3 \leq N_3/2 \text{ となる。}$$

よって、

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \sum_{m_1=-\frac{N_1}{2}}^{\frac{N_1}{2}} \sum_{m_2=-\frac{N_2}{2}}^{\frac{N_2}{2}} \sum_{m_3=-\frac{N_3}{2}}^{\frac{N_3}{2}} f\left(m_1 \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} + m_2 \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} + m_3 \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}\right) \text{ とおけばよい。}$$

あらためて $\mathbf{k}$ を見ると、逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1 \sim \mathbf{b}_3$ がそれぞれ m_i/N_i 倍されておき、逆格子空間内での位置座標に相当している。 $(m_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (m_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (m_3/N_3)\mathbf{b}_3$

よって、

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}} = \sum \sum \sum f\left(\frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3\right) V_{\mathbf{k}} \quad (V_{\mathbf{k}}: \text{平行六面体の体積})$$

ここで、格子数 N_i を大きくしていくと、逆に $V_{\mathbf{k}}$ は小さくなるので、これは必ず3変数の積分に近づいていく。

$$\therefore \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} du_1 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} du_2 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} du_3 f(u_1 \mathbf{b}_1 + u_2 \mathbf{b}_2 + u_3 \mathbf{b}_3) = \int_{\text{逆格子単位胞}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

($u_i = m_i/N_i$) という、逆格子の単位胞全体を体積積分する演算となる。

$V_{\mathbf{k}}$ は $(2\pi)^3/V$ と求められるので、

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{逆格子単位胞}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

よって、最終的に

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \sum \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} d\mathbf{k}$$

と変形してやる。

・アインシュタインモデル: 角振動数 ω は k に依存しない という仮定

先ほどの C の中の k は単なる体積 V にもかゝる.

$$C = \frac{2}{\pi^2} \frac{3V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_E}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1} \int dk = \frac{2}{\pi^2} \frac{3V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_E}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1} \cdot \frac{(2\pi)^3}{V} N$$

3次元空間のモード数

$$= \frac{2}{\pi^2} \frac{3 \hbar \omega_E}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1} N$$

$$= 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1)^2}$$

アインシュタイン温度 $\Theta_E = (\hbar \omega_E / k_B)$ を定義して整理すると,

$$C = 3N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1)^2}$$

$T \rightarrow \infty$ では, C は $3N k_B = 25 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ に近づき、デュロン・プティの法則と一致する.

$T \rightarrow 0$ でモル比熱が小さくなる. (分母・分子の発散速さに注目.)

ただし T が小、角振動数 ω が 0 になりつづけるのは実験事実と大抵お合っている (仮定の $\omega = (\text{const})$ が悪くしている.)

・デバイモデル: ω は k に比例する という仮定.

具体的に $\frac{1}{V^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_1^3} + \frac{1}{V_2^3} + \frac{1}{V_3^3} \right)$ という 各モードが各方向等速運動の等価仮定

$$\Rightarrow C = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 v^2 k^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\hbar v k}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar v k}{k_B T}} - 1)^2} dk \quad (* dk = 4\pi k^2 dk, \text{ 近似的空間では } dk \text{ の範囲は球状})$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \int \frac{\hbar^2 v^4 k^4}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\hbar v k}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar v k}{k_B T}} - 1)^2} dk$$

デバイ角振動数 ω_D という振動数上限を仮定し、それをもとに デバイ温度 $\Theta_D = (\hbar \omega_D / k_B)$ を定義する. このとき $k_D = \omega_D / v$ はデバイ波数で、振動範囲は半径 k_D の球全体に相当する.

この範囲はもとの範囲と同体積でないといけないから,

$$\frac{4\pi}{3} k_D^3 = \frac{4\pi}{3} (b_1 \cdot b_2 \cdot b_3) = \frac{(2\pi)^3 N}{V} \rightarrow k_D = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

$$\text{よって, } C = 9N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (* x = \frac{\hbar v k}{k_B T})$$

さらに低温領域では $T \ll \Theta_D$ で,

$$C = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

高温領域では $T \gg \Theta_D$ で,

$$C = 3N k_B$$

このように、低温と高温については近似式を場合分けすることによって、
 アインシュタインモデルより実験事実に近い値が得られる。
ただしその間の領域については理論的に求められず、実験データに対して
 フィッティングすることによって無理やりつなぐことが必要になる。

また、このモデルだけではダイヤモンドなどのモル比熱が $25 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ に
 ならない理由を説明できない。

ダイヤモンドの例だとそもそも Θ_D が高いので Θ_D を減振りする、

定義上、 $V = \frac{\omega_D}{k_D} = \sqrt{\frac{V}{6\pi^2 N}} \frac{k_B \Theta_D}{\hbar}$ である、逆に言えばデバ温度は伝播速度に比例する

この波の伝播速度について、古典論では $V = \sqrt{E/\rho}$ となるので、
軽く固い物質は伝播速度が大きい $\rightarrow$ デバ温度が高い、 ということになるし、
 ダイヤモンドはその条件にあてはまっている。

フォノンで考えると、 ΔT 上昇に対するフォノンの増分 Δn は

$$\Delta n \propto 4\pi k_B^2 \Delta T = 4\pi \frac{\omega^2 \Delta \omega}{v^3} \quad \text{である。}$$

$\Rightarrow$ 伝播速度が速い固体では、温度を上げたときそのフォノン増分が少なくなる
 ので比熱も少くなる。