

3.3 固体热容的量子理论

经典理论的困难

Einstein 模型

Debye 模型

晶格振动对热容的贡献的严格计算

热容是固体原子热运动在宏观性质上的最直接体现，因而对固体原子热运动的认识实际上首先是从固体热容研究开始的，并得出了原子热运动能量是量子化的这个无可争辩的结论。我们讨论固体热容仍是以揭示原子热运动特征为目的，而完整地介绍热容统计理论应是统计物理的内容。

固体热容由两部分组成：一部分来自晶格振动的贡献，称为晶格热容；另一部分来自电子运动的贡献，称为电子热容。除非在极低温度下，电子热容远比晶格热容小（常温下只有晶格热容的1%）。这里我们只讨论晶格热容。

经典理论的困难

- Dulong - Petit 1819 年发现大多数固体常温下的摩尔热容量差不多都等于一个与材料和温度无关的常数值 ($25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), 这个结果就称为 Dulong - Petit 定律。
- 根据经典统计中的能量均分定理, 受简谐力作用的原子像一组谐振子, 每个自由度的平均总能量为 $k_B T/2$, 一摩尔固体中有 N_A 个原子, 每个原子有六个自由度对能量有贡献 (三个方向上的动能, 三个方向上的势能), 所以每摩尔晶体晶格的振动能为:

$$\bar{E} = 6N_A k_B T/2 = 3N_A k_B T \quad \Rightarrow$$

$$C_p \simeq C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N_A k_B = 3R = 24.94 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

- 实验上发现室温下钻石、石墨等比热低于 $3R$ 。而且随着低温技术成熟, 人们发现晶体比热随温度降低而减小, 远低于能量均分原理预言 $3R$ 。从能量均分原理角度来看, 似乎某些自由度在低温下消失了。当初被称为自由度退化问题。

二、Einstein 模型

1907 年 Einstein 用量子论解释了固体热容随温度下降的事实，这是 1905 年 Einstein 首次用量子论解释光电效应后，量子论的又一巨大成功。这是第一次从理论上理解了低温下热容减小的行为，极大提高了量子力学的接受度。所以它的意义远远超过了解释固体热容本身的价值。

Einstein 保留了原子热振动可以用谐振子描述的观点，但放弃了能量均分的经典观念，而假定其能量是量子化的：

$$\varepsilon_i = (n_i + 1/2)\hbar\omega_i$$

在与环境温度处于热平衡状态时谐振子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

当 $k_B T \gg \hbar\omega_i$ 时，即高温下：

$$\bar{\varepsilon}_i \simeq k_B T$$

和经典理论是一致的，只是在低温下量子行为才是突出的。

Einstein 模型

为确定谐振子的平均能量，Einstein 又做了一个极为简单的假定，他假定晶体中，每个原子和周围原子的相互作用可以用谐振子势表示。每个原子只能在平衡位置附近振动，而且这些原子振动之间没有关联，所有原子都以同一频率 ω_E 独立地振动。因而在一定温度下，由 N 个原子组成的晶体的总振动能为：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \right] = \frac{3N\hbar\omega_E}{2} + \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}$$

热容

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3N\hbar\omega_E \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \frac{\hbar\omega_E}{k_B T^2} \quad \boxed{\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B} \\ &= 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\ &= 3Nk_B f_E(\Theta_E/T) \end{aligned}$$

$f_E(\Theta_E/T)$ ：Einstein 函数。 $f_E(x)$ 是一个普适的函数，晶体的所有信息均包含在 Θ_E 中。

热容

- 高温热容

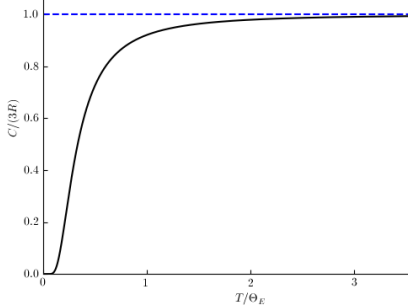
$$T \gg \Theta_E \Rightarrow \Theta_E/T \ll 1$$

