

3.3 固体热容的量子理论

- 一. 经典理论的困难
- 二. 爱因斯坦模型（Einstein 1907年）
- 三. 德拜模型（Debye 1912年）
- 四. 实际晶体的热容

参考：黄昆书 3.8节（p122-132）
Kittel 书 5.1节（79—87）

前面提到：**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，电子热容是很小的（常温下只有晶格热容的1%）。这里我们只讨论晶格热容。

一. 经典理论的困难

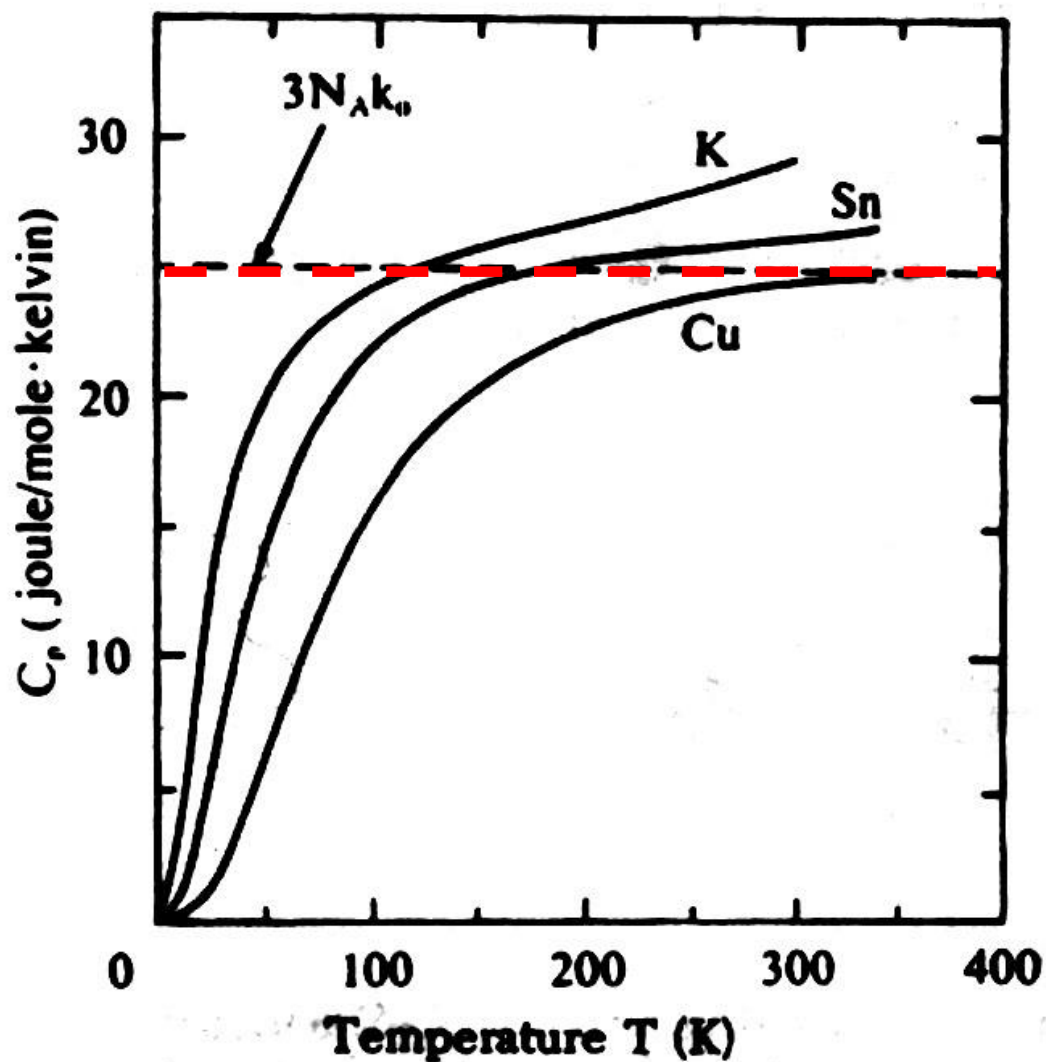
Dulong—Petit 1819 年发现大多数固体常温下的摩尔热容量差不多都等于一个与材料和温度无关的常数值（25 J/mol · K），这个结果就称为Dulong—Petit定律。

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 $k_B T$ ，一摩尔固体中有 N_A 个原子，所以每摩尔晶体晶格的振动能为：

$$\overline{E} = 3N_A k_B T \quad \therefore C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B = \text{const.}$$

$$C_V = 3 \times 6.02217 \times 1.38062 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 24.9430 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

虽然Dulong—Petit 定律得到经典能量均分定理的解释。但1875年Weber 就发现不少固体的热容量远低于Dulong—Petit数值，而且随温度的降低而减小，这是经典理论所无法理解的，也是量子论诞生的催生剂之一。



典型金属元素定压比热随温度的变化的测量值同Dulong and Petit定律的比较。

这里 $C_p = C_v$

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，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。

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：

$$\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$$

在与环境温度处于热平衡状态时谐振子按时间的平均能量为：

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

当 $k_B T \gg \hbar\omega_i$ 时，即高温下： $\overline{\varepsilon_i} = k_B T$

和经典理论是一致的，只是在低温下量子行为才是突出的。

为确定谐振子的平均能量，Einstein又做了一个极为简单的假定，他假定晶体中所有原子都以同一频率 ω_E 在振动。因而在一定温度下，由 N 个原子组成的晶体的总振动能（忽略零点能）为：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} \approx 3N \frac{\hbar \omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1}$$

$$\text{于是, } C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$

定义：Einstein温度

$$T_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$$

可以通过和实验曲线的拟合确定具体数值。

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{(e^{\frac{T_E}{T}} - 1)^2} = 3Nk_B f_E \left(\frac{T_E}{T} \right)$$

$f_E \left(\frac{T_E}{T} \right)$ 称作**Einstein**热容函数，它是温度的函数：

以上推导是基于晶体共有**N**个原胞而每个原胞只有一个原子的情形。对于晶体共有**N**个原胞而每个原胞有**n**个原子的情形，则有：

$$C_V = 3nNk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{(e^{\frac{T_E}{T}} - 1)^2} = 3nNk_B f_E \left(\frac{T_E}{T} \right)$$

高温下: $T \gg T_E$

$$\frac{T_E}{T} \ll 1$$

利用公式 $e^x \approx 1 + x$ ($x \ll 1$)

可以给出: $f_E(\frac{T_E}{T}) \approx 1$ $C_V \approx 3Nk_B$

这正是 **Dulong—Petit** 定律的结果。因为高温下, $k_B T \gg \hbar \omega_E$
谐振子处于高激发态, $k_B T$ 比量子阶梯大的多, 振动谱的
量子性质变得不那么重要了, 就是经典理论描述的结果。

