

第 1 回 格子振動

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025 年 9 月 28 日

1 固体原子の基準振動

これまで固体のモデルとして振動子系を考え、古典系と量子系の両方において、エントロピー、エネルギー、熱容量などを計算してきた。そこでは固体内部の原子はほとんど独立に運動し、3次元空間のどの方向にも同じ様に振動すると仮定してきた。固体内部の原子は規則的な格子上に配列しているから、この様な振動を特に**格子振動**という [1]。ところで、解析力学によると、力学的な平衡点の近傍における粒子系の運動は独立な基準振動の重ね合わせで表せる。従って、固体を独立な振動子の集まりとする仮定は、基準振動に置き換えて考えれば厳密に正しいことである。

これを具体的に見るために、固体内部の原子の総数を N とし、各原子がそれぞれの平衡点の周りで運動している場合を考えよう。 N 個の原子の自由度の数は $f = 3N$ であるから、全原子の運動を一般化座標 $(q_1, \dots, q_f)$ で表すことにする。簡単のため、全原子の位置を直交座標で表したものをいまの一般化座標とすると、全原子のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^f \frac{m}{2} \dot{q}_i^2 + U(q_1, \dots, q_f) \quad (1)$$

となる。ここで、右辺の第 1 項は全原子の運動エネルギーであり、原子の質量はいずれも m であるとした。また、第 2 項は全原子の位置エネルギーであり、原子同士が相互作用していることを表している。一方、**基準座標** $(\zeta_1, \dots, \zeta_f)$ を用いると、式 (1) のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^f \left(\dot{\zeta}_r^2 + \omega_r^2 \zeta_r^2 \right) \quad (2)$$

に変換される^{*1}。ここで、 ω_r は原子の基準振動の**固有振動数**であり、右辺は f 個の調和振動子のエネルギーの足し合わせである。従って、添え字 r で区別される基準振動は全部で f 個あり、それぞれ独立に振る舞うことが解る。つまり、固体内部の原子同士が相互作用する場合でも、格子振動は f 個の独立な調和振動子の問題に帰着する。

^{*1} 付録 A を参照。

式 (2) の様に変換されたエネルギーを量子力学的に考えるため、固有振動数 ω_r をもつ 1 個の調和振動子のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{2} \left(\dot{\zeta}_r^2 + \omega_r^2 \zeta_r^2 \right)$$

を導入しよう。量子力学によると、 $\mathcal{H}_r$ に対応するエネルギー固有値は

$$\epsilon_r = \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r$$

であり、 $n_r = 0, 1, 2, \dots$ は量子数である。従って、格子振動を f 個の独立な調和振動子の集まりと考えれば、固体の微視的状态は量子数の組み合わせ

$$\{n_1, \dots, n_f\}$$

によって決まり、全原子のエネルギーは式 (2) の代わりに

$$\begin{aligned} E_{\{n_1, \dots, n_f\}} &= \sum_{r=1}^f \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \\ &\equiv -N\eta + \sum_{r=1}^f n_r \hbar \omega_r \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ここで、 $E_{\{n_1, \dots, n_f\}}$ の添え字はある与えられた量子数の組み合わせを表しており、

零点エネルギーの和

$$-N\eta \equiv \sum_{r=1}^f \frac{\hbar \omega_r}{2} \quad (4)$$

を導入した。

2 分配関数

量子力学的なエネルギーの表式 (3) を用いて、固体の分配関数を求めよう。固体の微視的状态は量子数の組み合わせ $\{n_1, \dots, n_f\}$ で決まるため、分配関数を計算するには、量子数の全ての組み合わせについて和を取ればよい。統計力学 A (第 6 回) の様に、カノニカル分布の分配関数を書くと

$$Z = \sum_{\{n_1, \dots, n_f\}} e^{-\beta E_{\{n_1, \dots, n_f\}}}$$

となる。但し、 $\sum_{\{n_1, \dots, n_f\}}$ は量子数の全ての組み合わせについて和を取ることを意味している。右辺に式 (3) を代入すると

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_1, \dots, n_f\}} e^{\beta N\eta} e^{-\beta(n_1 \hbar \omega_1 + \dots + n_f \hbar \omega_f)} \\ &= e^{\beta N\eta} \sum_{\{n_1, \dots, n_f\}} e^{-\beta n_1 \hbar \omega_1} \times \dots \times e^{-\beta n_f \hbar \omega_f} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。さらに、 $\{n_1, \dots, n_f\}$ の全ての組み合わせを取るには、各々の量子数を独立に $0 \sim \infty$ ままで動かせばよいから、式 (5) は

$$\begin{aligned} Z &= e^{\beta N \eta} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_f=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \hbar \omega_1} \times \dots \times e^{-\beta n_f \hbar \omega_f} \\ &= e^{\beta N \eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \hbar \omega_1} \right) \dots \left(\sum_{n_f=0}^{\infty} e^{-\beta n_f \hbar \omega_f} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここで、

