

非谐振子固体新的近似热力学函数

张万箱

本文假定固体是一个非谐振子系统, 利用求配分函数的微扰法, 得出了热力学函数的一种新的表述形式。对于比热, 其高温展开形式与由点阵动力学得到的结果有同样的温度及体积依存关系。计算了三种碱金属室温比热对于Dulong- Petit定律的偏离, 与实验值较好地符合。

一、引言

研究晶体中原子的非谐振动效应, 一般采用点阵动力论方法。本文直接将晶体视为非谐振子系统, 利用非谐振子的量子化能谱, 通过微扰方法, 求得系统的配分函数, 从而得出热力学函数的一种新的表达形式。

对于一维振子, 如果势能写成

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \varepsilon_1 x^3 + \varepsilon_2 x^4, \quad (1)$$

由量子力学中的微扰方法可以算得振子的能量^[1]

$$E_n = E_n^0 + \Delta^{(1)} E_n + \Delta^{(2)} E_n \quad (2)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} E_n^0 &= (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \\ \Delta^{(1)} E_n &= a (n^2 + n + \frac{1}{2}), \quad a = \frac{3}{2} \varepsilon_1 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \\ \Delta^{(2)} E_n &= b (n^2 + n + \frac{11}{30}), \quad b = -\frac{15}{4} \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m^3 \omega^4} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

这里 E_n^0 是谐振子能量, $\Delta^{(1)} E_n$ 是第一级微扰能量, $\Delta^{(2)} E_n$ 是第二级微扰能量。显然,

$$E_n^0 \gg \Delta^{(1)} E_n + \Delta^{(2)} E_n。$$

二、配分函数

假设晶体由 N 个原胞组成，每一个胞内有 s 个原子，则晶体共有 sn 个原子。每一个原子可以沿三个方向振动，即晶体有 $3sn$ 个自由度，也就是晶体具有 $3sn$ 个振动方式。设原子沿每一个方向的振动具有上述非谐振子的能谱，那么对于频率为 ω_i 的振子的配分函数是

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-E_{ni}/kT} = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{ni}^0 + \Delta E_{ni}}{kT}} \quad (4)$$

为作出〔4〕式中的求和，采用求配分函数的微扰法。因为 $\Delta E_{ni} \ll E_{ni}^0$ ，所以可以把 ΔE_{ni} 当作微扰处理。作法〔2〕是将 Z 作成 $\ln Z_i(g)$ ，然后按 g 的幂级数展开，最后令 $g=1$ 。振子 i 的配分函数是

$$Z_i(g) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{kT}(E_{ni}^0 + g\Delta E_{ni})} \quad (5)$$

于是

$$\begin{aligned} \ln Z_i(g) &= \ln(Z_i)_{g=0} + (\ln Z_i)'_{g=0}g + (1/2)(\ln Z_i)''_{g=0}g^2 + \dots \\ &= \ln Z_i(0) + \frac{Z_i'(0)}{Z_i(0)}g + \frac{1}{2}\left\{\frac{Z_i''(0)}{Z_i(0)} - \left(\frac{Z_i'(0)}{Z_i(0)}\right)^2\right\}g^2 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

式中

$$Z_i(0) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-E_{ni}^0/kT} \quad (7)$$

$$Z_i'(0) = -\frac{1}{kT} \sum_{n_i=0}^{\infty} \Delta E_{ni} e^{-E_{ni}^0/kT} \quad (8)$$

$$Z_i''(0) = \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \sum_{n_i=0}^{\infty} (\Delta E_{ni})^2 e^{-E_{ni}^0/kT} \quad (9)$$

令 $\frac{Z_i'(0)}{Z_i(0)} = -\frac{1}{kT} \overline{\Delta E_i}$ ， $\frac{Z_i''(0)}{Z_i(0)} = \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \overline{\Delta E_i^2}$ 。这里 $\overline{\Delta E_i}$ 和 $\overline{\Delta E_i^2}$ 分别表示能量的微扰

项的统计平均值及平方平均值。（6）式中的最后一项则是微扰的涨落。这样

$$\ln Z_i \approx \ln Z_i(0) - \frac{1}{kT} \overline{\Delta E_i} + \frac{1}{2} \frac{1}{(kT)^2} \left[\overline{\Delta E_i^2} - \overline{\Delta E_i}^2 \right] \quad (10)$$

