

晶体热学性质

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

2024 年 4 月 16 日

- 1 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型
- 2 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导
- 3 附录

❁ **热容 (heat capacity)** 是热力学的一个物理量，表示物质每升高一个单位温度所需要吸收的能量

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1)$$

热容是一个**广延量 (extensive property)**，即跟物质的质量、体积成正比¹，因此实际常常采用**比热 (specific heat capacity)**，定义为单位质量或体积的热容。

比如水在25 °C 的**等压比热**为 $c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 4.1813 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 。²

- ❁ 固体热容主要有两部分贡献：来自**晶格振动**的贡献，称为**晶格热容**；以及来自**自由电子**的贡献，称为**电子热容**。
- ❁ 除非在极低温下，否则固体热容主要由晶格热容贡献，电子热容占的比例比较小！

¹与之相反，与质量、体积无关的量称为强度量 (intensive property)，比如温度、压强等物理量。

²https://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_specific_heat_capacities

能量均分定理 (Equipartition theorem)

- 达到热平衡 (*thermal equilibrium*) 时, 任何在能量中以二次出现的自由度都有着 $\frac{1}{2}k_B T$ 的平均能量。

“ In *thermal equilibrium*, any degree of freedom (such as a component of the position or velocity of a particle) which appears only *quadratically in the energy* has an average energy of $\frac{1}{2}k_B T$. ”

— Wiki

比如, 平均平移动能、旋转动能以及振动能量

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}I\omega^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}Kx^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2)$$

当量子效应开始显著时, 能量均分不再准确!

- 1819 年, 法国物理学家 Pierre Louis Dulong 和 Alexis Thérèse Petit 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 ($25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 这个结果就称为杜隆—珀蒂定律 (*Dulong-Petit law*)。³
- 根据能量均分定理, 固体中的每个自由度的平均动能和势能都是 $\frac{1}{2}k_B T$, 一摩尔原子总共有 $3N_A$ 个自由度

$$E = 3N_A \times \frac{1}{2}k_B T \times 2 \Rightarrow C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N_A k_B = 24.9433 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3)$$

³https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law

杜隆—珀蒂定律的失败

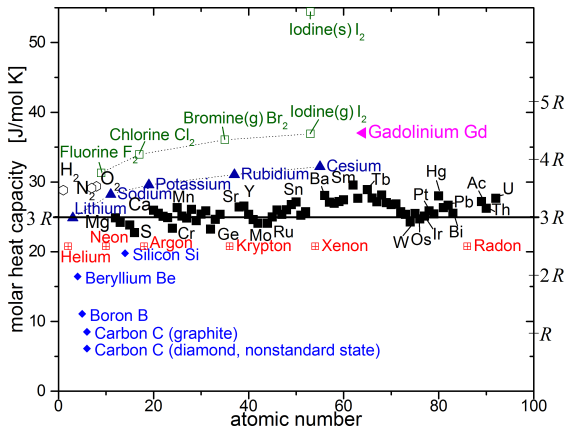


图 - 25 °C 时各种元素的摩尔比热。⁴

杜隆—珀蒂定律对于一些含轻元素、结合比较强的晶体的比热描述不够准确，比如金刚石，硼等。

⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law

杜隆—珀蒂定律的失败

- 根据能量均分定理，**单原子气体**只有 3 个平动自由度，因此摩尔比热为 $\frac{3}{2}N_A k_B$ ；**双原子气体**有 3 个平动、2 个转动和 1 个振动自由度（包括动能和势能），因此摩尔比热为 $\frac{7}{2}N_A k_B$ 。

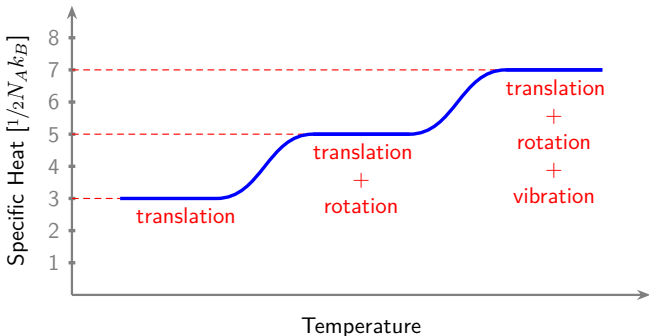


图 - 双原子分子气体摩尔比热随温度变化示意图。

- 实际上，氢气在低温下的摩尔比热仅为 $\frac{3}{2}N_A k_B$ ，表现地跟单原子分子气体一样！这是由于**旋转自由度（角动量）以及振动自由度都是量子化的，低温下量子效应开始显著。**

杜隆—珀蒂定律的失败

✿ 根据杜隆—珀蒂定律，固体的比热不随温度变化，而实际上固体的晶格比热随温度降低而减小！

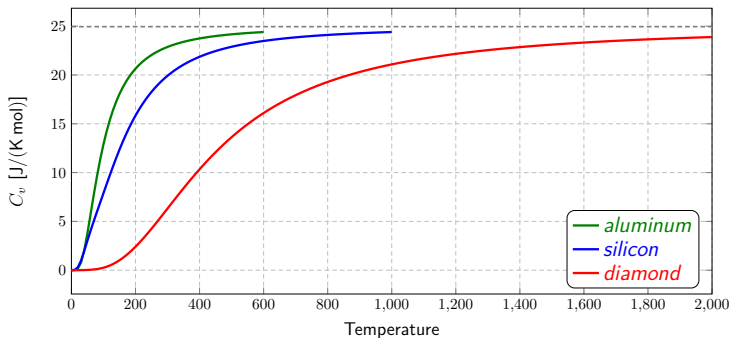


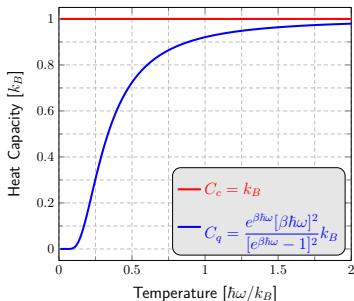
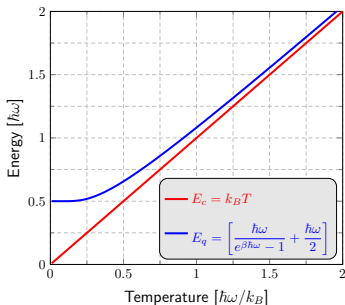
图 - 铝、硅和金刚石的晶格摩尔比热随温度变化关系，数据由 Phonopy 计算得到。⁵

⁵<https://phonopy.github.io/phonopy/setting-tags.html#thermal-properties-related-tags>

一维谐振子

❁ 一维经典谐振子和量子谐振子的总能量、热容与温度的关系：

$$\left[\begin{array}{l} E_c = k_B T \\ E_q = \left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega \end{array} \right] \xrightarrow[\beta = 1/k_B T]{C = \frac{\partial E}{\partial T}} \left[\begin{array}{l} C_c = k_B \\ C_q = \frac{e^{\beta\hbar\omega} [\beta\hbar\omega]^2}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} k_B \end{array} \right] \quad (4)$$



图一 一维经典（红线）/量子（蓝线）谐振子的总能量（左）和热容（右）随温度变化曲线。

❁ 当 $\hbar\omega/k_B T \ll 1$ 时，量子效应不再明显，系统趋于经典。室温300 K 对应于 $\omega = 208.51 \text{ cm}^{-1}$ 或 $f = 6.25 \text{ THz}$ 。

