

# A New Model of Statistical Laws of Solids

Zishan Yu

Agriculture Committee, Xuzhou Jiangsu  
Email: yuzs1963@sina.com

Received: Jul. 10<sup>th</sup>, 2016; accepted: Jul. 26<sup>th</sup>, 2016; published: Jul. 29<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The conclusions of the existing statistical models, such as Debye model and Einstein model, lack of scientificity for departure from the solid intrinsic energy laws badly. The statistical laws of solids are re-studied and a new model is founded. Some original viewpoints, especially in low temperatures, are acquired. It is considered that atomic mass and temperature affect greatly on the scopes of energy levels, state density function, state number and atoms distribution etc. In low temperatures, the energy scope is very narrow; the highest energy level  $E_U$  is smaller than  $kT$ ; possible state number is few; thermal capacity is in (direct) proportion to temperature. And the potential energy's affections on scope of energy levels, state density function, state number, and thermal capacity are more notable than the kinetic energy's affections. In high temperatures, the ratio of the effective volume of atomic nucleus motioning, a new concept defined, to the solid volume is researched. Besides, the basic problems, such as thermal capacity, are studied.

## Keywords

Solid, Thermal Motion, Statistics, Intrinsic Energy, Thermal Capacity

---

## 固体统计新模型

余子山

徐州市农委, 江苏 徐州  
Email: yuzs1963@sina.com

收稿日期: 2016年7月10日; 录用日期: 2016年7月26日; 发布日期: 2016年7月29日

## 摘要

尽管德拜 $T^3$ 定律在低温与实验符合很好,但容易证明,德拜内能显著偏离固体的内能规律,缺乏科学性。本文重新研究固体统计规律,创建一个新的固体统计模型,获得了若干原创性的认识,特别是低温领域创新性尤为明显。论文认为,原子质量、热运动最大幅度和温度,对原子热运动的能级范围、能态密度、能态总数、原子的分布等都有重要的影响。在低温条件下,原子热运动能量范围很窄小,最高能级 $E_U < kT$ ,可能的状态数量不多,热容量 $C_v$ 与温度 $T$ 成正比;势能对态密度、态总数、热容量等物理量的影响比动能的影响更加显著等。在高温条件下,除了研究固体的热容量等基本问题之外,定义了有效体积新概念,研究原子质心热运动空间占固体体积的比例问题等。

## 关键词

固体,热运动,统计,内能,热容量

## 1. 引言

有多种统计理论研究固体的微观热运动,如线性谐振动理论、爱因斯坦振动理论、德拜声子理论等。在高温条件下,各种理论与 Dulong-Petit Law 一致,和实验符合很好。但是,在低温条件下,固体热容量随温度趋近绝对 0 度衰减为 0,各种理论呈现不同程度的局限性。线性谐振动理论不再适应;爱因斯坦振动理论虽能圆满地解释固体热容量趋于 0 的客观事实,但是数值误差较大且振动频率单一,局限性明显;德拜声子理论与实验符合很好,被认为低温条件下是精确的。

深入研究固体的热运动规律容易发现,无论是爱因斯坦固体模型,还是德拜模型(尽管低温德拜 $T^3$ 定律与实验符合很好),都严重地偏离固体的内能规律,缺乏科学合理性。

根据德拜理论,固体原子数为 $N$ ,玻尔兹曼常数为 $k$ ,德拜温度为 $T_D$ ,温度为 $T$ ,德拜固体内能 $U_D(T)$ 为:

$$U_D(T) = 9NkT \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \begin{cases} 3Nk \cdot \frac{\pi^4}{5} \cdot \frac{T^4}{T_D^3} \ll 3NkT & T \rightarrow 0 \\ 3NkT & T \rightarrow \infty \end{cases} \quad [1] \quad (1)$$

(1)式表明,在有限温度内德拜内能总是小于 $3NkT$ 。德拜模型中固体 0 点内能为:

$$U_{D0} = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \quad [2] \quad (2)$$

在低温范围德拜热容量 $T^3$ 定律被认为精确地揭示了固体热容量的规律,“The Debye model correctly predicts the low temperature dependence of the heat capacity” [3]。

但是(1)式德拜内能严重偏离固体的内能规律,缺乏科学合理性。如图 1,设高温条件下,固体内能为 $3NkT|_{T \rightarrow \infty}$ ,温度由 $\infty$ 下降为 $T$ ,固体热能内能减少量 $\Delta U$ 为:

$$\Delta U = \int_T^{\infty} C_v dT \quad (3)$$

因此,温度为 $T$ 固体内能为 $U(T) = 3NkT_{\infty} - \Delta U$ ,即:

$$U(T) = 3NkT_{\infty} - \Delta U = 3NkT_{\infty} - \int_T^{\infty} C_v dT = 3NkT + \int_T^{\infty} (3Nk - C_v) \cdot dT > 3NkT \quad (4)$$

