

第5章 固体

学习目标与要求

1. 了解绝缘晶体中晶格振动的描写方法。
2. 熟悉简正坐标的概念。
3. 掌握固体的基本热力学性质，特别是其热容量的经典和量子理论。

§ 5.1 晶格振动的力学描述

5.1.1 德拜温度与德拜截止频率

在上一章中我们学习了关于气体宏观性质的统计理论，在本章中我们将把注意力转向固体的宏观性质。在自然界中存在的固态物质种类是十分多样的，本章我们将只考虑绝缘晶体这种特殊的固态物质。为了建立关于绝缘晶体的宏观性质的统计理论，首先要恰当地描写这种固态物质的微观状态，为此，我们先来介绍晶格振动的力学描述。

粗略地讲，晶体就是原子或者离子按一定的空间周期性排列出来的空间点阵，或者称为晶格。这一描述之所以是非常粗略的，原因在于实际的晶体中的原子或者离子并非严格地被固定在晶格格点所在的位置，而是由于不可避免的各种环境因素扰动而可能发生微小的位移并在一定范围内进行振动。所谓格点位置，就是各晶格上原子或离子的平衡位置。对于绝缘晶体来说，在每个晶格格点附近振动的对象都可以被抽象为一个没有内部结构的简单质点，不过我们依然称之为晶格原子。

考虑最简单的由同种原子构成的 D 维正方晶格，并记格点间距为 a 。由于原子间的复杂的相互作用，当两个相邻的原子间距离比格点间距更大时，彼此就会互相吸引，而当它们的间距比格点间距更小时则会互相排斥。考虑某晶格原子与一个相邻的晶格原子之间的相互作用。设给定的晶格原子所在的坐标位置为 \mathbf{q} ，其平衡位置为 \mathbf{q}_0 ；而相邻的原子所在位置为 \mathbf{q}' ，其平衡位置为 \mathbf{q}'_0 。这样，这对晶格原子之间的相对位移为

$$\varphi = \Delta \mathbf{q} - \Delta \mathbf{q}',$$

$$\Delta \mathbf{q} \equiv \mathbf{q} - \mathbf{q}_0, \quad \Delta \mathbf{q}' \equiv \mathbf{q}' - \mathbf{q}'_0.$$

为了简化问题，我们暂时假定 $\Delta \mathbf{q}' = 0$ ，即相邻的结果原子处于其自身的平衡位置。这样就有

$$\varphi = \Delta \mathbf{q} \equiv x \hat{\mathbf{r}},$$

其中 $x = |\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|$ ， $\hat{\mathbf{r}} \equiv (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)/|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|$ 是沿位移方向的单位矢量。定义 $r = \langle \mathbf{q}, \hat{\mathbf{r}} \rangle$ ， $r_0 = \langle \mathbf{q}_0, \hat{\mathbf{r}} \rangle$ ，因此有 $x = r - r_0$ 。

相邻原子施加在给定原子上的势能 $u(\mathbf{q})$ 可以在该原子的平衡位置附近作 Taylor 展开：

$$\begin{aligned} u(\mathbf{q}) = u(\mathbf{q}_0) &+ \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{\mathbf{q}_0} (r - r_0) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{\mathbf{q}_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial r^3} \right)_{\mathbf{q}_0} (r - r_0)^3 + \cdots \end{aligned} \quad (5.1)$$

我们将这个展开式保留到 $(r - r_0)^3$ 项，目的是想说明晶格原子的振动并不一定是简谐的。由于 \mathbf{q}_0 是晶格原子的平衡位置，必有 $\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{\mathbf{q}_0} = 0$ 。另外，当 $r - r_0$ 很小时，展开式中 $(r - r_0)^2$ 项是最主要的非常数项，晶格稳定的条件要求这一项的系数大于零：

$$b \equiv \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{\mathbf{q}_0} > 0.$$

为了方便，我们将 $(r - r_0)^3$ 项的系数改记为 $-c/3$ ：

$$c \equiv -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial r^3} \right)_{\mathbf{q}_0}.$$

这样，(5.1)将变成

$$u(\mathbf{q}) = u(\mathbf{q}_0) + \frac{1}{2} b x^2 - \frac{1}{3} c x^3 + \cdots$$

因此，作用在该晶格原子上的力为

$$\mathbf{F} = -\nabla u(\mathbf{q}) = (-bx + cx^2 + \cdots) \hat{\mathbf{r}}.$$

为了保证力 \mathbf{F} 中的首项始终是主导项，须有

$$\frac{|cx|}{b} \ll 1.$$

对于晶格原子来说，其偏离平衡位置的距离 x 总是满足 $|x| \ll a$ 。因此，上式可以重新表述为 $b \sim a|c|$ 。

实际晶格振动的情况要比上面描述的简单例子更为复杂。首要的复杂性来源于每个晶格原子会受到不止一个相近的其他晶格原子的作用，而且每个晶格原子都会参与到振动之中，没有哪个原子会始终处于其平衡位置。即使只考虑最近邻的晶格原子的作用，这种作用也会来自多个不同的方向，因此需要分别考虑沿各个方向的振动自由度。

晶格原子的振动起源是环境的热扰动。由于晶格振动的非简谐性，在不同的温度下能够被激发的振动模式的多少也不同，越高的温度下被激发的振动模式越多，而且频率越高的模式被激发时需要的温度也越高。对于给定的晶体样本，能够被激发的振动模式的总数是有限的，因此，存在一个极限温度 T_D ，当温度达到 T_D 时，对应最高频率 ω_{\max} 的振动模式也已经被激发。当温度超过 T_D 后，将不再有新的振动模式被激发出来。 T_D 叫做 德拜温度，相应地， ω_{\max} 叫做 德拜截止频率。德拜温度与德拜截止频率之间的关系为

$$k_0 T_D = \hbar \omega_{\max}.$$

上式右边表示晶格振动的最大能级间距，左边表示当温度达到德拜温度时环境的热扰动可能导致的晶格原子的能量起伏程度。因此上式就是环境的热涨落使得德拜频率模式能够被激发的条件。