等比級数の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}, \quad (|r| < 1)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \hbar \omega_1} &= \sum_{n_1=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_1})^{n_1} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \end{aligned}$$

となるから、残りの量子数に対しても同様の計算を行うと、式 (6) は

$$Z = e^{\beta N \eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \right) \dots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_f}} \right)$$

となる。従って、両辺の対数を取って

$$\begin{aligned} \ln Z &= \beta N \eta - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}) - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_f}) \\ &= \beta N \eta - \sum_{r=1}^f \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_r}) \end{aligned}$$

が得られる。まとめると

格子振動の分配関数の対数 I

$$\ln Z = \beta N \eta - \sum_{r=1}^f \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_r}) \quad (7)$$

3 アインシュタイン模型

式 (4) の零点エネルギーの和と式 (7) の分配関数の対数の中には、 f 個の固有振動数

$$\omega_1, \dots, \omega_f$$

が含まれている。固体のエネルギーや熱容量など、分配関数を使ってさらに計算を進めるには、これら固有振動数 ω_r ($r = 1, \dots, f$) を何らかの形で与えなければならない。そこで、最もシンプルな考え方は固有振動数が全て同じと仮定することであり、これを**アインシュタイン模型**という。つまり、 ω を一定として、次の関係式を仮定する。

アインシュタイン模型

$$\omega_r = \omega, \quad (r = 1, \dots, f) \quad (8)$$

3.1 エネルギーの平均値と熱容量

式 (8) を (4) に代入すると

$$\begin{aligned} -N\eta &= \sum_{r=1}^f \frac{\hbar\omega}{2} \\ &= f \frac{\hbar\omega}{2} \end{aligned} \quad (9)$$

となる。また、式 (8) を (7) に代入すると

$$\begin{aligned} \ln Z &= \beta N\eta - \sum_{r=1}^f \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= -\beta f \frac{\hbar\omega}{2} - f \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= -f \left\{ \frac{\beta\hbar\omega}{2} + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

となる。但し、式 (9) を用いた。従って、エネルギーの平均値は

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ &= f \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{\partial}{\partial\beta} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right\} \\ &= f \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \right) \\ &= f\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。さらに、熱容量は

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

で与えられるが、温度 T を逆温度 $\beta = 1/k_B T$ に変換して

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} &= \frac{\partial\beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial\beta} \\ &= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial\beta} \end{aligned} \quad (12)$$

とすると、熱容量は

$$\begin{aligned}
 C_V &= -\frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{f \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \\
 &= \frac{1}{k_B T^2} \frac{f \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \\
 &= f k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}
 \end{aligned} \tag{13}$$

と計算できる。但し、式 (11) を代入した。なお、式 (11) のエネルギーと式 (13) の熱容量の表式は統計力学 A (第 4 回) で求めた振動子系のエネルギーと熱容量の表式に一致している。そこで、

アインシュタインの特性温度

$$\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

を導入すると、

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T} = \frac{\Theta_E}{T}$$

なので、式 (13) を

$$C_V = f k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \tag{14}$$

と書くことができる。特性温度 Θ_E は角振動数 ω で決まる特徴的な温度スケールである。従って、これまでの振動子系やアインシュタイン模型では、 Θ_E を境に高温あるいは低温の判定ができる。以下では、温度 T が Θ_E よりも著しく高い場合と低い場合の熱容量について考えてみよう。

3.2 高温極限

温度 T が特性温度 Θ_E より著しく高い場合、 $\Theta_E \ll T$ であるから、

$$\frac{\Theta_E}{T} \ll 1$$

である。このとき、式 (14) の中の指数関数をテイラー展開し、 Θ_E/T の最低次のみ残すと

$$e^{\Theta_E/T} \approx 1, \quad e^{\Theta_E/T} - 1 \approx \frac{\Theta_E}{T}$$

となる。従って、熱容量は

$$\begin{aligned}
 C_V &\approx f k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2} \\
 &= f k_B
 \end{aligned} \tag{15}$$

