物性物理学

戸田盛和
小口武彦
高野文彦
共著

物性物理学

戸 田 盛 和
小 口 武 彦
高 野 文 彦
共著

朝 倉 書 店

物性物理学

昭和 39 年 3 月 30 日　初版発行

著作者　戸田盛和
小口武彦
高野文彦

発行者　朝倉鉱造
東京都新宿区東五軒町 55

印刷者　斎藤貞子
東京都千代田区飯田町 1 の 18

発行所
株式会社　朝倉書店
東京都新宿区東五軒町 55
電話東京 (260) 0141 (代)
振替口座東京 8673 番
自然科学書協会会員

日月印刷・渡辺製本

物 理 定 数

光の速さ（真空中）	$c = 2.997930\times10^{10}$cm/秒 $= 2.997930\times18$m/秒
万有引力の定数	6.670×10^{-8} ダイン・cm^2/g^2 $= 6.670\times10^{-11}$ ニュートン・m^2/kg^2
アボカドロ数 （1モル分子数）	$N_0 = 6.025\times10^{23}$
シュミット数 1cm^{3}中の気体分子数 (0°C, 1 気圧)	$n = 2.687\times10^{19}$/cm^3
0°C, 1 気圧の気体 1モルの体積	22.42 リットル
気体定数	$R = 8.317\times10^7$ エルグ/度 $= 8.317$ ジュール/度 $= 1.986$ カロリー/度
ボルツマン定数	$k = R/N_0 = 1.380\times10^{-16}$ エルグ/度 $= 1.380\times10^{-23}$ ジュール/度
熱の仕事当量	$J = 4.186\times10^7$ エルグ/度 $= 4.186$ ジュール/度
絶対零度	$0°\mathrm{K} = -273.15°\mathrm{C}$
ファラデー定数	$eN_0 = 96521.9$ クーロン/グラム当量
電子の電荷—e	$e = 1.60206\times10^{-19}$ クーロン $= 4.80286\times10^{-10}$esu
電子の質量	$m = 9.1083\times10^{-28}$g $= 9.1083\times10^{-31}$kg
水素原子の質量	$m_H = 1.6733\times10^{-24}$g $= 1.6733\times10^{-27}$kg $m_H/m = 1836.12$
プランク定数	$h = 6.62517\times10^{-27}$ エルグ・秒 $= 6.62517\times10^{-34}$ ジュール・秒 $\hbar = h/2\pi = 1.054\times10^{-27}$ エルグ/秒 $= 1.054\times10^{-34}$ ジュール/秒
ボーア半径	$a_0 = \hbar^2/me^2 = 5.2915\times10^{-9}$cm $= 5.2915\times10^{-11}$m
ボーア磁子	$\mu_B = he/4\pi mc = 0.92731\times10^{-20}$ エルグ/ガウス $= 0.92731\times10^{-27}$ ジュール/ガウス
陽子の磁気モーメント	1.41044×10^{-23} エルグ/ガウス $= 1.41044\times10^{-30}$ ジュール/ガウス
リュードベルク定数 （質量無限大の原子核）	$R_\infty = 1.09737\times10^5$/cm $= 1.09737\times10^7$/m
電子ボルト	1eV $= 1.60206\times10^{-12}$ エルグ $= 1.60206\times10^{-19}$ ジュール
^{86}Kr の橙色のスペクトル線の波長 λ_{Kr}	1 メートル $= 1650763.73\lambda_{Kr}$
重力の標準加速度	$g_n = 980.665$cm/秒^2 $= 9.80665$m/秒^2
標準気圧(mmHg)	1.013250×10^6 ダイン/cm^2 $= 1.013250\times10^5$ ニュートン/m^2

エ ネ ル ギ ー 換 算 表

	エルグ	カロリー	電子ボルト	°K	cm^{-1}	1モルに対する値
1エルグ=	1	2.390×10^{-8}	0.6243×10^{12}	0.7245×10^{16}	0.5036×10^{16}	
1カロリー=	4.184×10^7	1	0.2612×10^{20}	0.3031×10^8	0.2107×10^{24}	
1電子ボルト=	1.602×10^{-12}	3.829×10^{-20}	1	1.161×10^4	0.8067×10^4	23.055キロカロリー/モル
1°K=	1.380×10^{-16}	3.299×10^{-24}	0.8617×10^{-4}	1	0.6951	1.986カロリー/モル
1cm^{-1}=	1.986×10^{-16}	4.746×10^{-24}	1.240×10^{-4}	1.439	1	2.859カロリー/モル

°K は絶対温度 T=(エネルギー/k) をあらわす(kT は分子運動のエネルギー)

第4行は 1°K に対する分子運動のエネルギー，すなわちボルツマン定数 k の値

cm^{-1} は波数，すなわち波長 λ の逆数 $1/\lambda$ をあらわす．光速度を c とするとき，エネルギー量子（光子）$=h\nu=hc/\lambda$ の関係を表示してある（h はプランク定数，ν は光の振動数）．°K と cm^{-1} の関係は$T=h\nu/k$.