晶格热容的量子理论

✿ 晶格振动可以看成很多相互独立的不同模式声子，对不同模式的声子能量进行求和得到：

$$E^{\text{latt}}(T) = \int d\omega \rho(\omega) \left[\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} \right] \quad (5)$$

Average
Phonon Energy

No. of Phonons

$$= \int d\omega \left[\frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \right] \left[\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} \right] \quad (6)$$

$$= \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1} + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{2} \right] \quad (7)$$

✿ 晶格等容热容就可以写成⁶

$$C_V^{\text{latt}}(T) = \left(\frac{\partial E^{\text{latt}}}{\partial T} \right)_V = \int d\omega \rho(\omega) \left[\frac{e^{\beta\hbar\omega} [\beta\hbar\omega]^2}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} k_B \right] \quad (8)$$

$$= \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} [\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}]^2}{[e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1]^2} k_B \quad (9)$$

✿ 实际晶体的色散关系 $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ 非常复杂，因此常常采用一些近似！

⁶ <https://phonopy.github.io/phonopy/formulation.html#constant-volume-heat-capacity>

- 1 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型
- 2 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导
- 3 附录



Albert Einstein

- ✿ 1907 年爱因斯坦用量子论解释了固体热容随温度下降的事实，这是 1905 年爱因斯坦首次用量子论解释光电效应后，量子论的又一巨大成功量子论的又一巨大成功，对于人们从经典理论的思想束缚中解放出来起了巨大作用，所以它的意义远远超过了解释固体热容本身的价值。
- ✿ 爱因斯坦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，同时假定晶体的色散关系

$$\omega_{q\nu} = \omega_E \quad (10)$$

即假定晶体中所有原子 ($3N$ 个谐振子) 都以同一频率 ω_E 在振动，其中 ω_E 称为**爱因斯坦频率**。

- ✿ 将式(10)代入式(9)中，可以得到

$$C_V^E(T) = 3Nk_B \frac{e^{\beta\hbar\omega_E} [\beta\hbar\omega_E]^2}{[e^{\beta\hbar\omega_E} - 1]^2} \quad (11)$$

其中 N_c 是单胞数， N_a 是胞内原子数， $N = N_a N_c$ 是原子总数。

- ✿ 定义**爱因斯坦温度**： $T_E = \hbar\omega_E/k_B$ ，可以通过和实验曲线拟合得到。

✿ 高温极限 $\beta\hbar\omega_E \ll 1$, 即 $T \gg T_E$:

$$C_V^E(T \rightarrow \infty) \approx 3Nk_B \quad (12)$$

✿ 高温极限跟杜隆—珀蒂定律的结果一致！这是因为当 $T \gg T_E$ 时，谐振子趋于经典。

✿ 低温极限 $\beta\hbar\omega_E \gg 1$, 即 $T \ll T_E$:

$$\begin{aligned} C_V^E(T \rightarrow 0) &\approx 3Nk_B [\beta\hbar\omega_E]^2 e^{-\beta\hbar\omega_E} \\ &= 3Nk_B \left[\frac{T}{T_E} \right]^2 e^{-T_E/T} \quad (13) \end{aligned}$$

✿ 在低温极限下，爱因斯坦模型给出的比热呈**指数衰减**。然而，更精细的实验表明，**低温下晶格比热** $C_V \propto T^3$ ，这说明爱因斯坦假定色散关系为单一频率过于简单。

✿ 爱因斯坦模型适合描述格波中的光学支，因为光学支一般频率宽带比较窄，当 $T \ll \hbar\omega_E$ 时，这些光学支模式基本上是被“冻结”的，因此对比热没有贡献！低温时，对比热起主要贡献的是频率**接近零的声学支**。

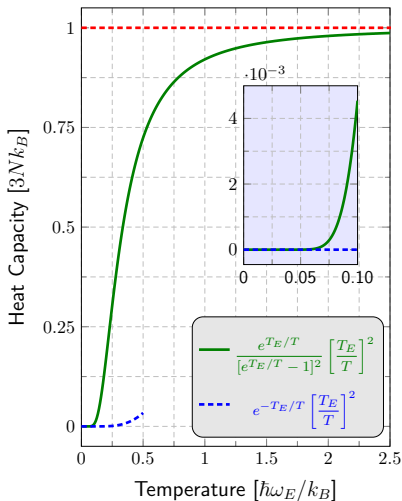


图 - 爱因斯坦模型下热容随温度变化关系 (绿色实线) 及其低温和高温极限。

- 1 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型
- 2 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导
- 3 附录

德拜模型

- 1912 年，**德拜 (Debye)** 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，色散关系为

$$\omega_{\mathbf{q}\nu} = v_g |\mathbf{q}| \quad (14)$$

同时，德拜模型还规定了一个频率的上限，称为**德拜频率** ω_D ，相应的定义**德拜温度 (Debye temperature)** 为

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (15)$$

- 根据上一章的内容，我们知道三维线性色散的态密度为（假设三支声学支群速度一样）

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_g^3} \omega^2 \quad (16)$$

由此，我们可以确定德拜频率，即**态密度的积分等于模式数** $3N$

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega) = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_g^3} = 3N \Rightarrow \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v_g^3} = 3N \Rightarrow \omega_D = \left[\frac{6N\pi^2}{V} \right]^{\frac{1}{3}} v_g \quad (17)$$

- 德拜频率正比于弹性波的声速，而弹性波声速又 $\propto \sqrt{C/\rho}$ ，因此相互作用越强、密度越小的材料德拜频率越高！



Peter Debye

一些材料的德拜温度

根据德拜温度，可以大致估算晶格振动的频率的量级，比如：

$$f_D = \frac{k_B \Theta_D}{2\pi \hbar} = \frac{1860 \text{ K} \times 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{6.62607004 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 38.76 \text{ THz} \quad (18)$$

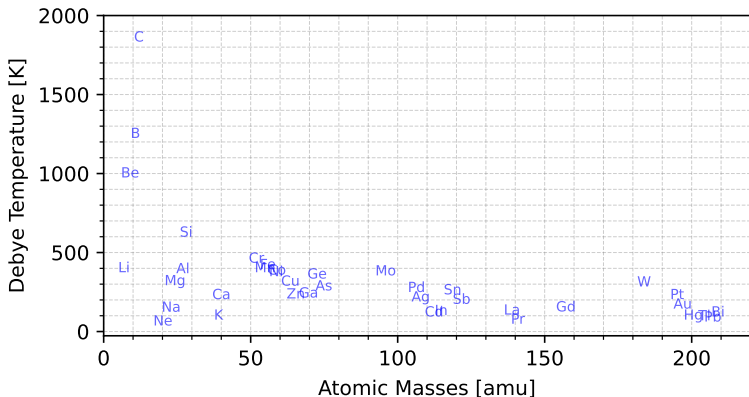


图 - 一些材料的德拜温度与其原子质量的关系，数据来源 Mermin 书 P461，图中 C 代表金刚石，德拜温度高达 $\Theta_D = 1860 \text{ K}$ 。

德拜模型下的热容

✿ 将德拜模型的态密度公式(16)和德拜频率(17)代入式(8)中:

$$C_V^D(T) = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_g^3} \left[\frac{e^{\beta\hbar\omega} [\beta\hbar\omega]^2}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} k_B \right] \quad (19)$$

$$(\beta\hbar\omega \rightarrow x) \Rightarrow = 3k_B \frac{V}{2\pi^2 v_g^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^3} \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} \quad (20)$$

$$\left(\frac{V}{2\pi^2 v_g^3} = \frac{3N}{\omega_D^3} \right) \Rightarrow = \frac{9Nk_B}{\hbar^3 \omega_D^3} \frac{1}{\beta^3} I_1(T) = 9Nk_B I_1(T) \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \quad (21)$$