と近似され、温度 T に依らず一定である．式 (15) はこれまで振動子系の熱容量の古典近似として得られたものに一致し、**デュロン・プティの法則**と呼ばれる．図 1 は式 (14) を fk_B で割ったものを図示しており、横軸はスケールした温度 T/Θ_E である．温度の上昇と共に、熱容量は図の点線で示したデュロン・プティの法則に漸近する様子が解る．

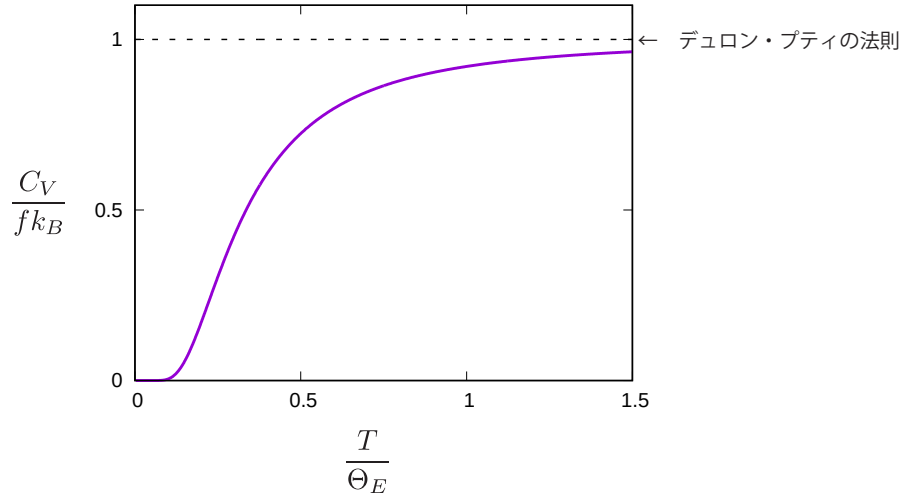


図 1：アインシュタイン模型による熱容量の温度依存性．

3.3 低温極限

一方、温度 T が Θ_E より著しく低い場合、 $T \ll \Theta_E$ であるから、

$$\frac{\Theta_E}{T} \gg 1$$

である．このとき、式 (14) の中の指数関数は非常に大きくなるため、

$$e^{\Theta_E/T} - 1 \approx e^{\Theta_E/T}$$

としてよい．従って、熱容量は

$$C_V \approx fk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad (16)$$

と近似される．絶対零度の極限 $T \rightarrow 0$ では $\Theta_E/T \rightarrow \infty$ なので、式 (16) は $x \equiv \Theta_E/T$ として

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} C_V &= \lim_{x \rightarrow \infty} fk_B x^2 e^{-x} \\ &= 0 \end{aligned}$$

となる．つまり、絶対零度で熱容量はゼロに収束する（図 1）．

式 (16) の熱容量は $T \rightarrow 0$ でゼロになるという点で実験と一致する．ところが、ゼロへの漸近の仕方が実験とは異なっている．具体的には、式 (16) が指数関数的にゼロになるのに対し、実験で観測される熱容量の漸近形は

$$C_V \propto T^3 \quad (17)$$

である．熱容量の振る舞いが一致しない原因は、式 (8) の固有振動数が全て同じという仮定が単純過ぎたからである．そこで、次節ではこの仮定を修正する手段を考えよう．

4 基準振動の状態密度

固体原子の固有振動数 ω は実際には一定ではなく、ある分布 $D(\omega)$ に従うと考えられる． $D(\omega)$ は固有振動数の分布関数であるが、基準振動の**状態密度**と呼ばれることが多い．状態密度は

状態密度の定義

$$D(\omega)d\omega = \text{固有振動数が } \omega \sim \omega + d\omega \text{ の範囲にある基準振動の数}$$

によって定義され、 $D(\omega)$ を全領域で積分すると

状態密度の積分

$$\int_0^\infty D(\omega)d\omega = f \quad (18)$$

となり、全自由度の数に一致する．これは、原子の基準振動の総数が全自由度の数 f であることの帰結である．状態密度を使うと、式 (7) の固有振動数に関する和は

$$\sum_{r=1}^f \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_r}) = \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) D(\omega)d\omega$$

に置き換わる．従って、分配関数の対数の表式 (7) は次の様になる．

格子振動の分配関数の対数 II

$$\ln Z = \beta N \eta - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) D(\omega)d\omega \quad (19)$$

4.1 エネルギーの平均値と熱容量

式 (19) を用いてエネルギーの平均値を計算すると

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\
 &= -N\eta + \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) D(\omega) d\omega \\
 &= -N\eta + \int_0^\infty \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} D(\omega) d\omega \\
 &= -N\eta + \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} D(\omega) d\omega
 \end{aligned}$$