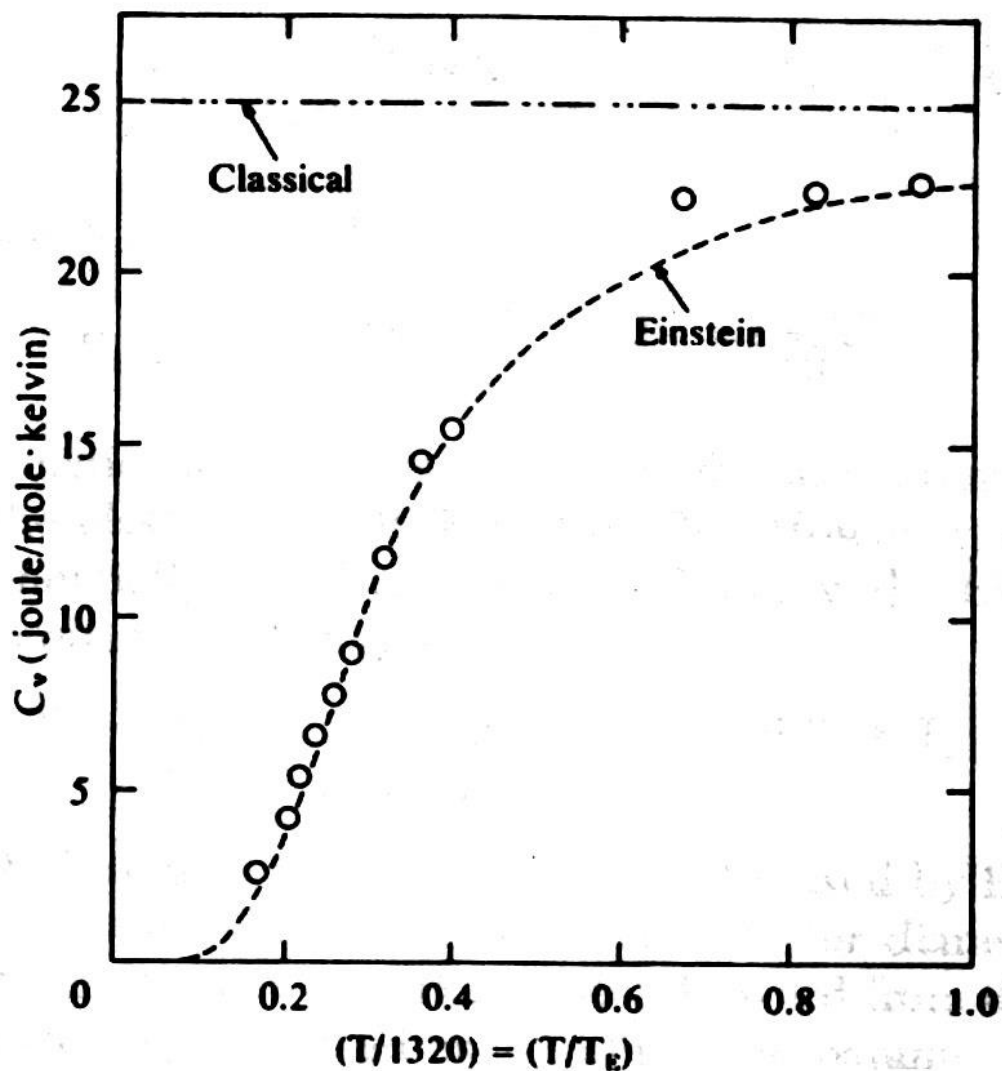
在低温下： $T \ll T_E$ $e^{\frac{T_E}{T}} \gg 1$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$$

很显然，**表达式中指数项起主要作用**，温度下降，热容量降低。当 $T \rightarrow 0$ 时， $C_V \rightarrow 0$ ，这与实验结果定性符合。但更精细的实验结果表明，当温度很低时， $C_V \propto T^3$ ，这说明Einstein理论假定单一频率是过分简单：在低温下，只有 $\omega < k_B T / \hbar$ 的那些格波才能被激发，因而才对热容有贡献，而频率高于 $k_B T / \hbar$ 的格波已经冻结，对热容无贡献。**Einstein**模型只适于描写格波中的光学支，因为光学支一般频率宽度很窄，可以近似的用一个固定频率来描述。**Einstein**模型实际忽略了频率较低的声学波对热容的贡献。而在低温时声学波对热容的贡献恰恰是主要的，因此上式所示的热容随温度下降要比实验结果更快。

由于这些不足，**Born**等人开始了晶格振动的仔细研究，给出频率表达式。

尽管模型仍有不足之处，但 **Einstein** 使用一个可调参数 $T_E(\omega_E)$ 就可以基本解释热容—温度关系的做法应当看作是理论物理工作的一个典范之作。这充分说明，**能量量子化才是理解晶格振动问题的关键**，这也间接印证了提出用声子概念讨论晶体性质的必要性。



金刚石比热测量值
与Einstein模型给出
结果的比较。

$$T_E = 1320\text{K}$$

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，每一个弹性波振动模式等价于一个谐振子，能量是量子化的，并规定了一个

弹性波频率上限 ω_D ，称之为德拜频率。

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：

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

代入弹性波的态密度：

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

即可确定德拜频率数值：

其中 n 是单位体积原子数。

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

德拜频率 ω_D 是一个十分有用的参数，它的直接意义是在弹性波近似下，晶格振动的最高频率。与此相关我们还可以定义德拜温度和德拜半径：

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

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

在德拜模型下：

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N} \overline{\varepsilon}_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} - 1} = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

修订了 **Einstein** 单一振动频率的假定，求和变积分，
代入弹性波态密度表达式后，即可给出：

$$\bar{E} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (1)$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \cdot \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$= 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

于是：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{对(1)式求导}$$

给出了热容温度关系。为了便于比较，我们仍从高低温度极限情形进行讨论。

在高温下： $T \gg T_D$ ，即： $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$

同样利用公式： $e^x \approx 1 + x$

$$\bar{E} \approx 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 dx = 3Nk_B T$$

$$C_V \approx 3Nk_B$$

这一结果与 **Dulong—Petit**定律一致，和 **Einstein** 模型结论也一致，相当于全部弹性波模式都被激发，可以忽视量子效应的经典情形。

在低温下： $T \ll T_D$ ，即 $x \gg 1$

能量公式中：
$$\int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad \text{证明见后。}$$

所以：
$$\bar{E} \approx \frac{3}{5} \pi^4 N k_B \frac{T^4}{T_D^3}$$

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad C_V(\text{mol}^{-1}) = 1941 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

这个结果不同于 **Einstein** 模型的结论，被称作德拜 **T^3 定律**，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。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。所以给出了满意的结果。

积分公式证明

使用公式

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} (x^3 e^{-x} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-sx}) dx$$

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

$$= \sum_{s=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} e^{-sx} dx = \sum_{s=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(s+1)x} dx$$

