9.6 調和振動子 (古典)

- 1 次元, 1 粒子 (1 個の調和振動子)

(1)
$$E(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

○ 分配関数

(2)
$$\begin{aligned} Z &= \int e^{-\beta E(q,p)} \frac{dqdp}{2\pi\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2}m\omega^2 q^2} dq \\ &= \frac{1}{\hbar\omega\beta} \end{aligned}$$

○ エネルギー

(9. 5. 8) より

(3)
$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = \frac{\partial}{\partial\beta}\log\hbar\omega\beta = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

(9.4.10) より，$\langle p^2/2m \rangle = k_B T/2$ だったから，

(4) $$\left\langle \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \, . \quad \text{(エネルギー等分配則)}$$

● 固体の比熱

N 個の原子が 3 次元の結晶構造を成している．(と考えるモデル)
各原子は格子点のまわりで微小振動する．
$\Longrightarrow$ (独立な)$3N$ 個の調和振動子．
式 (2) より，

(5) $$Z = \left(\frac{1}{\hbar\omega\beta} \right)^{3N} \, .$$

式 (3) と同様にして，エネルギーは

(6) $$\langle E \rangle = 3N k_B T \, .$$

(定積) 熱容量は，$(U = \langle E \rangle)$

(7) $$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B = 3nR\,.$$

モル比熱は

(8) $$c_V = 3R \simeq 3 \times 8.31\,\mathrm{J/mol \cdot K} \simeq 6\,\mathrm{cal/mol \cdot K}\,.$$

デュロン–プティ (Dulong–Petit) の法則.
(物質の種類，温度に依存しない．)
高温で成立．(低温で小さくなり，物質に依存．)