

第3章 理想ボース気体

3.1 ボース-アインシュタイン凝縮

絶対零度で理想ボース気体の熱平衡状態は、すべて粒子が1粒子基底状態に入った状態である。この一見空想的とも思える状況は、アインシュタインの理論的予想から70年後、実験によってこれに近い状態が実現されるようになった。

[理想ボース気体の分布関数]

1粒子基底状態のエネルギーを $\varepsilon = 0$ にとると、理想ボース気体の分布関数は

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} \quad (3.1)$$

である。分布関数は $\varepsilon \geq 0$ に対し正でなければならないから、化学ポテンシャルは $\mu \leq 0$ である。 $T = 0$ の基底状態は、 $\varepsilon = 0$ の準位にすべての粒子が入り、このときは $\mu = 0$ である。

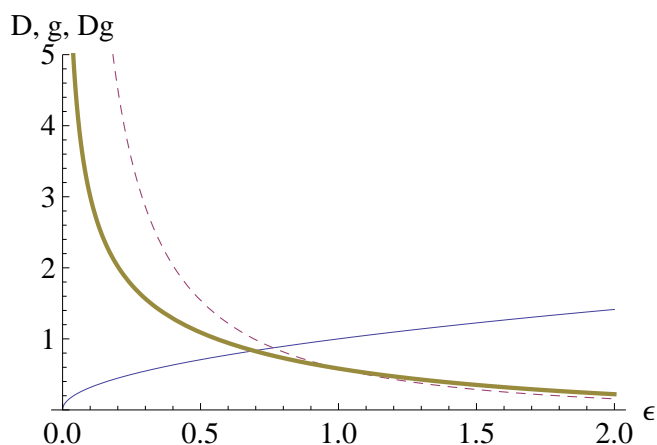


図 3.1: 3次元での状態密度 $D(\varepsilon)$ (細線) と BE 凝縮した状態 ($\mu = 0$) でのボース分布関数 $g(\varepsilon)$ (鎖線) との積 $D(\varepsilon)g(\varepsilon)$ (太線)。

有限温度で化学ポテンシャルを決める条件は、フェルミ気体のときの条件 (2.39) 式でフェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ をボース分布関数 $g(\varepsilon)$ に代え、平均粒子数が与えられた数になるようにすればよい。1粒子状態密度は前と同じく (2.37) 式で与え

られるから

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \quad (3.2)$$

ここで積分変数を $x = \beta\varepsilon$ に代えると

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mk_B T)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} dx \quad (3.3)$$

温度が低下するとともに積分の前の因子はだんだん小さくなる．積分が $\beta\mu$ の増加関数になっていることに注意しよう．密度一定の条件を保つためには $\beta\mu$ が増大しなければならない．そして，ある温度 T_c で $\mu = 0$ になり積分は最大となる． $\mu = 0$ となる温度は (3.3) 式の $\mu = 0$ とした積分の値が $\sqrt{\pi}\zeta(3/2)/2$ になるので (分子に $x^{1/2}$ があるので積分は収束する)

$$\frac{N}{V} = g \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \quad (3.4)$$

で決まる．つまり

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{g\zeta(3/2)V} \right)^{2/3} \quad (3.5)$$

が臨界温度である．

積分公式

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} \frac{x^{m-1}}{e^x - 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x^{m-1} e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\
 &= \int_0^{\infty} x^{m-1} e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (e^{-x})^k dx \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} t^{m-1} e^{-t} dt \frac{1}{(k+1)^m} \quad t \equiv (k+1)x \\
 &= \Gamma(m) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^m} \\
 &= \Gamma(m) \zeta(m). \tag{3.6}
 \end{aligned}$$

ガンマ関数，ツェータ関数のいくつかの値は

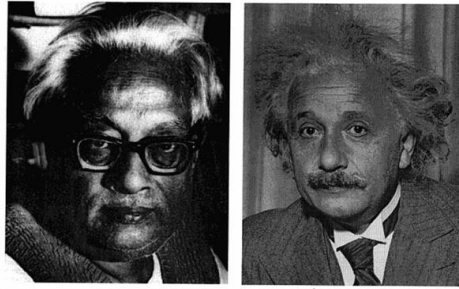
$$\begin{aligned}
 \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \sqrt{\pi}, & \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}, & \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}, \\
 \Gamma(n) &= (n-1)!, \tag{3.7}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6} = 1.645, & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90} = 1.082, & \zeta(6) &= \frac{\pi^6}{945} = 1.017, \\
 \zeta\left(\frac{3}{2}\right) &= 2.612, & \zeta\left(\frac{5}{2}\right) &= 1.341, & \zeta(3) &= 1.202, \\
 \zeta\left(\frac{7}{2}\right) &= 1.127, & \zeta(5) &= 1.037. \tag{3.8}
 \end{aligned}$$

[ボース-アインシュタイン凝縮]