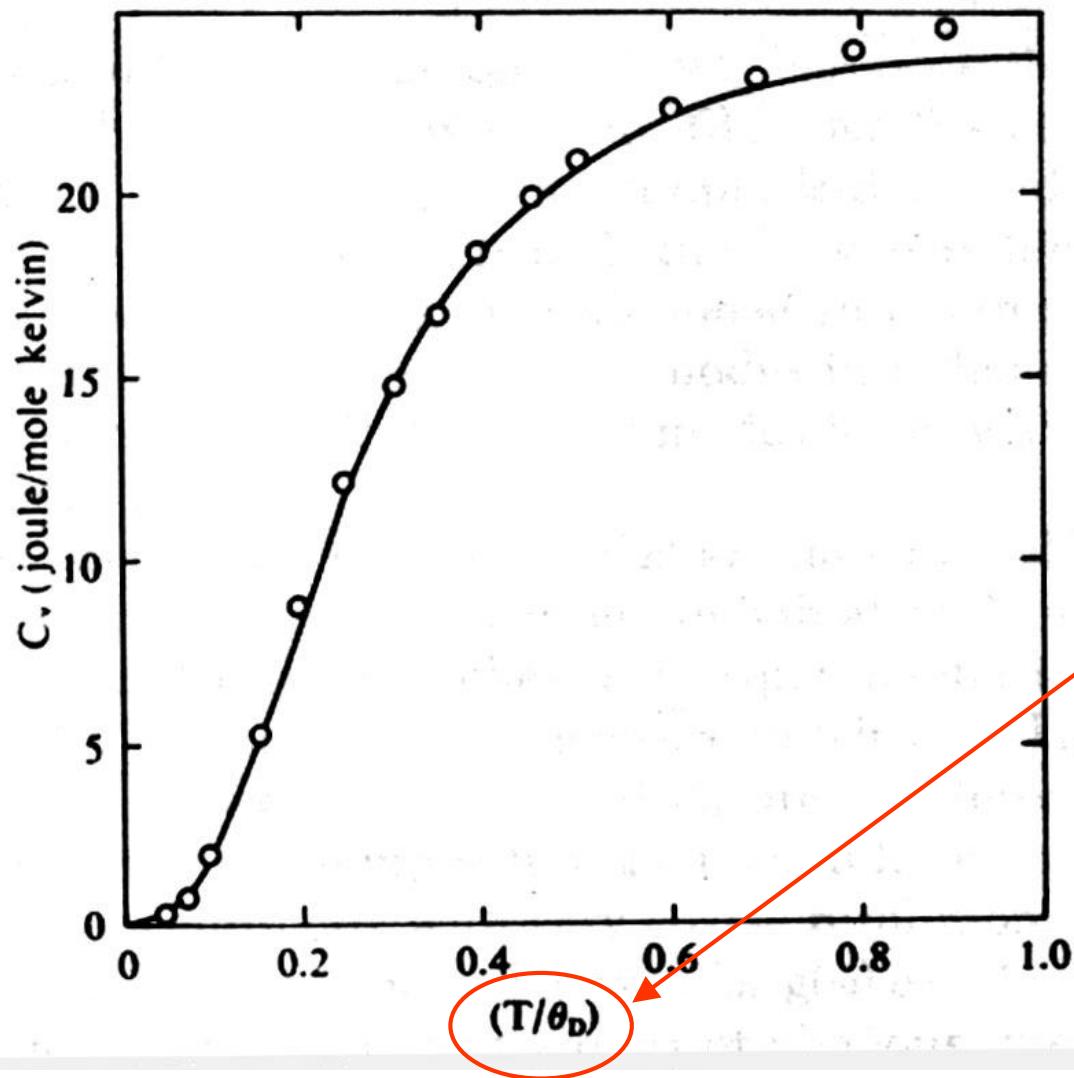
$$= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{6}{(s+1)^4}$$

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

$$= 6 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{(s+1)^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} (1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots) = \frac{\pi^4}{90}$$

参考Kittel 8版p84

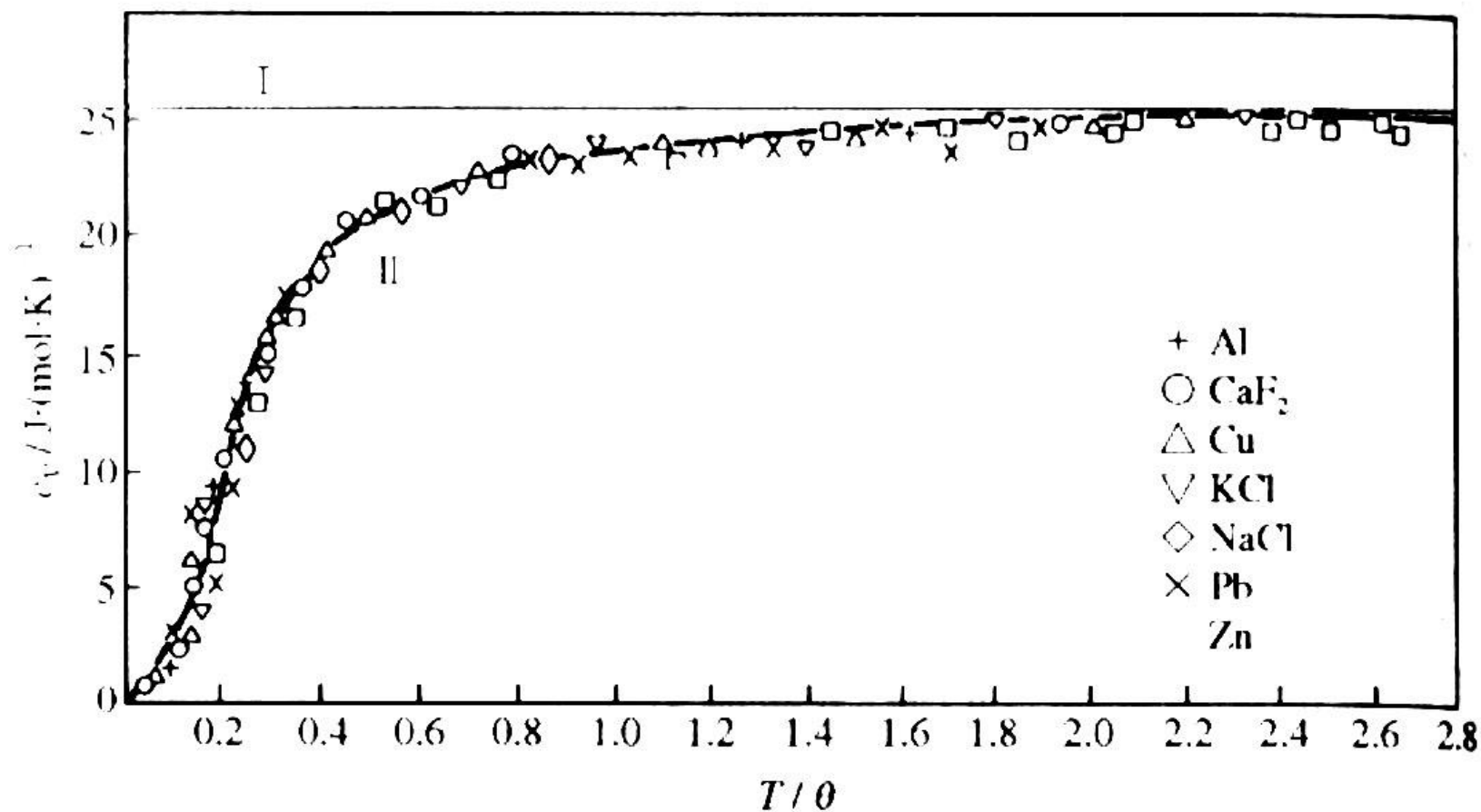


Debye 模型和实验结果的比较

(实验点是金属镜比热测量值)