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\ &= 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \Theta_E/T + \dots}{(1 + \Theta_E/T + \dots - 1)^2} \\ &\simeq 3Nk_B \end{aligned}$$

- 低温热容 $T \ll \Theta_E \Rightarrow \Theta_E/T \gg 1$

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\ &\simeq 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{e^{2\Theta_E/T}} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \end{aligned}$$

$$T \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow 0$$



三、Debye 模型

Einstein 把固体中各个原子的振动看作相互独立的，因而 $3N$ 个振动频率都相同。而实际原子之间有很强的相互作用，振动格波的频率不是固定的，而是有一个分布。

Debye (1912) 修正了原子是独立谐振子的概念，而考虑晶格的集体振动模式，他假设晶体是连续弹性介质，原子的热运动以弹性波的形式发生，波矢为 \mathbf{q} 的弹性波频率为 $\omega_{\mathbf{q}} = v_s |\mathbf{q}|$ 。每一个弹性波振动模式等价于一个谐振子，能量是量子化，允许的能量间隔为 $\varepsilon_{\mathbf{q}} = \hbar \omega_{\mathbf{q}}$ 。为了在高温下和实验符合，Debye 进一步规定了一个弹性波频率上限 ω_D ，称之为 Debye 频率。

Debye 频率

因为由 N 个原胞（每个原胞只有一个原子）组成的晶体其自由度为 $3N$ ，所以只能有 $3N$ 种振动模式，故：

$$3N = \sum_{\lambda \mathbf{q}} 1 = \int d\omega \sum_{\lambda \mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\lambda \mathbf{q}}) = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega$$

代入弹性波的态密度：

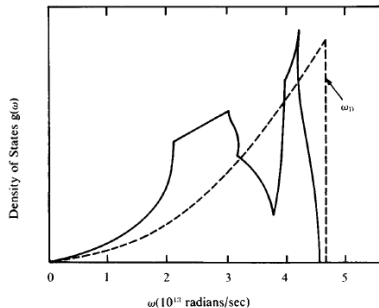
$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad \omega = v_s q$$

$$3N = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega_D^3$$

$$\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 v_s^3}{V} \right)^{1/3} = (6\pi^2 n)^{1/3} v_s$$

定义 Debye 温度 Θ_D 和 Debye 波数 q_D

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad q_d = \frac{\omega_D}{v_s} = (6\pi^2 n)^{1/3}$$



Debye 热容

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_{\lambda\mathbf{q}} \overline{\varepsilon_{\lambda\mathbf{q}}} = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/2 \quad \text{零点能, 与温度无关} + \sum_{\lambda\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \\ &= \int d\omega \sum_{\lambda\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\lambda\mathbf{q}}) \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1} = \int d\omega \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \sum_{\lambda\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\lambda\mathbf{q}}) \\ &= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} g(\omega) d\omega \quad \boxed{x = \hbar\omega/k_B T} \\ &= \int_0^{\omega_D} \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{3V\omega_D^2}{2\pi^2 v_s^3} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3 = (k_B \Theta_D)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx\end{aligned}$$

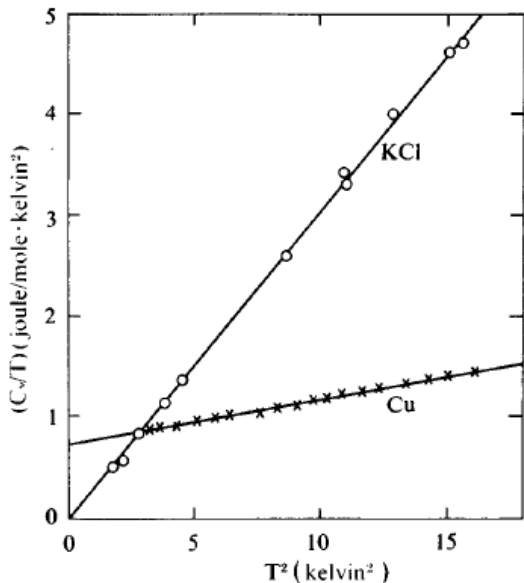
低温极限

- 低温: $\Theta_D \gg T$ $\Theta_D/T \gg 1$

$$\begin{aligned}\bar{E} &= 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx && \boxed{= \frac{\pi^4}{15}} \\ &= \frac{3Nk_B \pi^4}{5} T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \\ C_V &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 Nk_B \propto T^3\end{aligned}$$