となる。また、熱容量は

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \\
 &= -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \\
 &= -k_B \beta^2 \int_0^\infty \frac{-(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} D(\omega) d\omega \\
 &= k_B \int_0^\infty \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 D(\omega) d\omega
 \end{aligned}$$

である。但し、式 (12) を用いた。これらは任意の状態密度 $D(\omega)$ に対して成立するため、格子振動のエネルギーと熱容量の表式としては最も一般的なものである。

格子振動のエネルギーと熱容量

$$\bar{E} = -N\eta + \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} D(\omega) d\omega \quad (20)$$

$$C_V = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 D(\omega) d\omega \quad (21)$$

4.2 デュロン・プティの法則

状態密度を用いた表式 (21) から、高温極限における熱容量を求めよう。アインシュタイン模型の場合と同様、 $\hbar\omega \ll k_B T$ である様な高温極限では

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$$

であるから、式 (21) の中の指数関数をテイラー展開し、 $\beta\hbar\omega$ の最低次のみを残すと

$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1, \quad e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx \beta\hbar\omega$$

となる。従って、熱容量は

$$\begin{aligned} C_V &\approx k_B \int_0^\infty \frac{1}{(\beta \hbar \omega)^2} (\beta \hbar \omega)^2 D(\omega) d\omega \\ &= k_B \int_0^\infty D(\omega) d\omega \\ &= f k_B \end{aligned} \quad (22)$$

と近似され、再びデュロン・プティの法則が得られる。式 (22) はこれまでの振動子系の古典近似やアインシュタイン模型の式 (15) に一致し、状態密度 $D(\omega)$ の関数形とは無関係に成り立つものである。つまり、デュロン・プティの法則 $C_V = f k_B$ は $D(\omega)$ に依らない普遍的な法則である。

5 デバイ模型

高温極限におけるデュロン・プティの法則は状態密度 $D(\omega)$ に依らない普遍的な性質であるが、それ以外の温度領域における熱容量の振る舞いを知るには、 $D(\omega)$ を具体的に与えなければならない。ここでは、 $D(\omega)$ の最もシンプルなモデルとして、デバイ模型を説明する。デバイ模型とは、固体原子の基準振動の固有振動数 ω を全て弾性波の振動数に置き換えるモデルである。基準振動の中でも、 ω が小さいものは対応する波数 k も小さく、従って波長の長い弾性波とみなすことができる。つまり、デバイ模型の $D(\omega)$ は ω が小さい領域では実際の固体の状態密度に一致する。

5.1 弾性波の状態密度

まず、基準振動の固有振動数 ω を弾性波の振動数としたとき、対応する波数 k との関係は

$$\omega = ck \quad (23)$$

で与えられる。これは弾性波の分散関係と呼ばれるものであり、 c は弾性体を伝わる弾性波（音波）の音速である。デバイ模型では固有振動数を全て弾性波の振動数に置き換えるので、

$$D(\omega)d\omega = \text{振動数が } \omega \sim \omega + d\omega \text{ の範囲にある弾性波の数}$$

と考える。また、式 (23) の分散関係より、振動数と波数は 1 対 1 に対応するので、 $D(\omega)d\omega$ は波数が $k \sim k + dk$ の範囲にある弾性波の数と考えてもよさそうである。ところが、一つの波数ベクトル $\mathbf{k}$ に対し、弾性波の形態には 1 つの縦波と 2 つの横波が可能である。つまり、一つの波数につき 3 つの弾性波が存在するため、

$$D(\omega)d\omega = \text{波数が } k \sim k + dk \text{ の範囲にある状態の数の 3 倍}$$

になる。そこで、弾性波を平面波と考え、統計力学 A（第 3 回）で扱った様に、平面波が周期境界条件を満たすとする。このとき、波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ の各成分は離散化され、整数

n_x, n_y, n_z を用いて

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z$$

と表される。但し、 L は固体の一辺の長さである*²。従って、平面波の取り得る波数は図 2 の様に波数空間内の格子点で表され、一辺が $2\pi/L$ の立方体の体積

$$v \equiv \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

毎に一つの状態が含まれることになる。さらに、波数空間において、波数の大きさが $k \sim k + dk$ である領域の体積は、原点を中心とする半径 k と $k + dk$ の 2 つの球に挟まれた球殻の体積

$$4\pi k^2 dk$$

である。よって、波数が $k \sim k + dk$ の範囲にある状態（図 2 の黒丸）の数は、これを立方体の体積 v で割ったものに等しい。従って、弾性波の縦波と横波の寄与を考慮すると