臨界温度 T_c 以下の温度では (3.2) 式を満たすことはできない。 $T = 0$ の状態から出発して考えれば，初めはすべての粒子が $\varepsilon = 0$ の準位に入っていて，温度の上昇とともに少しずつ励起状態に移っていくのである。実際，(3.2) 式の右辺は励起準位にある粒子数だけを足しあげているから，残りの粒子はすべて $\varepsilon = 0$ の準位に入っている。 $g(\varepsilon = 0)$ はいくらでも大きくなるのだが，(2.37) 式の状態密度を使っているので $\varepsilon = 0$ の準位は勘定から抜けてしまっているのである。要するに， T_c 以下の温度では，全粒子数 N から (3.2) 式で $\mu = 0$ とした粒子数を引いた $\mathcal{O}(N)$ の巨視的な数の粒子が基底準位に入っている。これをボース-アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein condensation: BEC) と呼ぶ。

BEC は Einstein によって理論的には予想されていたものの，フェルミ縮退とは違い，理想気体の理論が近似的にしる適用できる系がなく，はっきり確認できる例がなかった。フェルミ系では密度が高くなればフェルミエネルギーが上昇し，運動エネルギーが特徴的な相互作用エネルギーよりずっと大きくなる。これに対し，ボース系ではゼロエネルギー状態への凝縮であるため分子が接触す



Satyendra Nath Bose Albert Einstein

図 3.2: ボースとアインシュタイン .

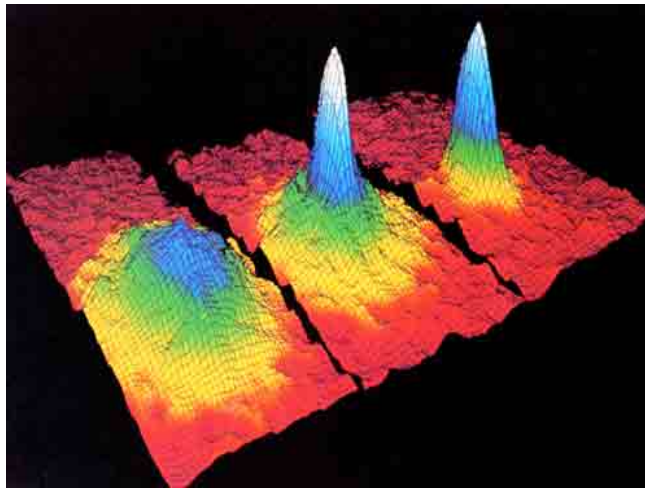


図 3.3: 中性原子の BEC . 速度分布関数の温度変化 . BEC が起きると中央に鋭いピークが現れ , その形はポテンシャル井戸とは反対の方に伸びている . (http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2001/public.html)

るような密度では常に相互作用が相対的に強く , 理想気体とは全く違ってしま
うのである . ロンドン (London) によって , 液体ヘリウムの超流動が BEC に伴
う現象であろうと指摘されていたが , 液体は理想気体とは程遠く , 微視的な理
論の建設は困難である . 相互作用が弱い場合の理論はボゴリューボフによって
作られたが , 現実のヘリウムとはかなり隔たりがあった . ところが 1995 年に ,
アルカリ金属原子を気体状態で磁場中に閉じ込め , マイクロケルヴィンの極端
な低温まで冷却して , 希薄気体の BEC が実現された . それ以後 , BEC の研究
は急速に進展している .

[凝縮相の性質]

$\varepsilon > 0$ の準位にある粒子数は , (3.2) 式の右辺で $\mu = 0$ とした

$$N_{\varepsilon>0} = gV\zeta(3/2) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (3.9)$$

である．熱ドゥブロイ波長 (thermal de Broglie length)

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3.10)$$

を使って表せば

$$\frac{N_{\varepsilon>0}}{V} = g\zeta(3/2) \frac{1}{\lambda_T^3} \quad (3.11)$$

となる．つまり励起粒子数は一辺が λ_T の立方体中に 1 個程度である．これを越える粒子は基底準位に凝縮している．基底準位にある粒子数は

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (3.12)$$

と書ける．

凝縮相でのエネルギーは

$$E = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \quad (3.13)$$

と書ける．ここで積分変数を $x = \beta\varepsilon$ に代えると

$$\begin{aligned} E &= \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx \\ &= gV \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B T \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \\ &= \frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T \\ &= \frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{N_{\varepsilon>0}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} k_B T \\ &= \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} k_B T \sim T^{5/2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

という形になる．これから熱容量が

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{5E}{2T} = \frac{15}{4} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} k_B \quad (3.15)$$

と得られる．

エントロピーは $C_V = T(dS/dT)$, $C_V = aT^{3/2}$ より

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' = \int_0^T aT'^{1/2} dT' = \frac{2}{3} aT^{3/2} = \frac{2}{3} C_V = \frac{5E}{3T} \quad (3.16)$$