下面讨论 $\ln Z_i$ 的展开式应该取到哪一项？设晶体的势能为 $U(u_1, u_2, \dots, u_{3sn})$ ，作戴劳展开，

$$\begin{aligned} U &= U(0, 0, \dots, 0) + \sum_{i=1}^{3sn} \left(\frac{\partial U}{\partial u}\right)_0 u_i + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j}\right)_0 u_i u_j + \dots \\ &\quad + \sum_{i,j,k} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k}\right)_0 u_i u_j u_k + \sum_{i,j,k,l} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k \partial u_l}\right)_0 u_i u_j u_k u_l \\ &\quad + \dots = U_0 + U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

展开式只取到 u^4 项, 与非谐振子势相对应。式中, U_0 是常数, $U_1=0$, U_2 是谐振项, U_3 、 U_4 是非谐振项。因此, 微扰项 $\Delta E=U_3+U_4$ 。当我们运用上面的微扰法作经典计算时, U_3 含有 u^3 因子, 是一个奇函数, U_3 的平均值 $\overline{U_3}=0$, 量子力学计算是对角元为0。所以, $\overline{\Delta E}=U_4$, 即仅 U_4 对 $\ln Z_i$ 中的一级项有贡献。 $\Delta E^2=U_3^2+U_4^2+2U_3U_4$, 同上面的理由 $U_3U_4=0$ 。故 $\overline{\Delta E^2}=U_3^2+U_4^2$ 。而 U_4 与 U_3 相比, 小一个量级左右, 故 U_4^2 可以略去, 于是 $\ln Z_i$ 取到二级项

$$\ln Z_i = \ln Z_i(0) - \frac{1}{kT} \overline{U_4} + \frac{1}{2(kT)^2} \overline{U_3^2} \quad (12)$$

对于非谐振子,

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} m\omega^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{x})}{\partial X^2} \right)_{\mathbf{x}=0} \sim \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j} \right) \\ \varepsilon_1 &= \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V(\mathbf{x})}{\partial X^3} \right)_{\mathbf{x}=0} \sim \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k} \right) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 V(\mathbf{x})}{\partial X^4} \right)_{\mathbf{x}=0} \sim \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k \partial u_l} \right) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

对整个晶体求和之后,

$$\begin{aligned} \sum \varepsilon_1 X^3 &\text{ 相当于 } U_3 \\ \sum \varepsilon_2 X^4 &\text{ 相当于 } U_4 \end{aligned}$$

从上面的非谐振子量子化能谱看出来, $\Delta^{(1)}E_n$ 中出现了 ε_2 的项, 即与 U_4 相当的项, $\Delta^{(2)}E_n$ 中出现了 ε_1^2 的项, 即与 U_3^2 相当的项。所以 $\Delta E = \Delta^{(1)}E_n + \Delta^{(2)}E_n$ 中已包含了与 $\overline{U_4}$, $\overline{U_3^2}$ 相当的项而 ΔE^2 中及 ΔE^2 中出现的将是比 $\overline{U_4}$, $\overline{U_3^2}$ 更高级的项 $\overline{U_4^2}$, $\overline{U_3^4}$, $\overline{U_4^3}$ 等等。故, 在我们的计算中仅需保留到一级项就够了, 即

$$\ln Z_i = \ln Z_i(0) - \frac{1}{kT} \overline{\Delta E_i} \quad (14)$$

对于整个系统, 配分函数是 $3sN$ 个非谐振子配分函数的乘积

$$Z = \prod_{i=1}^{3sN} Z_i \quad (15)$$

因此

$$\ln Z = \sum_{i=1}^{3sN} \ln Z_i \quad (16)$$

下面求出 $\ln Z_i$ 的具体表达式。将(3)式中微扰项 ΔE_{ni} 写成数形式

$$\Delta E_{ni} = \sum_{l=0}^2 C_{il} n^l \quad (17)$$

式中

$$C_{0i} = \frac{1}{2}a_i + \frac{11}{30}b_i, \quad C_{1i} = C_{2i} = a_i + b_i \quad (18)$$

代入 $\overline{\Delta E}$ 的表达式, 得

$$\overline{\Delta E}_i = \frac{\sum_{l=0}^2 C_{li} \sum_{n=0}^{\infty} n^l e^{-n\hbar\omega_i/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_i/kT}} \quad (19)$$