德拜模型下的热容

✿ 将德拜模型的态密度公式(16)和德拜频率(17)代入式(8)中:

$$C_V^D(T) = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_g^3} \left[\frac{e^{\beta\hbar\omega} [\beta\hbar\omega]^2}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} k_B \right] \quad (19)$$

$$(\beta\hbar\omega \rightarrow x) \Rightarrow = 3k_B \frac{V}{2\pi^2 v_g^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^3} \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} \quad (20)$$

$$\left(\frac{V}{2\pi^2 v_g^3} = \frac{3N}{\omega_D^3} \right) \Rightarrow = \frac{9Nk_B}{\hbar^3 \omega_D^3} \frac{1}{\beta^3} I_1(T) = 9Nk_B I_1(T) \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \quad (21)$$

✿ 类似地, 可以得到德拜模型下的晶格总能量公式

$$E_D(T) = 9Nk_B \frac{T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 9Nk_B I_2(T) \frac{T^4}{\Theta_D^3} \quad (22)$$

✿ 将德拜模型的态密度公式(16)和德拜频率(17)代入式(8)中:

$$C_V^D(T) = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_g^3} \left[\frac{e^{\beta\hbar\omega} [\beta\hbar\omega]^2}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} k_B \right] \quad (19)$$

$$(\beta\hbar\omega \rightarrow x) \Rightarrow = 3k_B \frac{V}{2\pi^2 v_g^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^3} \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} \quad (20)$$

$$\left(\frac{V}{2\pi^2 v_g^3} = \frac{3N}{\omega_D^3} \right) \Rightarrow = \frac{9Nk_B}{\hbar^3 \omega_D^3} \frac{1}{\beta^3} I_1(T) = 9Nk_B I_1(T) \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \quad (21)$$

✿ 类似地, 可以得到德拜模型下的晶格总能量公式

$$E_D(T) = 9Nk_B \frac{T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 9Nk_B I_2(T) \frac{T^4}{\Theta_D^3} \quad (22)$$

☞ 式(21)和(22) 中的两个积分可以通过分布积分法联系起来, 且当 $T \rightarrow 0$ 时有 (证明见附录)

$$I_1 = 4I_2 = 4 \frac{\pi^4}{15} \quad (23)$$

德拜模型高温以及低温极限

✿ 高温极限 $T \gg \Theta_D$ ，利用公式 $\lim_{x \rightarrow 0} e^x = 1 + x$ ，我们可以得到

$$\begin{aligned} C_V^D(T \rightarrow \infty) &= 9Nk_B \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx x^2 \\ &= 3Nk_B \end{aligned} \quad (24)$$

✿ 低温极限 $T \ll \Theta_D$ ，我们可以得到

$$\begin{aligned} C_V^D(T \rightarrow 0) &= 9Nk_B \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} \\ &\approx 9Nk_B \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} \\ &= 9Nk_B \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \frac{4\pi^4}{15} \\ &= 3Nk_B \frac{4}{5} \pi^4 \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \end{aligned} \quad (25)$$

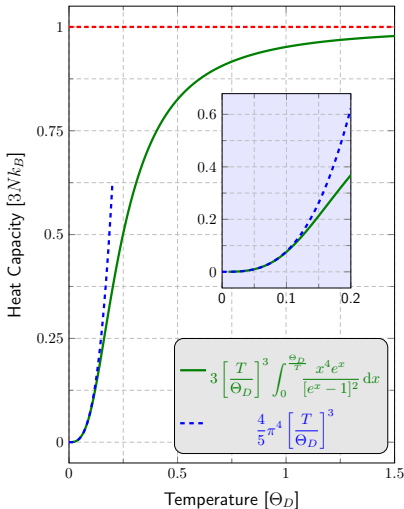


图 - 德拜模型下热容随温度变化关系 (绿色实线) 及其低温和高温极限。

德拜 T^3 律

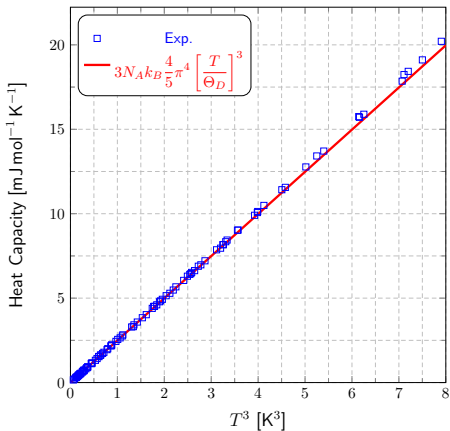


图 - 汞低温比热实验数值（蓝色方块）与德拜模型（红线）的对比，拟合得到的德拜温度 $\Theta_D = 92$ K。⁷

⁷图中汞低温比热实验数值取自 *Phys. Rev.*, 177, 1383(1969)。另外 $3N_A k_B \frac{4}{5} \pi^4 \approx 1944 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

德拜 T^3 律定性解释

实际上，想要观测到 T^3 律需要的温度很低，大概要小于 $\frac{\Theta_D}{50}$ 才能观测到比较完美的 T^3 律。

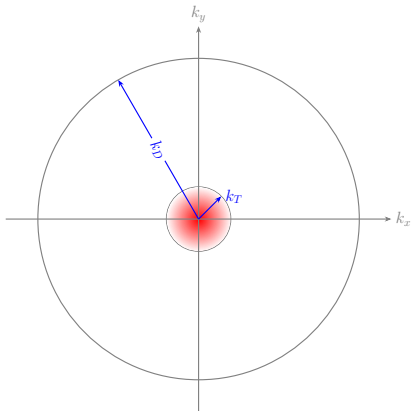


图 - 德拜 T^3 律定性解释示意图：在低温下，动量空间中只有 $q_T < k_B T / \hbar v_g$ 的模式才能被激发，激发的模式占比为 $(k_T/k_D)^3$ ，每个模式贡献能量 $k_B T$ 或者说对比热的贡献为 k_B ，因此最终比热 $\propto T^3$ 。

爱因斯坦模型 v.s. 德拜模型

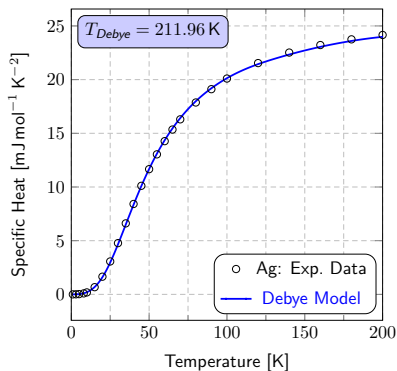
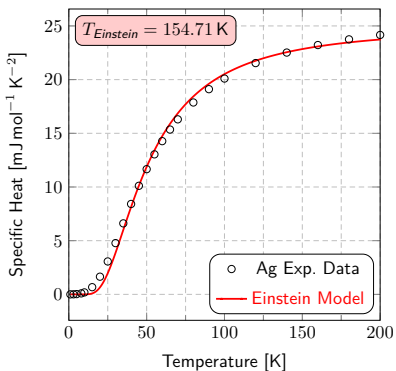


