University of Science and Technology of China
School of Material Science and Engineering

Lecture Notes - Solid State Physics

Mo Zheyang

November 7, 2017

1 热容

1.1 Dulong-Petit 定律

根据分子热力学，理想气体中气体分子之间没有势能作用，体系能量只与分子动能有关。而分子速率满足 Maxwell 速率分布，即粒子数与速率满足下式

$$dn = f(v)dv \tag{1.1}$$

其中，$f(v) = 4\pi v^2 \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ 为 Maxwell 速率分布函数。那么可以求得方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \tag{1.2}$$

那么体系能量为

$$E = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m \cdot \frac{3k_B T}{m} = \frac{3k_B T}{2} \tag{1.3}$$

而速率 v 可以分为三个方向，

$$E=\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{1}{2}m(\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2})=\frac{3k_BT}{2} \tag{1.4}$$

$$E_x=\frac{1}{2}m\overline{v_x^2}=\frac{1}{2}k_BT \tag{1.5}$$

$$E_y=\frac{1}{2}m\overline{v_y^2}=\frac{1}{2}k_BT \tag{1.6}$$

$$E_z=\frac{1}{2}m\overline{v_z^2}=\frac{1}{2}k_BT \tag{1.7}$$

这意味着在统计意义上每个自由度可以均分一份能量，而这份能量的值为 $\frac{1}{2}k_BT$，这被称为能量均分定理. 这个结论在非理想气体分子体系中同样适用.

在晶体中，由能量均分定理，对于 i 个自由度体系，其体系统计平均能量 $E_i=\frac{i}{2}k_BT$.

对含 N 个原子的三维晶体，其具有 3 个振动自由度和 3 个转动自由度，共 6 个自由度. 因此，晶体统计平均能量

$$\overline{E}=N\cdot 6\cdot\frac{1}{2}k_BT=3Nk_BT \tag{1.8}$$

由定容热容的定义可得

$$C_V=\frac{d\overline{E}}{dT}=3Nk_B\approx 6 \quad cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \tag{1.9}$$

Dulong-Petit 定律认为定容热容是一个不随温度变化的常数。该数值在高温区段与实验符合得很好，但是在低温区段却与实验不符.

1.2 Einstein 模型

1.2.1 模型假设

每个原子振动相互独立，且振动频率均相等，即 $\omega_1=\omega_1\cdots=\omega_n=\omega_0$.

1.2.2 模型建立

每个原子振动相互独立，这些振子构成近独立子系。每个振子统计平均能量可写为

$$\overline{E}=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)-1} \tag{1.10}$$

因为各振子振动频率相同，且均为 ω_0，所以上式可写为

$$\overline{E}=\frac{1}{2}\hbar\omega_0+\frac{\hbar\omega_0}{exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)-1} \tag{1.11}$$

等式右边第一项与温度无关，称为零点能；等式右边第一项与温度相关，代表平均热能。那么 $3N$ 个振子的等容热容可以通过对振子能量统计平均能量求温度的导数再直接乘以 $3N$（各振子频率相同，能量相同）获得

$$C_V = 3N \cdot \frac{d\overline{E}}{dT} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)^2 \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)}{\left[exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)-1\right]^2} \tag{1.12}$$

设 Einstein 温度为

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_j}{k_B} \tag{1.13}$$

可将振子的等容热容表达式改写为

$$\boxed{C_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)-1\right]^2}} \tag{1.14}$$

在**高温极限**$T \gg \Theta_E$，分数部分应用等价无穷小 $e^x \approx 1+x$，有

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{1}{\left[exp\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) - exp\left(-\frac{\Theta_E}{2T}\right)\right]^2} \\ &\approx 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{1}{\left[\left(1+\frac{\Theta_E}{2T}\right) - \left(1-\frac{\Theta_E}{2T}\right)\right]^2} \\ &= 3Nk_B \end{aligned} \tag{1.15}$$

这解释了 Dulong-Petit 定律在温度较高条件下成立的原因.

在**低温极限**$T \ll \Theta_E$，有 $exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \to \infty$，则

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \tag{1.16}$$

这与低温条件下 $C_V \propto T^3$ 的实验结果不符.

1.3 Debye 模型

1.3.1 模型假设

- 将晶格看做弹性介质进行处理，即频率与波数成正比，$\omega \propto q$；
- 大于截止频率 ω_m（最大频率）的短波实际上是不存在的.

1.3.2 模型建立

Einstein 模型中将各振子频率均视为相等，这是很粗略的近似。Debye 模型考虑各振子频率 ω 会随波数 q 发生变化，这是 Debye 模型与 Einstein 模型的主要不同之处。将 Einstein 模型中对各振子能量求温度导数式中的常数 ω_0 换为变量 ω，可得到下式

$$\frac{dE_j}{dT} = k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{\left[exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)-1\right]^2} \tag{1.17}$$

重新回到晶体等容热容的定义，有

$$\begin{aligned} C_V &= 3N\cdot\frac{d\overline{E}}{dT} \\ &= 3N\frac{\sum_j^{3N} dE_j/3N}{dT} \\ &= \frac{\sum_j^{3N} dE_j}{dT} \\ &= \sum_j^{3N}\frac{dE_j}{dT} \end{aligned} \tag{1.18}$$

