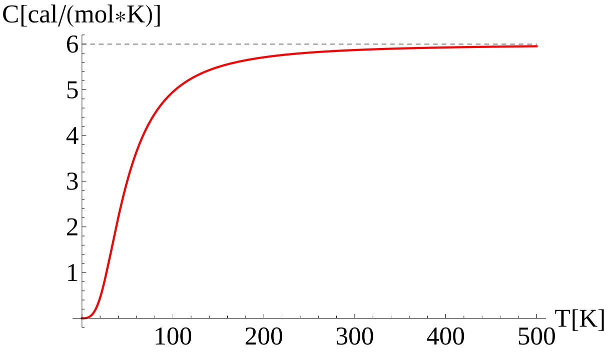
統計力学演習　第６回　固体の比熱

2011 年 5 月 31 日

いろいろな固体のモル比熱の温度依存性を測定すると、固体の種類によらずに下図のような普遍的な振る舞いをする。これを統計力学を使って理論的に説明することを試みる。

図１：固体のモル比熱



$\boxed{\text{問題 1}}$　[独立な古典調和振動子モデルによる計算]

固体を構成する原子は結晶格子上に規則正しく配列しているが、完全に静止することはなく、平衡点のまわりで熱振動している。これを、同一の角振動数 ω で振動する調和振動子の集まりでモデル化する。固体を構成する原子の数を N、質量を m とする。各原子は空間の 3 方向に独立に振動するので、$3N$ 個の独立な振動子の集まりと考えられる。したがって、振動子ひとつあたりの分配関数を z とすると、固体全体の分配関数 Z は、$Z = z^{3N}$ で与えられる。

(1-1) まず、z を計算する。振動子の平衡点からのずれを x、運動量を p とすると、振動子のエネルギー E は、$E(p,x) = \dfrac{p^2}{2m} + \dfrac{m\omega^2 x^2}{2}$ となる。
振動子の状態は、(x,p) の値の組により指定される。状態和をとるため、(x,p)-平面を面積 h の細胞に分割し、各細胞にひとつの状態を対応させる (h はプランク定数)。微小領域 $(x \sim x+\mathrm{d}x, p \sim p+\mathrm{d}p)$ 中の細胞の数は $\mathrm{d}x\mathrm{d}p/h$ であるから、この微小領域内における状態和は、$(\mathrm{d}x\mathrm{d}p/h)e^{-\beta E(p,x)}$ となる。これを (x,p)-平面全体で足し合わせることにより、分配関数 z が求まる：

$$z = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\, e^{-\beta E(p,x)}. \tag{1}$$

この積分を実行することにより、$z = (\beta\hbar\omega)^{-1}$ を示せ。ここで、$\hbar$ はディラック定数 $\hbar = h/(2\pi)$ である。積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x e^{-ax^2} = \sqrt{\pi/a}$ を用いてよい。

(1-2) 固体の分配関数 Z を計算せよ。

(1-3) 公式 $F = -\dfrac{1}{\beta}\log Z$ により、ヘルムホルツの自由エネルギー F を計算せよ。

(1-4) ギブス・ヘルムホルツの式 $E = \dfrac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)$ により、エネルギー E を計算せよ。

(1-5) 比熱 $C(T) = \partial E/\partial T$ を計算し、横軸:温度 T、縦軸:比熱 $C(T)$ のグラフを描け。この結果を上の図１と比較して考察せよ。ただし、ボルツマン定数 $k_B = R/N_A$ であり (N_A はアボガドロ数、R は気体定数)、$R = 2\mathrm{cal}/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K})$ である。

$\boxed{\text{問題 2}}$ [独立な量子調和振動子モデルによる計算]

問題 1 では古典的な調和振動子を考えたが、ここでは量子論的な調和振動子を考える。すなわち、同一の角振動数 ω で振動する独立な量子調和振動子 $3N$ 個の集まりで固体をモデル化する。一つの調和振動子の分配関数を z とすると、固体全体の分配関数は $Z = z^{3N}$ となる。

(2-1) 量子力学によると、調和振動子は離散化されたエネルギー準位
$E_0 = \hbar\omega/2, E_1 = 3\hbar\omega/2, E_2 = 5\hbar\omega/2, \cdots$ をとる。一つの調和振動子の分配関数 z を計算せよ。

(2-2) 固体の分配関数 Z を計算せよ。

(2-3) 公式 $F = -\dfrac{1}{\beta}\log Z$ により、ヘルムホルツの自由エネルギー F を計算せよ。

(2-4) ギブス・ヘルムホルツの式 $E = \dfrac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)$ により、エネルギー E を計算せよ。

(2-5) 比熱 $C(T) = \partial E/\partial T$ を計算せよ。

(2-6) 比熱の高温極限 $C(T \to \infty)$ および低温極限 $C(T \to 0)$ を計算し、図 1 の実験結果、問題 (1-5) の結果と比較せよ。