(4)式中 $C_v < 3Nk$ ,因此任意温度 $T$ ,固体的内能总是大于 $3NkT$ 。德拜固体内能总小于 $3NkT$ 的认识,

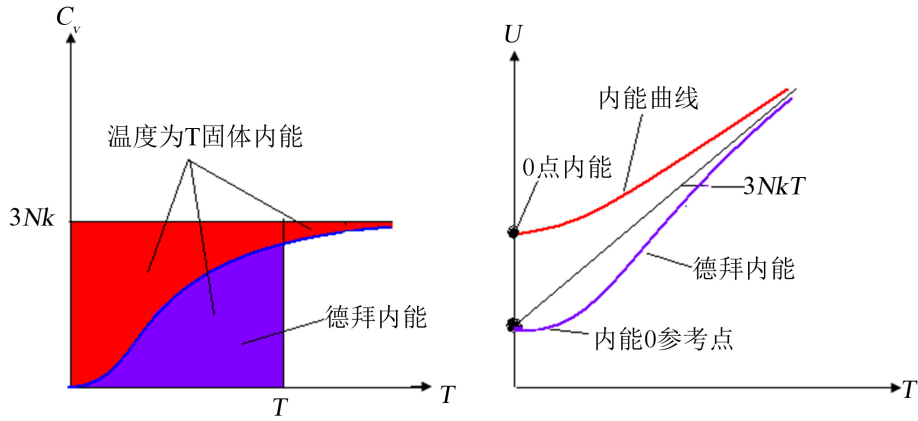


Figure 1. Debye intrinsic energy vs. solid intrinsic energy  
图 1. 拜德内能与固定内能比较

其科学性值得商榷。

温度降为绝对 0 度，固体的内能为  $E_0$ ，即 0 点内能或 0 点能， $E_0$  大小为：

$$E_0 = U(0) = \int_0^\infty (3Nk - C_v) \cdot dT \tag{5}$$

0 点能是固体微观热运动的固有属性，内能参考点的不同选择，不影响 0 点能的大小。

德拜内能(1)式和固体内能(4)式比较如图 1。图中紫色区域(即  $\int_0^T C_v \cdot dT$ )，只是内能的一部分，而不是内能的全部。温度从绝对 0 度升至高温  $T$ ，固体内能实际增加量仅为  $(3KkT - E_0)$ ，而不是  $3NkT$ 。即：

$$\int_0^\infty C_v \cdot dT \Rightarrow \begin{cases} = 3KkT|_{T \rightarrow \infty} - E_0 \\ \neq 3KkT|_{T \rightarrow \infty} \end{cases}$$

根据(4)式和图 1，我们可以得出以下结论：一是任意温度  $T$ ，固体的内能  $U(T) > 3NkT$ 。德拜内能  $U_D(T) < 3NkT$  (包括爱因斯坦内能)，没有揭示固体内能的规律。二是温度由绝对 0 度升值高温  $T$ ，内能实际增量仅为  $(3KkT - E_0)$ ，德拜内能增加量为  $3NkT$ ，夸大了内能的增加量。三是绝对 0 度固体内能为  $E_0$ ，而不是 0 (德拜 0 点能理解为参考点)。四是温度越低，德拜内能与固体内能的偏差越大，绝对 0 度达到最大，此时偏差值为  $E_0$ ，所谓德拜模型在低温是精确的观点值得商榷。总之，德拜内能严重偏离固体的内能规律，缺乏科学合理性。德拜热容量  $T^3$  定律与实验符合很好，只是美丽的误会而非科学。

## 2. 固体统计基础

### 2.1. 原子能级

研究固体的统计规律，首先必须解决微观粒子的能级。现有物理学理论认为，无论是高温还是低温，固体中原子的热运动都是振动形式，振动恢复力来源于原子间的相互作用，温度越高原子振动幅度越大，这种观点值得商榷。本文认为：**固体中原子热运动形式，高温条件下呈振动形式，低温条件下原子振动失谐，热运动形式退化为陷阱中的自由粒子**[4]。原子热运动形式以及热运动能量随温度变化规律如图 2，图中红色虚线部分的运动，因超过原子运动允许的最大幅度而无法实现。

根据图 2，原子热运动能量由动能  $\tilde{E}_K$  与势能  $E_p$  组成。即：

$$E = \tilde{E}_K + E_p = (E_R + E_K) + E_p \tag{6}$$

其中， $E_R$  为剩余动能(图 2 中蓝色区域)，不可对外释放[4]。若固体原子数量为  $N$ ，热容量为  $C_v$ ，玻尔

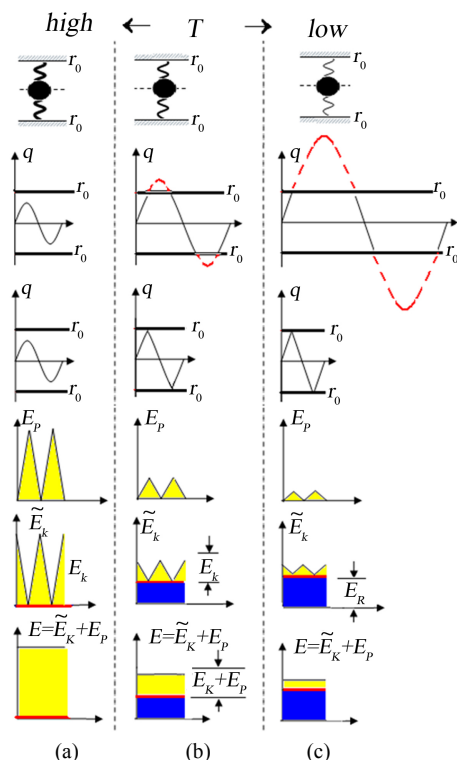


Figure 2. Thermal motion form of an atom varying with temperatures  
图 2. 原子热运动形式随温度变化而改变

