結晶の比熱　補足

■３次元格子振動の分散関係

３次元の格子振動について少し補足しておこう。まず１次元の場合と同様に、ハミルトニアン $\hat{H}$ を独立な調和振動子の集まりに分解することができる。結果だけをまとめると、

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{H}_{\boldsymbol{k}}, \quad \hat{H}_{\boldsymbol{k}} = \hbar\omega(\boldsymbol{k})\Big(a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2}\Big) \tag{1}$$

となる。ここで、波数ベクトル $\boldsymbol{k} = (k_{\mathrm{x}}, k_{\mathrm{y}}, k_{\mathrm{z}})$ は、正の整数の組 $\boldsymbol{n} = (n_{\mathrm{x}}, n_{\mathrm{y}}, n_{\mathrm{z}})$ を用いて

$$\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{n}} = \left(\frac{\pi n_{\mathrm{x}}}{L+1}, \frac{\pi n_{\mathrm{y}}}{L+1}, \frac{\pi n_{\mathrm{z}}}{L+1}\right) \tag{2}$$

で与えられる。（ここで $1 \leq n_{\mathrm{x}}, n_{\mathrm{y}}, n_{\mathrm{z}} \leq L$, $N = L^3$ は原子の個数である。）この各々の $\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{n}}$ に対して、３つの１次元的調和振動子が対応し、その角振動数は

$$\omega(\boldsymbol{k}) = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}} \sin^2\left(\frac{k_\alpha}{2}\right)} \tag{3}$$

で与えられる。この角振動数 ω と波数（ベクトル）$\boldsymbol{k}$ の関係を**分散関係**という。低温での比熱に大きく寄与する、$|\boldsymbol{k}| \ll 1$ の領域では、$\sin z \simeq z$ $(|z| \ll 1)$ より

$$\omega(\boldsymbol{k}) \simeq \sqrt{\frac{\kappa}{m}}|\boldsymbol{k}| \tag{4}$$

と近似できる。

■振動子の個数密度

角振動数が $\omega \sim \omega + \Delta\omega$ の間にある振動子の個数を $g(\omega)\Delta\omega$ とする。つまり、$g(\omega)\Delta\omega =$ $[\omega \leq \omega(\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{n}}) < \omega + \Delta\omega$ を満たす $\boldsymbol{n}$ の総数 $]$ である。このとき、$g(\omega)$ を振動子の個数密度と呼ぶことにしよう。以下では $|\boldsymbol{k}| \ll 1$ での $g(\omega)$ を近似的に求める。（これは以前学んだ、状態密度の計算と似ている。）まず ω を固定したときに、

$$\omega(\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{n}}) \simeq \sqrt{\frac{\kappa}{m}}|\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{n}}| = \frac{\pi}{L+1}\sqrt{\frac{\kappa}{m}(n_{\mathrm{x}}^2 + n_{\mathrm{y}}^2 + n_{\mathrm{z}}^2)} < \omega \tag{5}$$

を満たす $\boldsymbol{n}$ の総数を求める。条件 (5) を満たす $\boldsymbol{n}$ は、

$$|\boldsymbol{n}| = \sqrt{n_{\mathrm{x}}^2 + n_{\mathrm{y}}^2 + n_{\mathrm{z}}^2} < \frac{L\omega}{\pi}\sqrt{\frac{m}{\kappa}} \tag{6}$$

という条件を満たすことが分かる。ただし、ここで $L \gg 1$ であることから $L+1 \simeq L$ と近似した。(6) の右辺を R と置くと、$n_\alpha > 0$ $(\alpha = \mathrm{x}, \mathrm{y}, \mathrm{z})$ より、$\omega(\boldsymbol{k_n}) < \omega$ を満たす $\boldsymbol{n}$ の総数は、半径 R の 1/8 球の体積と近似的に等しいことが分かる（図 1 を参照せよ。下手ですみません…）。これは、

$$G(\omega) = \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{(m/\kappa)^{3/2}}{6\pi^2} N\omega^3 \tag{7}$$

と求められる。ただし、ここで $N = L^3$ を用いた。各 $\boldsymbol{k_n}$ に 3 つの 1 次元的調和振動子が対応することを考慮すると、個数密度 $g(\omega)$ は、

$$g(\omega)\Delta\omega \simeq 3[G(\omega + \Delta\omega) - G(\omega)] \simeq 3\frac{dG}{d\omega}\Delta\omega \tag{8}$$

