



固体的热容量

Heat Capacity of Solids





在热力学中 $C_v = (\partial \bar{E} / \partial T)_v$

\bar{E} -----固体的平均内能

固体的热容是原子振动在宏观性质上的一个最直接的表现。

晶体比热(或热容)的研究不仅具有实际应用价值,而且也是探索晶体微观结构和运动机理的重要手段,因而具有很大的意义.



热容 Heat Capacity

- 杜隆·伯替定律
- 能量均分定理
- 爱因斯坦模型
- Born 假设
- 德拜模型
- 自由电子模型



杜隆·珀替定律



- 大部分固态单质的比热容与原子量的乘积几乎都相等。
1819年法国科学家P. -L. 杜隆和A. T. 珀替测定了许多单质的比热容之后，发现这个定律。比热容和原子量的乘积就是1摩尔原子的温度升高1度所需的热量，习称为原子热容，所以这个定律也叫原子热容定律，即“大多数固态单质的原子热容几乎都相等”
- 杜隆·珀替定律(1818年)-----法国化学家杜隆(P. l. Dulong, 1785—1838)与珀替(A. T. Petit, 1791—1820)发现克原子固体比热是一常数，约为6卡 / 度·克原子提出原子热容定律（即杜隆-珀替定律）。



一、能量均分定理

一、能量均分定理 (Theorem of Equipartition of Energy)

对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$

固体中的原子在其平衡位置附近作微振动，假设各原子的振动是相互独立的简谐振动。



- 一个自由度上的能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

- 一个原子的平均能量

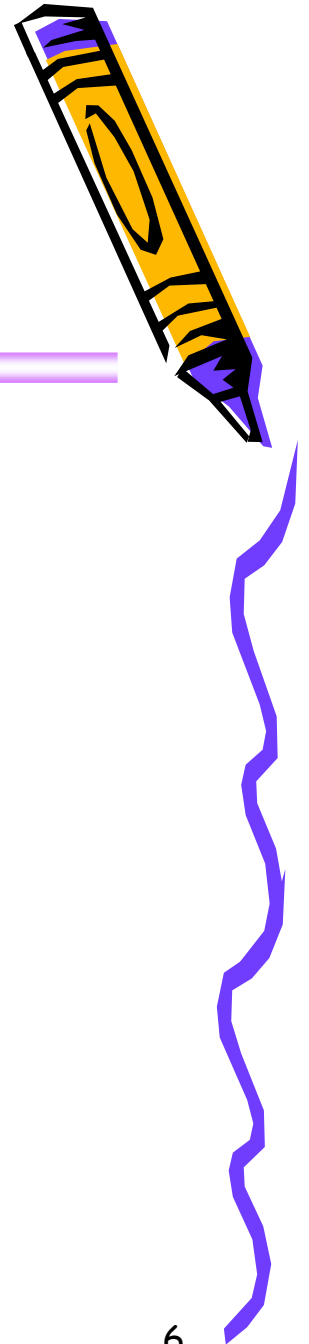
$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT \times 6 = 3kT$$

- 固体的内能

$$U = \bar{\varepsilon} N = 3NkT$$

- 定容热容量

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk$$





- 能量均分定理给出的固体的热容量为常数 $3Nk$ ，在常温和高温下与实验符合。但在低温下与实验不符合。经典统计理论不能解释。Einstein利用量子理论分析固体热容量，成功地解释了固体的热容量随着温度下降而减小的事实。
- 固体中原子的热振动可以看成是 $3N$ 个振子的振动。Einstein假设这 $3N$ 个振子的频率都相等。以 ω 表示振子的圆频率。



二. 爱因斯坦理论



Einstein假设这 $3N$ 个振子的频率都相等。以 ω 表示振子的圆频率。振子的能级为：

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

由于每个振子都定域在其平衡位置附近振动，所以振子是可以分辨的，遵从玻尔兹曼分布。其配分函数为：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = 3N \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

则固体的内能为：右式中第一项为 $3N$ 个振子的零点能，与温度无关，第二项为 $3N$ 个振子的热激发能量。



定容热容量

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

引入爱因斯坦特征温度 θ_E $k\theta_E = \hbar\omega$

定容热容量

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





当 $T \gg \theta_E$ 时称为高温近似。利用 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$