兹曼常数为  $k$ 。则温度为  $T$ ，剩余动能  $E_R$  为：

$$E_R = \int_T^\infty (3Nk - C_V) dT \quad (7)$$

图 2 中剩余动能之上的黄色锯齿部分，为可对外释放的动能  $E_K$ ，其平均值与势能平均值相等，且为互补关系。即：

$$\begin{cases} \overline{E_K} = \overline{E_P} \\ E_K + E_P = E - E_R \end{cases} \quad (8)$$

若原子质量为  $m$ ，热运动幅度为  $q$ ，普朗克常数为  $h$ ， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。则原子热运动的弹性恢复系数  $A$ ，势能  $E_p$  的分别为：

$$\begin{cases} A = \frac{9mk^2T^2}{\hbar^2} \\ E_P = \frac{A}{2}q^2 = \frac{9mk^2T^2}{2\hbar^2}q^2 \end{cases} \quad [4] \quad (9)$$

根据(9)式，温度、原子质量是决定原子热运动弹性恢复系数的因素。温度、原子质量和原子运动半径是原子热运动势能的决定因素。

若原子热运动最大幅度为  $r_0$ ，那么原子势能的最大值  $E_U$  为：

$$E_U = \frac{A}{2}r_0^2 = \frac{9mk^2T^2}{2\hbar^2}r_0^2 \quad [4] \quad (10)$$

(10)式表明，原子质量、质心运动最大幅度  $r_0$ ，温度  $T$  等对最大势能都有重要的影响。

由于  $E_U$  是势能  $E_p$ 、可释放动能  $E_K$  的最大值，它是积分的上限。不仅如此，它还是划分高温和低温的依据。 $E_U \ll kT$  为低温区，反之  $E_U \gg kT$  则为高温区。因此，在相同的温度条件下，原子质量越大，高温条件越容易满足，这是大质量原子组成的固体德拜温度低(如 Hg:71.9K, Pb:105 K)，小质量原子组成的固体德拜温度高(如 C:2230 K, Be:1440 K)的内在原因。

原子热运动幅度为  $q \leq r_0$ ，且  $E_K$ 、 $E_p$  为互补关系。因此有：

$$\begin{cases} E_K \leq E_U \\ E_p \leq E_U \end{cases} \quad (11)$$

综上所述本文认为，温度为  $T$  条件下，原子热运动能量范围为：

$$\begin{cases} E_R \leq E \leq E_R + E_U \\ \tilde{E}_K = (E_R + E_K) \geq E_R \\ 0 \leq E_K + E_p \leq E_U \end{cases} \quad (12)$$

(12)式界定的原子热运动能量范围如图3。

### 2.2. 原子微观状态密度函数

研究微观统计的另一个重要问题微观状态密度函数。本文认为：原子运动形式为简谐振动，把简谐振动“准粒子”化，认为微观状态数  $\Delta\Omega = \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z}{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$ ，忽视  $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2} q^2$  约束条件，缺乏科学依据和严密论证，没有合理性。

本文从微观状态的最基本定义  $\Delta\Omega = \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z}{h^3}$  [2]出发，建立固体微观状态密度函数。在  $\mu$  空间中  $p + dp$ 、 $q + dq$  的体积元内，微观状态数  $\Delta\Omega$  为：

$$\Delta\Omega = \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z}{h^3} = \frac{16\pi^2 p^2 q^2 dp dq}{h^3}$$

把动能  $E_R + E_K = \frac{p^2}{2m}$ ，势能  $\frac{A}{2} q^2 = E_p$ ，以及(9)式关系  $A = \frac{9mk^2 T^2}{\hbar^2}$  代入上式得：

$$\Delta\Omega = \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot (E_R + E_K)^{1/2} E_p^{1/2} dE_K dE_p = f_\Omega(E_K, E_p) dE_K dE_p \quad (13)$$

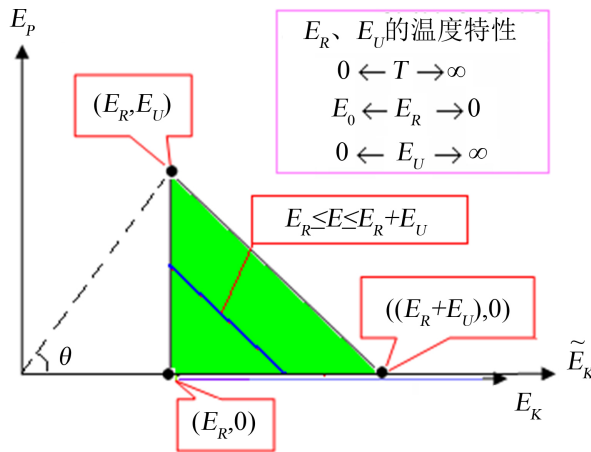


Figure 3. The range of energy levels of atomic thermal motion  
图3. 原子热运动能级

(13)式中，固体微观状态密度函数为  $f_{\Omega}(E_K, E_P)$ ：

$$f_{\Omega}(E_K, E_P) = \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot (E_R + E_K)^{1/2} E_P^{1/2} \quad (14)$$

根据(6)式、(7)式、图2、图3，若温度较高条件下， $E_R \approx 0$ ， $\tilde{E}_K \approx E_K$ 。令： $E_K = E \sin^2 \theta$ 、 $E_P = E \cos^2 \theta$ 进行变量代换，并对  $\theta$  在  $0 \sim \frac{\pi}{2}$  积分，则(14)式态密度函数可以表为：

$$f_{\Omega}(E) = \frac{1}{54} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot E^2 \quad (15)$$