该图的画法值得注意，

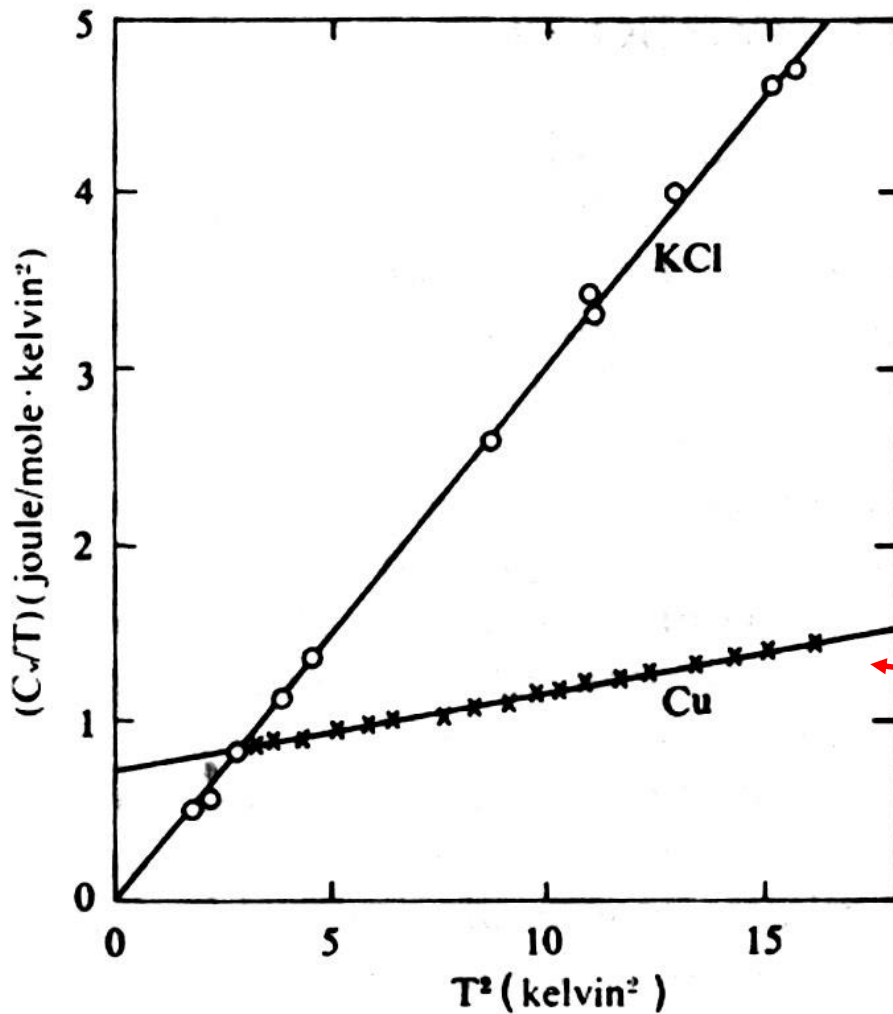
取 $\frac{T}{T_D}$ 为坐标，消除了不同物质的区别，突出反映德拜规律。



$$\frac{T}{T_D}$$

图 5.6 一些材料定容比热 c_v 随温度的变化.

水平线 I 是杜隆-珀蒂值, 曲线 II 是德拜理论给出的结果



KCl 的晶格比热在低温
低温与 T^3 成正比关系

注意：对热容的贡献不仅来自晶格，还有自由电子等。

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。

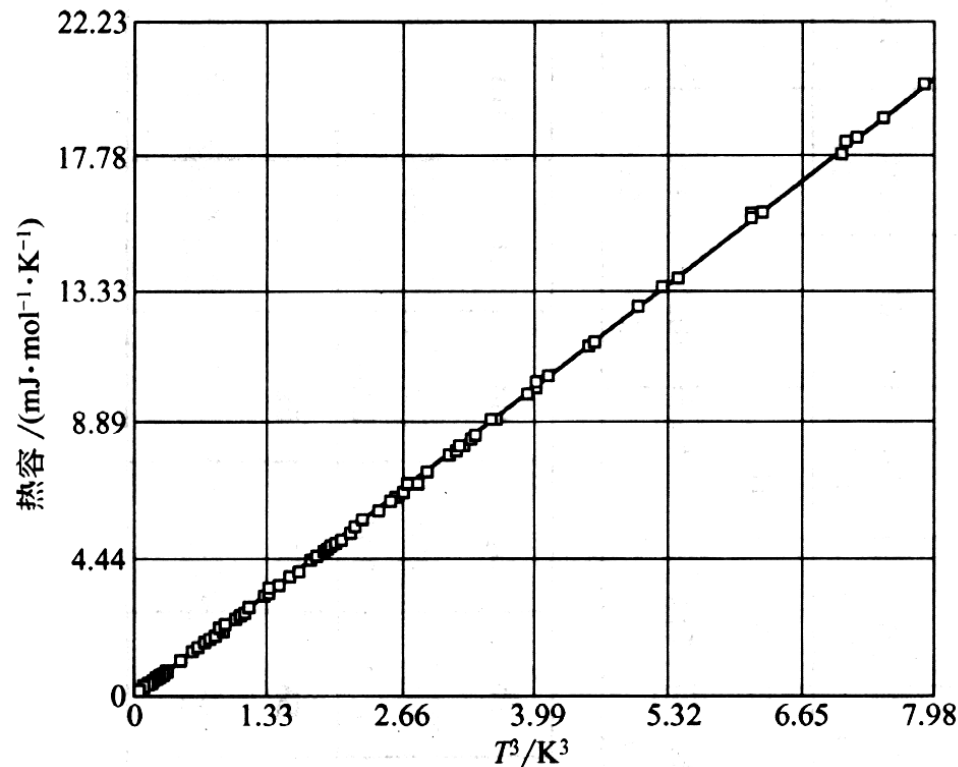
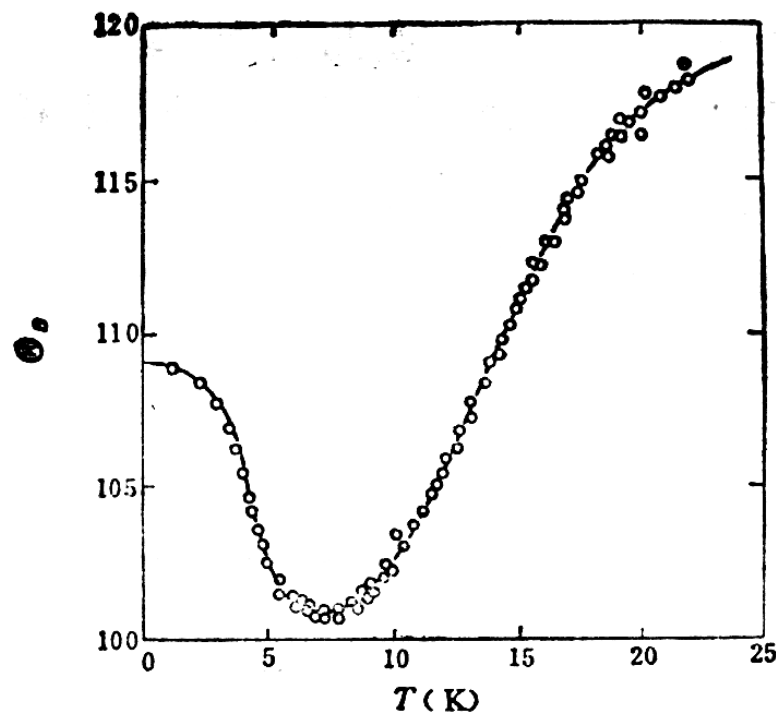