$$e^{\theta_E/T} \approx 1 \quad e^{\theta_E/T} - 1 \approx \theta_E/T$$

前两项近似和

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



结果与能均分定理结果一致，原因是当 $kT \gg k\theta_E = \hbar\omega$ 时，能级趋于连续，经典统计适用。

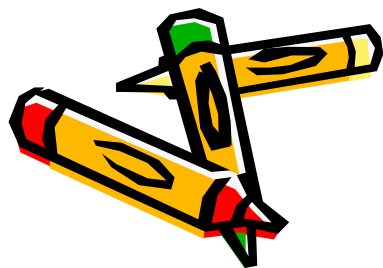


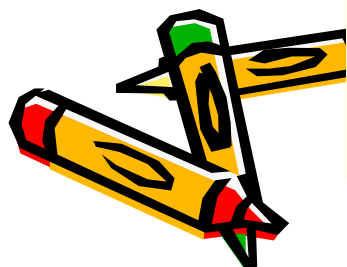
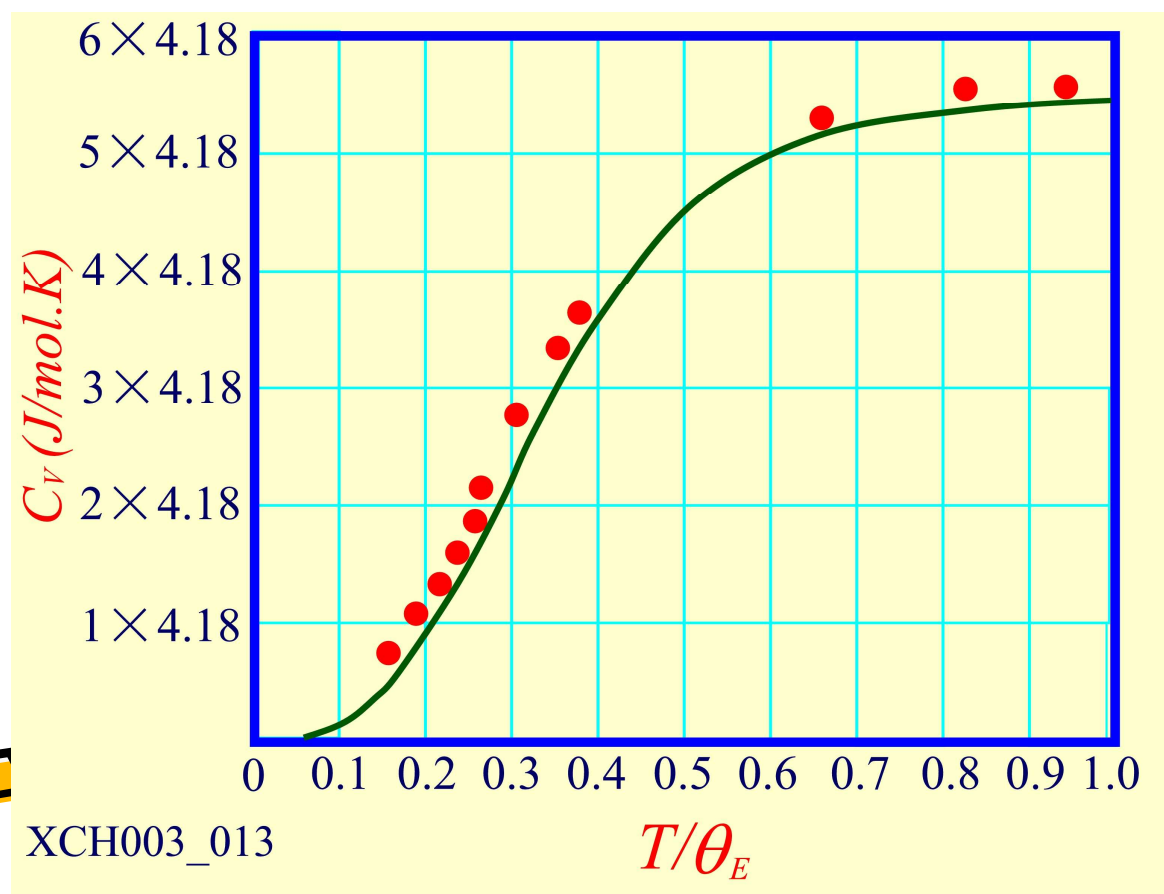
低温近似


当 $T \ll \theta_E$ 时称为低温近似。利用 $e^{\theta_E/T} - 1 \approx e^{\theta_E/T}$

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

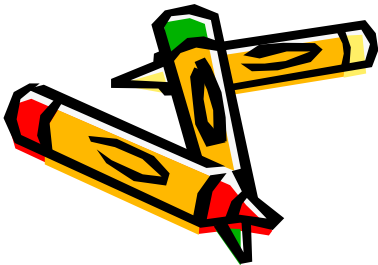
当温度趋于零时， C_V 趋于零。







Einstein的固体热容量理论在低温时预言，固体的热容量随着温度降低趋于零。这与实验结果定性相同。这是因为，在低温时振子被冻结在基态，对热容量无贡献。但是，实验测量的结果表明，固体的热容量随着温度的降低比Einstein模型缓慢。这是因为该模型过分简化，同时也说明统计物理学的困难。



三 德拜（Debye）模型




1 玻恩假设

固体中相邻原子的距离很小（ 10^{-10} m量级）。原子间存在着强烈的相互作用。在强烈的相互作用下，原子处于一定的平衡位置。在温度T下，原子在其平衡位置附近作微振动。设固体中有N个原子，则整个固体的自由度为3N。

以 ξ_i 表示第i个原子离开平衡位置的距离，相应的动量为 P_{ξ_i} ，则系统的动能和势能为：

$$E_k = \sum_{i=1}^{3N} P_{\xi_i}^2 / 2m \quad \phi = \phi_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) \cdot \xi_i \xi_j$$