令 $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$, $X = e^{-\beta}$, 则

$$\overline{\Delta E}_i = \frac{\sum_{l=0}^2 C_{li} \sum_{n=0}^{\infty} n^l X^n}{\sum_{n=0}^{\infty} X^n} = \frac{\sum_{l=0}^2 C_{li} \Sigma_{li}}{\Sigma_{0i}} \quad (20)$$

不难求出

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_{0i} &= \sum_{n=0}^{\infty} X^n = \frac{1}{1-X} \\ \Sigma_{1i} &= \sum_{n=0}^{\infty} nX^n = X \frac{\partial}{\partial X} \Sigma_{0i} = \frac{X}{(1-X)^2} = - (1-X)^{-1} + (1-X)^{-2} \\ \Sigma_{2i} &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 X^n = X \frac{\partial}{\partial X} \left(X \frac{\partial}{\partial X} \Sigma_{0i} \right) = \frac{X(1+X)}{(1-X)^3} = (1-X)^{-1} - 3(1-X)^{-2} + 2(1-X)^{-3} \end{aligned} \right\} (21)$$

将(21)式代入(20)式, 则得

$$\overline{\Delta E}_i = 2(a_i + b_i) \frac{X_i}{(1-X_i)^2} + \frac{1}{30} (15a_i + 11b_i) \quad (22)$$

$$Z_i(0) = \frac{X_i}{2(1-X_i)}$$

式中

$$\left. \begin{aligned} a_i &= \frac{3}{2} \varepsilon_2 \left(\frac{\hbar}{m\omega_i} \right)^2 \\ b_i &= -\frac{15}{4} \frac{\varepsilon_1^2 \hbar^2}{m^3 \omega_i^4} \end{aligned} \right\} (23)$$

最后得到配分函数的对数表达式为

$$\ln Z_i = \ln A_i + \ln \frac{1}{1-X_i} - 2 \frac{(a_i + b_i)}{kT} \frac{X_i}{(1-X_i)^2} \quad (24)$$

式中

$$\ln A_i = -\frac{1}{30kT} (15\hbar\omega_i + 15a_i + 11b_i)$$

三、热力学量

这里我们只考虑点阵振动对热力学量的贡献(标以脚标n), 即上面所讨论的非谐振子系统对热力学量的贡献。由统计物理熟知, 有了配分函数Z, 就可以得到系统的自由能F, 而压强P、能量E、熵S、比热C_v等其它热力学量都可以由自由能直接求得。

自由能是

$$F_n = -kT \ln Z = -kT \sum_{i=1}^{3SN} \ln Z_i \quad (25)$$

(25)中与A_i有关的部分是零点振动的贡献, 不依赖于温度, 可以暂不考虑。于是我们得到下列诸热力学量的表达式。

自由能

$$F_n = kT \sum_i \ln(1 - X_i) + 2 \sum_i (a_i + b_i) \frac{X_i}{(1 - X_i)^2} \quad (26)$$

熵

$$S_n = -\left(\frac{\partial F_n}{\partial T}\right)_V = -k \sum_i \left[\ln(1 - X_i) - \frac{\beta_i X_i}{1 - X_i} \right] - \frac{2}{T} \sum_i (a_i + b_i) \frac{\beta_i X_i (1 + X_i)}{(1 - X_i)^3} \quad (27)$$

能量

$$E_n = F_n + TS_n = kT \sum_i \frac{\beta_i X_i}{1 - X_i} + 2 \sum_i (a_i + b_i) \frac{X_i (1 - X_i - \beta_i (1 + X_i))}{(1 - X_i)^3} \quad (28)$$

比热

$$C_{v,n} = T \left(\frac{\partial S_n}{\partial T} \right)_V = k \sum_i \frac{\beta_i^2 X_i}{(1 - X_i)^2} - \frac{2}{T} \sum_i \frac{(a_i + b_i) \beta_i X_i}{(1 - X_i)^4} \left[(\beta_i + 2) X_i^2 + 4\beta_i X_i + (\beta_i - 2) \right] \quad (29)$$