である．これからヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F = E - TS = E - \frac{5E}{3} = -\frac{2}{3}E \quad (3.17)$$

と書ける．凝縮状態ではギブス自由エネルギーは $G = \mu N = 0$ なので，グランドポテンシャルは

$$\Omega = -PV = F - G = F = -\frac{2}{3}E \quad (3.18)$$

となる．つまり

$$PV = \frac{2}{3}E \quad (3.19)$$

が得られる．圧力は，ヘルムホルツ自由エネルギーを体積で微分しても得られ，

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{2}{3}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \quad (3.20)$$

となり，当然同じ結果が得られる．(3.19) 式は，非相対論的理想気体で常に成り立つ関係であることを指摘しておく（演習問題参照）．圧力の表式を具体的に書くと

$$P = g \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\lambda_T^3} k_B T \quad (3.21)$$

となり，体積によらない温度のみの関数である（このことは化学ポテンシャルが零になる凝縮相の特徴）．つまり等温圧縮率は無限大になっている．

[有限温度理想ボース気体の計算]

有限温度での理想ボース気体の粒子数とエネルギーの計算式をまとめておく．粒子数の表式は

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty D(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= gV \frac{(mk_B T)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{-\beta\mu}e^x - 1} dx \\ &= gV \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} dx. \end{aligned} \quad (3.22)$$

この式で， $2/\sqrt{\pi} = 1/\Gamma(3/2)$ ， $z \equiv e^{\beta\mu} (\leq 1)$ である．同様にエネルギーの表式は

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= gV \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} k_B T \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1} dx \end{aligned} \quad (3.23)$$

である．ここで

$$\begin{aligned} g_n(z) &\equiv \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \end{aligned} \quad (3.24)$$

という関数を定義する¹ と， $T > T_c$ では， $\mu < 0$ ($z < 1$) で

$$N = gV \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \quad (3.25)$$

$$E = gV \frac{1}{\lambda_T^3} k_B T \frac{3}{2} g_{5/2}(z) \quad (3.26)$$

と表せる．また $T < T_c$ では， $\mu = 0$ ($z = 1$) だから

$$N_{\varepsilon>0} = gV \frac{1}{\lambda_T^3} \zeta(3/2) \quad (3.27)$$

$$E = gV \frac{1}{\lambda_T^3} k_B T \frac{3}{2} \zeta(5/2) \quad (3.28)$$

である．

¹2 行目の式は

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx &= \int_0^\infty \frac{x^{n-1} z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} dx \\ &= \int_0^\infty x^{n-1} z e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (z e^{-x})^k dx \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t} dt \frac{z^{k+1}}{(k+1)^n} \quad t \equiv (k+1)x \\ &= \Gamma(n) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \\ &= \Gamma(n) g_n(z) \end{aligned}$$

として導かれる． $g_n(1) = \zeta(n)$ である．

3.2 黒体輻射：真空中の光子気体

ボース統計の応用例として初めに黒体輻射の問題を考えよう．すべての物体はその温度に対応した光を放つ(図 3.4)．この輻射のスペクトルは温度のみの関数で物体の色とは無関係である(物体の色は外からの光をどのようなスペクトルで反射するかで決まる)．反射を除いて輻射光のみを観測するには，一定温度の空洞に小さな穴を開け，そこからどのような光が出てくるかを観測すればよい．箱の中は定常電磁波(空洞の中の電磁波の定在波)の熱平衡分布になっているはずであり，小さな穴からの漏れを観測するのである．古典統計力学によれば，等分配則よりすべての振動モードにそれぞれ $k_B T$ のエネルギーが分配される．しかしそれでは，いくらでも短い波長の電磁波があるから系のエネルギーは発散してしまう．この困難の解決が量子力学の端緒となった．ここでは光子気体の熱平衡状態という見方で黒体輻射のスペクトルを調べる．



図 3.4: 温度による黒体輻射の色の変化． (http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color_temp2.png)

[光子気体の熱平衡分布]

簡単のため空洞は直方体とする．定常電磁波の波数は

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L_x} n_x, \frac{2\pi}{L_y} n_y, \frac{2\pi}{L_z} n_z \right). \quad (3.29)$$

これに対応する光子の運動量は $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ，振動数は $\omega_{\mathbf{k}} = ck$ ，エネルギーは $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar \omega_{\mathbf{k}} = \hbar ck$ である．古典電磁気学では，各振動モードは独立で相互作用はない．しかし壁との相互作用で光子の吸収，放出が起こっており，これが光子気体を熱平衡分布にする²．光子の特徴は壁で自由に生成消滅ができることで，光子数は体積と温度が与えられれば自由エネルギーが最小になるように決まる．つまり

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0 \quad (3.30)$$

だから，化学ポテンシャルは常に零である．よって，熱平衡分布関数は

$$n(\varepsilon) = g(\varepsilon : \mu = 0) = \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} \quad (3.31)$$