(15)式讨论高温固体统计问题极为方便。但是，在低温条件下( $E_R \approx 0$ ， $\tilde{E}_K \approx E_K$ )不成立，(15)式不适用，而(14)式对任意温度适用。

爱因斯坦固体理论中，能级为  $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ ，为分离能级；德拜理论中，态密度函数或德拜频谱为  $\frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$  [2]。可见，温度对爱因斯坦固体和德拜声学理论的态密度没有影响。而(14)和(15)式表明，无论是高温还是低温情况，温度对态密度函数都有重要的影响。

### 2.3. 粒子分布

爱因斯坦固体理论应用玻尔兹曼分布律，而德拜固体理论应用玻色分布律。本文认为，固体的微观结构如图4，原子位置相对固定，热运动局限在平衡位置附近，原则上可以对每个原子编号加以辨认，而且固体的原子数恒定不变。系统属于粒子数恒定、可辨认的定域系统，适用玻尔兹曼分布律。

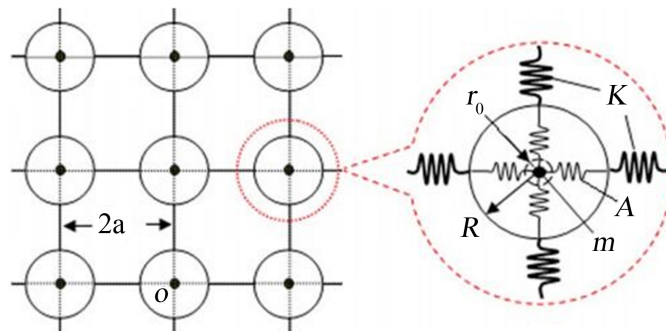
在(14)式态密度函数基础上，根据玻尔兹曼统计规律，动能在  $(E_R + E_K) \sim (E_R + E_K) + dE_K$ 、势能在  $E_P \sim E_P + dE_P$  范围内的粒子数为：

$$dN = \Delta\Omega \cdot e^{-\alpha - \beta E} = f_{\Omega}(E_K, E_P) e^{-\alpha - \beta(E_R + E_K + E_P)} dE_K dE_P \quad (16)$$

根据图3界定的能级范围，以及固体原子数量恒定为  $N$  自然条件。有：

$$N = \int_0^{E_U} \int_0^{E_P} f_{\Omega}(E_K, E_P) e^{-\alpha - \beta(E_R + E_K + E_P)} dE_K dE_P \quad (17)$$

其中： $E_U$  是势能的最大值，亦即积分上限。(17)式可以确定参量  $e^{-\alpha}$ ，进而确定原子的分布。



$K$  原子间相互作用； $r_0$  质心最大运动半径； $A$  原子振动恢复力； $O$  质心平衡位置； $R$  原子半径； $2a$  原子间距； $m$  原子质心

Figure 4. Micro-structure model of solids  
图4. 固体微观结构

## 2.4. 固体的内能

固体的内能  $E(T)$  为原子热运动能量总和。即：

$$E(T) = \int_0^{E_U} (E_R + E_K + E_P) dN = \int_0^{E_U} \int_0^{E_P} (E_R + E_K + E_P) \cdot f_{\Omega}(E_K, E_P) e^{-\alpha - \beta(E_R + E_K + E_P)} dE_K dE_P \quad (18)$$

理论上，根据(14)、(17)、(18)式可以计算任意温度下固体的能量，但被积函数复杂，实际计算难度较大。下面我们分别研究高温和低温情况下固体的统计问题。

## 3. 低温 ( $E_U \ll kT$ ) 条件下固体统计规律

### 3.1. 低温条件下态函数

根据(13)式，在  $\mu$  空间中  $p + dp$ 、 $q + dq$  的体积元内，微观状态数  $\Delta\Omega$  为：

$$\Delta\Omega = \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot (E_R + E_K)^{1/2} E_P^{1/2} dE_K dE_P$$

因此，原子的微观状态数为：

$$\Omega = \int_0^{E_U} \int_0^{E_P} \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot (E_R + E_K)^{1/2} E_P^{1/2} dE_K dE_P \quad (19)$$

在低温条件下， $E_R \rightarrow E_0$ ， $E_U \rightarrow 0$ ， $(E_R + E_K)^{1/2} \approx \sqrt{E_0}$ 。因此，在忽略小量条件下，且考虑  $E_U = \frac{A}{2} r_0^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{9mk^2 T^2}{\hbar^2} r_0^2$ ，上式积分结果：

$$\Omega = \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \sqrt{E_0} \cdot \frac{2}{5} E_U^{5/2} \approx \frac{9\sqrt{2}}{5\pi} E_0^{1/2} m^{5/2} \hbar^{-5} r_0^5 k^2 T^2 \quad (20)$$

(20)式中，令  $T = 0$ ， $\Omega = 0$  本身也是原子的一种状态，类似  $\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$  中， $n = 0$  是一种状态。因此，绝对 0 度的状态隐含在(20)式中，此时原子的运动状态 ( $\tilde{E} = E_0, E_P = 0$ )。因此，低温条件下原子运动状态总数为：

$$\Omega \approx 1 + \frac{9\sqrt{2}}{5\pi} E_0^{1/2} m^{5/2} \hbar^{-5} r_0^5 k^2 T^2 \quad (21)$$