如果晶体的实际温度 $T \gg T_D$ ，那么通过热涨落可以随意激发所有的振动模式。从效果上看，就好像各个振动模式所对应的能级间距都不存在一样。这时的晶格振动可以用经典力学来近似描述。如果实际温度 $T \leq T_D$ ，则至少有一些振动模式的能级间距是不能忽略的，这时必须用量子力学来描写振动模式。

5.1.2 经典力学下的晶格振动

我们依然只考虑最简单的由同种原子构成的 D 维正方晶格并且要求 $T \gg T_D$ 。设晶体沿 D 个不同的空间方向延展，且第 j 个方向的线度为 $L_j = N_j a$ ，其中 a 是晶格间距。将晶格中边长为 a 的最小单元称为一个元胞。沿着元胞各边的走向引进 D 个彼此正交的单位矢量 \mathbf{e}_i ， $i = 1, 2, \dots, D$ ，它们满足

$$\langle \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (\mathbf{e}_i)_j = \delta_{ij}.$$

显然，晶格格点的位置 \mathbf{q}_n 必采取如下形式：

$$\mathbf{q}_n = a\mathbf{n} = a \sum_{j=1}^D n_j \mathbf{e}_j,$$

其中，

$$\mathbf{n} = \sum_{j=1}^D n_j \mathbf{e}_j, \quad n_j = 1, 2, \dots, N_j$$

用来给晶格中的各个晶格原子进行编号，相邻的格点编号之差必为某个 \mathbf{e}_j 。

晶格发生振动时，每个晶格原子均会发生偏离平衡位置的位移。将处于格点位置 \mathbf{q}_n 附近的晶格原子的位移记为 $\varphi(\mathbf{q}_n, t)$ ：

$$\varphi(\mathbf{q}_n, t) \equiv \Delta \mathbf{q}_n(t).$$

位移沿晶格元胞各边方向的投影则为

$$\varphi_j(\mathbf{q}_n, t) = \langle \mathbf{e}_j, \varphi(\mathbf{q}_n, t) \rangle.$$

这些投影分量可以看作是描述振动自由度的坐标变量。

为了描写晶格振动，需要先搞清每个晶格原子的受力情况。为此，我们将只考虑最近邻的原子之间的相互作用，并且在相互作用势中只保留到位移的 2 阶项。这时，处于格点位置 \mathbf{q}_n 附近的晶格原子在第 j 个方向所受的力可以写为

$$\begin{aligned} F_j(\mathbf{q}_n) &\equiv \langle \mathbf{e}_j, \mathbf{F}(\mathbf{q}_n) \rangle \\ &= -b[\varphi_j(\mathbf{q}_n, t) - \varphi_j(\mathbf{q}_n - a\mathbf{e}_j, t)] + b[\varphi_j(\mathbf{q}_n + a\mathbf{e}_j, t) - \varphi_j(\mathbf{q}_n, t)], \end{aligned}$$

其中 $\varphi_j(\mathbf{q}_n, t) - \varphi_j(\mathbf{q}_n - a\mathbf{e}_j, t)$ 表示两个相邻晶格原子的相对位移。显然，处于位置 \mathbf{q}_n 附近的晶格原子的第 j 个方向的运动方程可以写为

$$m\ddot{\varphi}_j(\mathbf{q}_n, t) = b[\varphi_j(\mathbf{q}_n - a\mathbf{e}_j, t) - 2\varphi_j(\mathbf{q}_n, t) + \varphi_j(\mathbf{q}_n + a\mathbf{e}_j, t)]. \quad (5.2)$$

上式给出了一组互相耦合的微分—差分方程，其求解有一定的困难。一个简化的处理方法是取连续体极限，即令 $a \rightarrow 0$ 。这时，

$$\varphi_j(\mathbf{q}_n, t) \rightarrow \varphi_j(\mathbf{q}, t),$$

而方程(5.2)则变成

$$\frac{\partial^2 \varphi_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t^2} = v_s^2 \frac{\partial^2 \varphi_j(\mathbf{q}, t)}{\partial q_j^2}, \quad (5.3)$$

式中， $q_j = \langle \mathbf{e}_j, \mathbf{q} \rangle$ ， \mathbf{q} 被视作连续的坐标矢量，而 $v_s = a\sqrt{\frac{b}{m}}$ 则表示连续极限下晶体中的声速^①。

方程(5.3)是典型的波动方程，其解应具有 e 指数形式：

$$\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{q}, t) = A e^{i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q} \rangle - \omega_j t)}, \quad (5.4)$$

^①在实际晶体中，不同方向上的相互作用系数 b 有可能是不同的，由此带来的后果是不同方向上声速也不同。我们这里所作的简化假定只能当作各向同性的零级近似来看待。

其中,

$$\mathbf{k} = (k_1, k_2, \dots, k_D),$$

k_j 与圆频率 ω_j 均为连续变化的实数, 并且为了满足波动方程, 它们之间需满足色散关系式

$$\omega_j(\mathbf{k}) = v_s k_j. \quad (5.5)$$

注意(5.4)仅仅是连续体极限下波动方程解的假想形式。真正的物理解需满足位移为实数的条件, 因此具有波矢 \mathbf{k} 、圆频率 ω_j 的解应该表达为

$$\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{q}, t) = A_{\mathbf{k},j} e^{i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q} \rangle - \omega_j t)} + A_{\mathbf{k},j}^* e^{-i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q} \rangle - \omega_j t)}. \quad (5.6)$$

实际晶体与上述连续体极限是有区别的, 因为参与振动的晶格原子都处于离散的坐标 \mathbf{q}_n 附近。将式(5.6)对应到离散的晶格格点的情况, 可以猜测相应的解应该采取的形式为

$$\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{q}_n, t) = A_{\mathbf{k},j} e^{i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle - \omega_j t)} + A_{\mathbf{k},j}^* e^{-i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle - \omega_j t)}, \quad (5.7)$$

其中 $\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle = \sum_j k_j n_j a$ 。将式(5.7)代入式(5.2), 可得

$$-m\omega_j^2 = b(e^{-ik_j a} - 2 + e^{ik_j a}).$$

所以有

$$\omega_j^2 = \frac{2b}{m}(1 - \cos(k_j a)) = \frac{4b}{m} \sin^2 \frac{k_j a}{2},$$