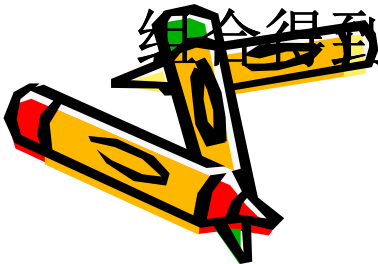
$$\text{令 } a_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Rightarrow E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_{\xi_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \cdot \xi_i \xi_j + \phi_0$$

利用了 $\left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \right)_0 = 0$

这是一个二次型。通过线性变换【将 ξ_i 线性组合为 q_i ($i=1, 2, \dots, 3N$)】可以写成如下的平方和形式。

$$E = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3N} (P_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) + \phi_0$$

q_i 称为简正坐标。注意到，简正坐标是将所有原子的坐标线性组合得到的一种集体坐标。





玻恩模型 (1) $3N$ 个简正坐标的运动是相互独立的简谐振动，称为简正振动。(2) 通过线性变换，将强耦合的 N 个原子的微振动简化为 $3N$ 个近独立的简谐振动。不考虑简正振动间的相互作用。(3) 简正坐标 q_i 是将所有原子的坐标线性组合得到的一种集体坐标，它已不是某一个原子的位移，而是代表 N 个原子的某一种集体运动。

根据量子理论， $3N$ 个简正振动的能量是量子化的：

$$E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, \dots,$$

n_i 是描述的 i 个简正振动的量子数。





利用玻尔兹曼分布，系统的配分函数为：

由左式可以得到系统的内能为

$$Z = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} = e^{-\beta \phi_0} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)}$$

$$= e^{-\beta \phi_0} \cdot \sum_{\{n_i\}} \prod_i e^{-\beta \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)}$$

$$= e^{-\beta \phi_0} \cdot \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)}$$


$$= e^{-\beta \phi_0} \cdot \prod_i \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$= U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right)$$

其中， U_0 是固体的结合能，为负值，与体积有关。

$$U_0 = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} \right)$$

2. 德拜模型

要求出系统的内能，需要知道简正振动的频率分布，即简正转动的频谱。最简单的是Einstein模型：3N个频率都相等。

德拜提出：

(1) 把整个固体看成均匀的各向同性的弹性介质（连续介质），每一种简正振动在固体中的传播看成声波。纵波（膨胀压缩波）+横波（扭转波）。对于一定的波矢k，纵波只有一种振动方式；横波有两个。

(2) 把每一种简正振动在固体中形成的声波量子化。由量子化理论，具有某一偏振的简正振动的能量为：

$$\varepsilon = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

(3) 声子气体时玻色气体。

(4) 简正振动有一个最大频率。



(4) 简正振动有一个最大频率

频率在 ω 到 $\omega+d\omega$ 范围内的简正振动数目为:

$$D(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad \bar{p} = \hbar K; \quad \kappa = \frac{\omega}{c_l}; \quad K = \frac{\omega}{c_t}$$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega$$

每一种简正振动模式有纵波和横波，横波有两种偏振方向

$$B = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$$

$$D(\omega)d\omega = B\omega^2 d\omega$$



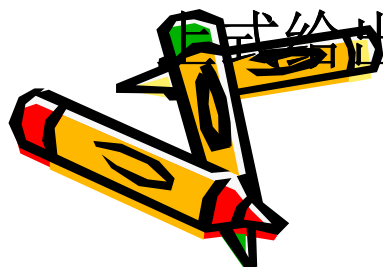


由于固体只存在 $3N$ 个简正振动，所以必须假设有一个最大的圆频率 ω_D ，使得下式成立：

$$\int_0^{\omega_D} B \omega^2 d\omega = \frac{1}{3} B \omega^3 \Big|_0^{\omega_D} = \frac{1}{3} B \omega_D^3 = 3N \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{9N}{B}$$

$$B = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$$

式给出了 ω_D 与原子密度 N/V 和弹性波速间的关系：**德拜频率**。





德拜内能和热容量

根据德拜频谱，可以求出固体的内能如下：

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \cdot \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} d\omega \quad D(\omega) d\omega = B \omega^2 d\omega$$
$$= U_0 + B \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} d\omega$$