德拜固体理论中，声子的状态总数为  $3N$ ；爱因斯坦固体理论中，原子的能级  $n$  是非负整数，状态总数为无穷多，它们与温度无关。与德拜理论、爱因斯坦理论比较，本文认为温度对固体的物理量有重大的影响。在温度较低条件下，(21)式原子的状态总数，不仅与原子的质量  $m$ 、0 点能  $E_0$  以及最大运动半径  $r_0$  等固体的性质有关，而且温度对状态总数具有重要的影响，温度升高微观状态总数以  $T^2$  迅速增加。在绝对 0 度的条件下，每个原子的状态唯一，都处于 0 点运动，能量为  $E_0$ ，即所谓的基态；系统的状态总数  $\Omega = \prod_{i=1}^N 1 = 1$  也是唯一的。

### 3.2. 粒子分布密度函数

根据(16)式，低温条件下，能量在  $(E_0 + E_K) \sim (E_0 + E_K) + dE_K$ ， $E_P \sim E_P + dE_P$  能量范围内的粒子数为：

$$dN = \Delta\Omega \cdot e^{-\alpha - \beta E} = \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot (E_0 + E_K)^{1/2} E_P^{1/2} e^{-\alpha - \beta(E_0 + E_K + E_P)} dE_K dE_P \quad (22)$$



固体原子数为  $N$ 。  $E_K$ 、  $E_P$  的积分上限  $E_U$ ：

$$N = \int_0^{E_U} \int_0^{E_P} \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot (E_0 + E_K)^{1/2} E_P^{1/2} e^{-\alpha - \beta(E_0 + E_K + E_P)} dE_K dE_P \quad (23)$$

低温条件下，  $E_0 \gg E_K$ ，  $kT \gg E_K, E_P$ ， 因此：

$$(E_0 + E_K)^{1/2} \approx \sqrt{E_0}, \quad e^{-\beta(E_K + E_P)} \approx 1$$

(23)式简化为：

$$N = e^{-\alpha - \beta E_0} \cdot \int_0^{E_U} \int_0^{E_P} \frac{4}{27\pi} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot \sqrt{E_0} E_P^{1/2} dE_K dE_P \quad (24)$$

忽略小量， 上式积分结果：

$$N = \frac{4\sqrt{E_0}}{27\pi} \cdot \frac{e^{-\alpha - \beta E_0}}{(kT)^3} \cdot \frac{2}{5} E_U^{5/2} \quad (25)$$

由(25)式可解得：

$$e^{-\alpha - \beta E_0} = N \cdot \frac{27 \cdot 5\pi}{8\sqrt{E_0}} (kT)^3 E_U^{-5/2} \quad (26)$$

把(26)式代入(22)式并忽略小量， 可得低温粒子分布为：

$$dN = \frac{5}{2} N \cdot E_U^{-5/2} \cdot E_P^{1/2} dE_K dE_P \quad (27)$$

因此， 低温条件下粒子的分布密度函数  $f_N(E_K, E_P)$ ：

$$f_N(E_K, E_P) = \frac{5}{2} N \cdot E_U^{-5/2} \cdot E_P^{1/2} \quad (28)$$

(28)式表明， 在低温条件下，  $E_K$  递增(增量  $\Delta E_K \leq E_U \ll E_0$ )对  $\sqrt{E_0 + E_K}$  影响微乎其微， 即剩余动能占主导地位的低温条件下， 动能微小变化对原子分布密度影响较小； 而势能增加对原子分布密度影响显著。

(28)式表明， 在  $E_U \ll kT$  的低温条件下， 能级越高粒子分布密度越大， 即原子尽可能占据高能态。 而德拜等现有内能理论认为， 低温时原子集中分布在于  $kT$  以下的低能级。

两种认识差别的原因： 德拜等现有理论认为原子内能远小于  $3kT$ ， 声子能级结构是固定的， 不随温度变化， 低温时原子集中分布在  $kT$  以下的低能级。

但是， 根据(4)式以及图 1， 本文认为低温时固体原子的内能远大于  $3kT$ ， 原子最高能级由固体的属性(如原子的质量、 质心最大运动幅度等)和温度共同决定， 温度对原子能级具有决定性影响作用， 低温时能级范围很小， 且最高能级小于  $E_U < kT$ 。 如图 5， 绿色区域为能级范围， 即使是最高能级  $(E_0 + E_U)$ ， 也比  $(E_0 + kT)$  低。 在外界热源  $(E_0 + kT)$  高， 原子内部允许的最高能级  $(E_0 + E_U)$  低的条件下， 原子尽可能占据  $(E_0 + E_U^-)$  附近的高能态。

### 3.3. 低温条件下固体热容量

根据粒子分布密度函数(28)式， 低温条件下系统的能量  $E(T)$ ：

$$E(T) = \int E dN = \int_0^{E_U} \int_0^{E_P} (E_0 + E_K + E_P) \cdot \frac{5}{2} N \cdot E_U^{-5/2} \cdot E_P^{1/2} dE_K dE_P = NE_0 + \frac{5}{14} NE_U + \frac{10}{14} NE_U \quad (29)$$