相应的色散关系为

$$\omega_j(\mathbf{k}) = 2\sqrt{\frac{b}{m}} \left| \sin \frac{k_j a}{2} \right| = \omega_0 \left| \sin \frac{k_j a}{2} \right|, \quad (5.8)$$

其中 ω_0 是离散晶格可能的最大振动圆频率。由此可以得出 $\omega_j(-\mathbf{k}) = \omega_j(\mathbf{k})$, 即圆频率是波矢的偶函数。

当波矢较小, 或者波长较长时, 色散关系(5.8)可近似为

$$\omega_j(\mathbf{k}) \simeq k_j a \sqrt{\frac{b}{m}},$$

由此可得声速的近似值 $v_s = a\sqrt{\frac{b}{m}}$, 这个结果与连续极限一致。另一方面, 对于较大的波矢或者较短的波长, 色散关系(5.8)成为波矢的周期函数, 周期为 $2\pi/a$, 即

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \omega_j \left(\mathbf{k} + \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_j \right). \quad (5.9)$$

因此，当考虑独立的振动模式时，可以将 k_j 限制在以下范围：

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_j \leq \frac{\pi}{a}. \quad (5.10)$$

式(5.9)表明，晶格振动的圆频率在波矢空间中各个方向均具有大小为 $2\pi/a$ 的周期。可以将波矢空间划分为各方向间隔均为 $2\pi/a$ 的正方格子，称之为原晶格的倒格子。这样，所有互相独立的波矢将全部分布在倒格子中的一个元胞之内，这个倒格子元胞称为第一布里渊区^①其边界就由式(5.10)给定。

即使在第一布里渊区内，波矢也不是连续取值的。由于晶体在各方向均有有限的线度 L_j ，波矢 \mathbf{k} 的第 j 分量 k_j 只能取 $2\pi/L_j = 2\pi/N_j a$ 的整数倍：

$$k_j = g_j \left(\frac{2\pi}{L_j} \right) = \frac{g_j}{N_j} \left(\frac{2\pi}{a} \right), \quad g_j = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N_j}{2}, \quad (5.11)$$

其中， g_j 取值的上限是由第一布里渊区的边界(5.10)限定的。去除表示不振动的零模 $k_j = 0$ 之后，波矢的第 j 分量允许的独立取值个数好为该方向上的晶格格点的个数 N_j 。因此，在第一布里渊区中所能容纳的独立的波矢总数为

$$N = \prod_{j=1}^D N_j. \quad (5.12)$$

对应于每个独立的波矢 \mathbf{k} ，存在 D 个不同的频率 $\omega_j(\mathbf{k})$ ，因此，在第一布里渊区内总的振动频率数为 DN ，这恰好是 D 维晶格上所有原子的总自由度数。相应的格波表达为

$$\begin{aligned} \varphi_j(\mathbf{q}_n, t) &= \sum_{\mathbf{k}} \left[A_{\mathbf{k},j} e^{i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle - \omega_j(\mathbf{k})t)} + A_{\mathbf{k},j}^* e^{-i(\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle - \omega_j(\mathbf{k})t)} \right] \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \left[a_{\mathbf{k},j}(t) e^{i\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle} + a_{\mathbf{k},j}^*(t) e^{-i\langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_n \rangle} \right], \end{aligned} \quad (5.13)$$

式中关于 \mathbf{k} 的求和是针对第一布里渊区内由式(5.11)规定的所有独立波矢进行的，第 2 行中出现的 $a_{\mathbf{k},j}(t)$ 与 $a_{\mathbf{k},j}^*(t)$ 定义为

$$a_{\mathbf{k},j}(t) = \sqrt{N} A_{\mathbf{k},j} e^{-i\omega_j(\mathbf{k})t}, \quad a_{\mathbf{k},j}^*(t) = \sqrt{N} A_{\mathbf{k},j}^* e^{i\omega_j(\mathbf{k})t},$$

它们满足

$$\dot{a}_{\mathbf{k},j}(t) = -i\omega_j(\mathbf{k})a_{\mathbf{k},j}(t), \quad \dot{a}_{\mathbf{k},j}^*(t) = i\omega_j(\mathbf{k})a_{\mathbf{k},j}^*(t).$$

^① 布里渊 (Louis Marcel Brillouin, 1854-12-19—1948-06-16)，法国物理学家和数学家。

5.1.3 关于振动模式求和的对应原理

从前面的分析可以看到，即使用经典力学来描写晶格振动，得到的波矢也将是离散的。在进行统计分析时，需要在第一布里渊区内对所有不同的振动模式进行求和。但是对离散的波矢进行求和是一个比较复杂的操作，因此我们希望将这种求和转换为在连续的波矢空间中的积分。为此，需要引进波矢空间中的最小体积元的概念。

由于

$$k_{j+1} - k_j = \frac{2\pi}{N_j a}, \quad \forall j = 1, 2, \dots, D,$$

我们可以认为在第一布里渊区中“体积”为 $\prod_{j=1}^D \frac{2\pi}{N_j a}$ 的微元内只能容纳一个独立的波矢。因此，将波矢空间连续化以后，体积元 $(d\mathbf{k})$ 中所含的波矢个数为

$$\frac{(d\mathbf{k})}{\prod_{j=1}^D \frac{2\pi}{N_j a}} = \frac{V}{(2\pi)^D} (d\mathbf{k}),$$

其中 V 是我们研究的晶体所占据的 D 维体积。所以，当面对关于波矢的求和时，可以使用下面的对应规则将其转化为在连续的波矢空间上的积分：

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^D} \int (d\mathbf{k}). \quad (5.14)$$

5.1.4 哈密顿表述及量子化

为了能够使用统计系综来分析晶格振动所造成的宏观后果，需要写出每个微观态下的能量表达式。具体来说，在晶格格点附近进行振动的 N 个原子的总能量可以划分为动能和势能两部分，

$$E = K + U,$$

其中，动能 K 就是各振动自由度的动能之和：

$$K = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{n}} \langle \dot{\varphi}(\mathbf{q}_{\mathbf{n}}, t), \dot{\varphi}(\mathbf{q}_{\mathbf{n}}, t) \rangle = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{n}, j} [\dot{\varphi}_j(\mathbf{q}_{\mathbf{n}}, t)]^2, \quad (5.15)$$