²量子電磁気学では，真空中のゆらぎとして生成される物質を通して，光子と光子の間には相互作用があるが，これは弱すぎて熱平衡分布をもたらすには有効でない．

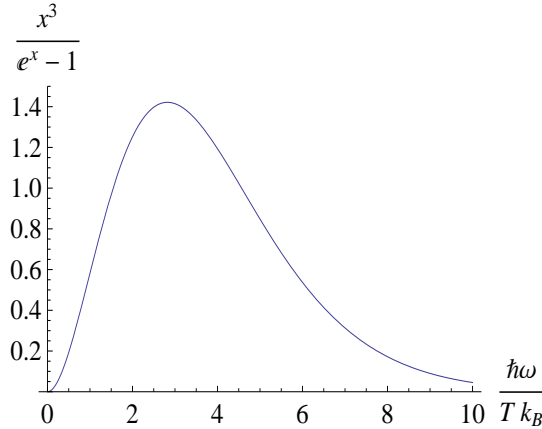


図 3.5: 黒体輻射のエネルギー分布 .

あるいは

$$n(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (3.32)$$

である .

光子はスピン 1 のボース粒子で , 静止系がないために縮退度は二つの偏光状態に対応して $g = 2$ である . したがって , 1 粒子状態密度は

$$2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (3.33)$$

より

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (3.34)$$

となる .

[プランクの輻射公式]

ある振動数 $\omega \sim \omega + d\omega$ をもつ光子数は

$$dN_\omega = g(\omega)D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad (3.35)$$

であり , この範囲の振動数の輻射エネルギーは

$$dE_\omega = \hbar\omega g(\omega)D(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad (3.36)$$

である (図 3.5) . これはプランク (Planck) の公式と呼ばれる³ .

³1900 年 10 月 14 日「Wien のスペクトル分布式のひとつの改良について」, 1900 年 2 月 14 日「正常スペクトルにおけるエネルギー分布の法則と理論」

低振動数に対しては $e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$ より

$$dE_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2 d\omega = D(\omega) k_B T d\omega \quad (3.37)$$

となる．これは古典統計のエネルギー等分配則に相当し，レーリー-ジーンズ (Rayleigh-Jeans) の公式と呼ばれる⁴．

逆に高振動数に対しては $(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \approx e^{-\beta\hbar\omega}$ より

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} d\omega \quad (3.38)$$

これはヴィーン (Wien) の公式と呼ばれる⁵．

(3.36) 式や図 3.5 から分かることは，輻射の全エネルギーが絶対温度の 4 乗に比例すること，エネルギー分布の形が振動数と温度の比だけによることである．分布の形が ω/T だけの関数になることは断熱不変量の考えを使って 1893 年にヴィーンによって示された．とくに最大エネルギーを与える振動数は絶対温度に比例する．

[黒体輻射の熱力学的諸量]

光子気体のエネルギーは

$$\begin{aligned} E = \int_0^\infty dE_\omega &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{\pi^2 V\hbar}{15 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4. \end{aligned} \quad (3.39)$$

(積分は $\zeta(4)\Gamma(4) = 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$)

グランドポテンシャルは， $\mu = 0$ だから

$$\begin{aligned} \Omega &= \beta^{-1} \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}) \\ &= \beta^{-1} \int_0^\infty D(\omega) \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega. \end{aligned}$$

部分積分をすると

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{3} \frac{\beta\hbar e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} d\omega$$

⁴1900 年に Rayleigh によって導かれ，1905 年に Jeans が係数の誤りを訂正した．プランクの公式との前後関係に注目!

⁵これは 1896 年に輻射の全エネルギーが T^4 に比例するというシュテファン-ボルツマンの法則と次に述べる遷移則をもとにヴィーンが提案した．

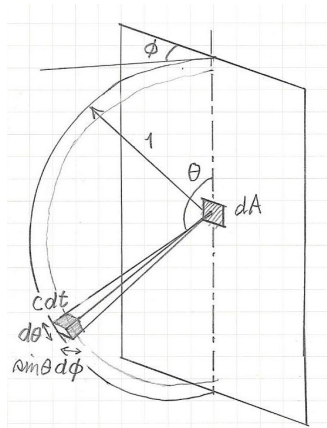


図 3.6: 小孔 dA から出て行く輻射は体積要素 $cdt \sin \theta d\phi d\theta$ から出発する .