引入德拜温度 θ_D ，令：

$$k_B \cdot \theta_D = \hbar \omega_D$$

$$y = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

$$x = \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$



德拜温度
往往由实
验确定。
在不同的
温度下使
CV 的理论
值与实验
值相符从
而确定
一些物质
的德拜温
度如表所
示



表 3-2 一些物质的德拜温度(K)^{〔11,12〕}

物质	θ_D	物质	θ_D	物质	θ_D
Ag	225	Gd	160	Nd	150
Al	428	Ge(立方)	360	Ne	60
Ar	93	GeAs	344	O	91
As	282	H(正氢)	105	Os	500
Au	165	H(仲氢)	115	Pa	150
AlP(立方)	588	He	30	Pb	105
Ac	100	Hf	195	Pd	274
AgBr	140	Hg	100	Pt	240
AgCl	180	H ₂ O(冰)	192	Pr	120
As ₂ O ₃	140	HgSe(立方)	240	Rb	56
As ₂ O ₅	240	I	106	Re	430
B	1250	In	108	Rh	480
Ba	110	Ir	420	Ru	600
Be	1440	InSb	200	RbBr	130
Bi	119	K	91	Ru ₂	115
Bi ₂ Te ₃	155	Kr	60	RbCl	165
BN	600	KBr	1740	Sb	211
C(金刚石)	1840	KCl	235	Se(三角)	151
C(石墨)	420	KF	336	Si(立方)	652
Ca	230	KI	195	Sn(面心立方)	240
Cd	209	La	142	Sn(四角)	140
Cl	115	Li	344	Sr	147
Co	445	LiF	732	SiO ₂ (石英)	255
Cr	630	LiCl	422	Ta	240
Cu	343	Mg	400	Tb	175
CaF ₂	510	Mn	410	Te(三角)	128
CrCl ₂	80	Mo	450	Ti	420
CrCl ₃	100	Mg ₃ Cd	290	Th	163
Cr ₂ O ₃	360	MgO	946	Tl	78.6
Cu ₃ Au(有序)	200	MoS ₂	290	TiO ₂ (金红石)	450
Cu ₃ Au(无序)	180	N	68	U	207
Dy	210	Na	158	V	380
Er	165	Nb	275	W	400





引入德拜函数： $k_B \cdot \theta_D = \hbar \omega_D$

$$\vartheta(x) = \frac{3}{x^3} \cdot \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy \quad y = \frac{\hbar \omega}{kT} \quad x = \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

可将内能表示为：

$$U = U_0 + B \cdot \int_0^{\omega_p} \frac{\hbar \omega^3}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} d\omega$$
$$= U_0 + 3NkT \cdot \vartheta(x)$$



下面讨论 $T \gg \theta_D$ 和 $T \ll \theta_D$ 的情况。



① $T \gg \theta_D$ 时: $x \ll 1$; $y \ll 1$

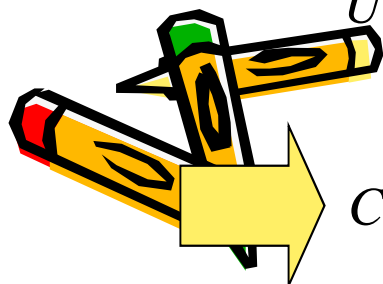
所以: $U = U_0 + 3NkT$; $C_V = 3Nk$

② $T \ll \theta_D$ 时: $x \gg 1$; $y \gg 1$

所以:
$$v(x) \approx \frac{3}{x^3} \cdot \int_0^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy = \frac{3}{x^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5x^3}$$

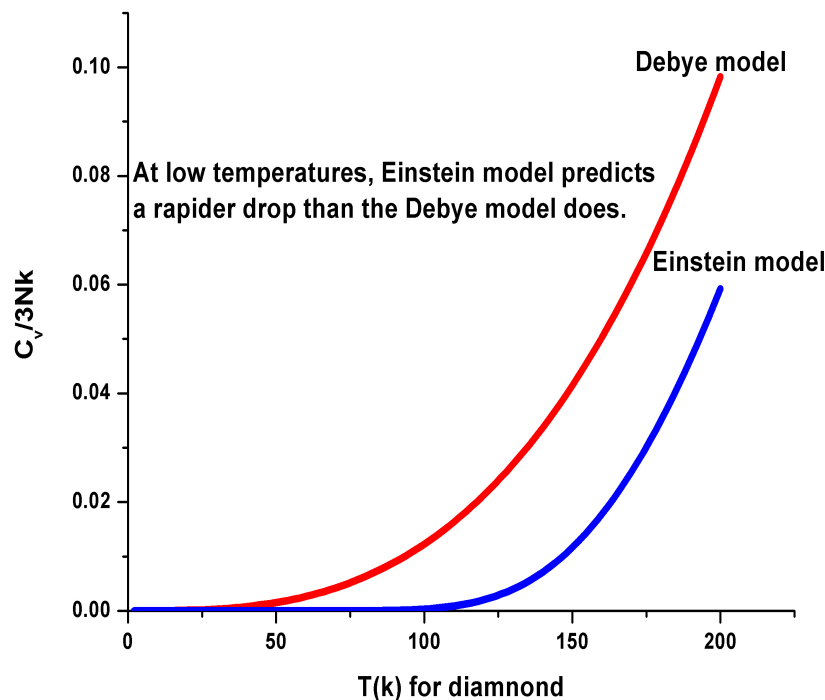
$$U = U_0 + 3Nk \cdot \frac{\pi^4}{5} \cdot \frac{T^4}{\theta_D^3}$$

$$C_V = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



右式称为德拜的 T^3 定律。对于非金属固体与实验符合。金属在3K以上符合。3K以下不能忽略自由电子的贡献。

$$C_V = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



德拜将固体看作是连续弹性介质，忽略了固体中原子的离散结构。对于波长大于晶格常数 a 的简正振动，是对的。但是对于波长与 a 可以相比的振动，离散结构不能忽略。德拜频谱与实验差别很大。但讨论热容量时，各个简正振动的贡献时叠加的，所以对频谱不非常敏感。



