

1. 単元系結晶固体の比熱は主に格子振動に起因する。十分に高温では、“運動の自由度 1 つにつき、 $k_B T/2$ の熱エネルギーが配分される”という（古典力学的）エネルギー等分配則が適用できるとして、その比熱の値がモルあたりおおよそ $3R$ になることを説明せよ。

結晶固体中で各原子は互いにバネでつながれている振動系になっていると見なせる。 x, y, z 方向に独立的に振動すると考えれば、1 モルあたりに $3N$ 個の調和振動子（弾性バネと質量からなる振動系）が存在することに対応する。ここで、1 個の調和振動子について考えると、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの時間平均は等しい、すなわち運動エネルギーに対応する自由度以外にポテンシャルエネルギーに対応する自由度も存在する。よって、結晶固体 1 モルあたりには $3N \times 2 = 6N$ の運動の自由度があることになり、これに $k_B T/2$ を掛けたものが内部エネルギー（格子振動のエネルギー）として与えられる。従って、結晶固体のモルあたりの比熱は $6N \times k_B T/2$ を T で微分した $3R$ になると期待される。

2. 教科書 P.115、図 1 の実線及び破線は、結晶の格子振動が熱エネルギーでどのように励起されると考えたときの温度変化であるか説明せよ。

実線は結晶の格子振動を量子化された調和振動子（フォノン）と見なし、そのときにプランク分布から求まる温度 T において励起されるフォノンの個数に対する期待値 $\langle n \rangle$ を示す。ここで、プランク分布は角振動数 ω の調和振動子のエネルギー状態が量子化されることを考慮して導かれるものである（エネルギー準位が量子化されているため $\hbar\omega \gg k_B T$ となる低温では熱エネルギーでより高いエネルギー準位への励起ができず、実質的な熱エネルギーの吸収が起きない）。一方、古典論では格子振動のエネルギーは連続的に変化し、熱エネルギー、すなわち温度に比例してそのエネルギーは増大する。破線は格子振動のエネルギーを古典的に考えた場合であり、温度に比例して直線的な増大を表す。

注意；量子力学によると調和振動子のエネルギーは量子数 n を用いて $\varepsilon = \hbar\omega(n + 1/2)$ と表される。ここで、絶対零度でも調和振動子は零点振動と呼ばれる振動をしており、そのときのエネルギー $\hbar\omega/2$ は零点エネルギーと呼ばれる。

図 1 ではこの零点振動による因子 $1/2$ は考慮されていない。