第五节　固体比热

- 本节所指为：等容比热C_V

- 主要内容：

  - 经典比热理论的问题
  - 固体量子比热理论的基本处理方法
  - 两个典型模型

    (Einstein模型，Debye模型)

1、经典的固体比热理论

等容比热的定义：

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V$$

其中，$\overline{E}$ 为固体的平均内能。

经典理论的核心：

能量均分定律。

能量按自由度均分，每个自由度的平均能量为 $k_B T$。

导　体: $$\overline{E} = \overline{E}_{价电子} + \overline{E}_{晶格振动}$$

半导体: $$\overline{E} = \overline{E}_{价电子} + \overline{E}_{晶格振动}$$

绝缘体: $$\overline{E} = \overline{E}_{晶格振动}$$

按照经典理论:

不同固体材料的热容不一样

实验事实：

(1)、室温及高温下，几乎所有单原子

固体的热容量值都接近 $3Nk_B$，

即：室温及高温下，几乎所有单

原子固体的摩尔热容量值都接近

$$3R = constant$$

(2)、在低温下，热容量显著下降。

对于绝缘体，其等容比热以 T^3 规律趋近于0。

对于导体，其等容比热以 T 规律趋近于0。

- 经典理论在解释固体比热时遇到困难

(1)、金属中自由电子的自由度比晶格的自由度多得多，而高温下，自由电子对金属的比热贡献不大。

-----经典 理论无法解释。

(2)、经典理论不能解释固体低温比热的实验事实。

根据实验事实，低温下，经典的能量均分定律不再适用于固体比热理论。

固体比热理论必须用量子理论处理

二、晶格比热的量子理论

晶格振动是量子化的，即：晶格振动的能量是量子化的，频率为ω的声子的能量为 $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$

$\frac{1}{2}\hbar\omega$ 为零点能。

讨论固体比热时，可将零点能忽略，

频率为 ω 的声子能量 E_n 改写为：

$$E_n = n\hbar\omega$$

声子是玻色子，服从Bose分布：

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1}$$

频率ω的声子平均能量

$$\overline{E}_{(\omega)} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1}$$

由N个原子组成的三维晶体平均能量为:

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N} \overline{E}_{(\omega_i)} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i / k_B T} - 1}$$

借助频率分布函数用积分来代替求和:

用 $\rho(\omega)d\omega$ 表示角频率在 $\omega \to \omega + d\omega$ 之间的频率数(即：格波数)，而且:

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega)d\omega = 3N$$

ω_m 为最大角频率，$\rho(\omega)$ 为频率分布函数

晶体的平均能量为:

$$\overline{E} = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1} \rho(\omega) d\omega$$

晶格比热C_V为:

$$C_V = \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{\left[e^{\hbar\omega / k_B T} - 1\right]^2} \rho(\omega) d\omega$$

$$C_V \longleftarrow \rho(\omega) \longleftarrow \omega(q)$$

$$\rho_{(\omega)} = \frac{dZ}{d\omega} = \frac{dZ}{d\vec{q}}\frac{d\vec{q}}{d\omega}$$

一维单原子链 $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin(\frac{qa}{2})\right|$

$$C_V \longleftarrow \rho(\omega) \longleftarrow \omega(q)$$

$$\rho_{(\omega)} = \frac{dZ}{d\omega} = \frac{dZ}{d\vec{q}}\frac{d\vec{q}}{d\omega}$$

一维双原子链:

$$\omega_-^2 = \frac{\beta}{Mm}\begin{Bmatrix}(m+M)- \\ \left[m^2 + M^2 + 2mM\cos(2qa)\right]^{1/2}\end{Bmatrix}$$

$$\omega_+^2 = \frac{\beta}{Mm}\begin{Bmatrix}(m+M)+ \\ \left[m^2 + M^2 + 2mM\cos(2qa)\right]^{1/2}\end{Bmatrix}$$

$$C_V \longleftarrow \rho(\omega) \longleftarrow \omega(q)$$

本课程介绍两个常见的模型：

爱因斯坦(Einstein)模型

德拜(Debye)模型

1. Einstein模型

所有原子都以相同频率 ω_E 振动。

晶格振动的频率分布函数为：

$$\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

晶格振动的平均能量为:

$$\overline{E}=\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\rho(\omega)d\omega$$

$$=\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}3N\delta(\omega-\omega_E)d\omega$$

$$=\frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1}$$

晶格振动的平均能量为 $E=\dfrac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1}$

晶格比热为

$$C_V=3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1\right)^2}$$

令 $\hbar\omega_E = k_B\theta_E$ **，则:**

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

θ_E **------ Einstein温度。**

(1)、高温极限

当温度比较高的时候，$T >> \theta_E$

在这种高温极限下，

利用： $x \to 0$ 时， $e^x \approx 1 + x$

$$\frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2}=\frac{1}{\left(e^{\theta_E/2T}-e^{-\theta_E/2T}\right)^2}$$

$$\approx\frac{1}{\left(\frac{\theta_E}{2T}+\frac{\theta_E}{2T}\right)^2}=\left(\frac{T}{\theta_E}\right)^2$$

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

$$\frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2} \approx \left(\frac{T}{\theta_E}\right)^2$$