以上从简正振动的角度讨论了固体中原子的热运动。也可以从粒子的角度进行讨论。给定波矢 k ，具有某一偏振的简正振动的能量为：

$$\varepsilon = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

能量以 $\hbar\omega$ 为单元，可以把简正振动的能量量子看成是一种准粒子，称为声子。

声子的准动量和能量为：

$$\vec{p} = \hbar \vec{K}; \quad \varepsilon = \hbar\omega$$






对于纵波声子和横波声子： $\varepsilon_l = c_l p$; $\varepsilon_t = c_t p$

具有某一波矢和偏振的简正振动处在量子数为 n 的激发态，相当于产生了具有某一准动量和偏振的 n 个声子。不同的简正振动，具有不同的波矢和偏振，对应与状态不同的声子。

由于简正振动的量子数可以取零或者任意正整数，处在某状态（一定的准动量和偏振）的声子数是任意的。所以声子服从玻色分布。

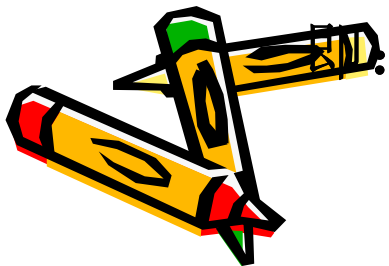




从微观看，平衡态下各简正振动的能量不断变化，相当于各状态的声子不断产生和消灭。因此，声子数不是恒定的。在导出声子的玻色分布时只能引入一个乘子 β 。声子的统计分布为：

$$\alpha_l = \frac{\omega_l}{e^{\beta \varepsilon_l} - 1}$$
$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \Rightarrow \mu = 0$$

即：声子气体的化学势等于零。



温度为T时，处在能量为 $\hbar\omega$ 的一个状态上的平均声子数目为：

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

所以温度为T时固体的内能为：

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \right)$$

这对固体中原子的热运动的讨论是颇有启发性的。组成固体的真实粒子是原子。由于原子间的强烈的相互作用，直接讨论热运动很困难。将原子的3N个振动自由度转换成3N个近独立的简正振动，或者进一步看成是准粒子一声子，便可以简化成准粒子理想气体，用最概然分布处理。

四 金属中的自由电子气

- 洛伦兹自由电子论, N 个自由电子, $3N$ 个自由度.

服从经典的统计规律: $E = \frac{3}{2} N k_B T$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

- 实验结果, 电子比热只有这个数值的百分之一.
- 索末菲认为: 电子不遵守麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 而是遵守费米-狄拉克分布.

自由电子构成电子气, 有 N 个自由电子.





原子结合成金属后，价电子脱离原子可在整个金属中自由运动。失去价电子后的原子变成离子。由于离子空间排列的周期性，离子在金属中产生一个周期势场。电子在周期势场中运动。为了简单，采用自由电子模型，把价电子看作是在恒定的势阱中的自由电子，形成自由电子气。根据费米分布，温度为T时处在一个能量为 ε 的量子态上的平均电子数目为：

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$





考虑到电子的自旋，在体积V内，能量从 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 范围内的电子的量子态数目为：

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

所以在体积V内，能量从 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 范围内的平均电子数目为



$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) + 1} d\epsilon$$

在给定电子数目N，温度T和体积V时，化学势由下式计算：

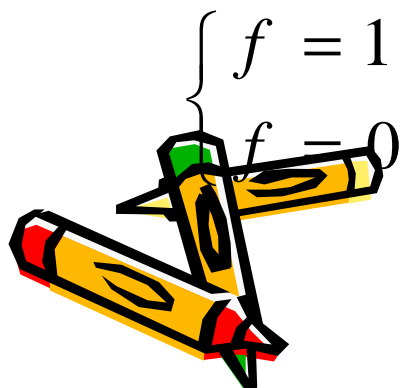
$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} = N$$

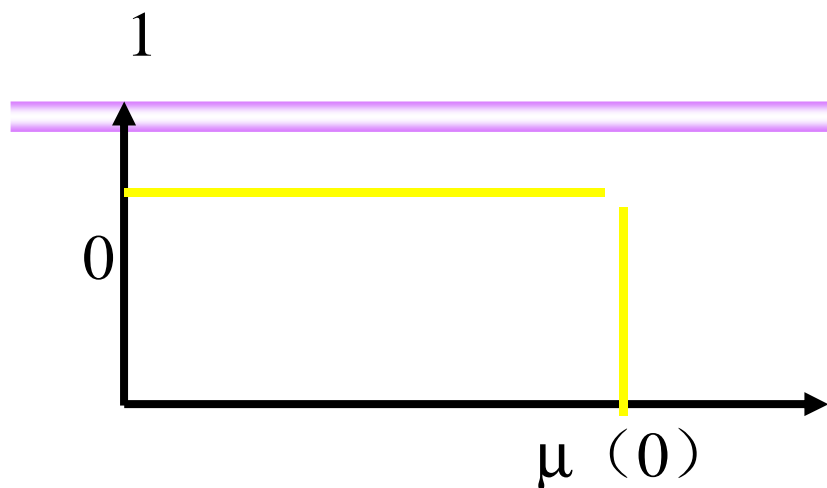
所以化学势 μ 是温度T和电子密度N/V的函数。

现在讨论温度T=0K时的情况。

$$\begin{cases} f = 1 & \varepsilon < \mu(0) \\ f = 0 & \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