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{4\pi k^2 dk}{v} \times 3 \\ &= \frac{3V}{2\pi^2} k^2 dk \end{aligned}$$

となる。但し、 $V = L^3$ は固体の体積である。上式に式 (23) を代入すると

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{3V}{2\pi^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{d\omega}{c} \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \\ \therefore D(\omega) &= \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \end{aligned} \tag{24}$$

が得られる。つまり、状態密度は ω^2 に比例する*³。

*² いまは固体を弾性体と考えており、一辺が L の立方体の形であるとする。

*³ これは 3 次元の固体に対する結果であり、2 次元であれば $D(\omega) \propto \omega$ となる。

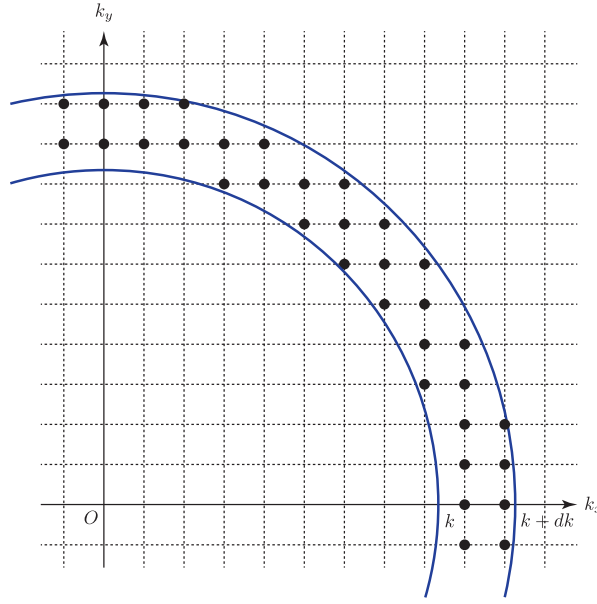


図 2：波数空間における格子点。黒丸は半径が $k \sim k + dk$ の球殻内にある格子点を表す。

5.2 デバイ振動数

デバイ模型の考え方は、固有振動数 ω が小さい範囲では正しい結果である。しかし、 ω が大きくなると、固体原子の基準振動は弾性波とは本質的に異なる運動となる。特に、 ω がある値 ω_D を超えると、弾性波の波長が原子間距離よりも短くなり、そもそも弾性波が存在しなくなる。つまり、式 (24) が成立するのは少なくとも固有振動数が $\omega < \omega_D$ の場合であり、それ以上 ($\omega > \omega_D$) では弾性波が存在しないので、 $D(\omega) = 0$ でなければならない。従って、

デバイ模型の状態密度

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 & (\omega < \omega_D) \\ 0 & (\omega > \omega_D) \end{cases} \quad (25)$$

である。ここで、 ω_D は**デバイ振動数**と呼ばれるもので、式 (25) を条件式 (18) に代入し、

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = f \quad (26)$$

を ω_D について解くことで求められる。上式の左辺を計算すると

$$\begin{aligned} \text{l.h.s} &= \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \left[\frac{\omega^3}{3} \right]_0^{\omega_D} \\ &= \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_D^3 \end{aligned}$$

であるから、これを式 (26) に戻して ω_D を求めると

デバイ振動数

$$\omega_D = c \left(2\pi^2 \frac{f}{V} \right)^{1/3} \quad (27)$$

となる．式 (27) は音速 c に比例し，単位体積当たりの自由度の数 f/V と共に大きくなるから，デバイ振動数は固体が密で硬い場合，より大きくなることが解る．

図 3 はアインシュタイン模型の状態密度とデバイ模型の状態密度を比較したものである．アインシュタイン模型では全ての固有振動数がある一定の値 ω' で与えられるため*4，状態密度は $\omega = \omega'$ を中心とするデルタ関数である．但し，式 (18) を満たす必要があるため，

$$D(\omega) = f\delta(\omega - \omega') \quad (28)$$

となる．一方，式 (25) のデバイ模型の状態密度は $\omega < \omega_D$ の範囲で ω^2 に比例し， $\omega_D < \omega$ になるとゼロになる (図 3)．先述の通り，デバイ模型の状態密度は，固有振動数が小さい範囲においては実際の状態密度に一致する．図 4 は実験で得られた状態密度の測定値とデバイ模型の状態密度を比較したものである．見ての通り， ω がゼロに近ければ両者はよく一致するが， ω が大きくなると著しく異なることが解る．