は し が き

物質の力学的，熱的，あるいは電磁気的性質は物質を構成する要素である分子・原子・イオン・電子などの性質の反映である．物質の構造を調べ，またその性質を調べることによってこれら構成要素に対する知識が深かめられ，あるいは構成要素について知られた知識をもとにして物質の性質が解明される．物質の構成要素はきわめて多数であるが，これら要素は力学や電磁気学の法則にしたがって力を及ぼし合い，運動している．この微視的な世界の性質と，われわれの観測にかゝる巨視的な物質の性質との間をつなぐものが統計力学である．本書は統計力学の考え方を述べた上で，物質の性質を扱う物理学を総括的に記述したものである．

物理学のこの分野は物理学の他の分野を専攻する上でも必要であり，理工学の各専門にとっても不可欠になっている．統計力学や固体論について，それぞれ優れた著書は外国にもあるけれども，これらを一冊の本として適当な大きさにまとめた著書は見当らなかった．本書はこの分野に関する知識を手頃な分量にまとめて，多くの方々に役立つようにと心掛けて作り上げたものである．著者の三人は物理学教室において学部と大学院の学生に対してこの方面の講義を行なってきた経験にもとづいて事項を整理し，できるだけわかりやすく記述することに努めた．

物質の性質に関する学問はきわめて広範囲にわたる．本書は基礎的な考え方と事項とはできるだけ省略しないようにしたが，細かい問題は割愛せざるを得なかったところもある．こうして全体の構成をつり合いの取れた，近づきやすいものとすることに努めた．しかし，そのために厳密さを犠牲にはしなかった積りである．

第1章に気体分子運動論をおいたのは，それがわかりやすく，またそれ自身広く使われる価値を持っているからである．第2章では統計力学と熱力学の基礎事項を述べ，第3章で気体と液体，第4章で協力現象の統計力学を述べてあ

る．第5章は熱輻射と固体の比熱とを扱い，量子力学・場の量子化の具体的な例としても考察している．このような準備をしておいて，第6章で量子統計の一般的事項を述べる．第7章からは固体論が主になり，まず金属自由電子の考えによって金属の一般的性質を概観し，第8章で結晶の中の電子の運動をあらためて考察する．第 9 章は半導体の性質とそれを調べる上の基本的事項を述べ，半導体を利用した電気的素子についても述べる．第 10 章は誘電体の性質を扱いこれを主に連続的な媒質の中にある分子の電気的性質として考察する．第 11 章は結晶の構造がなまに入ってくるイオン結晶の問題にあてられている．第 12 章は原子とイオンの基礎的性質を量子論によって述べ，磁性体の諸性質を扱う．最後の第 13 章は液体ヘリウムと超伝導を含む極低温の記述に当てられている．各章には問題を加えて学習を確かにするようにした．

本書が読者の物性物理学に対する基礎的な理解を深めるのに役立てば著者らの大きな喜びである．

本書の出版にあたっては種々の御配慮をいただいた朝倉書店の工藤健二氏および中沢淳吾氏に厚く感謝する次第である．

1964 年 2 月

著者一同に代って

戸 田 盛 和

目　　次

第1章　気体分子運動論

§1.　気体の分子運動

すべての気体は温度があまり低くなく，密度があまり大きくなければつぎの二つの法則にしたがう．

（i）　Boyle の法則：一定量の気体の体積は，温度が一定のとき，圧力に反比例する．

（ii）　Charles の法則：一定量の気体の体積は，圧力が一定のとき，温度が摂氏で1度上るごとに，0°C のときの体積の $\frac{1}{273.15}$ ずつ膨張する．