在T=0K时，能量小于化学势的能级都被占据了；能量高于化学势的能级都空着。根据泡里不相容原理，化学势是0K时电子的最大能量。





0K时的化学势 $\mu(0)$ 可以由下式得到:


$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N$$

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

$$p(0) = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$



0K时电子的最大动量, 称为费米动量 34




0K时电子气的内能为:

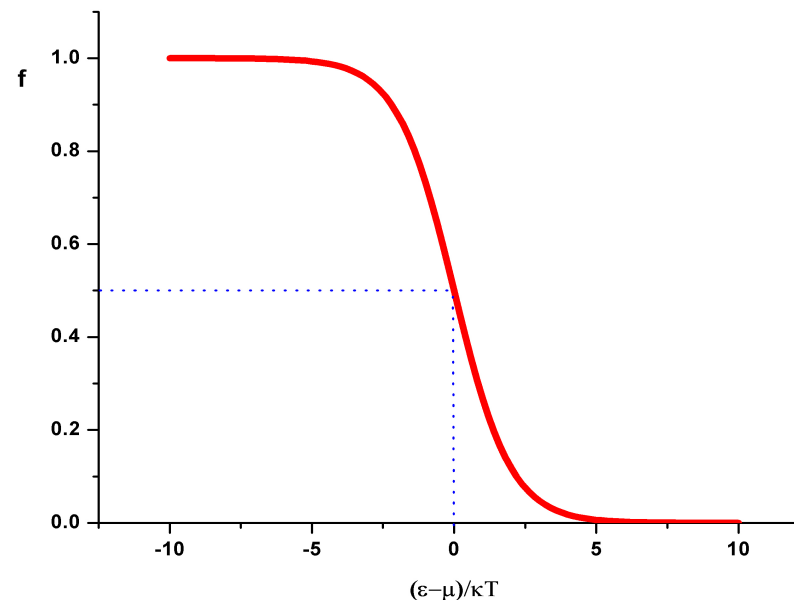
$$U(0) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3N}{5} \mu(0)$$

0K时电子的平均能量为 $3 \mu(0)/5$ 。

现在对0K时的化学势 $\mu(0)$ 作一个估计。以Cu为例, $N/V = 8.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $\mu(0) = 1.12 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。定义费米温度: $kT_F = \mu(0)$ 得到Cu的费米温度 T_F 为 $8.4 \times 10^4 \text{ K}$ 。在一般温度下金属中自由电子气的化学势与0K时近似相等, 所以化学势 μ 也被称为费米能级。由于 $\mu \gg kT$, $e^{\alpha} \ll 1$ 。所以, 自由电子气是高度简并的。



当 $T > 0K$ 时有:



$$\begin{cases} 1/2 < f < 1 & \varepsilon < \mu \\ f = 1/2 & \varepsilon = \mu \\ 0 < f < 1/2 & \varepsilon > \mu \end{cases}$$

当 $T > 0K$ 时有: 每一个量子态上的电子数大于 $1/2$
每一个量子态上的电子数等于 $1/2$
每一个量子态上的电子数小于 $1/2$

温度不为零时, 在与 μ 相差 kT 量级的范围内分布函数发生了变化。热激发将电子激发到能量稍高一些的能级上。



从图中看出，温度T下，同0K时相比，只有在费米能级附近的分布发生了改变。所以：只有费米能级附近的电子对热容量有贡献。

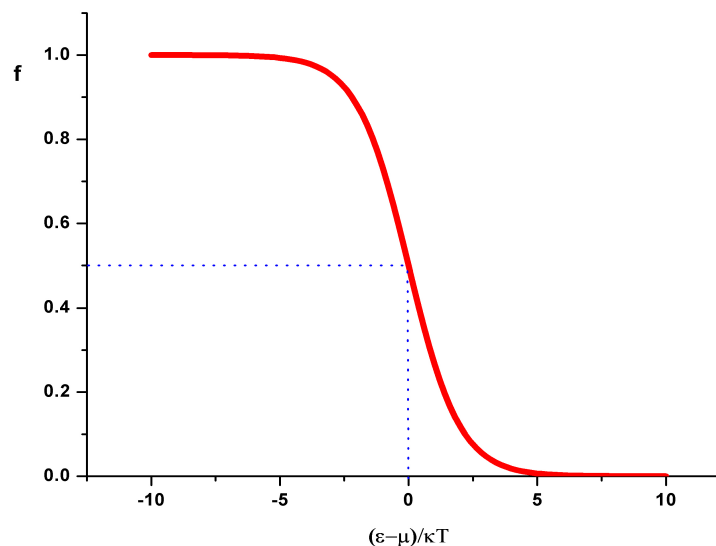
粗略估计以下。假设对热容量有贡献的电子数目为：

$$N_{eff} \approx \frac{kT}{\mu} \cdot N$$

利用能量均分定理，金属中自由电子对热容量的贡献为

$$C_V^e \approx \frac{3}{2} N_{eff} k \approx \frac{3}{2} Nk \frac{kT}{\mu} = \frac{3}{2} Nk \cdot \frac{T}{T_F}$$