(29)式中， 第一项  $NE_0$  是原子的基态能量， 即 0 点能， 它与温度无关， 对热容量没有贡献。 第二项



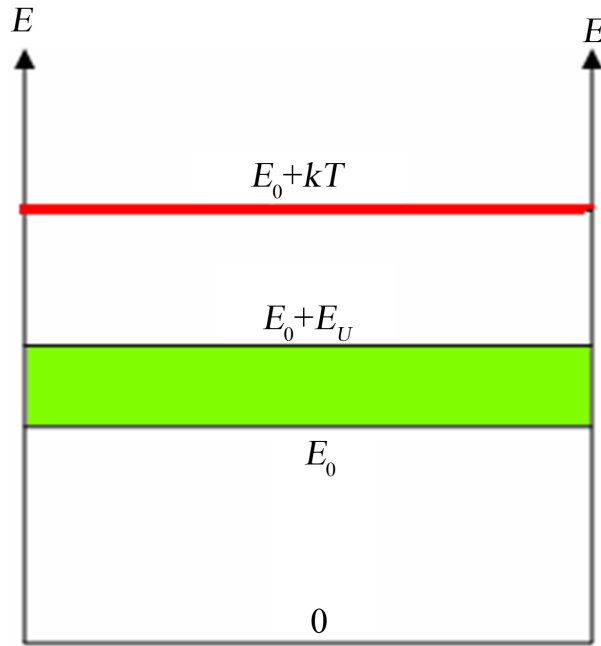


Figure 5. Energy levels vs.  $kT$  in low temperatures  
图 5. 低温能级与  $kT$  比较

$\frac{5}{14}NE_U$ ，是温度由绝对 0 度升高为  $T$ ，动能的增量。第三项  $\frac{10}{14}NE_U$ ，是温度由绝对 0 度升高为  $T$ ，势能的增量。

根据(29)式，低温条件下温度升高，势能的增量大于动能的增量。低温条件下原子振动失谐，热运动动能大于势能，温度升高原子振动势能比动能增加更快，热运动动能与势能的差逐步缩小，原子振动失谐的情况逐步改善。高温条件下，原子热运动形式为完全简谐振动，热运动动能与势能相等。

把  $E_U = \frac{A}{2}r_0^2 = \frac{1}{2} \frac{9mk^2T^2}{\hbar^2} r_0^2$  代入(29)式得：

$$E(T) = NE_0 + \frac{5}{28} \cdot \frac{9Nmk^2T^2}{\hbar^2} r_0^2 + \frac{10}{28} \cdot \frac{9Nmk^2T^2}{\hbar^2} r_0^2 \quad (30)$$

因此，低温条件下固体热容量  $C_v(T)$  为：

$$C_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} E(T) = \frac{45}{14} \cdot \frac{Nmk^2r_0^2}{\hbar^2} T + \frac{90}{14} \cdot \frac{Nmk^2r_0^2}{\hbar^2} T \quad (31)$$

低温条件下，固体热容量近似与温度  $T$  成正比例关系[5]。物理学理论认为，低温固体晶格热容量德拜  $T^3$  定律准确，热容量与温度  $T$  成正比，主要是电子对固体热容量的影响[5]。作者认为，不存在免费午餐，价电子在金属中运动需要消耗能量，金属价电子不是也不可能是自由电子[6]。(31)式表明低温条件下，原子对固体的热容量  $C_v(T)$  的贡献大小，与温度  $T$  成正比例关系。

根据周期表元素的原子半径周期性变化，但变化幅度不显著，本文认为不同固体  $r_0^2$  差别不显著，原子质量对低温固体热容量起主导作用，在相同低温条件下，小质量原子组成的固体热容量小，大质量原子组成的固体热容量大，这是低温条件下 C(金刚石)、B、Be 等固体，热容量远小于重金属热容量的内在原因。

德拜热容量理论、爱因斯坦热容量理论，粒子热运动形式是简谐振动，温度升高动能和势能等量增

加，对固体热容量的贡献均等。但是，(31)式表明：低温条件下，原子的势能变化对热容量的贡献，大于动能变化对热容量的贡献。

## 4. 高温 ( $E_U \gg kT$ ) 条件下固体统计规律

### 4.1. 粒子分布密度函数

在高温条件下， $C_V \rightarrow 3Nk$ ，根据(7)式，剩余动能  $E_R$  为 0。根据(10)式，势能  $E_p$  和可对外释放的动能  $E_k$  的上限  $\frac{A}{2}r_0^2 \rightarrow \infty$ 。根据(15)式，以及粒子总数为  $N$  自然条件。故有：

$$N = \sum \Delta\Omega \cdot e^{-\alpha - \beta E} = \int_0^{\infty} \frac{1}{54} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot E^2 e^{-\alpha - \beta E} dE = \frac{e^{-\alpha}}{27} \cdot \frac{1}{(\beta kT)^3} \Big|_{\beta = \frac{1}{kT}} = \frac{e^{-\alpha}}{27}$$

即：

$$e^{-\alpha} = 27N \quad (32)$$

因此有：

$$dN = \Delta\Omega \cdot e^{-\alpha - \beta E} = \frac{1}{54} \cdot \frac{1}{(kT)^3} \cdot E^2 e^{-\alpha - \frac{E}{kT}} dE = \frac{NE^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{E}{kT}} dE = f_N(E) dE \quad (33)$$

根据(33)式，可得粒子分布密度函数  $f_N(E)$  为：

$$f_N(E) = \frac{NE^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (34)$$

### 4.2 高温条件下固体内能&热容量

高温条件下固体的内能，根据(34)式，固体内能  $E(T)$  为：

$$E(T) = \int_0^{\infty} E dN = \int_0^{\infty} E \cdot f_N(E) dE = \int_0^{\infty} E \cdot \frac{NE^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{E}{kT}} dE = 3NkT \quad (35)$$