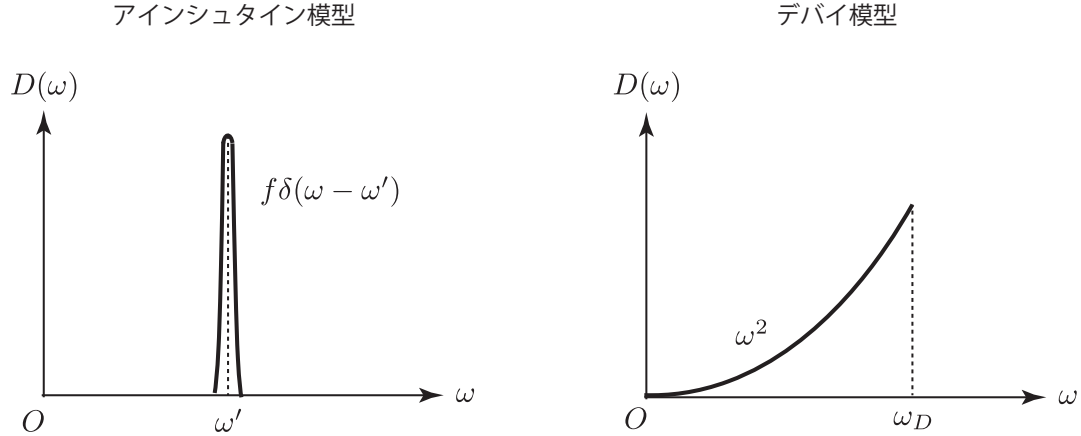


図 3：式 (28) のアインシュタイン模型の状態密度とデバイ模型の状態密度．

*4 ここでは，式 (8) で ω と書いていたものを ω' としている．

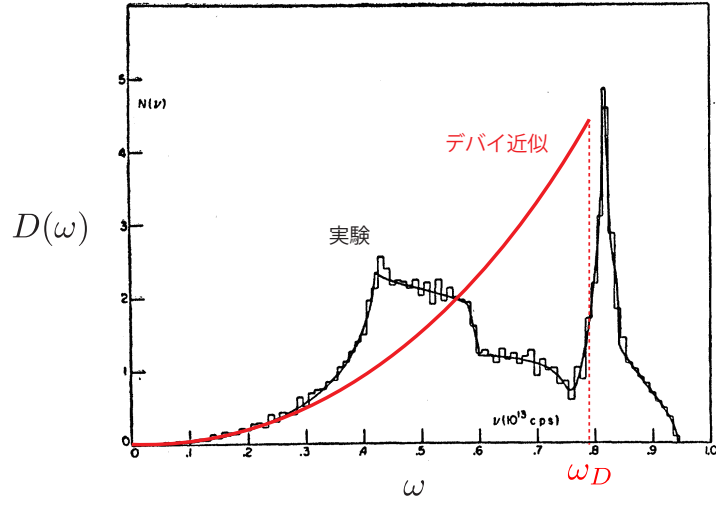


図4：実験で得られた状態密度の測定値（黒線）とデバイ近似（赤線）．文献 [2] の測定値を改変．

5.3 熱容量

熱容量の一般的な表式 (21) にデバイ模型を適用し，熱容量のデバイ近似を求めよう．式 (21) に (25) を代入すると

$$C_V = \frac{3k_B V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 \omega^2 d\omega \quad (29)$$

となる．ここで，無次元の変数 $x \equiv \beta\hbar\omega$ を導入すると

$$\omega^2 d\omega = \left(\frac{x}{\beta\hbar} \right)^2 \frac{dx}{\beta\hbar}$$

なので，式 (29) は

$$C_V = \frac{3k_B V}{2\pi^2 (c\beta\hbar)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (30)$$

となる．式 (27) を使い，体積 V をデバイ振動数 ω_D で表すと

$$V = 2\pi^2 f \left(\frac{c}{\omega_D} \right)^3$$

であるから，式 (30) は

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3k_B}{2\pi^2 (c\beta\hbar)^3} \times 2\pi^2 f \left(\frac{c}{\omega_D} \right)^3 \times \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \\ &= \frac{3fk_B}{(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (31)$$

となる．ここで，

デバイ温度

$$\Theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

を導入すると,

$$\beta\hbar\omega_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$$

なので, 式 (31) を

$$C_V = f k_B \times \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (32)$$

