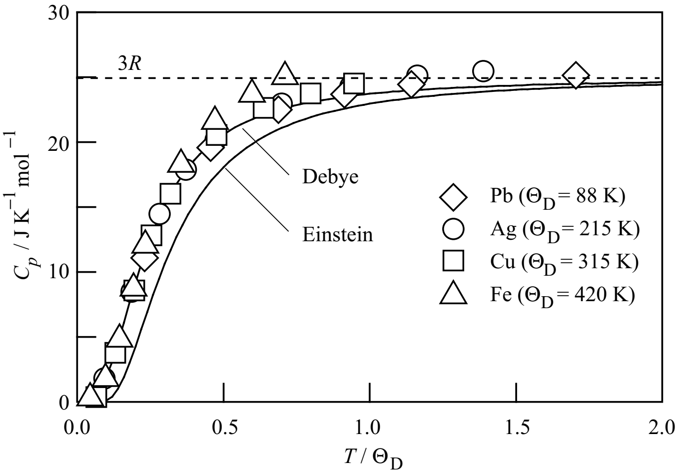
8　単原子結晶

8.1　Dulong-Petit の法則

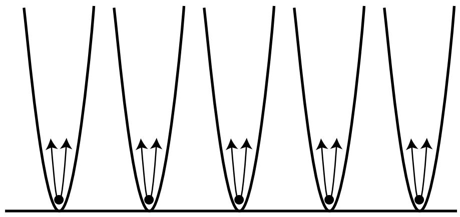
金属結晶のモル熱容量はおおむね $3R$ になる（Dulong and Petit, 1819 年）。

その後，低温では Dulong-Petit の法則から下にずれ，絶対 0 度に近づくと熱容量が T^3 に比例することがわかった。また，T のスケールを適当に調節してグラフにすると，熱容量の温度依存性は別々の金属でも一本の線に乗ることもわかった。



8.2　Einstein のモデル

結晶中の原子は全て独立な三次元調和振動子であり，一つの原子の三方向の振動も全て独立であると見なす。さらに，全ての振動子の振動数は等しく ν_{E} であると見なす。つまり，Einstein のモデルでは，N 個の原子からなる結晶を $3N$ 個の等価な一次元調和振動子に置き換える。



8.2.1　一つの振動子に対する分配関数

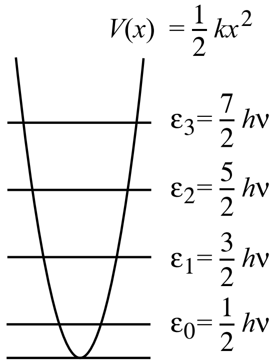
調和振動子とは，Hook の法則に従うような（復元力が変位に比例する）振動

ポテンシャルエネルギーは，k を力の定数として

(8.1)　　$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

このときの振動数 ν は

(8.2)　　$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$



振動数 ν の一次元調和振動子のエネルギー準位（n は振動の量子数）

(8.3) $$\epsilon_n = \left(\frac{1}{2}+n\right)h\nu, \quad n = 0,1,2,3,\cdots$$

これ以降，Einstein モデルを仮定した場合の振動数という意味で ν を ν_{E} と書くことにする

一振動子の分配関数

(8.4) $$\begin{aligned} q_{\mathrm{v}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/k_{\mathrm{B}}T} \\ &= e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/2k_{\mathrm{B}}T}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_{\mathrm{E}}/k_{\mathrm{B}}T} = e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/2k_{\mathrm{B}}T}\sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/k_{\mathrm{B}}T}\right)^n \\ &= \frac{e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/2k_{\mathrm{B}}T}}{1-e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/k_{\mathrm{B}}T}} = \frac{e^{-\Theta/2T}}{1-e^{-\Theta/T}} \end{aligned}$$

(8.5) $$\Theta = \frac{h\nu_{\mathrm{E}}}{k_{\mathrm{B}}}$$

$T\to\infty$ では $q_{\mathrm{v}} \to \dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{h\nu_{\mathrm{E}}}$

$T\to 0$ では $q_{\mathrm{v}} \to e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/2k_{\mathrm{B}}T}$ $\cdots$ 基底状態しかないのと同じ

8.2.2 分子分配関数

x, y, z の 3 方向それぞれについて調和振動子であり，かつポテンシャルが極小のとき V_0 なので，ポテンシャルエネルギーは

(8.6) $$V(x,y,z) = V_0 + \frac{1}{2}k(x^2+y^2+z^2)$$

このポテンシャルのもとで運動する粒子のエネルギー準位は，量子数を 3 つ使って

(8.7) $$\epsilon = V_0 + \left(\frac{1}{2}+n_x\right)h\nu_{\mathrm{E}} + \left(\frac{1}{2}+n_y\right)h\nu_{\mathrm{E}} + \left(\frac{1}{2}+n_z\right)h\nu_{\mathrm{E}}$$

従って，分子分配関数は

(8.8) $$\begin{aligned} q &= \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\epsilon/k_{\mathrm{B}}T} \\ &= e^{-V_0/k_{\mathrm{B}}T}e^{-3h\nu_{\mathrm{E}}/2k_{\mathrm{B}}T} \\ &\quad \times \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty}\left(e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/k_{\mathrm{B}}T}\right)^{n_x}\left(e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/k_{\mathrm{B}}T}\right)^{n_y}\left(e^{-h\nu_{\mathrm{E}}/k_{\mathrm{B}}T}\right)^{n_z} \\ &= e^{-V_0/k_{\mathrm{B}}T}q_{\mathrm{v}}^3 \end{aligned}$$