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{3(e^x - 1)} dx \\
 &= -\frac{\pi^2 V\hbar}{45 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 .
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

内部エネルギーと比べると , $\Omega = -PV$ だから

$$PV = \frac{1}{3}E \tag{3.41}$$

の関係がある . この関係は超相対論的な (静止質量を無視できる) 理想気体について一般的に成立する⁶ . ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F = G - PV = 0 + \Omega = \Omega \tag{3.42}$$

である . エントロピーは

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{4\pi^2 V}{45 c^3} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \tag{3.43}$$

真空の熱容量は

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{4\pi^2 V}{15 c^3} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \tag{3.44}$$

[輻射強度]

黒体の単位面積から単位時間に放出される輻射のエネルギーを計算しよう . 黒体輻射の「つまった」容器の壁に面積 dA の穴を開け , ここを通り抜ける光子の流れを調べる (図 3.6) . 穴から単位長さ離れた , 図のような体積 $\sin \theta d\theta d\phi cdt$ の

⁶係数 $1/3$ の出所は , 1 粒子エネルギー準位の体積依存性 $\varepsilon_i \sim k \sim L^{-1} \sim V^{-1/3}$ にある .

要素を考える．球殻上のこれらの体積要素から出た光が，時間 $1/c$ たった後に dt の時間間隔の間に穴を通り向ける．光子気体の単位体積あたりのエネルギー密度を u とすると，この体積中のエネルギーは $cu \sin \theta d\theta d\phi dt$ である．一般の気体とは異なり，光子気体は速度がエネルギーによらないので，定まった距離にある体積要素の寄与だけを考えればよい．ここから出て行く光子のうち穴を通るものの割合は，ここから穴を眺める立体角を $d\Omega = dA \sin \theta \sin \phi$ とすると， $d\Omega/4\pi$ である．よって穴を通る光子のエネルギーは

$$cu \sin \theta d\theta d\phi dt \frac{1}{4\pi} dA \sin \theta \sin \phi = cudtdA \frac{1}{4\pi} \sin^2 \theta d\theta \sin \phi d\phi. \quad (3.45)$$

これを穴を中心にして半径 1 ，厚さ cdt の球殻について加え合わせると，通り抜けるエネルギーは，

$$\begin{aligned} J_E dAdt &= cudtdA \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta \int_0^\pi \sin \phi d\phi \\ &= \frac{1}{4} cudAdt \end{aligned} \quad (3.46)$$

ここで J_E がエネルギー流束密度である．(3.39) 式から

$$\begin{aligned} J_E = \frac{1}{4} cu &= \frac{\pi^2 \hbar}{60 c^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \\ &\equiv \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4 \end{aligned} \quad (3.47)$$

輻射強度は温度の 4 乗に比例し，比例係数 σ はシュテファン・ボルツマン定数と呼ばれる．輻射強度が温度の 4 乗に比例するという法則は，1879 年に Stefan が実験的に確立し，1884 年に Boltzmann が理論的に導いた．ボルツマンの導出は量子論以前の熱力学によるものだから，この係数の値⁷

$$\frac{3.14^2}{60} \frac{(1.38 \times 10^{-16})^4}{(3 \times 10^{10})^2 \times (1.05 \times 10^{-27})^3} = 5.67 \times 10^{-5} \text{ erg} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (3.48)$$

を求めることはできない．

♡ 熱力学によるシュテファン-ボルツマンの法則 ♡

黒体輻射のエネルギーが T^4 に比例することが熱力学から導かれることは，熱力学に威力と限界を分かりやすく示しているので，その導出法を説明しておく．マクスウェルの電磁気学によって，壁に垂直に光が入射や反射（これは光の入射と引き続く放出である）するとき，壁に及ぼす圧力が光のエネルギー密度に等しいことが導かれる．つまり

$$P = \frac{E}{V} \equiv u \quad (3.49)$$

⁷左辺の値を計算しても右辺の値はこの精度では出ない．

である。容器の中の黒体輻射では、あらゆる方向に等方的に光が入射，反射されるから，平均すれば ($\cos^2 \theta$ の立体角についての平均は $1/3$)

$$P = \frac{1}{3}u \quad (3.50)$$

黒体輻射のエネルギー密度は温度のみの関数で，全エネルギーは体積に比例するから

$$E = u(T)V. \quad (3.51)$$

温度が一定の条件で体積を変えればその変化率は u だから

$$\begin{aligned} u = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T &= T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P \\ &= T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \\ &= \frac{1}{3}T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u \end{aligned} \quad (3.52)$$

ここでマクスウェルの関係式を使った。 u についての微分方程式

$$T \frac{du}{dT} = 4u \quad (3.53)$$

が得られたので，積分すれば

$$u = AT^4 \quad (3.54)$$

となる。

3.3 固体中のフォノン気体

[格子振動と固体の比熱]

低温では原子や分子はポテンシャルエネルギーが低くなるよう格子 (lattice) を組んで結晶 (crystal つまり) 固体 (solid) になる。低温で生きている低エネルギーの運動の自由度は、原子がポテンシャルの極小点の周りを運動する格子振動である。この運動は固体の比熱として観測され、デュロンとプティは固体の比熱が原子数のみで決まることを見つけた (Dulong と Petit の法則, 1819 年)。1871 年, ボルツマンは独立な調和振動子の等分配則から $C_V = 3k_B T$ を導いた。1875 年, ウェーバーはダイヤモンド, ホウ素, 珪素などについて, 実験的に, 低温ではこの値よりもずっと小さいこと, 高温ではこの値となることを確かめた。1907 年, アインシュタインは, 絶対零度では固体の比熱が零になることを示した。

