## 3-2 動的な格子欠陥

### 3-2-1 原子の熱振動：格子振動

ある時刻 $t$ に熱平衡位置 $\boldsymbol{r}_j$ から $\boldsymbol{u}_j(t)$だけ微小変化

$$\boldsymbol{r}_j(t) = \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{u}_j(t)$$

このとき，結晶構造因子は,

$$F(\boldsymbol{g}) = \sum_j f_j \exp\left\{-i\boldsymbol{g}\cdot\left(\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{u}_j\right)\right\}$$

$$= \sum_j f_j \exp(-i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_j)\left\{1 - i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u}_j - \frac{1}{2}(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_j)^2 + \cdots\right\}$$

この時間平均をとって，原子振動はお互いに独立だと仮定すると奇数次のべきの項は< >=0 となり，近似的に

$$\left\langle F(\boldsymbol{g})\right\rangle = \sum_j f_j \exp(-i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_j)\exp\left\{-\frac{1}{2}\left\langle(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u}_j)\right\rangle^2\right\}$$

$$\exp\left\{-\frac{1}{2}\left\langle(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u}_j)\right\rangle^2\right\} = \exp(-M_j)$$ デバイ・ワーラー因子(Debye-Waller factor)

$$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u}_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta\right)\cdot(u_{j\perp})$$ $u_{j\perp}$：散乱ベクトル方向の成分

$$M_j = \frac{1}{2}\left\langle(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u}_j)^2\right\rangle = 8\pi^2\left\langle {u_{j\perp}}^2\right\rangle\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$$

### 3-2-2 固体中の弾性波としての格子振動

一次元単純格子

$$F_n = M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1})$$ : Fooke の法則

$$u_n = \xi\exp\left\{-i(\omega t + kna)\right\}$$ : 進行波 $\omega$=2$pn$ $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$ (波数)

$$M\omega^2 = -\beta(\mathrm{e}^{-ika} + \mathrm{e}^{ika} - 2) = 2\beta(1 - \cos ka) = 4\beta\sin^2\frac{ka}{2}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{M}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|$$

２種の原子(質量 m, M (m<M))を含む場合（格子定数$2a$）

$$M\ddot{u}_{2n} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n})$$
$$m\ddot{u}_{2n+1} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1})$$

$$\begin{cases} u_{2n} = A\exp\{-i(\omega t - 2nka)\} \\ u_{2n+1} = B\exp\{-i(\omega t - (2n+1)ka)\} \end{cases}$$

$$\begin{cases} -M\omega^2 A = \beta B(\mathrm{e}^{ika} + \mathrm{e}^{-ika}) - 2\beta A \\ -m\omega^2 B = \beta A(\mathrm{e}^{ika} + \mathrm{e}^{-ika}) - 2\beta B \end{cases}$$

$A,B$ がともにゼロでない解を持つためには,

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M\omega^2 & -2\beta\cos ka \\ -2\beta\cos ka & 2\beta - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

従って,

$$\omega_{\pm}^2 = \beta\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \pm \beta\left\{\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

プラス（+）は格子振動の弾性波の光学モード（Optical mode），マイナス（-）は音響学的モード（Acoustic mode）に対応する.

＜固体中の弾性波＞

三次元媒質中の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)$$

辺の長さ $L$ の立方体中の定常波を考える

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 = \left(\frac{2\pi\nu}{v}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$\lambda = \frac{2L}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}$$

### 3-2-3 固体中の素励起としての格子欠陥（フォノン）

Einstein Model (1907)　：比熱，熱容量

$$U = V \cdot E = N_A \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E / kT} - 1}$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N_A k_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{kT} \right)^2 e^{\hbar\omega_E / kT} \Big/ \left( e^{\hbar\omega_E / kT} - 1 \right)^2$$

＜古典論＞

振動数$n$の一次元振動子は，１個当たり

$$E = K_{inetic} + U = \frac{1}{2m} p^2 + 2\pi^2 m\nu^2 q^2$$

古典統計を使って，平均エネルギーを求めると，エネルギー等配則に従うので

$$\langle E_K \rangle = \langle E_p \rangle = \frac{1}{2} kT$$

$$\langle E \rangle = kT$$

$N_A$個の原子からなる３次元結晶では（$3N_A$個の調和振動）

内部エネルギー$U$は

$$U = 3N_A kT = 3RT \quad : \quad \text{1mol 当たり}$$

これより

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3R \quad : \quad \text{Dulong-Petit の法則}$$

しかしこれは，低温の振る舞いを記述できていない.