对于压强, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 是平衡体积的函数, 近似可得

$$P_n = -\left(\frac{\partial F_n}{\partial V}\right)_T = kT \sum_i \frac{\beta_i X_i}{1 - X_i} \frac{\gamma_i}{V} - 2 \sum_i \frac{X_i}{(1 - X_i)^3} \left[\beta_i (1 + X_i) (a_i + b_i) + 2(a_i + 2b_i)(1 - X_i) \right] \frac{\gamma_i}{V} \quad (30)$$

式中

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \quad (31)$$

从公式(26)至(30)式看出来,点阵振动给出的自由能、熵、能量、比热,压强都由两部分组成,第一部分是谐振动贡献,第二部分是非谐振动贡献。由(30)和(28)式看出,和谐振动近似不一样,在考虑非谐振动效应之后,点阵热压和热能不再满足Grüneisen关系式。

四、高温展开下的物态方程和定体比热

利用在推导理想固体物态方程时的同样假定,下面我们给出物态方程和比热的一个较简洁的表达式。这些假定是:1) $kT \gg \hbar\omega$, 即高于Debye温度的情况;2) 设非谐振子都具有一个平均的频率 ω ;3) 以 $-\frac{d\ln\omega}{d\ln v}$ 代替 $-\frac{d\ln\omega_i}{d\ln v}$, 即不同的频率随体积有相同的变化规律,假定3是假定2的自然结果。

由假定1 我们可以按 β 作展开,只保留最大的改正项。因此,对整个系统而言,在不考虑电子项贡献的情况下,系统的总压强、能量和比热为

$$P = P_c(v) + \frac{3sR}{\mu} T [1 + kT(45\tau - 12\eta)] \frac{\gamma}{v} \quad (32)$$

$$E = E_c(v) + \frac{3sR}{\mu} T \left[1 + kT \left(\frac{15}{2}\tau - 3\eta \right) \right] \quad (33)$$

$$C_v = \frac{3sR}{\mu} [1 + kT(15\tau - 6\eta)] \quad (34)$$

式中 $P_c(v)$, $E_c(v)$ 分别为系统的冷压和冷能,前面提到的“暂不考虑”的零点振动贡献可以归入这一部分。

$$P_c(v) = -\frac{\partial E_c(v)}{\partial V} \quad (35)$$

而

$$\gamma = -\frac{d\ln\omega}{d\ln v} \quad \text{Grüneisen系数} \quad (36)$$

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \frac{\epsilon_1^2}{m^3 \omega^6} \\ \eta &= \frac{\epsilon_2}{m^2 \omega^4} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

m 是原子质量, μ 是物质的摩尔质量, R 是气体常数。

从(32)至(34)式看出,在考虑点阵振动的非谐振动效应之后,压强和能量中出现一个与温度的平方成比例的改正项,而定体比热则出现一个与温度的一次方成比例的改正项,这是与实验事实相符合的。对于体积的依赖关系比较复杂,与选择的原子间势能有关。就比热而言,(34)式与Leibfried及Ludwig^[2]由点阵动力学理论得到的结果有同样的温度 T 与体

积V的依存关系。

前面已提及, 能量(28)式和压强(30)式, 不再满足Grüneisen关系式, 在展开形式下, (33)与(32)式仍然是这样。两种情况都严格地满足热力学关系式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

τ 与 η 中的参数 ε_1 及 ε_2 可以看作常数, 由实验数据用拟合的方法确定, 或者, 通过(13)式的后两式代入平衡体积 V_0 计算得到; 近似地, 亦可以通过(13)式表成对 $E_C(v)$ 的三次及四次微商来看作与体积有关的量, 只要晶体的原子间势确定之后, ε_1 及 ε_2 就随之确定了。

(37)式中的振动频率 ω 可以通过(13)式的第一式近似进行计算。

(30)、(28)式及(32)、(33)式给出了一种新的描述固体的物态方程形式。

为了定量检验上述理论结果的可靠性, 对于Debye温度较低, 在室温时比热中非谐振贡献较大(即偏离Dulong—Petit定律较远)的几种碱金属Na, K, Rb的室温比热做了计算, 计算结果与实验结果符合得较好。