这个结果不同于 Einstein 模型的结论，被称作德拜 T^3 定律，和实验结果符合。这是因为低温下，只有波长长的声学模式（低 ω ）被热激发，高能量的被冻结，弹性波近似恰好符合低温时的情况。所以给出了符合实验的结果。

低温极限



低温下 KCl 和 Cu 的比热。横坐标为 T^2 ，纵坐标为 C/T 。二者 C/T 和 T^2 都成线性关系。

KCl 为绝缘体，低温下只有声子对热容有贡献， $C \propto T^3$ ，因此 $C/T = bT^2$ —— T^2 直线过原点。

Cu 为金属，低温下除了声子热容 $\propto T^3$ 之外，还有电子对热容的贡献 $\propto T$ ， $C/T = a + bT^2$ —— T^2 直线不过原点。

Blakemore Fig.2-21

低温极限

- 低温下声子对热容的贡献正比与 T^3 ，这可以通过简单的数量级估算即可得出。
- 在非常低的温度下，由于短波声学声子和光学声子的能量太高，不会被热激发，而被“冷冻”下来。所以这些声子对热容几乎没有贡献。只有那些 $\hbar\omega \leq k_B T$ 的长波声学声子才会被热激发。因此，低温下晶格热容的贡献主要来自于长波声学声子的贡献。
- 长波声学声子的能量为 $\hbar v_s q$ ，因此能够被热激发声子的波矢 $q \leq q_T = k_B T / (\hbar v_s)$ 。因此能够被激发起来的声子模式数目和总模式数目之比差不多是 $(q_T/q_D)^3$ ，也就是能够被激发起来的声子模式为 $3N(q_T/q_D)^3 = 3N(k_B T / \hbar\omega_D)^3 = 3N(T/\Theta_D)^3$ 。
- 有能量均分原理，每个激发模式对能量贡献为 $k_B T$ ，因此声子内能为 $U = 3N(T/\Theta_D)^3 k_B T$ ，热容为 $C_V = \partial U / \partial T = 12Nk_B(T/\Theta_D)^3 \propto T^3$ 。

高温极限

- 高温: $\Theta_D \ll T$ $\Theta_D/T \ll 1$

$$\begin{aligned}\bar{E} &= 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{x + \dots} dx = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx \\ &= 3Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 (\Theta_D/T)^3 = 3Nk_B T\end{aligned}$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B$$

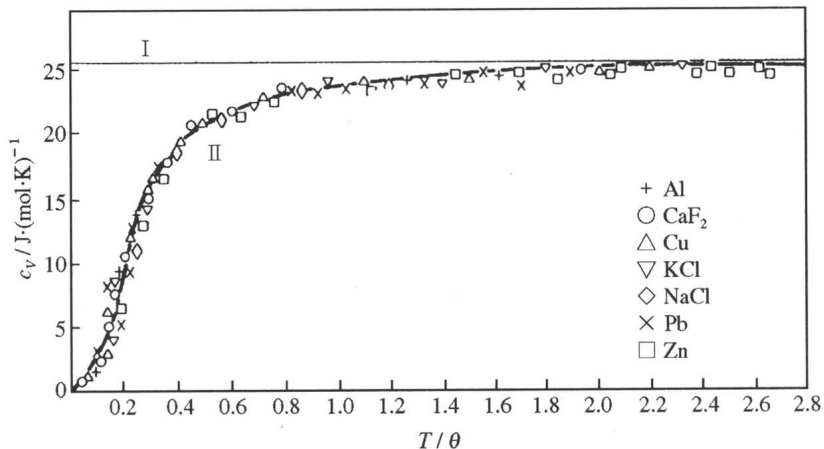
高温下恢复到经典的结果

- 一般情况需要数值计算积分，得到的结果是

$$C_V = 3Nk_B f_D(\Theta_D/T)$$

和 Einstein 理论一样，这也是一个普适函数，不同材料唯一不同就是 Debye 温度不同。只要选出恰当的德拜温度数值，该表达式给出的理论曲线可以很好的拟合实验曲线。