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

$C_V \approx 3Nk_B$，与实验符合。

(2)、低温极限

当 $T \ll \theta_E$ 时，$e^{\theta_E / T} \gg 1$ ，

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

(2)、低温极限

当 $T << \theta_E$ 时，$e^{\theta_E / T} >> 1$，

$$C_V \approx 3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\left(\theta_E / T\right)}$$

根据Einstein模型，在低温下，晶格比热是以指数规律衰减的。

实验结果：在低温下，晶格比热与T^3成正比。

2. Debye模型

Debye模型：

将Bravaise晶格视为各向同性的连续介质，将格波视为连续介质弹性波，并且，还假设：纵、横弹性波的波速是相等的，用 v_p 表示。

对每一支格波，频率分布函数为

$$\rho_{(\omega)} = \frac{V_C}{(2\pi)^3} \frac{d\vec{q}}{d\omega}$$

$$d\vec{q} = 4\pi q^2 dq$$

$$\Downarrow$$

$$\rho_{(\omega)} = \frac{V_C}{2\pi^2} q^2 \frac{dq}{d\omega}$$

V_C 为晶体的体积

根据Debye模型，三支格波具有相同的色散关系 $\omega = qv_p$

晶体的频率分布函数为：

$$\rho(\omega) = 3 \cdot \frac{V_C}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \frac{\omega^2}{v_p^3} = \frac{3V_C}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_p^3}$$

晶体的平均内能为:

$$\overline{E}=\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\rho(\omega)d\omega$$

$$=\frac{3}{2\pi^2}\cdot\frac{V_C}{v_p^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}d\omega$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$= \frac{3}{2\pi^2} \cdot \frac{V_C}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega / k_B T}\omega^2}{\left[e^{\hbar\omega / k_B T} - 1\right]^2} d\omega$$

令 $x=\frac{\hbar\omega}{k_B T}$ ，则对应于 ω_m 的

$$x_m=\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}=\frac{\theta_D}{T}$$

θ_D 被称为Debye温度

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

$$C_V=9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\frac{e^x\cdot x^4}{\left(e^x-1\right)^2}dx$$

(1)、低温极限

低温下，$\theta_D >> T$，积分上限变为 ∞，

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

$$\overline{E} = \frac{3\pi^4 N k_B}{5\theta_D^3}T^4$$

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

课堂练习

1. 求一维单原子晶体的比热

2. 用Einstein模型求一维单原子晶体的比热

3. 用Debye模型求一维单原子晶体的比热

4. 用Einstein模型求二维单原子晶体的比热

5. 用Debye模型求二维单原子晶体的比热

1. 求一维单原子晶体的比热

$$E = \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \rho(\omega) d\omega$$

$$C_V = \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{\left[e^{\hbar\omega / k_B T} - 1 \right]^2} \rho(\omega) d\omega$$

$$\rho(\omega) = \frac{2L}{\pi a}\left[\omega_m^2 - \omega^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$C_V = \frac{2L}{\pi a} \times k_B \int_0^{\omega_m} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{\left[e^{\hbar\omega / k_B T} - 1\right]^2} \left(\omega_m^2 - \omega^2\right)^{-\frac{1}{2}} d\omega$$

2. 用Einstein模型求一维单原子晶体的比热

$$E=\int_0^{\omega_m}\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\rho(\omega)d\omega$$

$$C_V=\int_0^{\omega_m}k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left[e^{\hbar\omega/k_BT}-1\right]^2}\rho(\omega)d\omega$$

根据Einstein模型，一维单原子晶体晶格振动的频率分布函数为 $\rho(\omega)=N\delta(\omega-\omega_E)$

$$C_V = Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1\right)^2}$$

3. 用Debye模型求一维单原子晶体的比热

根据Debye模型，一维单原子晶格振动的

色散关系为 $\omega = q v_p$

频率分布函数为:

$$\rho(\omega) = \frac{L}{\pi}\frac{dq}{d\omega} = \frac{L}{\pi v_P}$$

$$C_V = \frac{L}{\pi v_P}\int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{\left[e^{\hbar\omega / k_B T} - 1\right]^2} d\omega$$

4. 用Einstein模型求二维单原子晶体的比热

$$E=\int_0^{\omega_m}\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\rho(\omega)d\omega$$

$$C_V=\int_0^{\omega_m}k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left[e^{\hbar\omega/k_BT}-1\right]^2}\rho(\omega)d\omega$$

根据Einstein模型，一维单原子晶体晶格振动的频率分布函数为

$$\rho(\omega) = 2N\delta(\omega - \omega_E)$$

$$C_V = 2Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega_E/k_BT} - 1\right)^2}$$

5. 用Debye模型求二维单原子晶体的比热

根据Debye模型，一维单原子晶格振动的

色散关系为 $\omega = qv_p$

频率分布函数为:

$$\rho_{(\omega)} = \frac{S}{2\pi} q \frac{dq}{d\omega} = \frac{S}{2\pi v_p^2} \omega$$

$$C_V =$$

$$\frac{S}{2\pi v_p^2}\int_0^{\omega_m}\frac{k_B^2 T}{\hbar}\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^3\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left[e^{\hbar\omega/k_B T}-1\right]^2}d\omega$$