＜Einstein Model＞

$$\nu_E = \frac{\omega_E}{2\pi} \quad : \quad E = nh\nu_E \quad n = 0,1,2\cdots$$

$$\langle E\rangle = \frac{\sum E\,\mathrm{e}^{-E/kT}}{\mathrm{e}^{-E/kT}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu\,\mathrm{e}^{-nh\nu_E/RT}}{\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-nh\nu_E/RT}} = \frac{h\nu_E\left(\mathrm{e}^{x}+2\mathrm{e}^{2x}+3\mathrm{e}^{3x}\cdots\right)}{\left(1+\mathrm{e}^{x}+\mathrm{e}^{2x}+\mathrm{e}^{3x}\cdots\right)} \quad : \ x=-h\nu_E/kT$$

$$\langle E\rangle = h\nu_E\frac{d}{dx}\ln(1+\mathrm{e}^{x}+\mathrm{e}^{2x}+\cdots) = \frac{h\nu_E}{\mathrm{e}^{-x}-1} = \frac{h\nu_E}{\mathrm{e}^{h\nu_E/kT}-1} \quad : \quad \text{Plank 分布}$$

$3N_A$ 個の一次元振動子と同様

$$U = 3N_A\langle E\rangle = 3N_A\frac{h\nu_E}{\mathrm{e}^{h\nu_E/kT}-1}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3R\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{h\nu_E/kT}}{\left(\mathrm{e}^{h\nu_E/kT}-1\right)^2}$$

$T\to\infty$ のとき，$\mathrm{e}^{h\nu_E/kT}\to 1$ 　　$\mathrm{e}^{h\nu_E/kT}-1\to\frac{h\nu_E}{kT}$ となり，$C_v\to 3R$（古典論と一致）

＜Debye Model＞ (1912)

アインシュタインモデルでは

$$Z(\nu)=\delta(\nu=\nu_E)$$

と単一のフォノンモードしか考えていなかった.

三次元媒質中の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)$$

辺の長さ $L$ の立方体中の定常波を考える

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 = \left(\frac{2\pi\nu}{v}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

$$\lambda = \frac{2L}{\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}}$$

$n$ と $n+dn$ の間に入る点の数は，半径 $\frac{2L}{v}\nu$ と $\frac{2L}{v}(\nu+d\nu)$ の球殻の体積の 1/8 に等しい.

$$\frac{1}{8} = 4\pi\left(\frac{2L}{v}\nu\right)^2\left(\frac{2L}{v}d\nu\right) = Z(\nu)d\nu$$

$$\therefore Z(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3}\nu^2 d\nu$$

縦波（longitudinal）$v_l$と横波（transverse）$v_t$があるので,

$$Z(\nu) = 4\pi V\left(\frac{2}{v_t^{\,3}} + \frac{1}{v_l^{\,3}}\right)\nu^2$$

$$3N_A = \int_0^{\nu_D} Z(\nu)\,d\nu \qquad \nu_D^{\,3} = \frac{9N_A}{4\pi V}\frac{1}{\dfrac{2}{v_t^{\,2}} + \dfrac{1}{v_l^{\,2}}}$$

$$U = \int_0^{\nu_D} Z(\nu)\langle E\rangle d\nu = \int_0^{\nu_D} \frac{9N}{\nu_D^{\,3}}\nu^2 \frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1}d\nu$$

$x = \dfrac{h\nu}{kT}, x_m = \dfrac{h\nu_D}{kT}$ とおく

$$U = 9N\left(\frac{kT}{h\nu_D}\right)^3 kT\int_0^{x_m} \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1}dx$$

デバイ温度$\theta_D$

$$h\nu_D = k\theta_D$$

$$U = 9N_A\left(\frac{\pi}{\theta_D}\right)^3 kT\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1}dx$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{9N_A}{\nu_D^{\,3}}\frac{\partial}{\partial T}\int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1}d\nu$$

$$= \frac{9N_A k}{\nu_D^{\,3}}\int_0^{\nu_D}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\nu^2 \mathrm{e}^{h\nu/kT}}{\left(\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1\right)^2}d\nu = 3N_A k_B \cdot 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4\,\mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x - 1\right)^2}dx$$

低温ではデバイ関数を$\displaystyle\int_0^{\infty} \frac{x^4\,\mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x - 1\right)^2}dx = \frac{4}{15}\pi^4$で置き換え

$$C_v = 3N_A k_B \cdot \frac{4}{5}\pi^4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

高温では，分母$\mathrm{e}^x \to 1 + x$　分子$\mathrm{e}^x \to 1$　$\displaystyle\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \cdot 1}{x^2}dx = \left[\frac{x^3}{3}\right]_0^{\theta_D/T}$

$C_v \to 3R$（古典論と一致）