图 - 银 (Ag) 的温度依赖比热数据 (黑圈) 以及按照爱因斯坦模型 (左图红线) 和德拜模型 (右图蓝线) 拟合的结果。银的比热数据取自 “Handbook of Physics and Chemistry” – 72nd Edition, P. 5-71。

德拜模型与真实系统的差距

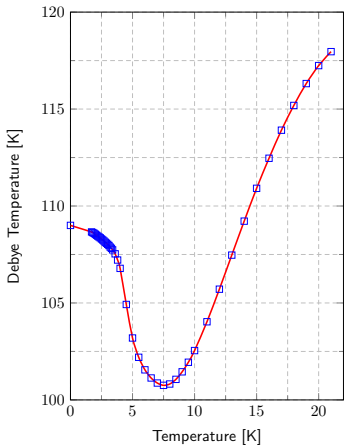
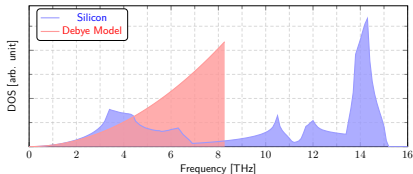


图 - 金属钢的德拜温度随温度变化关系：由每个温度下的晶格比热（总比热减去电子比热贡献），然后根据式(21)反推得到德拜温度，原始数据取自：*Phys. Rev.*, **92**, 258 (1953)

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显著的偏差，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。



- 在极低温下，德拜模型激发的模式跟真实体系差不多。
- 在低温下，真实体系的模式比德拜模型的要多，因此要求德拜温度往低温方向移动。
- 在高温下，真实体系激发了更多的高频模式，因此要求德拜温度往高温方向移动。

温度依赖德拜温度

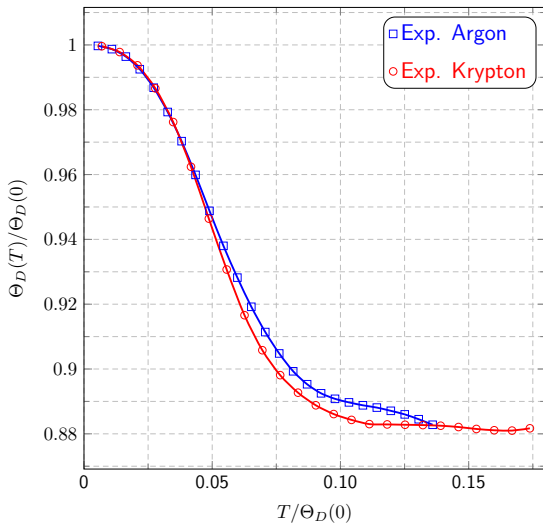


图 - 氩和氪德拜温度随温度的变化关系，原始数据取自：*Phys. Rev.*, 177, 1383(1969)。

为了更好地拟合实验，还可以把爱因斯坦和德拜模型混合一起使用。

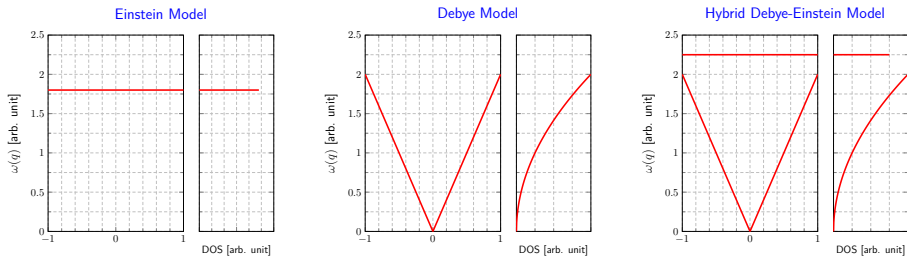


图 - 爱因斯坦模型、德拜模型以及混合模型的色散和态密度示意图。

- 真实晶体的振动态密度显然没有德拜模型或者爱因斯坦模型这么简单，比如下面的硅的态密度。

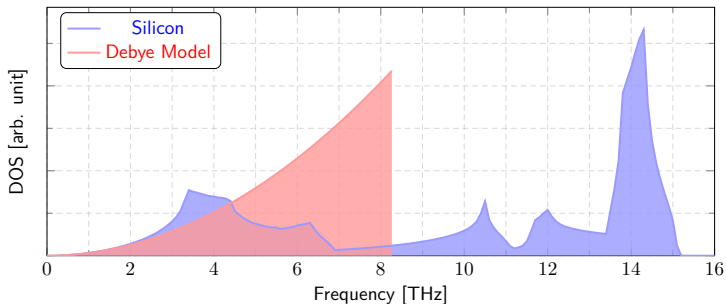


图 - 硅的态密度（蓝色阴影）以及德拜模型（红色阴影），数据来自 Phonopy 算例，Phonopy 拟合得到的德拜频率为8.26 THz。

- 随着第一性原理计算程序的发展，很多软件都可以用来计算晶格振动对比热的贡献：**Phonopy**, **PHON**, **YPHON**, **PhonTS**, **ShengBTE**, **ALM**, **ALAMODE**, **Quantum Espresso**, **Abinit**, **Siesta** ...

- 此外，低温下金属中的**自由电子**对比热的贡献开始变得更重要！低温下，电子对比热的贡献跟温度呈线性关系，即 $C_v^e = \gamma T$ ，表现在 $C/T \sim T^2$ 的作图中为 $T = 0$ 时在 y 轴的截距。

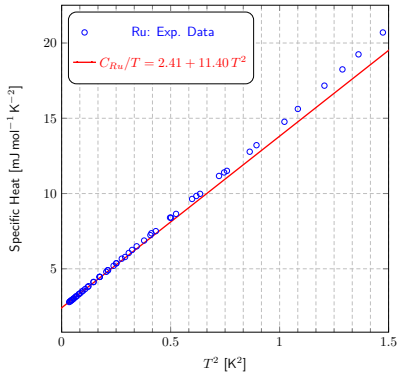
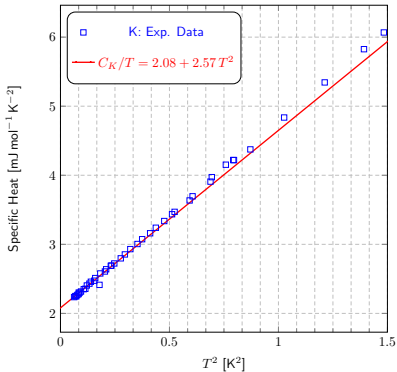
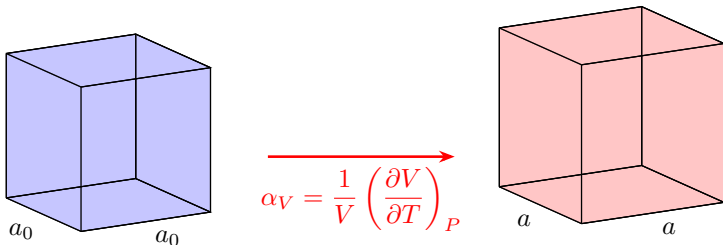


图 - 碱金属钾（左）和铷（右）的低温比热实验数据（蓝色）及其拟合结果（红线），原始数据取自 *Phys. Rev.*, 133, A1370 (1964)。

- 1 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型
- 2 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导
- 3 附录

- 1 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型
- 2 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导
- 3 附录

- 当温度发生变化时，材料的体积也会随之发生变化，所谓的热胀冷缩。



热膨胀系数包括线、面以及体膨胀系数：

$$\alpha_l = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad \alpha_a = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P \quad \alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (26)$$