设原子间势为Morse势, 则(32)及(33)中的 $P_C(x)$ 及 $E_C(y)$ 表示为

$$P_C(v) = \frac{A}{z^2} [e^{2B(1-z)} - e^{B(1-z)}] \quad (38)$$

$$E_C(v) = \frac{3}{2} \frac{1}{\rho_{0K}} \frac{A}{B} [e^{2B(1-z)} - 2e^{B(1-z)}] \quad (39)$$

式中 ρ_{0K} 为零压晶体密度, A 、 B 为势参数 $z = (\rho/\rho_{0K})^{-1/3}$, $\rho = 1/V$, (38)、(39)式中 A 、 B 、 ρ_{0K} 为待定参数。

本文由结合能 E_0 , 零温零压体积弹性模量 K 以及室温 $T = 298^\circ\text{K}$, $V = V_0$ 时压强方程(32)为0(实际上为一个大气压)这三个条件确定未知量 A 、 B 、 ρ_{0K} , 从而确定了晶体势及诸热力学函数。

定压比热 C_P 由下式^[3]计算

$$C_P = C^d + C'_v + C^e \quad (42)$$

式中 C^d 为膨胀项, $C^d = 9\alpha^2 K V T$; C'_v 是点阵振动时对定体比热的贡献, 由(34)式计算; $C^e = \beta_0 T$, 是电子对定体比热的贡献。上述计算中所需的常数参数: 初始密度 ρ_0 , 体积弹性模量 K , 结合能 E_0 , Grüneisen系数 γ_0 均取自文献[3]的表列值。膨胀项及电子比热亦由文献[3]的表列数据算出。计算结果列于表1和表2中。

实际上我们只计算了 C'_v , 因此, 同 C_p 的实验值相比出现的差别(见表1)完全是由于本文计算的 C'_v 与[3]的 C'_v 的差别引起的。

表 1 室温比热计算结果与实验结果的比较。单位：卡/摩尔质量，度， $3R = 5.96$

	C_p		C'_v		C'_v 中的非谐振贡献	
	实验值 ^[3]	(42)式	由实验数据 计算得 ^[3]	(34)式	由实验数据 计算得 ^[3]	(34)式
Na	6.745	6.765	6.13	6.147	0.17	0.187
K	7.07	7.011	6.28	6.221	0.32	0.261
Rb	7.36	7.331	6.30	6.274	0.34	0.314

表 2 势参数及非谐振因子

	$\rho_0 K$	A	B	$\tau(v_0)$	$\eta(v_0)$
	(克/厘米 ³)	(10^{10} 达因/厘米 ²)		(10^{11} /尔格)	(10^{11} /尔格)
Na	1.0434	8.2879	2.5154	0.9276	1.0461
K	0.9448	3.7598	2.7031	1.2796	1.4272
Rb	1.7106	3.2938	2.9201	1.5811	1.8618

应该指出，上面考虑的用三个条件定势参数的办法不一定是好的，还可能找到另外的定参数办法，使计算得到的数据更接近实验值。另外，对于上述三种金属，新近发表的^[4]一些有关 ρ_0 、 K 、 E 等的的数据，与〔3〕中的数据有较大的差别，如果有选择地从不同文献选取参数来定势参数，可以得到更好的结果。

彭桓武教授审阅了本文，在工作中得到徐锡申同志的热情帮助，在此一并致谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, London, Paris (1962), 136.
- 〔2〕 Leibfried, G. and Ludwig, W., Solid State Physics, 12, Academic Press Inc. New York—London (1961).
- 〔3〕 Gschneidner, K. A. Jr., Solid State Physics, 16, Academic Press, New York and London (1964), 275.
- 〔4〕 Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston (1976), Timmerhaus, K. D. and Barber, M. S., High-Pressure Science and Technology, 1, Plenum Press, New York and London (1979), 19.

NEW APPROXIMATE THERMODYNAMIC FUNCTION OF ANHARMONIC OSCILLATOR SOLIDS

Zhang Wanxiang

Abstract

Assuming that a solid is an assembly of anharmonic oscillators and using quantum mechanical energy levels and perturbation method. We have derived an approximate partition function of the anharmonic solid and thus found new expressions for its thermodynamic functions. Our approximate results for specific heat at the high temperature range have the same temperature and volume dependence as that from the dynamical theory of crystal lattices. The deviation of the room-temperature specific heat from the Dulong-Petit's law for three alkali metals are calculated and satisfactory agreement with experiments is obtained.