まずひとつの原子 (分子) の周囲の原子の作るポテンシャル中での運動を考えよう。最も簡単に, 各原子が等方的なポテンシャルの底にあると考えれば, 3 次元の調和振動子

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}k (x^2 + y^2 + z^2) \quad (3.55)$$

が, N 個, あるいは $\omega = \sqrt{k/m}$ の振動子が $3N$ 個あることになる (Einstein 模型)。これは調和振動子系だから, 低温では $C_V \approx e^{-\beta\hbar\omega}$, 高温では $C_V \approx 3Nk_B$ となることが直ちに分かる。しかし実際には, ある原子の運動と隣の原子の運動には相関があり, 各原子は独立な振動子ではない。

[格子振動の 1 次元モデル]

N 個の粒子が連なった 1 次元系を考える。このとき 1 番目の粒子と $N + 1$ 番目に粒子を同一視すれば, 周期的境界条件を課せる。輪になった系と考えればよい。隣接する 2 粒子間のポテンシャルを $v(x_i - x_j)$ とすれば (簡単のためポテンシャルは次近接以遠には及ばないとする), ポテンシャルエネルギーは

$$U(x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N v(x_{j+1} - x_j) \quad (3.56)$$

平衡の位置を x_i^0 とし, そこからの変位を u_i と書くと

$$U = \sum_{j=1}^N v(x_{j+1}^0 + u_{j+1} - x_j^0 - u_j) = Nv(a) + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2}\kappa(u_{j+1} - u_j)^2 + \dots \quad (3.57)$$

ただしここで, $a = x_{j+1}^0 - x_j^0$ は平衡での格子間隔であり, 系全体の大きさは $L = Na$ である。平衡条件から a は $v'(a) = 0$ を満たし, また $\kappa \equiv v''(a)$ である。

このポテンシャルから， j 番目の原子の運動方程式は

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_j}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial u_j} \\ &= \kappa(u_{j+1} - u_j) - \kappa(u_j - u_{j-1}) = \kappa(u_{j+1} - 2u_j + u_{j-1}) \quad (3.58) \end{aligned}$$

となる．

ここで u_j の j による変化がゆっくりな長波長の変形を考える． $x_j^0 = ja$ だから， u_j を平衡位置 x_j^0 の関数と見なして $u_j \Rightarrow u(ja)$ とすると

$$\begin{aligned} u_{j+1} - 2u_j + u_{j-1} &\Rightarrow u(ja+a) - 2u(ja) + u(ja-a) \\ &= a \left(\frac{u(ja+a) - u(ja)}{a} - \frac{u(ja) - u(ja-a)}{a} \right) \\ &\approx a^2 \frac{u'(ja) - u'(ja-a)}{a} \approx a^2 u''(ja) \quad (3.59) \end{aligned}$$

となる．この結果

$$m \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = \kappa a^2 \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.60)$$

という連続体の波動方程式が得られる．この解は

$$u(x,t) = u_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (3.61)$$

ただし振動数と波数の関係は (3.60) に代入して分るように $\omega = \sqrt{\kappa/m} ak$ である．

波長の短いところも含めた運動方程式 (3.58) の一般的な解は

$$u_j(t) = Q_k e^{i(jka - \omega_k t)} \quad (3.62)$$

と置いて (3.58) 式に代入すると，

$$-m\omega_k^2 Q_k e^{i(jka - \omega_k t)} = \kappa(e^{ika} - 2 + e^{-ika}) Q_k e^{i(jka - \omega_k t)} \quad (3.63)$$

がえられる．よって

$$-m\omega_k^2 = \kappa(e^{ika/2} - e^{-ika/2})^2 = -4\kappa \sin^2 \frac{ka}{2} \quad (3.64)$$

となり，振動数

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (3.65)$$

の調和振動子であることが分かる．ただし境界条件より $e^{ikNa} = 1$ なので波数は $k = (2\pi/L)l$ でなければならない (l は整数)．この分散関係を図 3.8(a) に示す．図 3.8(b) はその状態密度である⁸．

⁸振動数に対する状態密度の数は，整数 l が状態数になるので

$$D(\omega) = \frac{dl}{d\omega} = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{dk}{d\omega} = \frac{\pi c}{L} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

ここで $k = (2/a) \sin^{-1} x$ ($x = (\omega/2) \sqrt{m/\kappa}$, $0 \leq k \leq \pi/a$) と書き， $-\pi/a \leq k \leq 0$ でも同じ ω のモードがあることを考慮した．長波長では 1 次元の光子のように考えれば同じ結果．