将求和变成积分，有

$$C_V = \sum_j^{3N}\frac{dE_j}{dT} = \int_0^{3N}\frac{dE_j}{dT}dn \tag{1.19}$$

实际上振子数量 n 是离散的，但频率 ω 可以是连续的，因此将积分元替换为 $d\omega$，并将式（1.17）代入可得

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{3N}\frac{dE_j}{dT}dn \\ &= \int_0^{3N}\frac{dE_j}{dT}\left(\frac{dn}{d\omega}\right)d\omega \\ &= \int_0^{3N} k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{\left[exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)-1\right]^2}\left(\frac{dn}{d\omega}\right)d\omega \end{aligned} \tag{1.20}$$

定义模式密度（Density of State, DOS）为单位频率所含状态数，其数学表达式如下

$$g(\omega) = \lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega} = \frac{dn}{d\omega} \tag{1.21}$$

这时晶体等容热容的表达式可以写为

$$C_V = \int_0^{\infty} k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{\left[exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)-1\right]^2} g(\omega)d\omega \tag{1.22}$$

这时我们求解等容热容的关键是求解模式密度 $g(\omega)$.

一维晶体中，在 $\omega-\omega+\Delta\omega$ 的频率范围内，所含状态数如下

$$\Delta n=\rho(q)\Delta q=\rho(q)\int\left|\frac{dq}{d\omega}\right|\Delta\omega=\rho(q)\int\frac{1}{|d\omega/dq|}\Delta\omega \tag{1.23}$$

上式中积分元写为 Δq. 另外，由于状态数始终为正值，所以上式加了绝对值符号。三维晶体中，体积积分元可以写为 ΔqdS，波数可以写为空间矢量，则有

$$\Delta n=\rho(\vec{q})\int\Delta qdS=\rho(q)\int\frac{dS}{|\nabla_q\omega|}\Delta\omega \tag{1.24}$$

那么模式密度 $g(\omega)$ 可以表示为

$$\boxed{g(\omega)=\frac{\Delta n}{\Delta\omega}=\rho(q)\int\frac{dS}{|\nabla_q\omega|}} \tag{1.25}$$

上式为模式密度 $g(\omega)$ 的一般表达式。在三维晶体中，三维晶体 q 空间密度 $\rho(\vec{q})$ 等值于对应 q 空间的原胞体积。可以证明，q 空间的原胞体积与正空间原胞体积乘积为 $(2\pi)^3$，于是 q 空间密度

$$\rho(\vec{q})=\frac{V}{(2\pi)^3} \tag{1.26}$$

其中，V 为三维晶体正空间原胞体积. 又由 Debye 模型的弹性介质波假设，$|\nabla_q\omega|=|\nabla_q cq|=c$，其中 c 为波速. **需要注意的是，三维晶格中一共有一支纵波和两支横波（沿 3 个方向传播，横波和纵波波速可能不同），于是在计算模式密度时还要将密度再乘以 3.**

将 q 密度表达式代入模式密度 $g(\omega)$ 的表达式可得

$$g(\omega)=3\cdot\frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{1}{c}\int dS=\frac{3V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{1}{c}\cdot4\pi q^2=\frac{3V\omega^2}{2\pi^2c^3} \tag{1.27}$$

在这里遇到了又一个问题. 若直接对模式密度从 0 到正无穷积分的话，是不会收敛到一个常数的. 这与定容热容是一个有限值的事实相悖. **于是 Debye 假设，大于截止频率 ω_m（最大频率）的短波实际上是不存在的（模型假设中已写）**，这可表示为

$$\int_0^{\omega_m}g(\omega)d\omega=3N \tag{1.28}$$

上式中 ω_m 被称为截止频率，所有振子的频率均满足 $\omega<\omega_m$. N 原子三维晶格共有 3N 个自由度，这也就意味着有 3N 个振动模式. 对所有频率下对应的状态数积分，应该得到总状态数（总振动模式数）3N. 这正如上式所示.

我们重新确定了晶格热容的积分界限，可以对晶格热容进行计算如下

$$C_V = \frac{3k_B V\omega^2}{2\pi^2 c^3}\int_0^{\omega_m}\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)-1\right]^2} g(\omega)d\omega \tag{1.29}$$

为计算该积分，作换元 $\xi=\frac{\hbar\omega}{k_B T}$，晶格热容继续改写为

$$C_V = 9R\left(\frac{kT}{\hbar\omega_m}\right)^3\int_0^{\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}}\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi \tag{1.30}$$

设 Debye 温度为

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} \tag{1.31}$$

晶格热容表达式便可简写为

$$\boxed{C_V = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi} \tag{1.32}$$

在**高温极限**$T\gg\Theta_D$，有 $\xi=\frac{\hbar\omega}{k_B T}\to 0$，则同样可以应用等价无穷小 $e^x\approx 1+x$ 进行求解

$$\begin{aligned}
C_V &= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi \\
&= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\xi^4}{(e^{\frac{1}{2}\xi}-e^{-\frac{1}{2}\xi})^2}d\xi \\
&= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\xi^4}{\left[\left(1+\frac{1}{2}\xi\right)-\left(1-\frac{1}{2}\xi\right)\right]^2}d\xi \\
&= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\xi^2 d\xi \\
&= 3Nk_B
\end{aligned} \tag{1.33}$$

与 Dulong-Petit 定律和 Einstein 模型所预测的相同，在高温极限下 Debye 模型的定容热容趋近于常数 $3Nk_B$.

在**低温极限**$T\ll\Theta_D$，有 $\frac{\Theta_D}{T}\to\infty$，则

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\cdot\frac{4\pi^4}{15} = \frac{12\pi^4}{5}R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{1.34}$$

这与低温条件下 $C_V\propto T^3$ 的实验结果一致！