而势能 U 的表达式则为：

$$U = \frac{b}{2} \sum_{\mathbf{n}, j} [\varphi_j(\mathbf{q}_{\mathbf{n}}, t) - \varphi_j(\mathbf{q}_{\mathbf{n}} - a\mathbf{e}_j, t)]^2. \quad (5.16)$$

式(5.15)和(5.16)中的求和均遍及所有的晶格格点以及所有的空间维数，所以这两式中所含的平方项的个数均为 DN 个。

利用式(5.13), 可以将动能 K 重写为

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{m}{2N} \sum_{\mathbf{n}, j} \sum_{\mathbf{k}} \left[\dot{a}_{\mathbf{k}, j} e^{i \langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} + \dot{a}_{\mathbf{k}, j}^* e^{-i \langle \mathbf{k}, \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} \right] \sum_{\mathbf{k}'} \left[\dot{a}_{\mathbf{k}', j} e^{i \langle \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} + \dot{a}_{\mathbf{k}', j}^* e^{-i \langle \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} \right] \\
 &= -\frac{m}{2N} \sum_{\mathbf{n}, j, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \omega_j(\mathbf{k}) \omega_j(\mathbf{k}') \left[a_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}', j} e^{i \langle \mathbf{k} + \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} - a_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}', j}^* e^{i \langle \mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} \right. \\
 &\quad \left. - a_{\mathbf{k}, j}^* a_{\mathbf{k}', j} e^{-i \langle \mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} + a_{\mathbf{k}, j}^* a_{\mathbf{k}', j}^* e^{-i \langle \mathbf{k} + \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} \right]. \quad (5.17)
 \end{aligned}$$

上式中关于 \mathbf{n} 的求和可以写为

$$\sum_{\mathbf{n}} = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \cdots \sum_{n_D=1}^{N_D}.$$

因此有

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i \langle \mathbf{k} + \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} = \prod_{i=1}^D \sum_{n_i=1}^{N_i} e^{i (k_i + k'_i) n_i a}. \quad (5.18)$$

如果 $k_i + k'_i = 0$, 我们有

$$\sum_{n_i=1}^{N_i} e^{i (k_i + k'_i) n_i a} = N_i; \quad (5.19)$$

如果 $k_i + k'_i \neq 0$, 则有

$$\sum_{n_i=1}^{N_i} e^{i (k_i + k'_i) n_i a} = \frac{1 - e^{i (k_i + k'_i) N_i a}}{1 - e^{i (k_i + k'_i) a}} = 0, \quad (5.20)$$

式中利用了

$$(k_i + k'_i) N_i a = 2\pi(g_i + g'_i) \in 2\pi\mathbb{N}.$$

将(5.19)和(5.20)代入(5.18), 并利用式(5.12), 可得

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i \langle \mathbf{k} + \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} = N \delta_{\mathbf{k} + \mathbf{k}', 0}. \quad (5.21)$$

类似地还有

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i \langle \mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} = N \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', 0}, \quad (5.22)$$

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-i\langle \mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} = N\delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', 0}, \quad (5.23)$$

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-i\langle \mathbf{k}+\mathbf{k}', \mathbf{q}_{\mathbf{n}} \rangle} = N\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', 0}. \quad (5.24)$$

将(5.21)–(5.24)代入(5.17)式, 同时考虑到 $\omega_j(\mathbf{k}) = \omega_j(-\mathbf{k})$, 可得

$$K = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{k}, j} \omega_j^2(\mathbf{k}) [2a_{\mathbf{k}, j}^* a_{\mathbf{k}, j} - a_{\mathbf{k}, j}^* a_{-\mathbf{k}, j} - a_{\mathbf{k}, j}^* a_{-\mathbf{k}, j}^*].$$

经过一个类似的过程可以将晶格振动的总势能写为

$$U = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{k}, j} \omega_j^2(\mathbf{k}) [2a_{\mathbf{k}, j}^* a_{\mathbf{k}, j} + a_{\mathbf{k}, j}^* a_{-\mathbf{k}, j} + a_{\mathbf{k}, j}^* a_{-\mathbf{k}, j}^*]. \quad (5.25)$$

式中曾经利用了式(5.8)。因此, 晶格振动的每个微观态下的能量为

$$E = K + U = 2m \sum_{\mathbf{k}, j} \omega_j^2(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}, j}^* a_{\mathbf{k}, j}.$$

引进新的变量 $\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j}$ 和 $\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j}$,

$$\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j} = a_{\mathbf{k}, j}^* + a_{\mathbf{k}, j}, \quad \mathbf{p}_{\mathbf{k}, j} = m\dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}, j} = im\omega_j(\mathbf{k})(a_{\mathbf{k}, j}^* - a_{\mathbf{k}, j}),$$

可以把晶格振动的能量写成如下形式:

$$E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{k}, j} \left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j})^2 + \frac{1}{2} m\omega_j^2(\mathbf{k}) (\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j})^2 \right] = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \quad (5.26)$$

式中 \mathbf{q} 和 \mathbf{p} 分别代表 $\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j}$ 以及 $\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j}$ 的全体。容易看出, 上式实际上是 DN 个 1 维简谐振子的能量之和, 而 $\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j}$ 和 $\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j}$ 正是这些简谐振子的坐标和动量。所以, 我们称 $\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j}$ 和 $\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j}$ 为晶格振动的简正坐标。在简正坐标下, 晶格振动的能量很容易实现量子化。量子化后, 每个微观态下的能量本征值为

$$E_{\{n_{\mathbf{k}, j}\}} = \sum_{\mathbf{k}, j} \epsilon_{n_{\mathbf{k}, j}}, \quad \epsilon_{n_{\mathbf{k}, j}} = \hbar\omega_j(\mathbf{k}) \left(n_{\mathbf{k}, j} + \frac{1}{2} \right), \quad (5.27)$$

式中, $\{n_{\mathbf{k}, j}\}$ 是表征一个本征量子态所需的全部量子数的集合, 每个 $n_{\mathbf{k}, j}$ 的取值范围都是 $0, 1, \dots, \infty$ 。