Debye 理论和实验比较



阎守胜《固体物理基础》 Fig5.6

一些材料的比热和温度的关系。以 T/Θ_D 为横坐标，这样消除了不同物质的区别，突出反映 Debye 理论的普适性。

Debye 温度

元 素	Θ_D	Θ_{D0}	元 素	Θ_D	Θ_{D0}
Li	337	370	Ge	370	370
Na	150	158	Pb	85	108
K	100	91	Bi	120	118
Cu	310	348	Zn	250	310
Ag	220	225	Hg	100	72
Au	180	164	Cr	430	585
Mg	330	342	Mn	420	450
Ca	230	229	Fe	460	464
Al	385	426	Co	440	443
C(金刚石)	2050	2200	Ni	440	440
Si	630	640	Pt	225	221

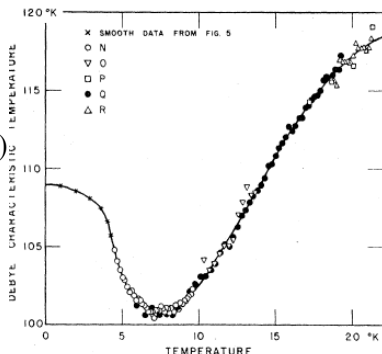
阎守胜《固体物理基础》Tab 5.1

一些元素的 Debye 温度。 Θ_D 是在 $T \approx \Theta_D/2$ 处拟合结果； Θ_{D0} 是在低温下 $T \approx 0$ 处拟合的。除了钻石、硅等少数外，其它材料的 Θ_D 都很低于或者接近室温。这也是为什么只有钻石室温下显著偏离 Dulong-Petit 定律。

Debye 温度

- 德拜理论提出后相当长一段时间内曾被认为与实验相当精确的符合，因为在低温下只有长波长的声学模式才能够被热激发。而这些模式恰恰可以被近似为连续弹性介质。短波长模式的能量很高，因此在低温下不被占据。
- 然而随着低温测量技术的发展，越来越暴露出德拜理论与实验间仍存在偏差，不同温度下得到的德拜温度数值不同就是德拜理论局限性的明证。

- 一个常用的比较理论与实验的办法是在各个不同温度下令理论函数 $C_v(T/\Theta_D)$ 与实验值相等而定出 Θ_D 。假若德拜理论精确成立，各个温度下确定出的 Θ_D 都应该相同。但实际证明不同温度下得到的 Θ_D 是不同的。



In 的 Debye 温度, Phys. Rev. **92**, 258 (1953)。

积分计算

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{\infty} t^3 e^{-t} dt \quad \boxed{= \Gamma(4) = 3! = 6} \\ &= 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 6 \zeta(4) = 6 \times \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}\end{aligned}$$

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \quad \boxed{\text{Riemann 函数}}$$

$$\zeta(2) = \sum_n \frac{1}{n^2} = 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots = \frac{\pi^2}{6} = 1.6449340668482264$$

$$\zeta(4) = \sum_n \frac{1}{n^4} = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots = \frac{\pi^4}{90} = 1.082323233711138$$

Euler 公式

如果你被困在无人岛上，手机、平板和电脑都没电，闲极无聊想找点乐子

$$\begin{aligned}\frac{\sin z}{z} &= \left(1 - \frac{z}{\pi}\right)\left(1 - \frac{z}{-\pi}\right)\left(1 - \frac{z}{2\pi}\right)\left(1 - \frac{z}{-2\pi}\right)\left(1 - \frac{z}{3\pi}\right)\left(1 - \frac{z}{-3\pi}\right)\cdots \\ &= \left(1 - \frac{z^2}{\pi^2}\right)\left(1 - \frac{z^2}{2^2\pi^2}\right)\left(1 - \frac{z^2}{3\pi^2}\right)\left(1 - \frac{z^2}{4^2\pi^2}\right)\cdots \\ &= 1 - \frac{z^2}{\pi^2}\left[\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots\right] \\ &\quad + \frac{z^4}{\pi^4}\left[\frac{1}{1^2 \cdot 2^2} + \frac{1}{1^2 \cdot 3^2} + \cdots + \frac{1}{2^2 \cdot 3^2} + \frac{1}{2^2 \cdot 4^2} + \cdots\right] + \cdots \\ &= 1 + S_2 z^2 + S_4 z^4 + \cdots\end{aligned}$$

