

1

物質概論

しけたい4 (格子振動レポート)

1 謝辞

無断転載禁止です



- ・アイコンは夏蛸様のものを転載しています
- ・レポート問題の答えどこが違うんだと尋ねられると答えに困ります
- ・だって家電が来たりで忙しくて授業出てないんだも n
- ・間違っても責任はとれません
- ・間違いを見つけましたらご連絡ください
- ・あくまで参考資料として扱ってください。レポートは自力で解くのをお勧めします
- ・特に画像はしけたい4 がレポートで使うので wiki から直接引用したもの以外は使用を勧めません

2 格子と比熱の境界



いっくぞー！パーフェクト・・・



と、決め技を打たせてあげたい所だけど。残念♪
今回は時間がないからサクッと格子振動の話を終わらせるわよ。



なるほど。パバアとシケプリは鮮度が重要だからってことか。

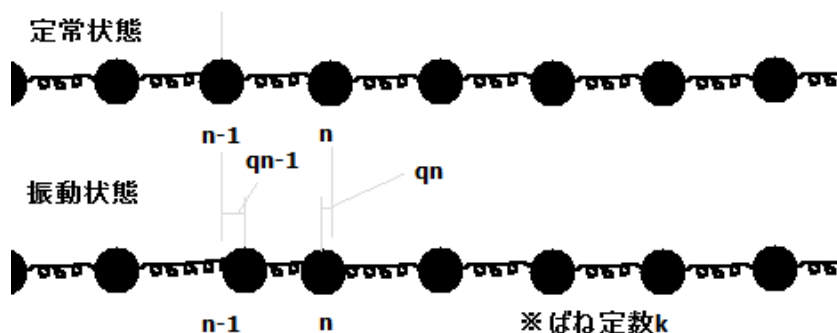


.....

3 格子振動って何ぞや



結晶然り、糸然り。様々な物質は以下のように原子がバネでつながれたモデルで近似できると仮定する^{*1}わ。近似できると考える理由は注釈を見てね♪



さて、上の図のように n 番目の粒子の定常状態からのズレを q_n として、運動方程式を立てると以下になるわ。こうして作った行列の式を解いたりするってのも解析の良い練習にはなるわね。

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{bmatrix} = k \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & -2 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{bmatrix}$$



今回はこのまま運動方程式を解いても良いけど、ちょっと面倒だから答えの形を決めつけちゃいましょう。

$$q_n = A \exp[i(nk - \omega t)]$$

決めつけたこの形、先程の図の下をイメージするとちょっと解りやすいかしら。



あと、この手の問いでよく見る重要な決め付けとして、系のサイズを原子 N 個分として周期境界条件を使うってのがあるわ。上の決め付けに対しては

$$Nk = 2l\pi \quad (l \text{ は整数})$$

^{*1} 定常状態での各原子の座標を $\{R_1, R_2\} \cdots$ とし、 R_1 がずれた場合を考える。全体のエネルギー $E(R_1, R_2 \cdots)$ と $E(R_1 + \delta r, R_2 \cdots)$ の差は関数 E が連続で δr が小さいなら δr に比例するものと考えられる。エネルギーの差から働く力も δr が小さければ定常状態からの距離に比例すると考えられ、バネ型のモデルに近似できる。



- ・バネの形状を決める
 - ・答えの形（大体は正弦波）を決めつける
 - ・周期境界条件などの制約をつける
- この手順が解れば大体バネ近似は怖くなくなるわ。



前書きは良いから。業界用語「イチバンノカイトウ」に移ろうよ！



- そ、それもそうね。一番は比熱の問題だから「系の全体のエネルギー」が求められれば OK よ。系全体のエネルギーを求めるには以下の要素を決める必要があるわね。
- ・振動が ω で表されるものの状態の数 $P(\omega)$
 - ・振動が ω のときのエネルギーの期待値 $E(\omega)$
 - ・粒子の個数 (= N としている)



これらが揃っていれば、全エネルギーを

$$U = N \sum_{\omega} P(\omega) E(\omega)$$
 とすることができるわね。^{*2}



デバイモデルもアインシュタインモデルもエネルギーの期待値については「調和振動子」のモデルを使っているわ。つまり、 ω を持つ波に対して固有エネルギーは

$$E_l = \hbar\omega(l + \frac{1}{2})$$
 としているの。これをグランドカノニカル分布に入れることでエネルギーの期待値は

$$\sum_l \hbar\omega(l + \frac{1}{2}) [1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})] \times \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})^n = \hbar\omega [\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1}]$$



としてるわ。さて、早速アインシュタインモデルとデバイモデルを比べようかしら。アインシュタインは前述の $P(\omega)$ を特には考えず、各 ω に対して、 U を考えたの。

$$U(\omega) = 3NE(\omega) \rightarrow \frac{3N\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1}$$
 → になっているのは定数部分を引いたから^{*3}ね。3 が掛かっているのは実際の系は 3 次元だからよ。各軸に対して振動があると考えればいいわ。



ここから比熱を求めることは簡単な事ね。

$$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = 3Nk_B (\frac{\hbar\omega}{k_B T})^2 \frac{\exp[\hbar\omega/k_B T]}{(\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1)^2}$$
 となるわ。高温近似、低温近似をやっておくと
 高温： $C_V \rightarrow 3Nk_B$ 、低温： $C_V \propto e^{-\hbar\omega/k_B T}$