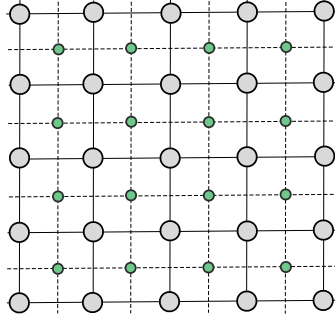


图 5.1: 由两种不同原子构成的2维正方晶格示意图

5.1.5 关于晶格振动力学的进一步讨论

在本节中，我们仅就最简单的由同种原子构成的绝缘晶体的晶格振动力学进行了分析。从结果来看，晶格振动的能谱强烈地依赖于色散关系，而后者则对晶格结构十分敏感。由于能谱是接下来用统计物理学的方法对晶体宏观性质进行分析时非常重要的输入数据，因此有必要对色散关系进行进一步的讨论。

自然界中存在的晶体具有各种不同的晶格结构，有类似于前文讨论的单质正方晶格，也有由异种原子构成的正方晶格以及种类繁多的非正方晶格。在不同的晶格结构下，晶格振动的色散关系也很不一样。例如，在由两种不同原子交错排列形成的正方晶格中【参见图5.1】，晶格振动的色散关系可以写为

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) = \frac{\omega_0^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{k_j a}{2}} \right), \quad (5.28)$$

$$\omega_0^2 = 2b \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right), \quad \gamma^2 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \leq 1, \quad (5.29)$$

其中 m_1, m_2 是两种晶格原子的质量，而 a 则是两个相邻的异种原子之间的距离。在两支色散关系中，取“-”号的一支频率较低，称为声学分支，记为 $\omega_{\text{ph},j}^2(\mathbf{k})$ ；取“+”号的一支频率较高，称为光学分支，记为 $\omega_{\text{op},j}^2(\mathbf{k})$ 。

在各向同性的假定下，可以略去式(5.28)中的下标 j ，这时有

$$\omega_{\text{ph}}^2(k) = \frac{\omega_0^2}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ka}{2}} \right),$$

$$\omega_{\text{op}}^2(k) = \frac{\omega_0^2}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ka}{2}} \right).$$

进一步假定 $m_1 \gg m_2$ 。这时有

$$\omega_0^2 \simeq \frac{2b}{m_2}, \quad \gamma^2 \simeq \frac{4m_2}{m_1} \ll 1.$$

由于 $\gamma^2 \ll 1$ ，我们可以对上述色散关系进行展开，得到

$$\omega_{\text{ph}}^2(k) \simeq \omega_{\text{ph},0}^2 \sin^2 \frac{ka}{2}, \quad (5.30)$$

$$\omega_{\text{op}}^2(k) \simeq \omega_{\text{op},0}^2 \left(1 - \frac{\gamma^2}{4} \sin^2 \frac{ka}{2} \right), \quad (5.31)$$

式中

$$\omega_{\text{ph},0}^2 = \frac{1}{4} \omega_0^2 \gamma^2 \simeq \frac{2b}{m_1}, \quad \omega_{\text{op},0}^2 = \omega_0^2 \simeq \frac{2b}{m_2},$$

且有 $\omega_{\text{ph},0} \ll \omega_{\text{op},0}$ 。

在第一布里渊区的中心，有

$$\omega_{\text{ph}}^2(0) = 0, \quad \omega_{\text{op}}^2(0) = \omega_{\text{op},0}^2 \neq 0.$$

而在第一布里渊区的边界上，有

$$\omega_{\text{ph}}^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \omega_{\text{ph},0}^2, \quad \omega_{\text{op}}^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \omega_{\text{op},0}^2 \left(1 - \frac{\gamma^2}{4} \right) > \omega_{\text{ph},0}^2.$$

根据式(5.30)和(5.31)作出的色散关系曲线见图5.2，作图时的参数选择为 $\omega_{\text{op},0}^2 = 1$ ， $\omega_{\text{ph},0}^2 = 0.6$ ， $\gamma^2 = 0.2$ 。图中的声学模色散关系曲线也可以用来描写当晶格中只有一种晶格原子时的色散关系。显然，德拜线性色散关系(5.5)只是一个非常粗略的近似。

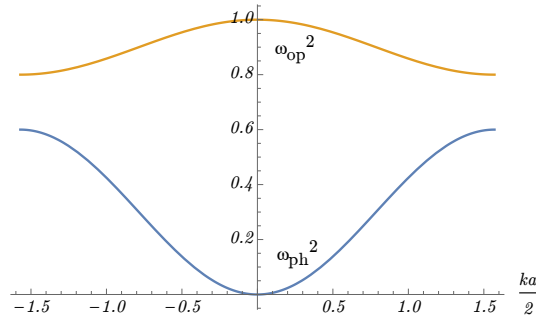


图 5.2: 声学模和光学模的色散关系曲线

以上讨论仅限于由两种不同原子构成的正方晶格。对与更复杂的晶格结构，色散关系的分析也会更加复杂。在本章的其余部分，我们将只考虑最简单的单质正方晶格，以此作为特例来分析晶体的宏观性质。

§ 5.2 固体热性质的经典描述

由于晶格原子都被束缚在晶格格点位置附近作振动，不同的原子各自处于不同的束缚势阱中，因此每个晶格原子可以被看作一个与外界物质隔绝的子系，它们彼此之间是可以被分辨的。所以，当用经典的系综分布来分析晶体的宏观性质时，分布函数中不会出现阶乘因子 $1/N!$ 。

我们使用经典正则系综来分析晶体的宏观性质。首先计算经典的正则配分函数 Z_{cl} 。利用单质正方晶格的晶格振动经典能谱式(5.26)不难求得：

$$\begin{aligned} Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{h^{DN}} \int e^{-E(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_0 T} [\mathrm{d}\mathbf{q}][\mathrm{d}\mathbf{p}] \\ &= \frac{1}{h^{DN}} \prod_{\mathbf{k}, j} \int e^{-(\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j})^2 / 2mk_0 T} \mathrm{d}\mathbf{p}_{\mathbf{k}, j} \int e^{-m\omega_j^2(\mathbf{k})(\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j})^2 / 2k_0 T} \mathrm{d}\mathbf{q}_{\mathbf{k}, j} \\ &= \prod_{\mathbf{k}, j} \left(\frac{k_0 T}{\hbar \omega_j(\mathbf{k})} \right). \end{aligned}$$