- 在简谐近似下，假设 $u = x - x_0$ 为偏离平衡位置的量，则 u 的平均值为

$$\langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 u^2 \right) \right] du = 0 \quad (27)$$

- 在简谐近似下 $\langle x \rangle = x_0$ ，没有热胀冷缩。

✿ 势能面在极值点附近的泰勒展开到 4 阶项

$$E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\}) = E_{\text{tot}}^0(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right|_0 \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \leftarrow \text{Harmonic Terms} \quad (28)$$

$$\text{Anharmonic Terms} \Rightarrow + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_k} \right|_0 \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \mathbf{u}_k + \frac{1}{4!} \left. \frac{\partial^4 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_k \partial \mathbf{R}_l} \right|_0 \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \mathbf{u}_k \mathbf{u}_l \quad (29)$$

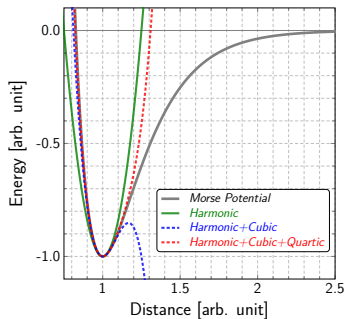
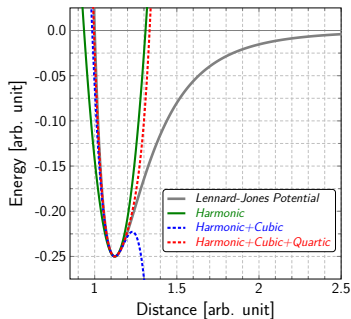


图 - 兰纳—琼斯势（左）以及 Morse 势的高阶展开。

范德华晶体

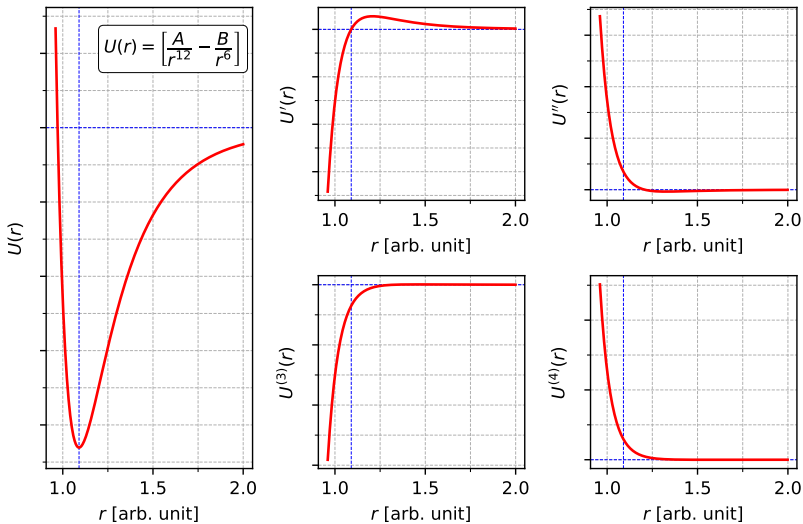


图 - 相互作用为兰纳—琼斯势的面心立方晶体的总能量以及 1 到 4 阶偏微分曲线。

✿ 将总能量在极值点附近展开到 4 次项，假设能量极值点 $E_0 = 0$

$$E(u) = au^2 + bu^3 + cu^4 \quad (30)$$

其中， $a > 0$ ，同时由于一般情况下排斥力大于吸引力，因此 $b < 0$ 。⁸

✿ 于是 u 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u \exp[-\beta(au^2 + bu^3 + cu^4)] du}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta(au^2 + bu^3 + cu^4)] du} \quad \Leftarrow \text{Low-T Approx.} \quad \begin{cases} bu^3 \ll k_B T \\ cu^4 \ll k_B T \\ e^{-x} \approx 1 - x \end{cases} \\ &\approx \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-\beta au^2} [1 - \beta(bu^3 + cu^4)] du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta au^2} [1 - \beta(bu^3 + cu^4)] du} \quad \Leftarrow \begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \end{cases} \end{aligned} \quad (31)$$

$$= \frac{-\beta b \left(\frac{1}{\sqrt{\beta a}}\right)^{5/2} \frac{3}{4}\sqrt{\pi}}{\left(\frac{1}{\sqrt{\beta a}}\right)^{1/2} \sqrt{\pi} - \beta c \left(\frac{1}{\sqrt{\beta a}}\right)^{5/2} \frac{3}{4}\sqrt{\pi}} \approx -\frac{3b}{4\beta a^2} = -\frac{3b}{4a^2} k_B T \quad (32)$$

⁸Kittel 书上说 $c < 0$ ，但实际计算 LJ 或者 Morse 势发现 $c > 0$ ，不知何故。

- 式(32)也可以通过以下简单推理得到⁹，将总能量在极值点附近展开到 3 次项，假设极值点 $E_0 = 0$

$$E(u) = au^2 + bu^3 \Rightarrow F(u) = -\frac{\partial E}{\partial u} = -2au - 3bu^2 \quad (33)$$

- 温度比较低的情况下，势能主要由二次项贡献，根据能量均分定理

$$\langle au^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \Rightarrow \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2a}k_B T \quad (34)$$

- 原子的平均受力应该为 0，否则会有整体的漂移

$$\langle F(u) \rangle = 0 = \langle -2au - 3bu^2 \rangle = -2a\langle u \rangle - 3b\langle u^2 \rangle \quad (35)$$

$$\Rightarrow \langle u \rangle = -\frac{3b}{2a}\langle u^2 \rangle = -\frac{3b}{4a^2}k_B T \quad (36)$$

- 只考虑 3 阶项，低温情况下，膨胀系数是常数!

⁹"Thermal expansion of solids: review on theories", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **142**, 1097 (2020)

晶格常数与温度依赖关系

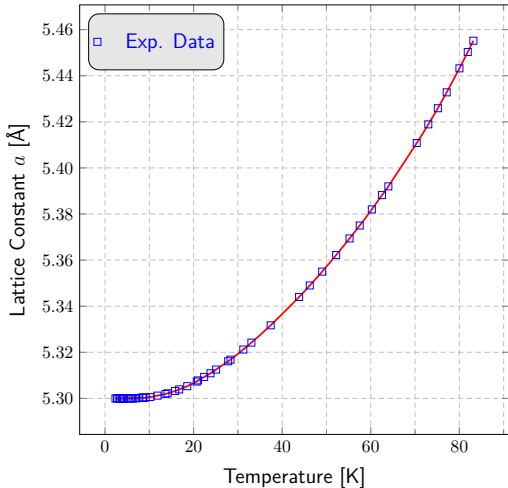


图 - 固态氩的晶格常数 a 与温度 T 的关系，图中原始实验数据摘自 [*Phys. Rev.*, **150**, 703 (1966)]，通过 X 射线衍射方法得到。

✿ 热膨胀系数 α_v 与体弹性模量 B 的关系

$$V(T, P) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (37)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (38)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (39)$$

$$\alpha_v = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (40)$$

✿ 压强 P 与亥姆霍兹自由能 (Helmholtz free energy) $F(T, V)$ 之间的关系

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (41)$$

✿ 准简谐近似 (Quasi-harmonic Approximation, QHA)¹⁰: 假设对于每个固定的体积 V , 简谐近似仍然成立, 因此声子频率是体积的函数 $\omega_{qv}(V\{T\})$ 。

$$F(T, V) = E_0(V) + U_{\text{vib}}(T, V) - TS(T, V) \quad (42)$$

¹⁰https://en.wikipedia.org/wiki/Quasi-harmonic_approximation

对每一个声子模式求和，我们可以写出自由能

$$F(T, V) = E_0(V) + \sum_{\mathbf{q}\nu} \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{2} + k_B T \ln[1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}] \right] \quad (43)$$