图 9 固态氩的低温比热容对 T^3 的依赖关系曲线。在这个温度区间，实验结果与德拜的 T^3 律符合极佳。这里取 $\theta = 92.0 \text{ K}$ 。引自 L. Finegold 和 N. E. Phillips。

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。

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



金属铁的德拜温度 Θ_D 随温度的变化
据取自：J.B.Clement and E.H.Quinnell *Phys.Rev.*
92, 258(1953).]

德拜模型的局限性是容易理解的，因为使用弹性波色散关系描述格波的假设是一种近似，它忽略了格点的不连续性，对于那些长波或频率低的波，它们不连续性的效果是不重要的，采用这个近似是允许的。可是当波长短到足以与原子间距相比较时，德拜近似就失效了，所以德拜模型不足以全面地表述晶格振动的性质，只是比较准确地表述了低温下晶格振动的性质。

尽管如此，德拜模型的成功还是被充分肯定的。

德拜温度 $T_D(\Theta_D)$ 是一个衡量晶体物理性质的重要参量，多数晶体在200K—400K之间，个别弹性模量大、密度低的晶体，如金刚石,Be,B 等到达1000K以上。

从德拜温度数值可以估出晶格振动频率的量级：

$$\because 2\pi f = \frac{k_B T}{\hbar}, \therefore f = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \times T(\text{K}) \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

德拜温度可以看作是一个分界温度，近似地表示了经典理论的使用范围，在该温度以下，许多模式被冻结，必须使用量子理论处理。

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

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

TABLE 2-2 THE DEBYE CHARACTERISTIC TEMPERATURE FOR SOME REPRESENTATIVE SOLIDS, DERIVED FROM ELASTIC DATA OR THERMAL DATA*

Solid	Structure Type	Elastic Wave Speed	Debye Temperature From Elastic Data	Debye Temperature From Low Temperature Specific Heat
		$v_0 = (B_s/\rho)^{1/2}$ (m/sec)	$(\hbar v_0/k_0)(6\pi^2 N/V)^{1/3}$ (kelvins)	θ_D (kelvins)
Sodium	B.C.C.	2320	164	157
Copper	F.C.C.	3880	365	342
Zinc	H.C.P.	3400	307	316
Aluminum	F.C.C.	5200	438	423
Lead	F.C.C.	1960	135	102
Nickel	F.C.C.	4650	446	427
Germanium	Diamond	3830	377	378
Silicon	Diamond	6600	674	647
SiO ₂	Hexagonal	4650	602	470
NaCl	Rocksalt	3400	289	321
LiF	Rocksalt	5100	610	732
CaF ₂	Fluorite	5300	538	510

* Note: The elastic wave speed is as calculated in Table 2-1. Debye temperatures from specific heat data (with the electronic specific heat subtracted) are as listed by K. A. Gschneidner in *Solid State Physics*, Vol. 16 (Academic Press, 1964) for the elements, and in *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, Third Edition, 1971) for the four compounds.

见 Blakemore: Solid State Physics P130

各资料中数值略有差异。要记住量级

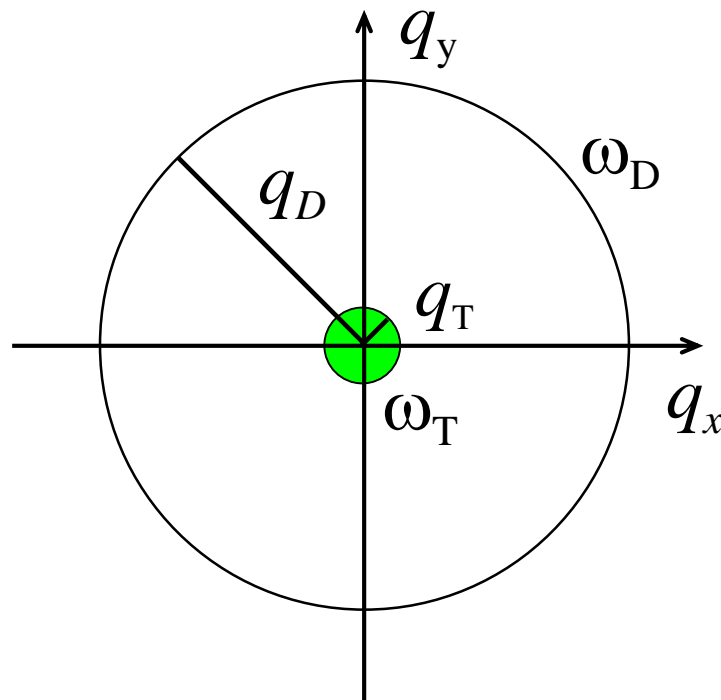
实际上，经简单的数量级估算即可得出在Debye近似下，在很低温度下晶格热容与 T^3 成正比的结果。

在非常低的温度下，由于短波声子的能量太高，不会被热激发，而被“冷冻”下来。所以 $\hbar\omega \gg k_B T$ 的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子的贡献。

在 \mathbf{q} 空间中，被热激发的声子所占的体积比约为：

$$\left(\frac{q_T}{q_D}\right)^3 = \left(\frac{\omega_T}{\omega_D}\right)^3 = \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$



而每个被激发的振动模式（声子）具有的能量为 $k_B T$ 。因此，

由于热激发，系统所获得的能量为：
$$\bar{E}(T) = k_B T \cdot 3N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

$\therefore C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 12Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \propto T^3$ 也给出一个很好的近似结果。

就实际晶体而言， $C_V \propto T^3$ 必须在很低的温度下才成立，大约要低到 $T \sim T_D/50$ ，即约10 K以下才能观察到 C_V 随 T^3 变化。

说法不一！！有1/12，1/30 不同说法。

Debye模型在解释晶格热容的实验结果方面已经证明是相当成功的，特别是在低温下，Debye理论是严格成立的。但是，需要指出的是Debye模型仍然只是一个近似的理论，仍有它的局限性，并不是一个严格的理论。

四. 晶格振动对热容的贡献的严格计算:

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j个谐振子的平均能量:

$$\therefore \overline{\varepsilon_j} = \left(\overline{n_j} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j$$

$$\overline{n_j} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_j}{k_B T}\right) - 1}$$