^{*2} ちょっと混乱するかもしれない。解らない人は聞いて

^{*3} 調和振動子のエネルギー $\frac{1}{2}\hbar\omega$ は様々な場で見なかったことにされる。光子の量子化でも真空エネルギーが無限とならないために引かれていた。



このモデル、残念なことにも低温部分での近似がうまくいってないの。低温ではだいたい T^3 に比例するという結果が得られていたからね。でも、高温部分はあっていてデュロン・プティの法則って呼ばれている法則を満たしているわ。良かったわね♪



デバイモデルはもうちょっと頑張る必要があるわ。アインシュタインがサボった P をちゃんと考えて P 条件をつけたの。



デバイモデルの近似：

- ・ $\omega = cq$ (波の速度を c で一定とする。)
- ・ $P(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2c^3}d\omega$
- ・ ω が低い方から埋めていき $\int_0^{\omega_D} P(\omega)d\omega = N$ となる ω_D までを考える



以上を用いて計算すると

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2c^3} \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1} \right] d\omega$$

$$\omega_D = c \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$\hbar\omega_D \equiv k_B \Theta_D \quad (\Theta_D \text{ はデバイ温度})$$

具体的な計算はちょっと面倒なので比熱を議論するにとどめると



$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy$$

$$\text{高温で } C_V \sim 3Nk_B$$

$$\text{低温で } C_V \sim \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

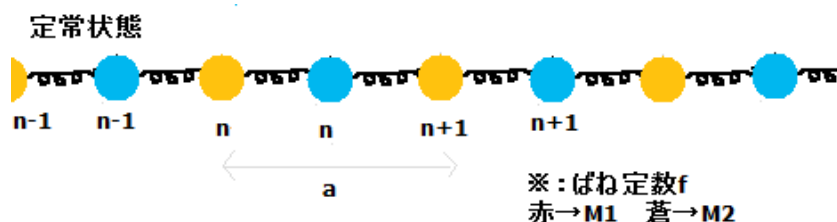
となり、こちらはデバイの T^3 則を満たすわ。

4 2 原子の鎖



原子の数が増えようとも、エッセンスは変わらないわ。覚えてるわね

- ・ バネの形状を決める
- ・ 答えの形 (大体は正弦波) を決めつける
- ・ 周期境界条件などの制約をつける





問題の系は上のような図。定常からのズレの大きさは以下の形で書けると決めつけるわ。

$$s_{n,1} = u_1 e^{inqa} e^{-i\omega t} \quad s_{n,2} = u_2 e^{inqa} e^{-i\omega t} \quad \text{制約条件は運動方程式で決めるわ。}$$

$$-\omega^2 M_1 u_1 = f u_2 (1 + e^{-iqa}) - 2f u_1$$

$$-\omega^2 M_2 u_2 = f u_1 (1 + e^{iqa}) - 2f u_2$$



u_1, u_2 が 0, 0 以外の解を持つには

$$\det \begin{bmatrix} 2f - \omega^2 - M_1 & -f(1 + e^{-iqa}) \\ -f(1 + e^{iqa}) & 2f - \omega^2 - M_2 \end{bmatrix} = 0$$

を満たす必要があるわ。ここまで出来れば問題はできたも同然ね。



モンダイニバンのブルリアンゾーン境界ってのは、 na への平行移動をしても系が同じであることから逆格子ベクトルの単位ベクトルは $2\pi \frac{1}{a}$ 。ブルリアンゾーンの境界を考えるなら $q = \frac{\pi}{a}$ について考えればよいわね。



このとき答えは

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{M_1}} \quad \cdot \cdot (u_2 = 0 \text{ となる。})$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \quad \cdot \cdot (u_1 = 0 \text{ となる。})$$

となるわ。片方が波の節として止まるってのがポイントね。

5 格子振動と X 線

これは不死身の薬屋さんたちがこの前話していたことの復習ね ♪

結晶からの X 線の散乱は

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{r}'} C_{\vec{G}} \exp[i(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{G}]$$

$\vec{r}'$ の位置にいる原子のズレを $\delta\vec{r}'$ とすると

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{r}'} C_{\vec{G}} \exp[i(\vec{r} - \vec{r}' - \delta\vec{r}') \cdot \vec{G}]$$



$\delta\vec{r}'$ が小さいとしてテイラー展開すれば

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{r}'} C_{\vec{G}} \exp[i((\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{G}) (1 - i\vec{G} \cdot \delta\vec{r}' - \frac{1}{2}(\vec{G} \cdot \delta\vec{r}')^2 + \cdot \cdot)]$$

$\delta\vec{r}'$ が三角関数の振動なら、時間平均をとれば奇数次の項は消えるので



$\vec{r}'$ に位置する原子からの信号は 2 次の近似で

$$e^{-\langle \frac{1}{2}(\vec{G} \cdot \delta\vec{r}')^2 \rangle}$$

倍されることが解るわ。この議論は結晶に限られてはいないのも重要よ。





どうだったかしら？
私の華麗なる解説は？



いやー。年寄りって話が長いね♪



靴下ボンバー！

6 おまけ：著者自己紹介



はじめましての方もまだ居るでしょうから一応。

PN：49（しく）（別名：「しけたい4」 理物から逃げてきた）

所在：柏キャンパス某所（気になる人はお近くの工作人員にお聞きください）

twitter：49 __ yagokoro（アンダーバーは半角。ご連絡などこちらでどうぞ）

近況：豚の角煮を微妙に失敗した。脂の掃除がしんどかった。