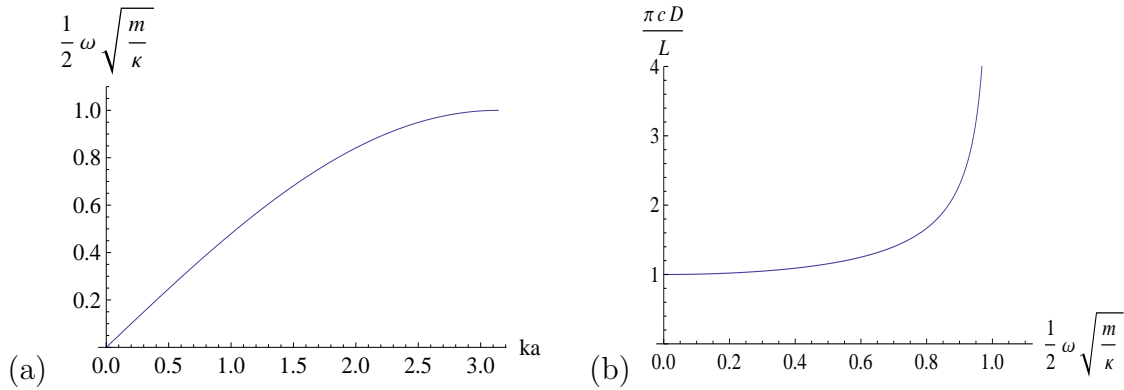


図 3.7: 1次元格子の (a) 音波の分散と (b) 状態密度 .

(3.65) 式は長波長 , $ka \ll 1$ では

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \frac{ka}{2} = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} ak = ck \quad (3.66)$$

となって連続体の場合と一致する . 音速は $c = \sqrt{\kappa/m} a$ である . 逆に , 最も短波長の振動は $l = N/2$, つまり $k = \pi/a$ で , このとき隣の原子の変位は

$$u_1 = Q_{\pi/a} e^{i\pi - i2\sqrt{\kappa/m}t} = -Q_{\pi/a} e^{-i2\sqrt{\kappa/m}t} = -u_0 \quad (3.67)$$

で , 注目した原子と逆向きに振動している .

両隣の原子が動かないとするとアインシュタインのモデルでは

$$m\ddot{u}_j = -2\kappa u_j \quad (3.68)$$

だから $\omega = \sqrt{2\kappa/m}$ となる . 長波長の振動数はこの約 ka 倍である .

[3次元の格子振動]

格子振動は原子の変位だから , ひとつの波数について , 縦波と横波の3つのモードがある . 長波長では , 等方的な連続体固体の振動を考えればよく , 縦波 $\omega_k^l = c_l k$ と二つの振動方向を持つ横波 $\omega_k^t = c_t k$ がある . 状態密度は光の場合と同じく

$$D_l(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 c_l^3} \omega^2 \quad (3.69)$$

$$D_t(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c_t^3} \omega^2 \quad (3.70)$$

であり , 両方合わせて

$$D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (3.71)$$

と書ける．ただし平均音速 \bar{c} は

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{1}{c_1^3} + \frac{2}{c_t^3} \quad (3.72)$$

で定義される．

長波長に限らない一般の場合は運動方程式を具体的に解いて固有振動を求めなければならない．また長波長であっても結晶の対称性を反映して非等方な弾性体と考えなくてはならず，音速は k の方向，つまり音波の伝播方向によって異なる．長波長であれば \bar{c} を音速のある種の平均として状態密度は (3.71) 式と同じ形に書ける．結晶の単位格子に 2 個以上の原子がある場合には，長波長のところに有限の振動数を持ったモードが現れる．これは 2 個の原子が (単原子の場合と同様) 逆向きに振動するモードである． $k \rightarrow 0$ で振動数が零になるモードを音響型分岐 (acoustic branch)，有限になるモードを光学型分岐 (optical branch) と呼ぶ．

[固体の格子比熱]

金属結晶の比熱には低温での電子のフェルミ面からの励起による寄与のほかに格子振動の寄与がある．格子振動は，調和振動子と考えられ⁹，その量子化された励起はフォノン (phonon) と呼ばれる．フォノンは光子と同じく化学ポテンシャルが零の理想ボース粒子と見なせる．したがって格子振動系のエネルギーは

$$E = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} D(\omega) d\omega + E_0 \quad (3.73)$$

と書ける (E_0 は零点振動のエネルギー)．ここで状態密度は運動方程式の固有値の分布から求められるものであり，振動数の小さなところは (3.71) 式の形をしている．だが振動数の大きいところは複雑な形になる．

温度が低い ($k_B T \ll \hbar c \pi / a$) ときには，熱エネルギーと同程度以下のエネルギー ($\hbar c k \lesssim k_B T$) の振動，つまり長波長の音波のみが励起される．この場合のエネルギーは，光子についての結果 (3.39) 式を使い， $c \rightarrow \bar{c}$ として，モード数の比 $3/2$ をかければ

$$E = \frac{\pi^2 V \hbar}{10 \bar{c}^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \quad (3.74)$$