于是，在一定温度下，晶格振动的总能量为：

$$\bar{E} = \sum_j \frac{1}{2} \hbar \omega_j + \sum_j \frac{\hbar \omega_j}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_j}{k_B T}\right) - 1} = E_0 + E(T)$$

将对 ω_j 的求和改为积分

$$E_0 = \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega g(\omega) d\omega \quad \text{—— 晶体的零点能}$$

$$E(T) = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} g(\omega) d\omega \quad \text{— 与温度有关的能量}$$

$g(\omega)$ 为晶格振动的态密度。 ω_m 为截止频率。

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3nN$$

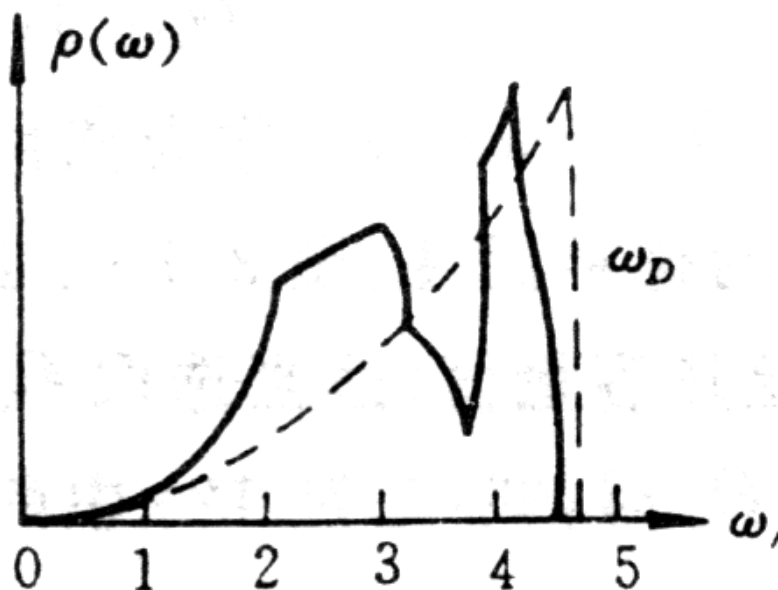
$$E(T) = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} g(\omega) d\omega$$

晶格热容：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} g(\omega) d\omega$$

如果已知某种晶体的晶格振动态密度 $g(\omega)$ ，我们即可根据上式求出晶格热容来，但这并不是一件很容易的事情，往往需要近似计算。

德拜近似和实际晶体态密度的差异是明显的，但在足够低的温度下，德拜模型是一个良好的近似。



实验测出的Cu态密度图，可以使用德拜近似，使两种曲线包围的面积相等。

黄昆书P133

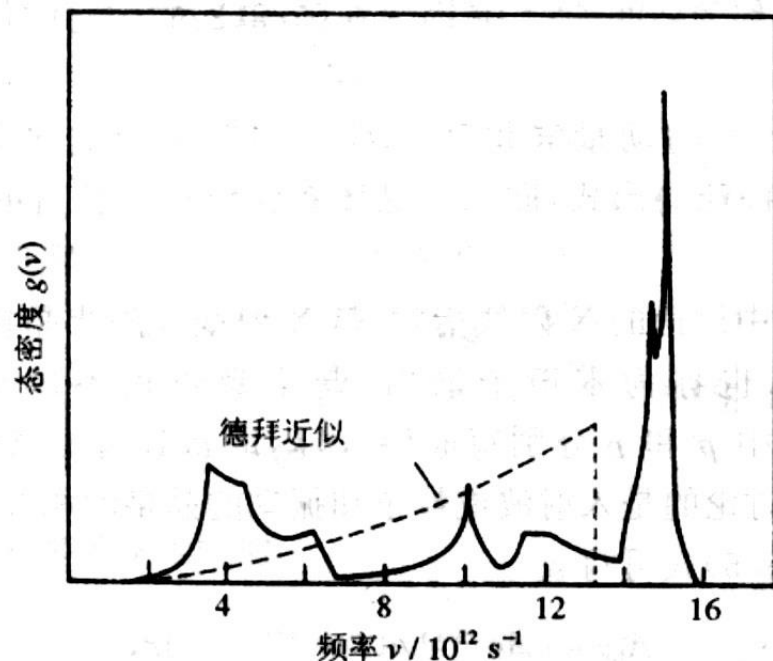
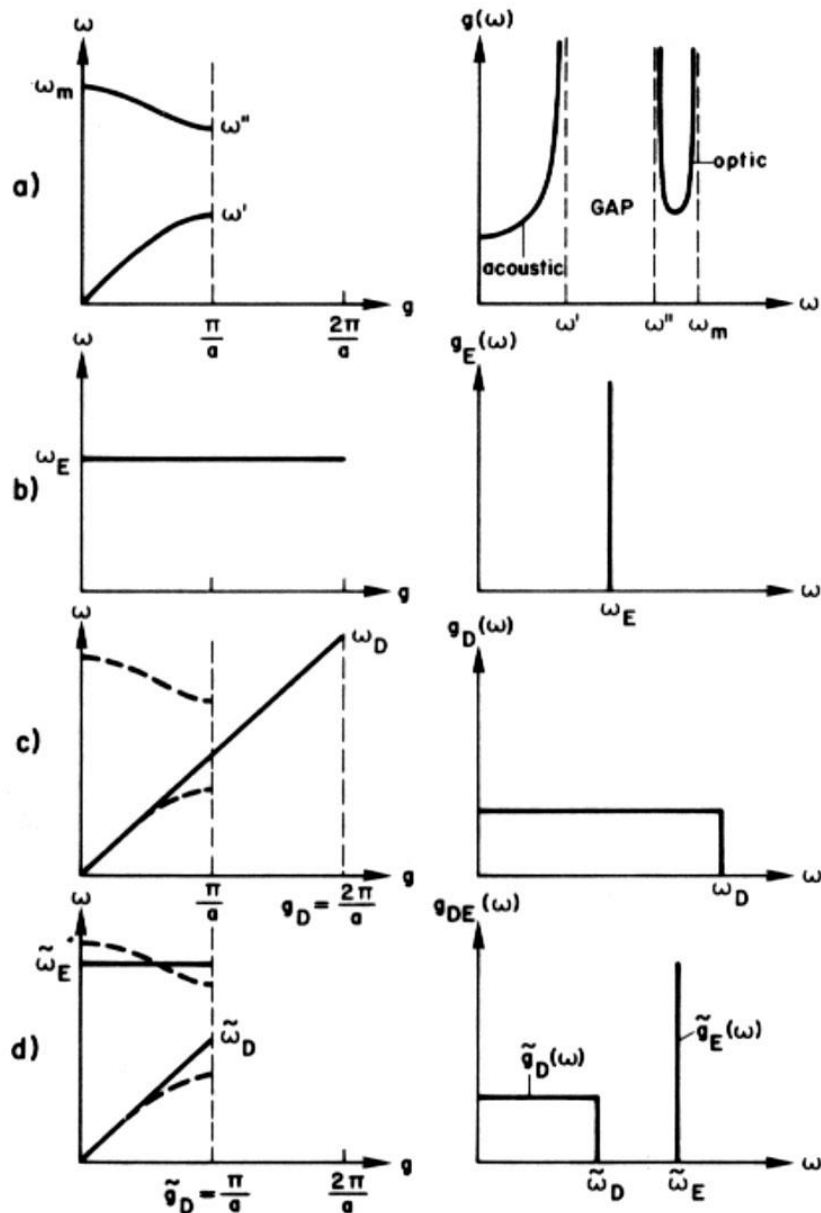