于是，压强可以写成

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} \left[E_0(V) + \sum_{\mathbf{q}\nu} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{2} \right] - \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar \left[\frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial V} \right] \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}] - 1} \quad (44)$$

上式蓝色部分为玻色-爱因斯坦分布 $n_s(\omega_{\mathbf{q}\nu}, T)$ ，于是热膨胀系数变成

$$\alpha_v = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{B} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar \left[\frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial V} \right] \left[\frac{\partial}{\partial T} n_s(\omega_{\mathbf{q}\nu}, T) \right] \quad (45)$$

$$= \frac{1}{B} \sum_{\mathbf{q}\nu} \left[- \frac{V}{\omega_{\mathbf{q}\nu}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial V} \right] \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\omega_{\mathbf{q}\nu}, T) \right] \quad (46)$$

定义声子模式格林爱森参数 (Mode Grüneisen parameter) :

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = - \frac{V}{\omega_{\mathbf{q}\nu}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial V} = - \frac{\partial(\ln \omega_{\mathbf{q}\nu})}{\partial \ln V} \quad (47)$$

声子模式对等容热容的贡献为

$$C_v^{\mathbf{q}\nu} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\omega_{\mathbf{q}\nu}, T) \quad (48)$$

✿ 于是式(46)可以写成

$$\alpha_v = \frac{1}{B} \sum_{q\nu} \gamma_{q\nu} C_v^{q\nu} = \frac{1}{B} \frac{\sum_{q\nu} \gamma_{q\nu} C_v^{q\nu}}{\sum_{q\nu} C_v^{q\nu}} \sum_{q\nu} C_v^{q\nu} \quad (49)$$

$$= \frac{\gamma C_v}{B} \quad (50)$$

其中, γ 是总格林爱森参数, 是模式格林爱森参数对模式比热的加权平均。

☞ 从式(50)可以得到热膨胀系数的高温和低温极限:

$$\alpha_v \sim T^3 \quad (T \rightarrow 0) \quad (51)$$

$$\alpha_v \sim \text{const} \quad (T \gg \Theta_D) \quad (52)$$

☞ 式(50)称为**格林爱森定律**, 它表示温度变化时, **热膨胀系数近似和热容量成比例**, 在很多材料的测量中都证实存在这种关系, 实验确定的 γ 值在 1-2 之间。

✿ 基于准简谐近似，可以利用 Phonopy¹¹等软件计算热膨胀系数。

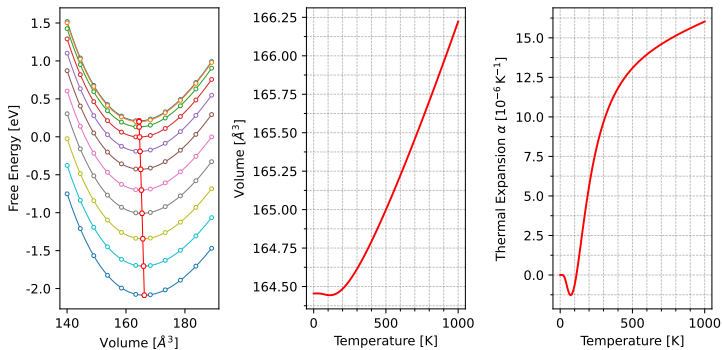


图 - 利用 Phonopy 计算 Si 的热膨胀系数。左：不同温度（最上0 K，最下曲线1000 K）以及体积下的自由能 $F(T, V)$ ；中：体积与温度的依赖关系；右：热膨胀系数与温度的依赖关系。

¹¹<https://phonopy.github.io/phonopy/qa.html>

负热膨胀 (Negative Thermal Expansion)

- ✿ 较纯的单晶硅在10 K–125 K 区间的热膨胀系数为负值，所谓的**负热膨胀 (Negative Thermal Expansion)**。¹²

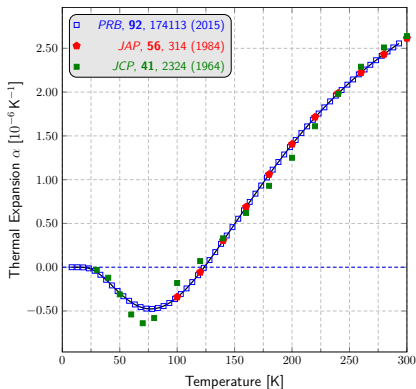


图 – 硅单晶的热膨胀系数 α 与温度的依赖关系，数据摘自不同的文献。

- ✿ 除了非谐效应，核量子效应对负的热膨胀也有贡献！¹³

¹²“Mechanisms and Materials for NTE”, *Front. Chem.*, **6**, 371 (2018)

¹³*PNAS*, **115**, 1992–1997 (2018)

- ① 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型

- ② 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导

- ③ 附录

三阶非谐势能项

考虑一维单原子链情形，利用正则坐标写出三阶的非谐项：

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{cub}} &= \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} C_{jkl} u_j u_k u_l = \frac{1}{6} \frac{1}{N^{\frac{3}{2}}} \sum_{j,k} C_{jkl} \sum_{q_1, q_2, q_3} \frac{Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3}}{M^{\frac{3}{2}}} e^{iq_1 \cdot x_j} e^{iq_2 \cdot x_k} e^{iq_3 \cdot x_l} \\
 &= \frac{1}{6} \frac{1}{N^{\frac{3}{2}}} \sum_{j,k,l} \frac{C_{jkl}}{M^{\frac{3}{2}}} \sum_{q_1, q_2, q_3} Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} e^{i[q_1 \cdot x_j + q_2 \cdot x_j + q_3 \cdot x_j]} e^{i[q_2 \cdot x_k - q_2 \cdot x_j]} e^{i[q_3 \cdot x_l - q_3 \cdot x_j]} \\
 &= \frac{1}{6} \frac{1}{N^{\frac{3}{2}}} \sum_{q_1, q_2, q_3} Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} \sum_j e^{i[q_1 + q_2 + q_3] \cdot x_j} \sum_{k,l} \frac{C_{jkl}}{M^{\frac{3}{2}}} e^{iq_2 \cdot [x_k - x_j]} e^{iq_3 \cdot [x_l - x_j]} \\
 &= \frac{1}{6} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_1, q_2, q_3} Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} \frac{1}{N} \sum_j e^{i[q_1 + q_2 + q_3] \cdot x_j} \sum_{k', l'} \frac{C_{0k'l'}}{M^{\frac{3}{2}}} e^{iq_2 \cdot x_{k'}} e^{iq_3 \cdot x_{l'}} \\
 &= \frac{1}{6} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_1, q_2, q_3} Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} \delta_{-q_1 + G, q_2 + q_3} \sum_{k', l'} \frac{C_{0k'l'}}{M^{\frac{3}{2}}} e^{iq_2 \cdot x_{k'}} e^{iq_3 \cdot x_{l'}} \tag{53}
 \end{aligned}$$