高温固体热容量  $C_V$ ：

$$C_V = \frac{\partial E(T)}{\partial T} = (3NkT)' = 3Nk \quad (36)$$

即高温条件下固体热容量为  $3Nk$ ，符合 Dulong-Petit Law。

必须说明：根据数学规律，固体热容量  $C_V$ ：由  $0 \rightarrow 3Nk^-$ ，必然要求能量从  $3NkT$  的上方趋近  $3NkT^+$ 。德拜内能、爱因斯坦内能都是从  $3NkT$  的下方趋近  $3NkT^-$ ，不可能得出热容量  $C_V$ ：由  $0 \rightarrow 3Nk^-$  的结论。

### 4.3. 最可几能量、平均能量、方均根能量

**最可几能量  $E_s$** ：几何特征是分布密度的导函数为 0，即  $f'_N(E_s) = 0$ 。物理意义是粒子分布最集中的能级，即粒子分布密度最大的能级。根据(34)式：

$$f'_N(E) = \frac{d}{dE} \left( \frac{NE^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{E}{kT}} \right) \Big|_{E_s} = 0$$

可得：

$$E_s = 2kT \quad (37)$$

方均根能量  $\sqrt{\overline{E^2}}$ 。根据(34)式有:

$$\overline{E^2} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} E^2 f_{N(E)} dE = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} E^2 \cdot \frac{NE^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{E}{kT}} dE = 12(kT)^2 \quad (38)$$

因此, 方均根能量  $\sqrt{\overline{E^2}}$  为:

$$\sqrt{\overline{E^2}} = 2\sqrt{3}kT \quad (39)$$

另外, 根据(35)式, 固体平均能量为  $\bar{E} = 3kT$ 。

因此, 最可几能量  $E_s$ 、平均能量为  $\bar{E}$ 、方均根能量  $\sqrt{\overline{E^2}}$  的比值:

$$E_s : \bar{E} : \sqrt{\overline{E^2}} = 2 : 3 : 2\sqrt{3} \quad (40)$$

#### 4.4. 有效体积&占空比

固体原子间存在强烈的相互作用, 原子热运动限制在平衡位置附近很小的范围, 质心运动空间仅占原子体积很小的一部分。爱因斯坦固体理论, 没有研究质心运动空间占固体体积的比例问题。德拜理论中, 声子弥漫整个固体体积, 不涉及质心运动空间占固体体积比例的问题。本文对此问题进行研究。

定义新的物理量—**有效体积**  $V^*(T)$  和 **有效体积占空比**  $\gamma(T)$ 。其中, **有效体积**指原子质心运动空间的总和; **有效体积占空比**指有效体积占固体体积的比例。

设原子数为  $N$ , 固体体积为  $V$ , 温度为  $T$  条件下,  $i$  原子的运动幅度为  $q_{\max i}$ 。根据定义, **有效体积**  $V^*(T)$  和 **有效体积占空比**  $\gamma(T)$  分别为:

$$\begin{cases} V^*(T) = \sum_{i=1}^N \frac{4\pi}{3} q_{\max i}^3 \\ \gamma(T) = \frac{V^*(T)}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \frac{4\pi}{3} q_{\max i}^3 \end{cases} \quad (41)$$

在高温条件下, 固体中原子运动形式可视为简谐振动, 原子  $i$  的热运动能量  $E_i$ , 与振动幅度  $q_{\max i}$  之间存在  $E = \frac{A}{2} q_{\max}^2$  关系。因此  $i$  原子热运动有效体积  $V_i^*$  为:

$$V_i^* = \frac{4\pi}{3} q_{\max i}^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{A}{2} q_{\max i}^2\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{A}\right)^{\frac{3}{2}} E_i^{\frac{3}{2}} \quad (42)$$

把  $A = \frac{9mk^2T^2}{\hbar^2}$ , 以及(34)式代入上式求积。即固体有效体积:

$$\begin{aligned} V^*(T) &= \sum V_i^* = \frac{8\sqrt{2}}{81} \pi \cdot \left(\frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}\right)^3 \cdot \int_0^{\infty} E^{3/2} \cdot f_N(E) dE \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{81} \pi \left(\frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}\right)^3 \cdot \int_0^{\infty} E^{3/2} \cdot \frac{NE^2}{2(kT)^3} e^{-\frac{E}{kT}} dE \\ &= \frac{35\sqrt{2}}{108} \left(\frac{\sqrt{\pi}\hbar}{\sqrt{mkT}}\right)^3 \cdot N \end{aligned} \quad (43)$$

(43)式表明, 确定的固体, 原子的数量  $N$  一定, 原子热运动有效体积, 只与原子的质量和温度有关, 而与原子半径、压强无关。

原子运动幅度由能量和弹性系数共同决定，这两者都与原子半径无关，因此有效体积与原子半径无关。根据图 4 固体微观模型，原子质心运动空间界定在  $r_0$  (原子质心运动的最大半径) 为半径的刚性球壳之内，外界压强只对原子间的相互作用(图 4 中弹簧  $K$ ) 产生影响作用，而对球壳内的质心振动恢复系数  $A$  不产生作用。因此，原子半径、压强无关与质心运动有效体积的大小无关。