と書くことができる. そこで, デバイ関数

$$f_D(y) \equiv \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (33)$$

を定義すると, 式 (32) は次の様に表せる.

$$C_V = f k_B f_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (34)$$

5.4 高温極限と低温極限

デバイ温度 Θ_D は デバイ振動数 ω_D で決まる特徴的な温度スケールである. 従って, デバイ模型では, Θ_D を境に高温あるいは低温の判定をすることになる. ところで, デバイ関数は

$$f_D(y) \approx \begin{cases} 1 & (y \ll 1) \\ \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{y^3} & (y \gg 1) \end{cases}$$

と振る舞うことが知られている^{*5}. よって,

$$\Theta_D \ll T, \quad \therefore \frac{\Theta_D}{T} \ll 1$$

となる高温極限では, $f_D(\Theta_D/T) = 1$ となり, 式 (34) の熱容量は

$$C_V = f k_B$$

となる. もちろん, これは式 (22) のデュロン・プティの法則に一致する. 一方,

$$T \ll \Theta_D, \quad \therefore \frac{\Theta_D}{T} \gg 1$$

^{*5} 式 (33) を具体的に計算すれば証明できる.

となる低温極限では、式 (34) の熱容量は

$$C_V = \frac{4\pi^4}{5} f k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \propto T^3$$

となり、実験で観測される熱容量の振る舞い、式 (17) を再現する。

図 5 はアインシュタイン模型による熱容量とデバイ模型による熱容量を比較したものである。両者とも、高温極限ではデュロン・プティの法則に漸近し、低温極限ではゼロに漸近する。わずかながら、アインシュタイン模型の熱容量の方が速くゼロに減衰するのが解る。これは、 C_V が式 (16) の様に指数関数的に減衰するか、 T^3 に比例して減衰するかの違いであり、実験結果は後者によく一致する。

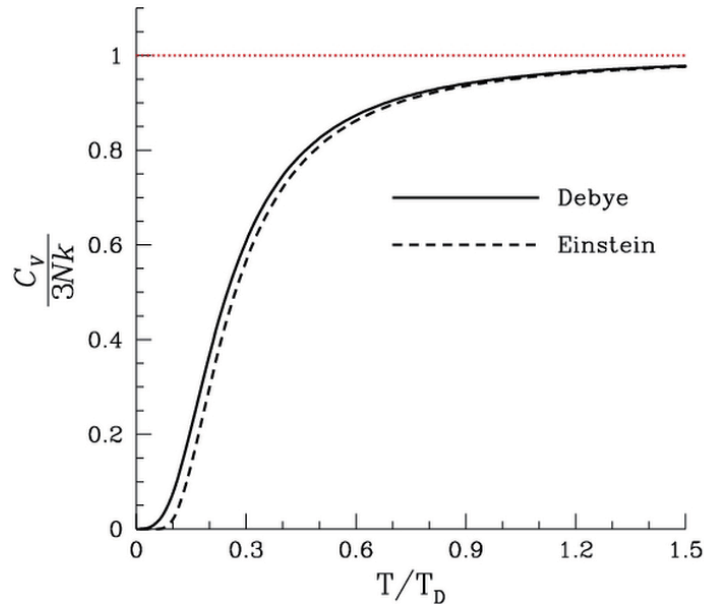


図 5：アインシュタイン模型による熱容量とデバイ模型による熱容量の比較。自由度の数は $f = 3N$ である。Wikipedia『デバイ模型』より引用。

付録 A 調和近似と基準座標

解析力学の処方箋に従い、位置エネルギーの調和近似と原子の基準座標を導出しよう。まず、原子の総数を N とし、各原子がそれぞれの平衡点の周りで運動しているとする。 N 個の原子の自由度の数は $f = 3N$ であるから、全原子の運動を一般化座標 $(q_1, \dots, q_f)$ によって表すことにする。また、全原子の平衡点の位置を $(q_1^0, \dots, q_f^0)$ とし、 i 番目の自由度の変位を

$$u_i \equiv q_i - q_i^0$$

で定義する。但し、 $i = 1, \dots, f$ である。ところで、平衡点の位置 q_i^0 は固定されているから、

$$\dot{q}_i = \dot{u}_i$$

が成り立つ。従って、全原子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f M_{ij} \dot{u}_i \dot{u}_j + U(q_1, \dots, q_f) \quad (35)$$