图 5.7 硅的声子态密度，其中 $\nu = \omega/2\pi$

见阎守胜：

固体物理基础 p113 图

一维情形



一维双原子链
态密度示意图

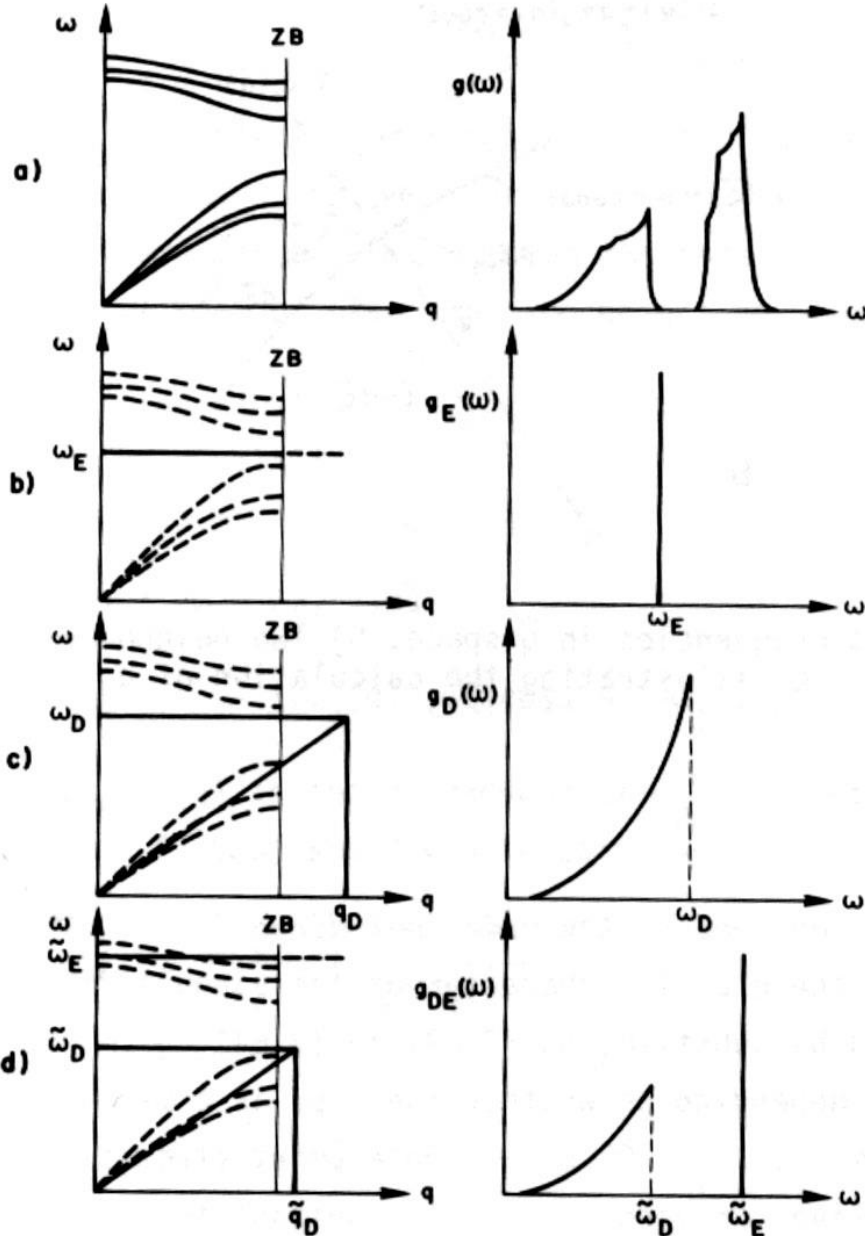
Einstein 模型

Debye 模型

$$g(\omega) = \frac{1}{v_s} \cdot \frac{L}{\pi}$$

混合模型

三维情形



双原子三维晶体
态密度示意图

Einstein 模型

$$g(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E)$$

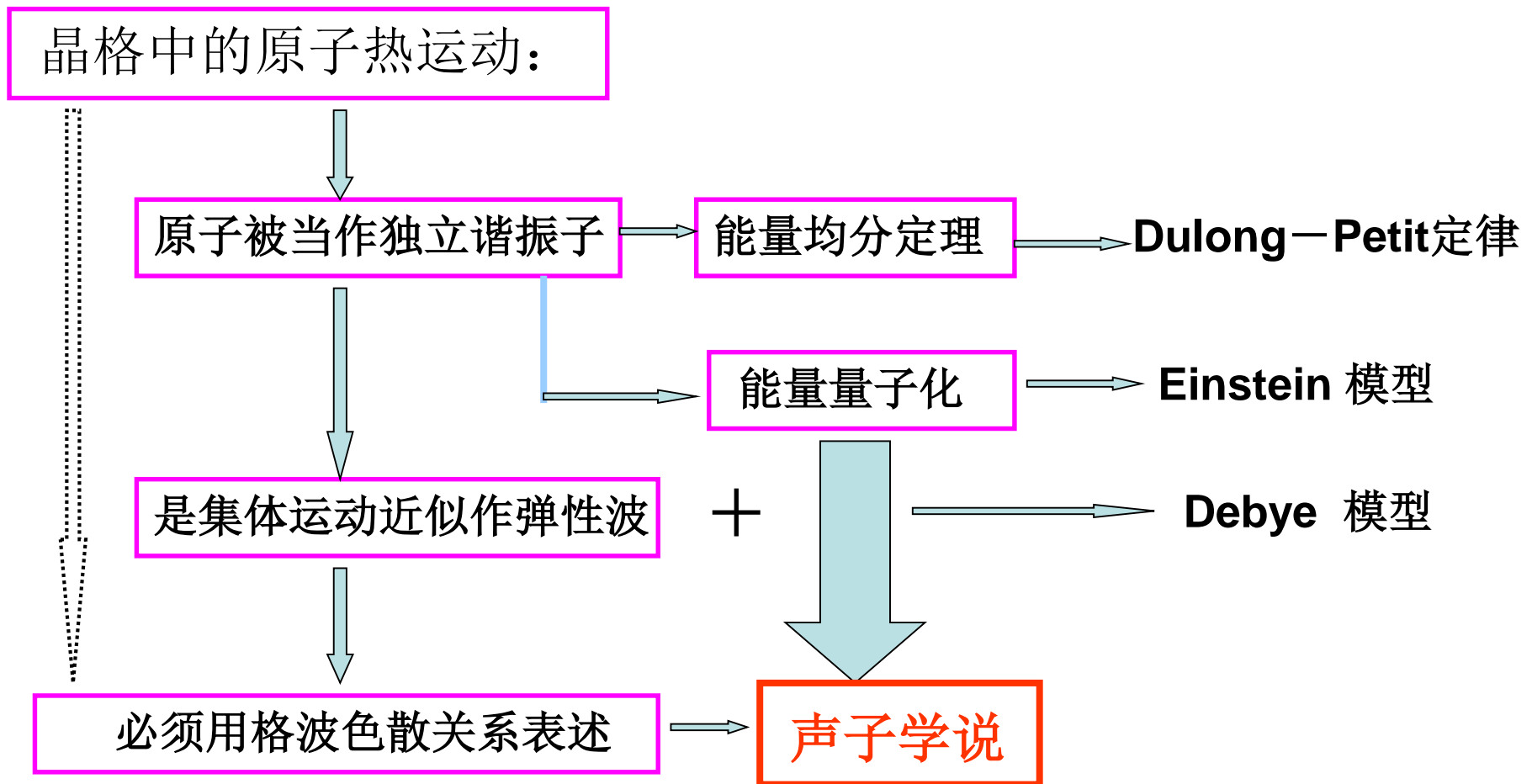
Debye 模型

$$g(\omega) = 9N \left(\frac{\omega^2}{\omega_D^3} \right)$$

混合模型

见Phonons 一书 I p76

小结：对晶格振动的认识过程：



Einstein 模型:

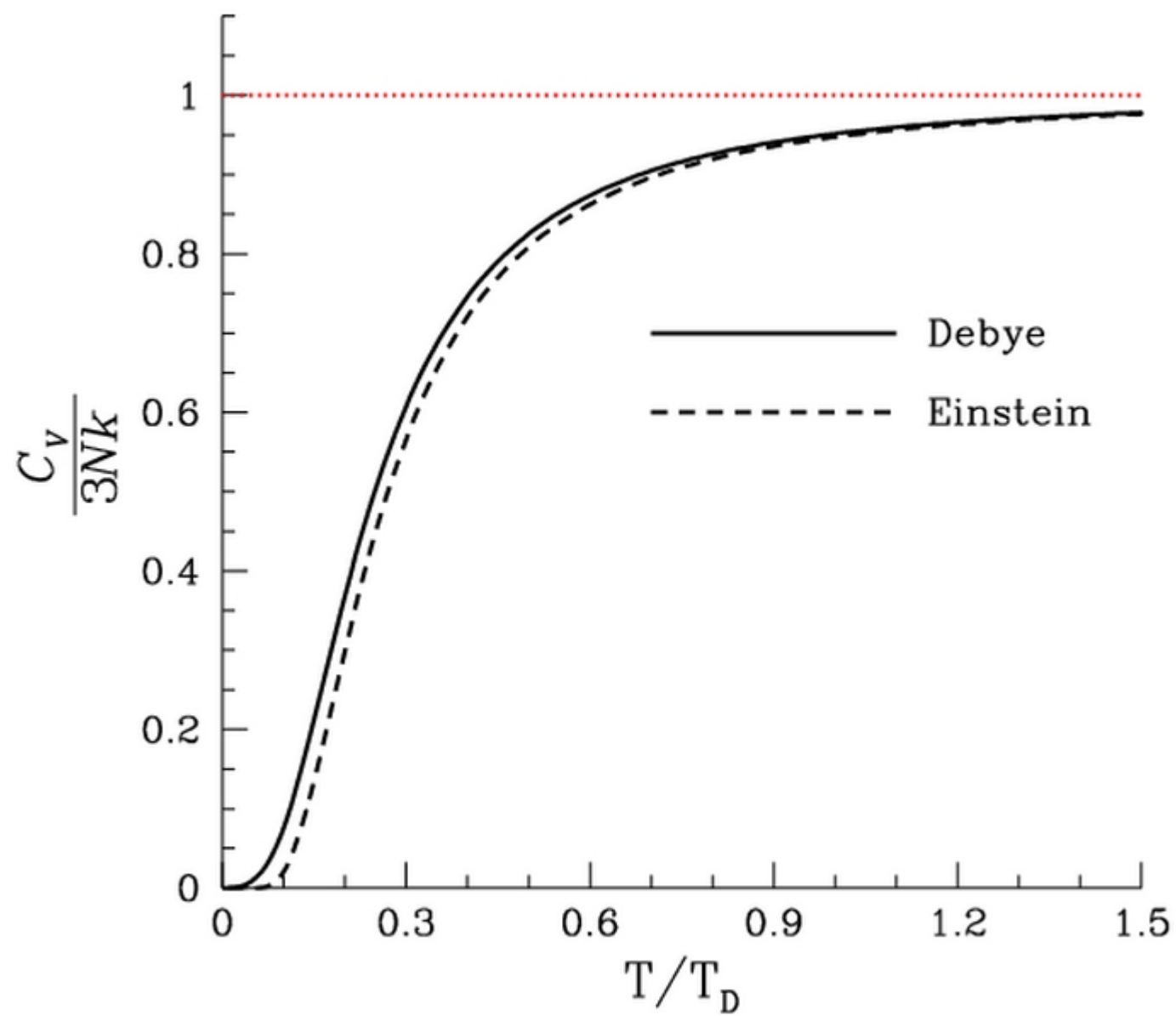
把晶体中的原子看作是一些具有相同圆频率 ω_E 并能在空间做自由振动的独立谐振子, 根据**Plank**理论, 他假定每个谐振子的能量是量子化的。

这个模型抓住了本质现象, 但过于简化, 只是定性地说明了热容温度关系, 定量上不够精确。