より、

$$g(\omega) \simeq 3\frac{dG}{d\omega} = \frac{3(m/\kappa)^{3/2}}{2\pi^2} N\omega^2 \tag{9}$$

となる。このことから、$g(\omega) \propto \omega^2$ であることが分かる。講義で説明したように、これが低温での 3 次元結晶の (モル比熱)$\propto T^3$ の理由である。

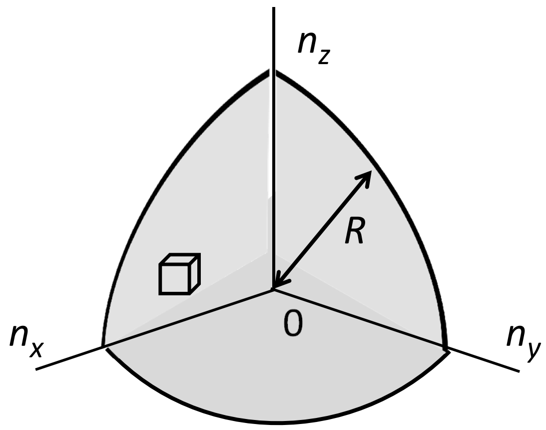

図 1: ω(つまり R) を固定した場合に、正の整数の組 $\boldsymbol{n}$ のとりうる範囲。$1 \times 1 \times 1$ の立方体 1 個に対して、 1 個の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ が対応する。

Ex.) 低温でのモル比熱のより正確な表式を、

$$c(T) \simeq \frac{N_A}{N} \int_0^\infty c_\omega(T) g(\omega) d\omega \tag{10}$$

を用いて計算せよ。（ヒント：$x = \hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T$ と無次元化して積分するとよい。）

■積分の補足

低温での固体の比熱の計算に以下の積分が出てくる。この積分の値自体は T^3 則を説明するのにそれほど本質的ではないが、フーリエ級数を用いて計算することができる。

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx = \frac{\pi^4}{15} \tag{11}$$

被積分関数の変形

上の積分の被積分関数は、

$$\frac{x^3}{e^x-1} = \frac{x^3e^{-x}}{1-e^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty x^3e^{-nx} \tag{12}$$

と変形できる。ここで、$|z|<1$ のとき成り立つ $1/(1-z) = 1+z+z^2+\cdots$ を用いた。

$$[(11)\text{ の左辺}] = \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty x^3e^{-nx}dx = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3e^{-nx}dx = \sum_{n=1}^\infty \frac{6}{n^4} = 6\zeta(4) \tag{13}$$

と求まる。ここで、$\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty 1/n^s$ は ζ 関数。また途中で

$$I(a) = \int_0^\infty e^{-ax}dx = \frac{1}{a} \tag{14}$$

を a に関して 3 回微分することにより得られる以下の積分を用いた。

$$\int_0^\infty x^3e^{-ax}dx = \frac{6}{a^4} \tag{15}$$

$\zeta(4)$ の計算

次の関数のフーリエ級数を考える。

$$\begin{cases} f(x) = 2\pi^2x^2 - x^4 \quad (-\pi \le x < \pi) \\ f(x+2\pi) = f(x) \end{cases} \tag{16}$$

$f(x)$ は偶関数なので、$f(x) = a_0 + \sum_{m=1}^\infty a_m \cos(mx)$ と展開できる。具体的に計算すると、

$$a_0 = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^\pi f(x)dx = \frac{7\pi^4}{15} \tag{17}$$

$$a_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^\pi f(x)\cos(mx)dx = \frac{(-1)^m \times 48}{m^4} \tag{18}$$

二つ目の積分は、$\int_{-\pi}^\pi e^{ax}\cos(mx)dx$ の結果を a で微分して計算すると簡単に求まる。$\cos(m\pi) = (-1)^m$ なので、$x=\pi$ での値 $f(\pi) = \pi^4$ とフーリエ級数での値を見比べて

$$\pi^4 = \frac{7}{15}\pi^4 + 48\zeta(4) \tag{19}$$

を得る。したがって、$\zeta(4) = \pi^4/90.$