となり、右辺の第 1 項は全原子の運動エネルギー、第 2 項は全原子の位置エネルギーを表す。一般に、運動エネルギーは $\dot{q}_i$ または $\dot{u}_i$ の 2 次形式であり、 M_{ij} は原子の質量に対応する係数である*⁶。また、各原子は平衡点近傍で運動するから、変位 u_i の大きさはいずれも小さいはずである。従って、式 (35) の右辺にある位置エネルギーを平衡点 $(q_1^0, \dots, q_f^0)$ の周りでテイラー展開すると

$$\begin{aligned} U(q_1, \dots, q_f) &= U(q_1^0 + u_1, \dots, q_f^0 + u_f) \\ &\approx U(q_1^0, \dots, q_f^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 u_i u_j \end{aligned} \quad (36)$$

となる（調和近似）。なお、平衡点において各原子に働く力は釣り合っているため、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 = 0$$

となり、式 (36) の展開に変位の 1 次の項は存在しない。式 (36) を (35) に代入すると

$$E = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f M_{ij} \dot{u}_i \dot{u}_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f H_{ij} u_i u_j \quad (37)$$

となる。但し、

$$U_0 \equiv U(q_1^0, \dots, q_f^0), \quad H_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

を導入しており、 M_{ij} と H_{ij} は共に $f \times f$ 行列の要素となる*⁷。

一方、 j 番目の自由度が角振動数 ω_r の単振動をしているとして $u_j = a_{jr} e^{-i\omega_r t}$ を仮定すると、運動方程式から

$$\sum_{j=1}^f H_{ij} a_{jr} = \omega_r^2 \sum_{j=1}^f M_{ij} a_{jr}$$

が導かれる。これを $i = 1, \dots, f$ に関して縦に並べたものを行列とベクトルを用いて書き直すと

$$\mathbf{H} \mathbf{a}_r = \omega_r^2 \mathbf{M} \mathbf{a}_r$$

*⁶ 式 (1) は $M_{ij} = m\delta_{ij}$ としたものに等しい。

*⁷ H_{ij} はヘッセ行列あるいはダイナミカル・マトリックスと呼ばれるものである。

となり、 ω_r^2 を固有値とする固有値問題が得られる．ここで、 $\mathbf{M}$ と $\mathbf{H}$ はそれぞれ M_{ij} と H_{ij} を要素とする行列であり、

$$\mathbf{a}_r \equiv (a_{1r}, \dots, a_{fr})^T$$

は f 次元の固有ベクトルである．また、 $\mathbf{M}$ と $\mathbf{H}$ が $f \times f$ 行列であることから、固有値 ω_r^2 は（縮退が無ければ）全部で f 個あることが解る．さらに、全ての固有ベクトルを横に並べたものを

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\equiv (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_f) \\ &= \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1f} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{f1} & \cdots & a_{ff} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

とすると、基準座標 $\boldsymbol{\zeta} = (\zeta_1, \dots, \zeta_f)^T$ は

$$\mathbf{u} = \mathbf{A}\boldsymbol{\zeta} \quad (38)$$

によって与えられる．但し、 $\mathbf{u} = (u_1, \dots, u_f)^T$ は元の座標系における全原子の変位である．

行列 $\mathbf{M}$ 、 $\mathbf{H}$ とベクトル $\mathbf{u}$ を用いると、式 (37) の調和近似したエネルギーは

$$E = U_0 + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{u}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{u}} + \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{H} \mathbf{u} \quad (39)$$

と表される．但し、 $\dot{\mathbf{u}} = (\dot{u}_1, \dots, \dot{u}_f)^T$ は元の座標系における全原子の速度である．式 (38) を (39) に代入すると

$$E = U_0 + \frac{1}{2} \dot{\boldsymbol{\zeta}}^T \mathbf{A}^T \mathbf{M} \mathbf{A} \dot{\boldsymbol{\zeta}} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\zeta}^T \mathbf{A}^T \mathbf{H} \mathbf{A} \boldsymbol{\zeta} \quad (40)$$

である（ $\mathbf{A}$ の要素は定数であり、時間に依存しない点に注意）．ところが、

$$\mathbf{A}^T \mathbf{M} \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & \ddots & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}^T \mathbf{H} \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & \\ & \ddots & \\ & & \omega_f^2 \end{pmatrix}$$

であることを示すことができ、位置エネルギーの基準を取り直して U_0 を消去すると、式 (40) は最終的に式 (2) となる．

参考文献

- [1] ライフ．統計熱物理学の基礎（中）．吉岡書店，2008．
- [2] C. B. Walker. X-ray study of lattice vibrations in aluminum. Phys. Rev., Vol. 103, p. 547, 1956.