Debye 模型:

把晶体中原子间相互关联的运动看作是在一个连续的、各向同性介质中的波, 并用一个最高频率 ω_D 为上限的弹性波频谱来表述。

由于德拜理论所引入的频率分布具有晶体实际频率分布的某些特征, 因此除去最精密的测量外, 这个模型与简单晶体的热容测量结果是吻合的, 特别是低温部分。



正确观点：

依靠原子间结合力结合而成的固体，当原子偏离其平衡位置时，必然会受到恢复力的作用，恢复力的大小不取决于它偏离平衡位置的位移，而是取决于它相对于近邻原子（一般只考虑最近邻原子）的位移，所以不能用孤立谐振子的方式来描述，而必须用点阵行波（以波矢、频率、偏振性质为表征）的方式来描述。这些行波，即简正模的能量是量子化的，与晶体原子运动相连的不是单一频率，而是存在一个由原子之间相互作用力所决定的频率范围，或说频率分布。

Einstein 模型和 **Debye** 模型都是对晶格振动的一种近似描述，它使我们对晶格振动的基本特征有了更加清晰的认识：在简谐近似下，可以用相互独立简谐波来表述；这些简谐波能量是量子化的。

描述晶体原子运动简谐波的能量量子叫声子。

近似的艺术

从以上讲述中我们不难看到，固体物理中处理的是有大量粒子存在且粒子之间有强相互作用的体系，不可能精确求解，通常用一些简单的物理模型处理问题，简单模型包含了复杂问题的关键所在。因此在处理物理问题时要注意物理模型的选取，从这个意义上来说，固体物理的发展史也可以说是物理模型的演变史。