気体の圧力を p，体積を V とし，摂氏温度を θ°C とすれば，上の二つの法則は **Boyle-Charles の法則**（気体法則）

$$pV = C(\theta+273.15) \tag{1.1}$$

にまとめられる．C は気体の量に比例する．0°C，1気圧のとき，$V = 22414$ cm^3 の体積をしめる気体は，この気体の物質の1モルである．1モルに対する上式の C の値を**気体定数**とよび，R であらわす．n モルに対する Boyle-Charles の法則は

$$pV = nRT \tag{1.2}$$

と書ける．ここに

$$T = \theta+273.15 \tag{1.3}$$

を**絶対温度**という*．(1.2) のように圧力，体積，温度の間の関係をあらわした式を一般に**状態方程式**あるいは**状態式**とよぶ．

気体定数 R は気体の種類によらない万有定数である．その値は，たとえば標準状態（0°C，1気圧）をとれば求められる．すなわち $p = 1$ 気圧 $= 1.013 \times 10^6$ dyn/cm^2, $T = 273.15$(0°C) とすれば，1モルの気体に対し，$V = 22414$ cm^3 であるから，計算により

---

*　絶対温度を °K であらわす．統計力学・熱力学で定義される絶対温度と同じである．第2章参照．

$$R = 8.315 \times 10^7 \, \mathrm{erg/^\circ K}$$
$$= 1.987 \, \mathrm{cal/^\circ K}.$$

実際の気体では，低温のとき，圧力の高いときに Boyle-Charles の法則からの偏差が生じる．気体が液化する現象もこの法則からのずれを物語っている．しかし大まかな計算では，たとえば液化する直前の水蒸気なども Boyle-Charles の法則にしたがうとしてよい．1気圧の下ではヘリウムは $-269°\mathrm{C}$ まで温度をさげないと液化しない．これはもっとも液化しにくい物質であって，もっともよく Boyle-Charles の法則にしたがう物質である．ヘリウムを使ってその状態方程式から温度を測れば，きわめて低温まで測定できる．このような温度計を**気体温度計**といい，実験室などで使われる．温度・圧力・密度によらず，いつも Boyle-Charles の法則に従う気体を想像し，これを**理想気体**とよぶ．この定義は，温度を完全に定義しないと意味がないが，厳密な定義は第2章に述べる．

気体の状態式がこのように簡単で，共通であることは，気体の分子的な構造がきわめて簡単であることを想像させる．液体や固体では，分子がほとんどぎっしりと集っているが，これらが気化するとふつう 1000 倍以上の体積の気体になることから，気体の分子はほとんど自由に運動し得ると考えられる．

気体のもっとも簡単な模型として，分子を自由に運動する粒であるとして気体のいろいろの性質を説明する理論を**気体分子運動論**という．気体の圧力は気体の分子が容器の壁にあたってはね返るときに壁に及ぼす力によるものである．分子を弾性球と考え，壁をなめらかな平面とし，衝突は完全弾性衝突として，気体の圧力を計算しよう*.

分子が壁にぶつかるとき，壁に平行な速度成分は変化しない．壁に力を及ぼすのは壁に垂直な速度成分の変化だけである．分子の壁に垂直な速度成分を u

---

* 実際には分子が壁に衝突するとき壁にエネルギーを与え，壁から離れるときに壁の分子からエネルギーをもらったりする．また壁に吸着されたりする．しかし平衡状態では平均において壁に到達する分子と同数の分子が壁から離れていかなければならないので結果にこれは影響しない．

とすると，衝突によって壁からはね返るときは $-u$ の速度成分をもつことになる．したがって壁に垂直な運動量の変化は，m を分子の質量として，$2mu$ である．このような運動をする分子が単位体積に n_u 個あるとすると，壁の単位面積には1秒間に $n_u u$ 個の分子があたるので，1秒間の運動量変化の総和は $2n_u mu^2$ である．壁に向う向きを $u>0$，壁からはなれる向きを $u<0$ とする．壁の単位面積が1秒間にうける分子の運動量の総和は圧力である．したがって圧力 p はいろいろの速度の分子がある場合

$$p=\sum_{u>0} 2n_u mu^2 \tag{1.4}$$

と書ける．ここに $\sum\limits_{u>0}$ は $u>0$ の範囲で u について和をとることを意味する．分子運動は向きを逆にしても同等であるから，$u<0$ の範囲の和を $\sum\limits_{u<0}$，u の全範囲の和を $\sum\limits_{u}$ とすれば

$$\sum_{u>0} n_u u^2=\sum_{u<0} n_u u^2=\frac{1}{2}\sum_{u} n_u u^2. \tag{1.5}$$

分子の総数を N，気体の体積を V とすると平均として単位体積には $\frac{N}{V}$ 個の分子がある．u^2 の平均を $\overline{u^2}$ とすれば

$$\sum_{u} n_u u^2=\frac{N}{V}\overline{u^2} \tag{1.6}$$

である．u は一方向の速度成分であったから，u に垂直な二つの方向の速度成分を v，w とし，分子の速度を c とすれば

$$c^2=u^2+v^2+w^2$$

であるが，速度の分布は方向によらないから，平均値は

$$\overline{u^2}=\overline{v^2}=\overline{w^2}=\frac{1}{3}\overline{c^2} \tag{1.7}$$