在室温范围内， $T/T_F \approx 1/260$ ，所以，电子的贡献很小，可忽略





对自由电子气体的热容量进行定量计算。化学势由下式决定

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} = N$$

利用上式求出化学势后，可以计算系统的内能：

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$





这两个积分式子可以写成：

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$

对于粒子数和内能分别为：

$$\eta(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}; \quad \eta(\varepsilon) = C\varepsilon^{3/2}$$



$$C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$$

$$x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$$

令 $x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$ 有: $\varepsilon = \mu + kTx \Rightarrow d\varepsilon = kTdx$

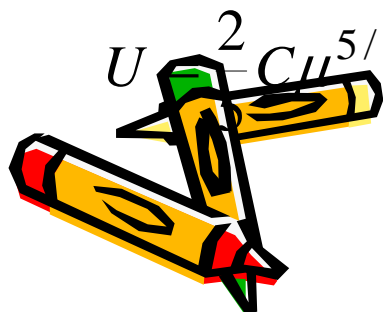
可以证明:
$$I = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + (2kT)^2 \eta'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx + \dots$$


粒子数和内能分别为:
$$= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots$$

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$U = \frac{2}{3} C \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-2/3}$$



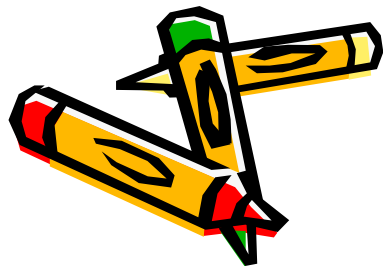


当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时,

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} = \left(\frac{3N}{2} \cdot \frac{h^3}{4\pi V (2m)^{3/2}} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \mu(0)$$

利用 $kT/\mu(0)$ 代替 kT/μ , 有:

$$\mu = \mu(0) \cdot \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]^{-2/3} \approx \mu(0) \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$



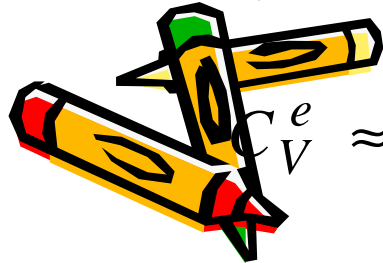
系统的内能近似为：

$$U = \frac{3}{5} N \mu(0) \cdot \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$

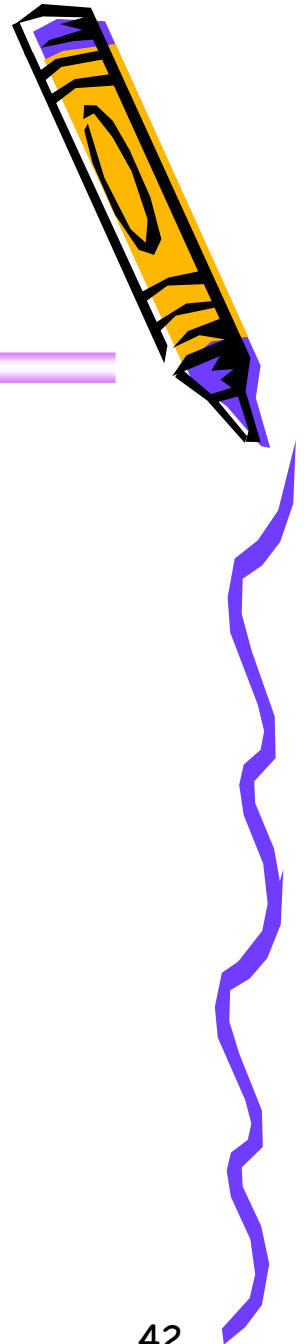
热容量近似为：

$$C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{kT}{\mu(0)}$$

前面的粗略估计为：两者相差一个系数。



$$C_V^e \approx \frac{3}{2} N_{eff} k \approx \frac{3}{2} Nk \frac{kT}{\mu} = \frac{3}{2} Nk \cdot \frac{T}{T_F}$$



由于费米温度很高，在常温下电子对热容量的贡献可以忽略不计。但是当温度很低时，由于离子振动的贡献按照 T^3 衰减，电子热容量就不能再忽略不计。低温下离子和电子的运动对热容量的贡献可以从德拜模型和上述公式分别计算。