已知配分函数，立刻可以写出自由能：

$$F = -k_0 T \log Z_{\text{cl}} = k_0 T \sum_{\mathbf{k}, j} \log \left(\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{k_0 T} \right). \quad (5.32)$$

为了对上式右方的求和进行简单的估算，我们取连续体极限，同时假定晶格振动是各向同性的，即 $\omega_j(\mathbf{k})$ 对晶格方向并不敏感，因而略去指标 j 而将其简写为

$$\omega(k) = v_s k, \quad k \equiv |\mathbf{k}|. \quad (5.33)$$

这样，自由能(5.32)将变为

$$F = k_0 T \left[\frac{D}{(2\pi)^D} \right] V \int \log \left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{k_0 T} \right) (\mathrm{d}\mathbf{k}) = k_0 T \left[\frac{D}{(2\pi)^D} \right] V \int \log \left(\frac{\hbar v_s k}{k_0 T} \right) (\mathrm{d}\mathbf{k}),$$

式中利用了对应规则(5.14)。在波矢空间引进球坐标系，并对所有角坐标积分，可以得到

$$\int (\mathrm{d}\mathbf{k}) = \mathcal{A}_{D-1} \int_0^{k_{\max}} k^{D-1} \mathrm{d}k,$$

其中 \mathcal{A}_{D-1} 是 $(D-1)$ 维单位球的面积，其取值在式(1.50)中首次出现时已有介绍。因此有

$$F = k_0 T \left[\frac{D \mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} \right] V \int_0^{k_{\max}} \log \left(\frac{\hbar v_s k}{k_0 T} \right) k^{D-1} \mathrm{d}k$$

$$= k_0 T \left[\frac{D \mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} \right] V \left(\frac{k_0 T}{\hbar v_s} \right)^D \int_0^{x_{\max}} x^{D-1} \log x \, dx, \quad (5.34)$$

式中

$$x_{\max} = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_0 T} = \frac{\hbar v_s k_{\max}}{k_0 T} = \frac{T_D}{T}.$$

式(5.34)右边的积分为

$$\int_0^{x_{\max}} x^{D-1} \log x \, dx = \frac{x_{\max}^D (D \log x_{\max} - 1)}{D^2}.$$

将这个结果代入式(5.34)，最后可得

$$\begin{aligned} F &= \left[\frac{\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D D} \right] \left[V \left(\frac{\omega_{\max}}{v_s} \right)^D \right] \left[D \log \left(\frac{\hbar \omega_{\max}}{k_0 T} \right) - 1 \right] k_0 T \\ &= \left[\frac{\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D D} \right] \left[V \left(\frac{k_0 T_D}{\hbar v_s} \right)^D \right] \left[D \log \left(\frac{T_D}{T} \right) - 1 \right] k_0 T. \end{aligned} \quad (5.35)$$

从上式可以发现，在不同的空间维度下，连续体极限给出的固体自由能作为温度和体积的函数并无太大的区别，区别仅在于函数中的数值系数不同。注意：上式中每个方括号中的因子都是无量纲的。

必须指出的是：德拜温度是与晶体的空间维度相关的。为了计算德拜温度，我们利用在第一布里渊区中所能容纳的独立的波矢总数为 N 这一事实，即

$$\sum_{\mathbf{k}} 1 = N.$$

利用式(5.14)可以将上式改写为

$$N = \frac{\mathcal{A}_{D-1} V}{(2\pi)^D} \int_0^{k_{\max}} k^{D-1} dk = \frac{\mathcal{A}_{D-1} V (k_{\max})^D}{(2\pi)^D D} = \left[\frac{\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D D} \right] \left[V \left(\frac{k_0 T_D}{\hbar v_s} \right)^D \right]. \quad (5.36)$$

由此可得，

$$T_D = \frac{\hbar v_s}{k_0} \left[\frac{(2\pi)^D D}{\mathcal{A}_{D-1}} \left(\frac{N}{V} \right) \right]^{1/D}, \quad \omega_{\max} = \frac{k_0 T_D}{\hbar} = v_s \left[\frac{(2\pi)^D D}{\mathcal{A}_{D-1}} \left(\frac{N}{V} \right) \right]^{1/D}. \quad (5.37)$$

将式(5.36)代入(5.35)，还可以将自由能简化为

$$F = \left[D \log \left(\frac{T_D}{T} \right) - 1 \right] N k_0 T.$$

从自由能出发，绝缘晶体的各种宏观状态函数和过程参数都可以用第2章中介绍过的方法求得。例如，熵可以通过自由能对温度的偏导数得到：

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left[(D+1) - D \log \left(\frac{T_D}{T} \right) \right] N k_0,$$

因此内能为

$$E = F + TS = DN k_0 T,$$

定容热容为

$$C_V = DN k_0.$$

注意 晶体的定容热容仅依赖于晶体中晶格原子的数量，与晶体的结构和种类无关。这是十九世纪初便已经被室温以及高温下的实验观测证实的结果，称为杜隆—帕蒂定律^①。

晶体的热物态方程也可以从自由能得到：

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -DN k_0 T \frac{1}{T_D} \frac{dT_D}{dV}.$$

引进无量纲的参数^②

$$\gamma_G = - \frac{V}{T_D} \frac{dT_D}{dV},$$

可将热物态方程写成

$$PV = \gamma_G DN k_0 T.$$

在德拜的线性色散连续体近似下，利用(5.37)，并注意到声速 v_s 仅与晶格原子的质量、晶格间距以及晶格原子间的相互作用强度有关而与晶体的体积无关，可以求得：

$$\gamma_G = \frac{1}{D},$$

因此，热物态方程最终可以写成与理想气体的热物态方程完全一样的形式：

$$PV = N k_0 T.$$

在结束本节之前必须强调：连续体极限是有局限性的。要想使连续体极限下得到的宏观状态函数和过程参数与实际实际测量值相符，必须要求温度 $T \gg T_D$ 。

^①杜隆 (Pierre Louis Dulong, 1785-02-12—1838-07-19)，法国物理学家、化学家。帕蒂 (Alexis Thérèse Petit, 1791-02-12—1820-06-21)，法国物理学家。