の関係がある．したがって (1.5) (1.6) と (1.7) とを (1.4) に代入すれば

$$pV=\frac{1}{3}Nm\overline{c^2} \tag{1.8}$$

が得られる．$E=\frac{1}{2}Nm\overline{c^2}$ は分子の進行運動エネルギーである．これを用いると

$$pV = \frac{2}{3}E \tag{1.9}$$

となる．これを **Bernoulli の式**という．これを Boyle-Charles の法則と比べると分子の運動のエネルギーの平均値として

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_0}T \tag{1.10}$$

が得られる．ここに N_0 は1モルの気体の分子総数であり，**Avogadro 数**とよばれている．

Avogadro は化学反応，ことに気体反応の法則性を説明するために Avogadro の法則を導いた．これによれば，同温，同圧の一定容積の気体に含まれる分子の数に気体の種類によらない．この法則ははじめ仮設として提唱されたが直接実験的にも証明されている（§ 9. 参照）．また統計力学では当然なこととして帰結される．Avogadro の法則を用いると1モル中の分子数 N_0，すなわち Avogadro 数は物質の種類によらないことがわかる．1モルの物質の分子数は測定により

$$N_0 = 6.025\times10^{23}$$

であることが知られている．$k = R/N_0$ を **Boltzmann 定数**という．その値は

$$k = 1.381\times10^{-16}\mathrm{erg/^\circ K}.$$

m を分子1個の質量とすれば $M = N_0 m$ は1モルの質量であり，分子量にほかならない．これを用いると気体分子の速度の2乗平均根は

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{1.11}$$

となる．これは気体分子の速度のめやすである．たとえばヘリウムでは分子量は $M = 4$ であり，$T = 273^\circ\mathrm{K}$ において

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3\times8.315\times10^7\times273}{4}}\ \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}} \fallingdotseq 1300\mathrm{m/sec}.$$

分子の速度は絶対温度の平方根 $\sqrt{T}$ に比例し，質量の大きい分子ほど速度は小さい．気体が小さな孔から真空中へ吹き出す速度は温度が一定のとき分子量の平方根に反比例する．これを **Graham の法則**という．これは上記のことで

説明される．気体の密度を ρ とれば1モルの体積 V との間に $\rho=M/V$ の関係があるので Boyle-Charles の法則を用いれば

$$\sqrt{\overline{c^2}}=\sqrt{\frac{3p}{\rho}} \tag{1.12}$$

とも書ける．気体分子の速度が気体中の音速（§ 3. 参照）と同程度であることも注目される．

§ 2. 気体の比熱

前節 (1.9) によれば，1モルの気体は運動エネルギー

$$E=N\frac{1}{2}m\overline{c^2}=\frac{3}{2}RT \tag{2.1}$$

をもつ．この気体の1モルの熱容量，すなわち分子熱（モル比熱ともいう）は

$$C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R \tag{2.2}$$

であることになる．ただし偏微分は体積 V を一定にして T で微分することを意味する．この意味では C_v 定積分子熱である．実測によればあまり温度が低すぎなければ気体の分子熱は温度によらない (**Regnault の法則**)．そして He, Ne, A, などの定積分子熱は実際 $\frac{3}{2}R$ に等しい．これらの分子はただ1個の原子からなる単原子分子である．(2.1) は分子の進行のエネルギーを考えたものであり，単原子分子は進行のエネルギーだけをもつとしてよいことになる．

表 1.1 に示されているように H_2, N_2, O_2 などの気体の定積分子熱は $\frac{3}{2}R$ よりも大きい．これらの定積分子熱はだいたい

$$C_v=\frac{5}{2}R \tag{2.3}$$

に等しい．したがってこれらの分子は進行運動のエネルギーのほかに分子自体がある種のエネルギーをもっていると考えなければならない．これらの分子は2個の原子からなる2原子分子であって，だんごを二つくしざしにしたような形をしている．2原子分子の分子熱が単原子分子よりも R だけ大きいのは，2原子分子が回転するためであると考えられる．