が得られる．これから熱容量は

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2 V}{5 \bar{c}^3} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \quad (3.75)$$

となる．

⁹隣の原子との結合が理想的なバネのようなものなら調和振動だが，実際には原子の運動の振幅が大きければ非調和性が重要になる．

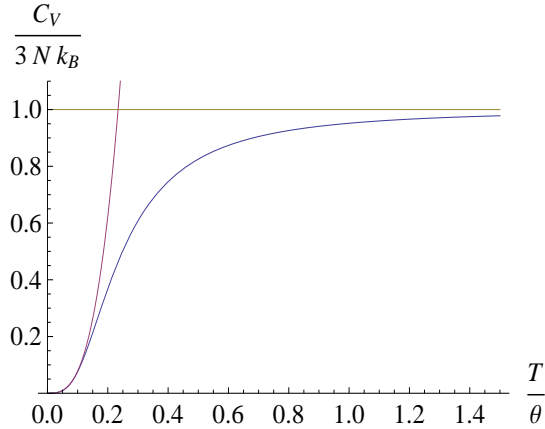


図 3.8: デバイモデルでの比熱および低温, 高温極限の振舞い.

温度が非常に高いとき ($\hbar c\pi/a \ll k_B T$) は

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} \approx \frac{1}{\beta} \quad (3.76)$$

だから

$$E - E_0 \approx \int_0^\infty \frac{1}{\beta} D(\omega) d\omega = k_B T \int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3Nk_B T \quad (3.77)$$

となりエネルギー等分配側が得られる. ただしここで振動モード数の総和が, $3N$ になることを使った. 黒体輻射の場合とは違い, 格子間隔より短波長の振動モードはないから, エネルギーが発散する心配はない. これから熱容量は

$$C_V = 3Nk_B \quad (3.78)$$

となって, これはデュロン-プティの法則 (Dulong-Petit's law) である.

[デバイ模型]

一般の温度領域での熱容量を求めるには, 格子振動の固有値を完全に求めて, その状態密度から数値計算をすることが必要になる. しかし簡単なモデルを立てることによって, 格子比熱の概要を知ることが出来る. デバイの作ったモデルは (Debye, 1912 年)

$$D(\omega) \begin{cases} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 & \omega \leq \omega_D \\ = 0 & \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (3.79)$$

というものである. ここでデバイ振動数と呼ばれる振動数のカットオフ ω_D は格子振動の全自由度が $3N$ になるという条件から決める. つまり

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_D}{c} \right)^3 = 3N \quad (3.80)$$

より

$$\omega_D = \bar{c} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (3.81)$$

である．これは大きさとしては格子間隔を音速で割った程度である．

エネルギーは

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega + E_0 \quad (3.82)$$

これから熱容量は

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dE}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{dE}{d\beta} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar^2 \omega^4 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} d\omega \\ &= \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \int_0^{\hbar \omega_D / k_B T} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^5 \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= 3N k_B 3 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\equiv 3N k_B \mathcal{D} \left(\frac{T}{\Theta} \right) \end{aligned} \quad (3.83)$$

ここに現れる温度 $\Theta = \hbar \omega_D / k_B$ はデバイ温度 (Debye temperature) と呼ばれる．最後の式は $3N k_B$ という原子数だけで決まる量と T/Θ のみの関数 $\mathcal{D} \left(\frac{T}{\Theta} \right)$ の積である．後者をグラフにすると図 3.8 のようになり，先ほど調べた低温の極限と高温の極限を内挿する形になっている．

この結果は単純な格子をもつ物質の比熱をよく説明する．いくつかの物質について比熱の実測値をこのモデルに合わせたときのデバイ温度は: C: 2230K, Ne: 75K, Na: 158K, Al: 428K, Si: 645K, Ar: 92K, K: 91K, Ca: 230K, Fe: 470K, Ni: 450K, Cu: 343K, Ge: 374K, Ag: 225K, Sn: 200K, W: 400K, Pt: 240K, Au: 165K などで，数十度から数百度の程度だが，炭素のように 2000 度というものもある¹⁰．このデータは低温の実測値の極限として決められたものである． $C_V = (3/2)N k_B$ となる温度で比熱の測定値を (3.83) 式に合わせて決めると，C: 1860K, Ne: 63K, Na: 150K, Al: 394K, Si: 625K, K: 100K, Ca: 230K, Fe: 420K, Ni: 375K, Cu: 315K, Ge: 360K, Ag: 215K, Sn: 170K, W: 310K, Pt: 230K, Au: 170K となっている．¹¹

¹⁰Kittel "Thermal Physics" に引用されているデータ．

¹¹Ashcroft-Mermin "Solid State Physics" に引用されているデータ．