^②这个参数在文献中称作谷内森参数。谷内森 (Eduard Grüneisen, 1877-05-26—1949-04-05)，德国物理学家。

§ 5.3 固体热性质的量子描述

如果温度 $T \leq T_D$ ，用经典正则系综得到的对晶体宏观性质的描述将不再可靠，这时就需要用量子正则系综来分析晶体的宏观性质。

首先需要通过量子态求和来计算配分函数 Z 。利用式(5.27)，可以写出

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_{\mathbf{k},j}\}} \exp \left[-\frac{1}{k_0 T} \sum_{\mathbf{k},j} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \left(n_{\mathbf{k},j} + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \prod_{\mathbf{k},j} \sum_{n_{\mathbf{k},j}=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{k_0 T} \left(n_{\mathbf{k},j} + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \prod_{\mathbf{k},j} \frac{e^{-\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2k_0 T}}{1 - e^{-\hbar \omega_j(\mathbf{k})/k_0 T}}. \end{aligned}$$

因此有

$$F = -k_0 T \log Z = E_0 + k_0 T \sum_{\mathbf{k},j} \log(1 - e^{-\hbar \omega_j(\mathbf{k})/k_0 T}), \quad (5.38)$$

式中

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},j} \hbar \omega_j(\mathbf{k})$$

是晶格振动的零点能。为了进一步计算式(5.38)右边的求和，我们假定晶格振动具有各向同性的性质，并利用式(5.14)，结果可得

$$F = E_0 + k_0 T \left[\frac{D}{(2\pi)^D} \right] V \int \log(1 - e^{-\hbar \omega(\mathbf{k})/k_0 T}) (d\mathbf{k}).$$

若进一步利用线性色散关系(5.33)，则有

$$\begin{aligned} F &= E_0 + k_0 T \left[\frac{D \mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} \right] V \int_0^{k_{\max}} \log(1 - e^{-\hbar v_s k/k_0 T}) k^{D-1} dk \\ &= E_0 + k_0 T \left[\frac{D \mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} \right] \left[V \left(\frac{k_0 T_D}{\hbar v_s} \right)^D \right] \left(\frac{T}{T_D} \right)^D \int_0^{T_D/T} \log(1 - e^{-x}) x^{D-1} dx \\ &= E_0 + D^2 N k_0 T \left(\frac{T}{T_D} \right)^D \int_0^{T_D/T} \log(1 - e^{-x}) x^{D-1} dx, \end{aligned} \quad (5.39)$$

式中最后一步我们利用了式(5.36)。利用相似的过程可以验证，在各向同性的连续极限下，晶格振动的零点能 E_0 可以表达为

$$E_0 = E_0(T_D) = \frac{D^2}{2(D+1)} Nk_0 T_D. \quad (5.40)$$

利用分步积分可以将式(5.39)中的积分重写为

$$\begin{aligned} \int_0^{T_D/T} \log(1 - e^{-x}) x^{D-1} dx &= \frac{1}{D} \int_0^{T_D/T} \log(1 - e^{-x}) d(x^D) \\ &= \frac{1}{D} \left[\left(\frac{T_D}{T} \right)^D \log(1 - e^{-T_D/T}) - \int_0^{T_D/T} \frac{x^D}{e^x - 1} dx \right], \end{aligned}$$

因此，自由能可以重写为

$$F = E_0(T_D) + DNk_0 T \log(1 - e^{-T_D/T}) - Nk_0 T \mathcal{D}_D \left(\frac{T_D}{T} \right),$$

其中，

$$\mathcal{D}_D(x) \equiv Dx^{-D} \int_0^x \frac{y^D}{e^y - 1} dy. \quad (5.41)$$

当 $D = 3$ 时，这个函数称为德拜函数。

从自由能出发，可以获得描述晶体宏观性质的各种状态函数和过程参量。首先我们计算晶体的熵。由于零点能与晶体的实际温度无关，我们有

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -DNk_0 \log(1 - e^{-T_D/T}) + (D+1)Nk_0 \mathcal{D}_D \left(\frac{T_D}{T} \right).$$

因此，内能的取值为

$$E = F + TS = E_0(T_D) + DNk_0 T \mathcal{D}_D \left(\frac{T_D}{T} \right).$$

定容热容可以从上式直接算出：

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = DNk_0 \mathcal{L}_D \left(\frac{T_D}{T} \right), \\ \mathcal{L}_D(x) &\equiv \mathcal{D}_D(x) - x \frac{d}{dx} \mathcal{D}_D(x). \end{aligned}$$

此外，热物态方程也可以直接写出：

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

$$\begin{aligned}
&= -\frac{dT_D}{dV} \left[E'_0(T_D) + DNk_0 \left(\frac{T}{T_D} \right) \mathcal{D}_D \left(\frac{T_D}{T} \right) \right] \\
&= \frac{\gamma_G}{V} \left[E_0(T_D) + DNk_0 T \mathcal{D}_D \left(\frac{T_D}{T} \right) \right].
\end{aligned}$$

利用式(5.40)以及 $\gamma_G = 1/D$ ，又可将上式写为

$$P = P_0(V) + \frac{Nk_0 T}{V} \mathcal{D}_D \left(\frac{T_D}{T} \right),$$

其中，

$$P_0(V) = \frac{D}{2(D+1)} \frac{Nk_0 T_D}{V}$$

是纯粹的量子效应造成的贡献。

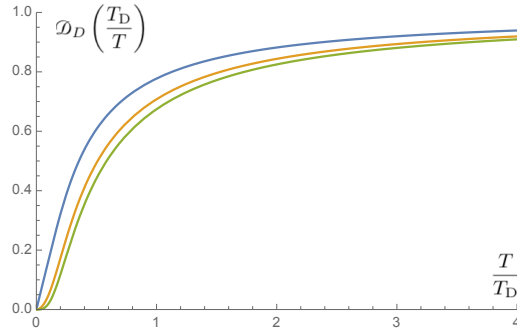


图 5.3: 函数 $\mathcal{D}_D(T_D/T)$ 随 T_D/T 变化的曲线：从上到下，3 条曲线分别对应 $D = 1, 2, 3$

从以上结果可以看到，晶体的宏观性质强烈地依赖于函数 $\mathcal{D}_D(T_D/T)$ 的行为。图5.3画出了函数 $\mathcal{D}_D(T_D/T)$ 随 T_D/T 变化的曲线。从图中可以看出，在低温极限下，这个函数的行为接近某种幂律行为，而高温极限下则逐渐趋近于常数 1。