日常生活中，我们对固体的体积、密度等了解更具体，而对原子数量理解较抽象，因此我们对(43)式的表达进行适当的变换，以便于应用。若原子体积为  $v_0$ ，固体体积  $V = Nv_0$ ，固体质量密度  $\rho = \frac{m}{v_0}$ ，把它们代入(43)式可得：

$$V^*(T) = \frac{35\sqrt{2}}{108} \left( \frac{\sqrt{\pi\hbar}}{\sqrt{kT}} \right)^3 \cdot \frac{\rho}{m^{5/2}} V \quad (44)$$

有效体积占空比  $\gamma_{(T)}$  为有效体积占固体体积的比例：

$$\gamma_{(T)} = \frac{V^*}{V} = \frac{35\sqrt{2}}{108} \left( \frac{\sqrt{\pi\hbar}}{\sqrt{kT}} \right)^3 \cdot \frac{\rho}{m^{5/2}} \quad (45)$$

(45)式表明：在相同的温度条件下，组成固体原子的质量越大，热运动有效体积的占空比越小，原子热运动幅度越小。反之，组成固体原子的质量越小，热运动有效体积的占空比越大，原子热运动幅度越大。

应当说，压强对固体的体积有所影响，但是固体的弹性模量很大，压强变化不很大的条件下，对固体体积的影响微乎其微，压强对固体有效体积占空比没有实际意义的影响作用。

(45)式表明：固体温度越高有效体积占空比越小，温度越低有效体积占空比越大。表明**原子热运动幅度随温度升高而减小，随温度降低而增大**。因此，“温度越高原子热运动半径越大，温度越低原子热运动半径越小”理论观点的正确性值得商榷。

根据(45)式，我们计算几种固体在德拜温度条件下的  $\gamma_{(T)}$  值如表 1。数据表明，固体在德拜温度时，原子运动空间占固体体积的比例不到万分之一。

**原子热运动幅度与半径比**。如图 4 固体微观结构模型，假设固体原子为边长  $2a$  的正方体，体积为  $(2a)^3$ ，质心运动空间为半径  $r$  的球体，体积为  $\frac{4\pi}{3}r^3$ 。根据有效体积占空比关系，可得原子质心运动幅度  $r$  与原子半径  $a$  的比值为：

$$\frac{r}{a} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}\gamma(T)} \quad (46)$$

物理学认为，常温条件下对大多数晶体而言，晶格振动幅度的数量级为  $0.1\text{\AA}$ ，不到晶格距离的十分之一[7]。根据(46)式，我们计算几种固体的  $(r/a)$  比值如表 1 所示，反映了在德拜温度条件下，原子质心热运动幅度，约为原子半径的  $\frac{1}{40} \sim \frac{1}{20}$ 。(46)式的计算结果，符合物理学关于晶格振动幅度的认识结论。

## 5. 小结

本文是创新性基础理论研究论文，得出若干原创性的理论观点。文章认为：

- (1) 温度对固体微观粒子运动能带范围、态密度、分布密度等都居于主要的影响。
- (2) 任意温度  $T$ ，固体的内能总是大于  $3NkT$ ，温度升高固体的能量趋近于  $3NkT^+$ 。现有理论认为，固体的内能总是小于  $3NkT$ ，温度升高固体的能量趋近于  $3NkT^-$ 。两种观点显著差别。

**Table 1.** The ratio of atomic motioning volume to solid volume  $\gamma$  & the ratio of atomic motioning radius to atomic radius  $r/a$ , of some kinds of solids in Debye temperature**表 1.** 几种固体在德拜温度有效体积占空比  $\gamma$  和运动幅度半径比  $r/a$ 

固体名称	德拜温度	固体密度 $10^3 \text{ kg/m}^3$	原子质量数	$\gamma(T)10^{-5}$	$r/a$
金刚石	2230	5.52	12	3.5	0.041
Cu	343	8.9	64	2.2	0.035
K	91	0.89	39	5.6	0.047
Pb	105	11.3	207	0.89	0.026
Hg	71	13.6	200	2.1	0.034

**Table 2.** Comparison of this paper's viewpoints with those of Debye theory**表 2.** 本文观点与德拜理论比较

序号	比较项目	本文看法	德拜理论
1	微观粒子及性质	原子，实体粒子，总数确定为 N	声子，准粒子，总数不确定
2	能级结构	由固体性质以及温度等决定	与温度无关
3	态密度函数	温度对态密度有重大影响	与温度无关
4	统计规律	波尔兹曼分布	波色分布
5	低温能量	与温度 $T^2$ 正比	与温度 $T^4$ 正比
6	低温热容量与温度关系	与温度 $T$ 正比，且势能增加对热容量的贡献，比动能增加对热容量的贡献大。	与温度 $T^3$ 正比
7	质心运动占空比	占固体空间很小比例	准粒子弥漫整个固体体积

(3) 低温条件下固体热容量与温度  $T$  成正比例关系，且势能增加对热容量的贡献大于动能增加对热容量的贡献等。

本文的观点与德拜理论比较归纳如表 2。

## 参考文献 (References)

- [1] High and Low Temperature Limits Debye Specific Heat. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/phonon.html#c3>
- [2] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 189, 261-262.
- [3] [https://en.wikipedia.org/wiki/Debye\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Debye_model)
- [4] 余子山. 重新认识固体热运动规律[J]. 现代物理, 2013, 3(4): 114-123.
- [5] Einstein-Debye Specific Heat. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/debye.html#c2>
- [6] 余子山. 金属价电子具有可移动性但不是自由电子[J]. 现代物理, 2013, 3(5): 168-176.
- [7] 李椿, 章立源, 钱尚武. 热学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1978, 9: 282.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>