8.2.3 カノニカル分配関数と熱力学量

結晶全体で N 個の原子があるとすれば

$$Q = q^N = e^{-NV_0/k_\mathrm{B}T} q_\mathrm{v}^{3N} \tag{8.9}$$

固体の場合，分子運動の波動関数は空間全体には拡がっていない。隣の原子に囲まれて狭い範囲に押し込められている。よって，各原子は化学的には区別できないが，位置によって区別することが出来る。この理由で $N!$ でわる必要がない。

$$\begin{aligned} A = -k_\mathrm{B}T\log Q &= NV_0 - 3Nk_\mathrm{B}T\log\left(\frac{e^{-\Theta/2T}}{1-e^{-\Theta/T}}\right) \\ &= NV_0 + \frac{3}{2}Nh\nu_\mathrm{E} + 3Nk_\mathrm{B}T\log(1-e^{-\Theta/T}) \end{aligned} \tag{8.10}$$

$$U = k_\mathrm{B}T^2\left(\frac{\partial \log Q}{\partial T}\right)_{V,N} = NV_0 + \frac{3}{2}Nh\nu_\mathrm{E} + 3Nk_\mathrm{B}T\left(\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T}-1}\right) \tag{8.11}$$

$$S = \frac{U-A}{T} = 3Nk_\mathrm{B}\left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T}-1} - \log(1-e^{-\Theta/T})\right] \tag{8.12}$$

$$C_V = 3Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T}-1)^2} \tag{8.13}$$

$T \to 0$ の時

$$S \to 0 \tag{8.14}$$

$$E \to NV_0 + \frac{3}{2}Nh\nu_\mathrm{E} \tag{8.15}$$

$$C_V \to 3Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\Theta/T} \tag{8.16}$$

実験では $C_V \propto T^3$
それよりは速く 0 に近づく
$T \to \infty$ では

$$E \to 3Nk_\mathrm{B}T \tag{8.17}$$

等分配の法則

$$C_V \to 3Nk_\mathrm{B} = 3R \tag{8.18}$$

Dulong-Petit の法則と一致

8.3 Debye のモデル

8.3.1 振動数の分布

$$\log Q = -\frac{NV_0}{k_\mathrm{B}T} + 3N\log q_\mathrm{v} \tag{8.19}$$

この式の最後の項は，同等な振動子が $3N$ 個あるので $\log q_\mathrm{v}$ の $3N$ 倍になっている。
振動数の違う振動子の集まりだったらどうなるか。振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の範囲にある振動子の数が $g(\nu)d\nu$ であるとする。振動子の数は全部で $3N$ だから

$$\int_0^\infty g(\nu)d\nu = 3N \tag{8.20}$$

でなければならない。そして

$$\log Q = -\frac{NV_0}{k_\mathrm{B}T} + \int_0^\infty g(\nu)\log q_\mathrm{v}(\nu)d\nu \tag{8.21}$$

Debye のモデルでは，

$$g(\nu) = \begin{cases} \dfrac{9N\nu^2}{\nu_m^3} & (0 \leq \nu \leq \nu_m) \\ 0 & (\nu > \nu_m) \end{cases} \tag{8.22}$$

このようなモデルがでてくる考え方については省略する。

8.3.2 熱力学量

$$U = NV_0 + \int_0^{\nu_m} \left(\frac{h\nu}{2k_\mathrm{B}T} + \frac{h\nu/k_\mathrm{B}T}{e^{h\nu/k_\mathrm{B}T}-1}\right)\nu^2 d\nu = NV_0 + \frac{9Nk_\mathrm{B}T}{u^3}\int_0^u \left(\frac{x}{2} + \frac{x}{e^x-1}\right)x^2 dx \tag{8.23}$$

$$x = \frac{h\nu}{k_\mathrm{B}T} \tag{8.24}$$

$$u = \frac{\Theta_\mathrm{D}}{T} \tag{8.25}$$

$$x = \frac{h\nu}{k_\mathrm{B}T} \tag{8.26}$$

$$\Theta_\mathrm{D} = \frac{h\nu_m}{k_\mathrm{B}} \tag{8.27}$$

$$C_V = 3Nk_\mathrm{B}\left[4D(u) - \frac{3u}{e^u-1}\right] \tag{8.28}$$

$$D(u) = \frac{3}{u^3}\int_0^u \frac{x^3}{e^x-1}dx \tag{8.29}$$

$T \to \infty$ では $C_V \to 3Nk_\mathrm{B}$ となり Dulong-Petit の法則と一致
$T \to 0$ では $C_V \to \dfrac{12}{5}Nk_\mathrm{B}\pi^4\left(\dfrac{T}{\Theta_\mathrm{D}}\right)^3$ となり実験の $\propto T^3$ と一致

演習問題

8-1. 分子数 N の単原子結晶の化学ポテンシャルが $\mu = \dfrac{A}{N}$ で近似的に与えられるとする．平衡における蒸気圧を求めよ．ただし，結晶は Einstein のモデルにしたがい，気体は理想気体であるとする．

8-2. Einstein のモデルにしたがう単原子結晶の 300 K におけるモル熱容量が $2R$ であった．R は気体定数である．
  (1) その結晶の特性振動数 ν_E を求めよ．
  (2) 100 K におけるモル熱容量を計算せよ．
  (3) 300 K における 1 モルあたりのエントロピーを求めよ．

8-3. 単原子結晶に対する Einstein のモデルでは，全て同一の振動数 ν_E を持つ $3N$ 個の調和振動子を取り扱う．もしも，振動数が全て異なる $3N$ 個の調和振動子を考えた場合にも，十分高温で Dulong-Petite の法則が成り立つことを示せ．