平移不变性

平移不变性对波矢 q 有要求

$$q_2 + q_3 = -q_1 + G \tag{54}$$

✿ 把 Q_q 用声子产生湮灭算符写出来

$$Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} \xrightarrow{Q_q \propto [b_q + b_{-q}^\dagger]} [b_{q_1} + b_{-q_1}^\dagger][b_{q_2} + b_{-q_2}^\dagger][b_{q_3} + b_{-q_3}^\dagger] \quad (55)$$

✿ 把三阶项当成微扰，根据微扰论，一阶修正项为

$$\langle \dots n'_{q_1}, n'_{q_2}, n'_{q_3}, \dots | \hat{\mathcal{H}}_{\text{cub}} | \dots n_{q_1}, n_{q_2}, n_{q_3}, \dots \rangle \quad (56)$$

✿ $\hat{\mathcal{H}}_{\text{cub}}$ 中 $b_{q_1} b_{q_2} b_{q_3}$ 和 $b_{q_1}^\dagger b_{q_2}^\dagger b_{q_3}^\dagger$ 项的矩阵元为零，因为这两项分布对应于声子的**净产生**和**净湮灭**，不符合**能量守恒**。

✿ $b_{q_1} b_{-q_2}^\dagger b_{-q_3}^\dagger$ 项对应于产生动量为 $-\hbar q_2$ 和 $-\hbar q_3$ 的两个声子，并湮灭一个动量为 $\hbar q_1$ 的声子，**准动量守恒**：

$$-\hbar q_2 - \hbar q_3 = \hbar q_1 \quad (57)$$

✿ $b_{-q_1}^\dagger b_{q_2} b_{q_3}$ 项对应于湮灭动量为 $\hbar q_2$ 和 $\hbar q_3$ 的两个声子，并产生一个动量为 $-\hbar q_1$ 的声子，**准动量守恒**：

$$\hbar q_2 + \hbar q_3 = -\hbar q_1 \quad (58)$$

三声子相互作用

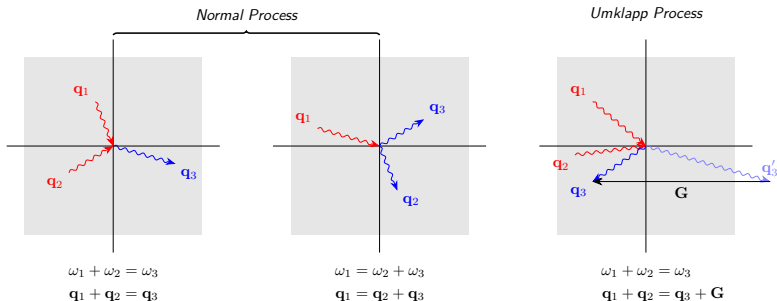


图 - 三声子相互作用示意图：前两者为 N-过程，后者为 U-过程。

✿ *Umklapp* 是一个德语词，意为“翻转” (flip-over)，皮尔斯 (Rudolf Peierls，后面我们会学到“皮尔斯相变”) 在他的自传中指出他在 1929 年研究晶格的过程中首次使用了该词。

“...I used the German term *Umklapp* (flip-over) and this rather ugly word has remained in use...”

— “Bird of Passage”, Rudolf Peierls

	Ideal Gas	Phonon Gas
Container	A vessel with impenetrable walls	A crystal, which is the medium that sustains the phonons
Relation between energy and momentum	$E = p^2/2m$	$\omega_\nu(\mathbf{q})$
Collisions	Molecules collide with each other and with walls of vessel	Phonons collide with each other, with surface of crystal, and with impurities
Energy conservation in collisions	Yes	Yes
(Crystal) momentum conservation in collisions	Yes, except at walls	Yes, except at surfaces and in collision with impurities. $T \ll \Theta_D$ so that umklapp process are frozen out.
Number conservation in collisions	Yes	No

图 - 声子气和理想气体的对比。

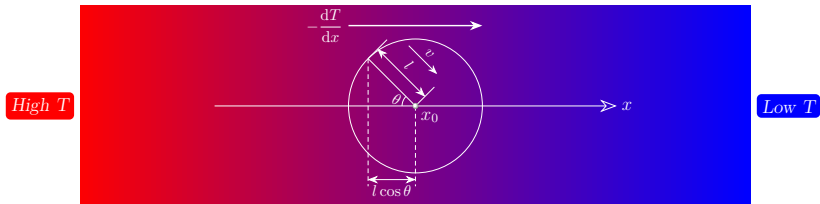


图 - 声子气热传导示意图，其中 $l = v\tau$ 是声子气平均自由程， v 是声子气速度， τ 是平均碰撞时间。

✿ 在 x 方向均匀温度梯度下，能量密度是 x 的函数，记为 $\varepsilon(T(x))$ ， x_0 处的热流 j

$$j(x_0) = \langle v_x \varepsilon(x_0 - l \cos \theta) \rangle_\theta = \int_0^\pi v \cos \theta \varepsilon(x_0 - l \cos \theta) \sin \theta \frac{2\pi}{4\pi} d\theta$$

$$\int d\psi \rightarrow 2\pi$$

$$\int d\Omega \rightarrow 4\pi$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 v \beta \varepsilon(x_0 - l\beta) d\beta \quad \leftarrow \varepsilon(x_0 - l\beta) \approx \varepsilon(x_0) - l\beta \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

$$= -\frac{1}{2} v l \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \left[\int_{-1}^1 \beta^2 d\beta \right] = -\left[\frac{1}{3} v l \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial x} \quad (59)$$

📖 声子热导率 κ

$$j = -\kappa \frac{dT}{dx} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{3} v l C_v = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v \quad (60)$$

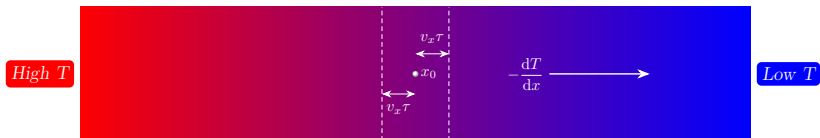


图 - 声子气热传导示意图, v_x 是声子气速度的 x 方向分量, τ 是平均碰撞时间。

- 假设声子气密度为 n , 在 x_0 左右两边边 $v_x \tau$ 处, 声子上一次发生碰撞, 之后向左右两边传播的概率相等, 两边各有 $\frac{1}{2}n$ 的声子往 x_0 处运动

$$j_L = \frac{1}{2} n v_x \varepsilon(x_0 - v_x \tau), \quad j_R = -\frac{1}{2} n v_x \varepsilon(x_0 + v_x \tau) \quad (61)$$

- 因此 x_0 处的热流 $j(x_0)$

$$j(x_0) = j_L + j_R = \frac{1}{2} n v_x \varepsilon(x_0 - v_x \tau) - \frac{1}{2} n v_x \varepsilon(x_0 + v_x \tau) \quad (62)$$

$$= \frac{1}{2} n v_x \left[-\frac{d\varepsilon}{dx} 2v_x \tau \right] = -\frac{1}{3} v^2 C_v \tau \frac{dT}{dx} \quad (63)$$

其中

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3} v^2 \quad n \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = C_v \quad (64)$$

- ✿ 如果声子散射只有 N-过程，则声子总的晶格动量 (*crystal momentum*) 守恒：¹⁴

$$\sum_{\nu} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} n_{\nu}(\mathbf{q}) \mathbf{q} = \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1} \mathbf{q} = \mathbf{k}_{tot} \quad (65)$$