下面我们就高温 ($T \gg T_D$) 和低温 ($T \ll T_D$) 两种极限情况来讨论晶体的宏观性质。

1. 高温极限

当 $T \gg T_D$ 时， $x \equiv T_D/T \ll 1$ 。这时可以将函数 $\mathcal{D}_D(x)$ 在 $x = 0$ 附近作泰勒展开，

$$\mathcal{D}_D(x) = 1 - \frac{D}{2(D+1)}x + \frac{D}{12(D+2)}x^2 + O(x^4).$$

由此可得，

$$\mathcal{L}_D(x) = 1 - \frac{D}{12(D+2)}x^2 + O(x^4).$$

另外，我们还需要以下展开式：

$$\log(1 - e^{-x}) = \log x - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{24} + O(x^4).$$

将以上展式保留至 x^2 项并代入前面求得各状态函数和过程参量的表达式中，结果可得

$$\begin{aligned} F &= Nk_0T \left[D \log \left(\frac{T_D}{T} \right) - 1 + \frac{D^2}{24(D+2)} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right], \\ S &= Nk_0 \left[(D+1) - D \log \left(\frac{T_D}{T} \right) + \frac{D^2}{24(D+2)} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right], \\ E &= DNk_0T \left[1 + \frac{D}{12(D+2)} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right], \\ C_V &= DNk_0 \left[1 - \frac{D}{12(D+2)} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right], \\ P &= \frac{Nk_0T}{V} \left[1 + \frac{D}{12(D+2)} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

如果忽略正比于 $(\frac{T_D}{T})^2$ 的小修正项，以上结果完美地符合上一节中用经典正则系综得到的结果。

2. 低温极限

当 $T \ll T_D$ 时， $x = T_D/T \gg 1$ 。这时可以将函数 $\mathcal{D}_D(x)$ 中的积分因子的积分上限近似为无穷大。利用附录A中给出的积分公式(A.7)可得：

$$\int_0^\infty \frac{y^D}{e^y - 1} dy = \zeta(D+1)\Gamma(D+1),$$

对所有的正整数 D ，这都是一个有限的常数。因此，函数 $\mathcal{D}_D(x)$ 可以近似为

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_D(x) &\simeq D\zeta(D+1)\Gamma(D+1)x^{-D} \equiv f(D)x^{-D}, \\ f(D) &= D\zeta(D+1)\Gamma(D+1). \end{aligned}$$

与此同时，当 $x \rightarrow \infty$ 时，我们有

$$\log(1 - e^{-x}) \simeq -e^{-x}.$$

因此，在低温下，晶体的自由能变为

$$F = E_0(T_D) - DNk_0T e^{-T_D/T} - f(D)Nk_0T \left(\frac{T}{T_D} \right)^D$$

$$\simeq E_0(T_D) - f(D)Nk_0T \left(\frac{T}{T_D} \right)^D,$$

式中第二行略去了衰减更快的 e 指数项。

其他宏观状态函数和过程参量的低温近似值为

$$\begin{aligned} S &\simeq (D+1)f(D) \left(\frac{T}{T_D} \right)^D Nk_0, \\ E &\simeq E_0(T_D) + f(D)Nk_0T \left(\frac{T}{T_D} \right)^D, \\ C_V &\simeq (D+1)f(D) \left(\frac{T}{T_D} \right)^D Nk_0, \\ P &\simeq P_0(V) + f(D) \frac{Nk_0T}{V} \left(\frac{T}{T_D} \right)^D. \end{aligned}$$

我们看到，当温度趋于零时，所有这些宏观量随温度变化的行为强烈地依赖于空间的维数。特别地，对于最常见的 3 维晶体，我们有 $C_V \sim (T/T_D)^3$ 。

历史上第一个提出固体低温热容理论的是爱因斯坦^①。他的理论是1907年提出的，当时量子力学还没有建立起来，但是普朗克已经用能量离散化的概念解释了黑体辐射能谱。爱因斯坦借鉴了普朗克的能量离散的概念假定晶格振动的能级是等间距的并且频率单一。这样得到的低温热容当温度趋于零时会以指数律衰减至零。这一结果与实测定性一致，但定量不符。德拜在爱因斯坦的基础上提出了晶格振动具有多个频率模式并存在截止频率的概念。根据德拜的假设得到的 3 维固体的低温热容在 $T \rightarrow 0$ 时的行为是 $C_V \sim (T/T_D)^3$ 。本章中介绍的固体热性质的量子理论是基于量子力学和正则系综的现代理论，相比于爱因斯坦和德拜的半唯象模型来说更为系统化。然而，在下一章将会看到，如果考虑的固体不是绝缘晶体而是金属导体，那么在 $T \rightarrow 0$ 时定容热容的行为还将得到进一步的修正。

讨论和评述

在结束本章之前，必须指出：实际晶体的空间结构有许多不同的种类，由此而产生的宏观性质往往不具有各向同性的性质。本章中采用的各向同性连续极限只能当作演示用统计物理学的方法来处理晶体宏观性质的例子看待，具体到实际晶体的宏观物性还需要输入真正的各向异性的色散关系才能解释清楚。相关的知识已经超出本书的范围，请读者参阅有关晶体热性质或者固体理论的书籍。

^①爱因斯坦（Albert Einstein，1879-03-04—1955-04-18），德国—美国物理学家，狭义相和广义相对论的创立者，在量子论和统计物理等领域也作出过杰出贡献。

习题

- 5.1 试验证晶格振动的总势能可以写成式(5.25)的形式。
- 5.2 对由两种不同原子构成的 1 维晶格，证明色散关系式(5.28)。
- 5.3 在高温极限下，试求出绝缘晶体的定压热容。
- 5.4 常温下，晶体的热物态方程与理想气体的热物态方程形式相同。试讨论为什么在常温下晶体比理想气体更难压缩、更不易膨胀。
- 5.5 利用各向同性的连续极限证明晶格振动的零点能 E_0 与德拜温度 T_D 之间的关系式(5.40)。
- 5.6 试利用量子理论计算高温及低温极限下晶体的定压热容。