以Cu为例， $\theta_D = 345$ K，
所以离子的运动对热容量的贡献为：

$$C_V^i = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

$T_F = 7.8 \times 10^4$ K，电
子的运动对热容量的
贡献为：

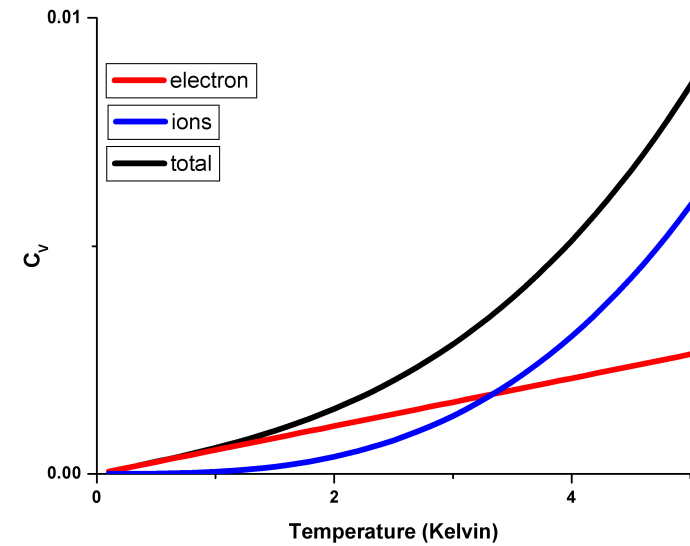
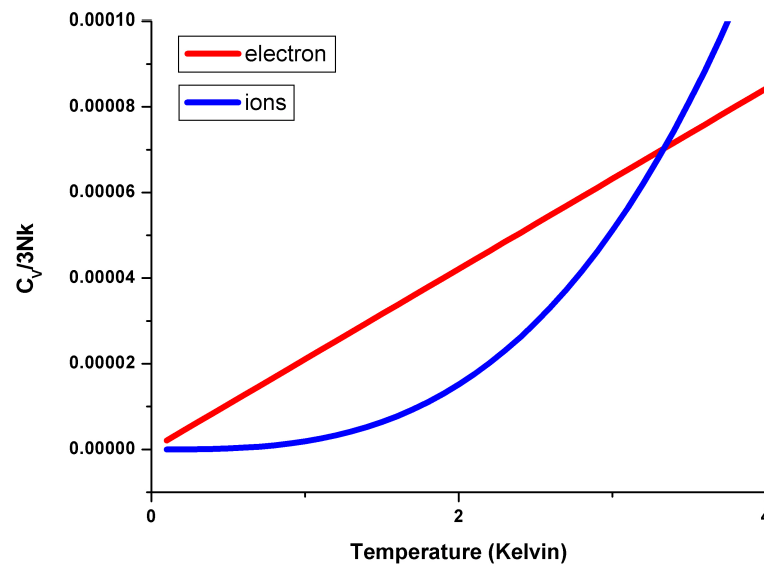
$$\begin{aligned} C_V^e &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{kT}{\mu(0)} \\ &= Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{T}{T_F} \end{aligned}$$



以Cu为例， $\theta_D = 345\text{K}$ ， $T_F = 7.8 \times 10^4 \text{ K}$ 。

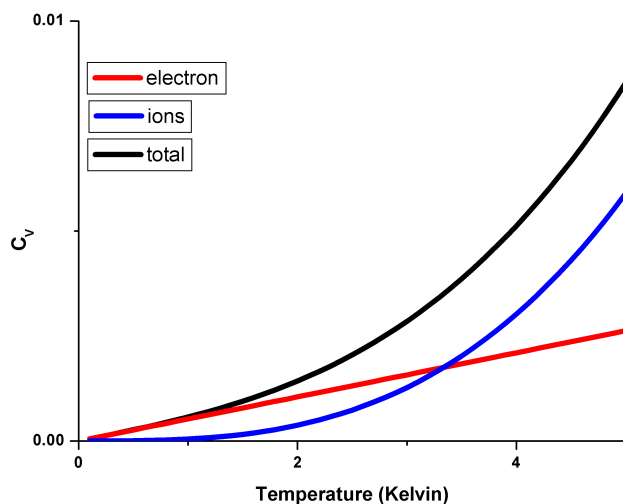
$$C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{T}{T_F}$$

$$C_V^i = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



$$C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{T}{T_F}$$

$$C_V^i = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



经典统计（能量均分定理）可以给出高温下的热容量数值，但是不能解释热容量随着温度下降而减小的事实。

定域的爱因斯坦模型（玻尔兹曼统计）可以定性解释随着温度下降的现象，但是具体趋势不对（下降太快）。

德拜模型比爱因斯坦模型进了一步（声子模型，玻色统计），可以定量解释变化趋势，对于绝缘体正确，但对于金属在3K以下，又不对了。

考虑金属中自由电子的贡献后（自由电子气，费米统计），金属在3K以下的热容量规律也可以被解释了。



对于固体热容量的解释有个过程：

经典统计的能量均分定理→定域的爱因斯坦模型（玻尔兹曼统计）→德拜模型（声子模型，玻色统计）→考虑金属中自由电子的贡献（自由电子气，费米统计）。





现在讨论电子气体的压强。非相对论气体的压强与内能的关系式为：

$$p = \frac{2U}{3V} \Rightarrow p = \frac{2}{5} \frac{N\mu(0)}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$

根据前面的数据可以估计在0K时电子气体的压强为：
3.7×10¹⁰ Pa。根据泡里不相容原理，电子填充了能量从0到μ(0)的状态。这些状态的能量与V^{-2/3}成正比。如果压缩电子气体的体积，则所有电子的能量都要增加。因此压缩电子气体时，外界需要作很大的功。在金属中电子气体的压强被电子与离子间的相互作用力补偿。