$$\frac{\sin z}{z} = 1 - \frac{z^2}{3!} + \frac{z^4}{5!} - \frac{z^6}{7!} + \cdots$$

$$S_2 = -\frac{1}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} = -\frac{\zeta(2)}{\pi^2}$$

$$\frac{1}{3!} = -S_2 = \frac{1}{\pi^2} \zeta(2) \quad \Rightarrow \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

Euler 公式

如果你被困在无人岛上，手机、平板和电脑都没电，闲极无聊想找点乐子

$$\begin{aligned} S_4 &= \frac{1}{\pi^4} \sum_{i < j} \frac{1}{i^2 \cdot j^2} = \frac{1}{2\pi^4} \sum_{ij} \frac{1}{i^2 \cdot j^2} = \frac{1}{2\pi^4} \left[\sum_{i,j} \frac{1}{i^2 j^2} - \sum_{i=j} \frac{1}{i^2 j^2} \right] \\ &= \frac{1}{2\pi^4} \left[\left(\sum_i \frac{1}{i^2} \right) \cdot \left(\sum_j \frac{1}{j^2} \right) - \sum_i \frac{1}{i^4} \right] \\ &= \frac{S_2^2}{2} - \frac{1}{2\pi^4} \zeta(4) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{5!} = S_4 = \frac{S_2^2}{2\pi^4} - \frac{1}{2\pi^4} \zeta(4) = \frac{1}{72} - \frac{\zeta(4)}{2\pi^4} \Rightarrow \zeta(4) = 2\pi^4 \left[\frac{1}{72} - \frac{1}{120} \right] = \frac{\pi^4}{90}$$

- Basel 问题: $\zeta(2) = \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \dots = ?$, 1650 年提出, 1735 年 Euler 解决。
- Euler 首先计算了 $\zeta(2) \approx 1.64493407$, 发现这个结果和 $\pi^2/6$ 基本相同。然后他试图证明这个结果。
- 利用上面方法他计算出所有 $\zeta(2n)$ 。

四、晶格振动对热容的严格计算

现今，我们已经对晶格振动有了比较严密的理论计算，也有实验的精密测量，因此对晶格热容的了解，可以说已经比较完善了，固体热容测量已经成为我们了解固体结构和性质变化的手段之一。

第 λ 支的格波，频率为 $\omega_\lambda(\mathbf{q})$ ，量子化后平均能量为

$$\overline{\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})} = \frac{\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})}{2} \text{ (零点能)} + \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})\bar{n}_\lambda(\mathbf{q}) \text{ (平均声子数目)} = \frac{\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})}{e^{\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$$

晶格振动的总能量为

$$U = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \overline{\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})} = \int g(\omega) \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] d\omega$$
$$g(\omega) = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \delta[\omega - \omega_\lambda(\mathbf{q})] \quad \text{(声子态密度)}$$
$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \int g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega$$

晶格振动对热容的贡献的严格计算

$$C_V = k_B \int g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega$$

- 晶体热容的计算涉及声子态密度 $g(\omega)$ 。一旦获得 $g(\omega)$ ，我们就可以严格得到晶体热容。
- 但是这是非常困难的任务。
- 有些情况下，第一性原理计算可以提供比较准确的声子能谱和态密度。

混合模型

简化计算有些时候把 Debye 模型和 Einstein 模型混合起来，用 Debye 模型描述声学声子的贡献，Einstein 模型描述光学声子的贡献。

$$g(\omega) = g_D(\omega) + g_E(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} + 3N(n-1)\delta(\omega - \omega_E)$$

n 为原胞里原子个数。