在平衡状态，由于 $\omega_{\mathbf{q}\nu} = \omega_{-\mathbf{q}\nu}$ ，因此 $\mathbf{k}_{tot} = 0$ ；

- ✿ 假设声子初始有一非零的总动量 $\mathbf{k}_{tot} \neq 0$ ，则最终声子会达到一个稳态分布 (*Steady state*)

$$n_{\nu}^w(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu} - \mathbf{w} \cdot \mathbf{k}_{tot})} - 1} \xrightarrow[\mathbf{w}]{const} \sum_{\mathbf{q}\nu} n_{\nu}^w \mathbf{q} = \mathbf{k}_{tot} \quad (66)$$

即，N-过程不会使得体系达到热平衡 (*thermal equilibrium*)!¹⁵

- ✿ 式(66)相对 \mathbf{q} 不是对称的，也就意味着声子总的群速度不为零，¹⁶有一个不为零的热流

$$\mathbf{j} = \sum_{\mathbf{q}\nu} [n_{\nu}^w(\mathbf{q}) \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}] \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial \mathbf{q}} \neq 0 \quad (67)$$

- ☞ 因此才有 N-过程的热导率是无限的说法。

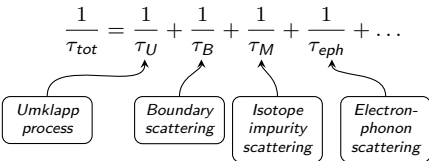
¹⁴ Ashcroft/Mermin Book, P. 503

¹⁵ 热平衡时分布为玻色分布。

¹⁶ 声子的晶格动量并不是真的动量，晶格动量只是给 $\hbar \mathbf{q}$ 起的一个名字而已，见 Ashcroft/Mermin Book, P. 472

不同声子散射通道加和规则

- ✿ 当存在不同声子散射机制时，假设每个散射机制是独立的，则总有效散射时间可以根据马蒂森规则 (*Matthiessen's Rule*) 得到¹⁷

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_{eph}} + \dots \quad (68)$$


类似地，平均自由程 $\Lambda = \bar{v}\tau$ 也有：

$$\frac{1}{\Lambda_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\Lambda_i} \quad (69)$$

根据热导率公式

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \Lambda \bar{v} = \frac{1}{3} C_V \tau \bar{v}^2 \quad (70)$$

不同的散射机制对热导率的贡献相当于“热阻串联”（热导率的倒数是“热阻”），即

$$\frac{1}{\kappa_{tot}} = \frac{1}{\kappa_U} + \frac{1}{\kappa_B} + \frac{1}{\kappa_M} + \frac{1}{\kappa_{eph}} \quad (71)$$

¹⁷ https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_mobility#Matthiessen.27s_rule

- 需要说明的是 N-过程对“热阻”没有贡献，因此有效散射时间中不能加上 N-过程项¹⁸

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_{eph}} + \dots \quad (72)$$

- $T \rightarrow 0$, U-过程基本被冻结，长波（声学）声子被激发，杂质、缺陷不再是有效的散射体（衍射作用），主要散射来源于缺陷以及样品表面，**平均自由程保持常数**。
- 温度升高，但 $T \ll \Theta_D$, U-过程开始起作用，只是要有 ω_D 和 k_D 的声子参与，因此

$$n(\omega_D) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_D/k_B T} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T} \Rightarrow \tau_D \propto \frac{1}{n(\omega_D)} = e^{\Theta_D/T} \quad (73)$$

- 尽管 N-过程没有**直接影响**热阻，但是它依然会**间接影响**U-过程：¹⁹

- U-过程需要大动量的声子参与，动量小的声子几乎不会发生 U-过程
- 动量大的声子又需要通过 N-过程来激发
- 因此，可以认为 N-过程“投喂”了 U-过程！

¹⁸<https://www.youtube.com/watch?v=BLY1zVbQd0Y>

¹⁹“Role of Normal Processes in Thermal Conductivity of Silicon Role of Normal Processes in Thermal Conductivity of Silicon”

温度依赖热导率

❁ 低温下，硅的热导率在对数坐标下基本是直线，也即 $\kappa \propto T^n$ ， $n \sim 2.7$ ，接近 3。

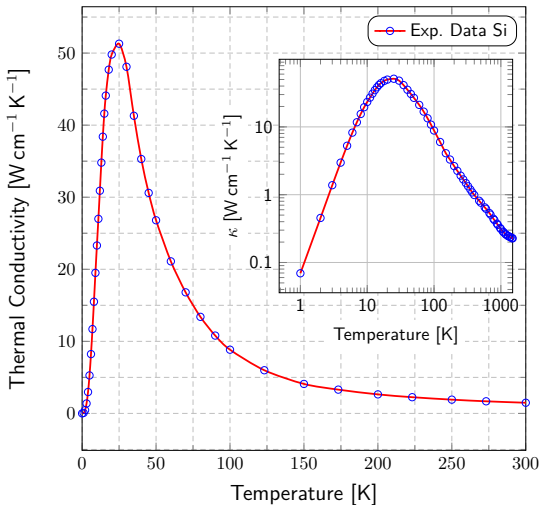


图 - 硅 ($\Theta_D \approx 625 \text{ K}$) 的温度依赖热导率曲线，小图为对数坐标的热导率曲线，数据来源 NIST。²⁰

²⁰ "Thermal Conductivity of the Elements", by C.Y. Ho et al.

晶格热导尺寸效应和同位素效应

✿ 尺寸越小，则低温下平均自由程 Λ 越小，热导率也越小；同位素掺杂越多，则杂质散射越强，热导率峰值越低。

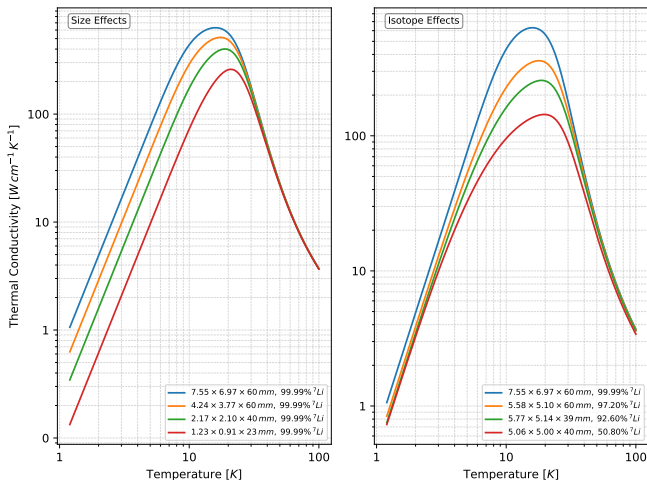


图 - LiF 热导率的尺寸效应 (左) 和同位素效应 (右), 参数取自 *Phys. Rev.*, 156, 975 (1967)。

- 1 晶体热容
 - 爱因斯坦模型
 - 德拜模型
- 2 非谐效应
 - 热膨胀
 - 晶格热导
- 3 附录

✿ 利用展开式 $\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$, 可以得到

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^3 e^{-x} e^{-nx} \quad (74)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^3 e^{-nx} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15} \quad (75)$$

✿ 利用分布积分, 把积分写成

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} = -\frac{x^4}{e^x - 1} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} dx \frac{4x^3}{e^x - 1} \quad (76)$$

$$= 4 \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{4\pi^4}{15} \quad (77)$$

其中用到了积分公式²¹

$$\int_0^{\infty} dx x^n e^{-ax} = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (78)$$

²¹https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_integrals_of_exponential_functions 

谢谢!