

# 第V章

## 晶格振动



## 目录

一、静止晶格模型的缺陷 .....	3
二、晶格振动的经典理论 .....	4
1. 基本假设和简谐近似 .....	4
2. 一维单原子链的晶格振动 .....	5
3. 一维双原子链的晶格振动 .....	8
三、晶格振动的量子理论 .....	10
1. 晶格振动经典理论的再讨论 .....	10
2. 简正坐标：一维单原子链为例 .....	11
3. 晶格振动的量子化：声子 .....	14
四、晶体的热学性质 .....	17
1. 晶格振动的热容量——经典模型 .....	17
2. 晶格振动的热容量——量子模型（声子） .....	18
3. 声子态密度(角频率态密度) .....	20
4. 爱因斯坦近似 .....	21
5. 德拜近似 .....	22
五、晶格振动的实验测量 .....	24
六、晶格振动的非简谐效应 .....	25
1. 热膨胀 .....	25
① 热膨胀在简谐与非简谐情况下的定性讨论 .....	25
② 热膨胀在简谐与非简谐情况下的定量讨论 .....	26
2. 热导率 .....	28
① 气体分子的热传导 .....	28
② 晶格的热传导 .....	28
③ $N$ 过程和 $U$ 过程 .....	29
④ 晶格热导率的定性分析 .....	30
附录 .....	32

## 一、静止晶格模型的缺陷

能带理论相比经典的模型，引入了量子力学的描述，可以解释许多经典模型所不能解释的问题，如电子的平均自由程为什么会这么大，导体、绝缘体和半导体存在的原因。

但能带理论也存在着许多不能解释的问题，其主要原因是我们在能带理论一开始就引入了三大近似（绝热近似、单电子近似、周期性势场近似）中的绝热近似。我们引入绝热近似，认为原子是静止不动的，但实际上在经典理论中只有在绝对零度原子才是静止的，而且在量子理论中，即使在绝对零度，根据测不准原理，静止模型也不成立，有所谓的零点振动。

因此，只要引入了绝热近似，或者说使用了静止晶格模型，那么肯定出与实际现象出现偏差。下面我们来谈谈利用静止晶格模型出现的困难：

①**电子在晶体中运动无阻尼机制**。我们在第四章时推导出晶体电子的平均速度  $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k_0)}{dk}$ ，是一个与时间无关的量。所以，如果采用静止晶格模型，根据布洛赫定理，电子在晶体中运动无散射、无阻尼机制，电导率无限大。这当然与实验不相符合，实际的固体肯定存在电阻。

②**比热计算与实际有偏差**。静止晶格模型只计入电子对比热的贡献，它的结果是  $c_V \sim T$  成正比，但实际上只有在温度  $10K$  左右才能明显观测到。在更高的温度，观察到的是  $c_V \sim T^3$  成正比。

③**热膨胀没有体现出来**。物质的密度与温度有关。但在静止晶格模型中，显然没有考虑。

④**抹平了绝缘体许多物理性质**。绝缘体中电子是相对惰性的，所有电子都处于填满的能带中，难以参与输运过程。按照这个说法，绝缘体不仅是绝缘体，还应该是绝热体、绝声体。其实绝缘体主要靠原子自由振动的导热，同样可以靠原子导声音，但这些在静止晶格模型中都无法体现出来。

所以，如果想要更好地描述晶体，那么我们必须要考虑晶体中原子的热振动！如何描述这种运动，这就是下面我们所要展开介绍的。

## 二、晶格振动的经典理论

### 1. 基本假设和简谐近似

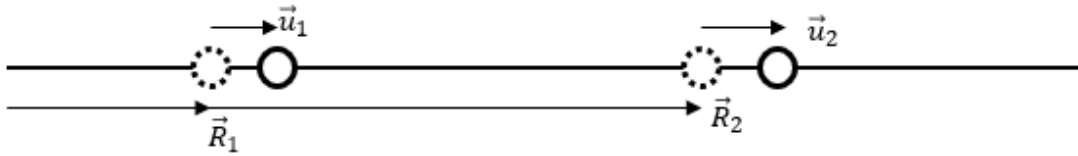
代替绝热近似，我们引入两个更加实际的物理近似：

**假设 1：**假定离子实（原胞、原子）平衡位置 $\vec{R}_n$ 仍具有周期性排列。我们将晶体中的离子实可用布拉维格子的格矢 $\vec{R}_n$ 标记，但将 $\vec{R}_n$ 理解为离子实平均的平衡位置。原因是，尽管离子实不再静止，但对晶体结构的实验观察表明，布拉维格子依然存在。

**假设 2：**离子实在平衡位置附近只有很小的偏离。离子实围绕其平衡位置做小的振动，其瞬间位置对平衡位置的偏离远小于离子间距。

在下面的计算中，我们还要用到一个很重要的近似——**简谐近似**。

有两个原子<sup>1</sup>，如下图：



虚框是它们的平衡位置，分别为 $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ 。实框是它们偏离平衡后的位置，分别偏离了 $\vec{u}_1, \vec{u}_2$ 。两个原子的相互作用势能应该是他俩位置的差的函数：

$$V = V[(\vec{R}_1 + \vec{u}_1) - (\vec{R}_2 + \vec{u}_2)] = V[(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + (\vec{u}_1 - \vec{u}_2)] \quad (2-1)$$

由于 $(\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \ll (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$ ，可将相互作用势能在平衡位置做泰勒展开：

$$V = V(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + \left(\frac{dV}{d\vec{r}}\right)_{\vec{R}_1 - \vec{R}_2} (\vec{u}_1 - \vec{u}_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{d\vec{r}^2}\right)_{\vec{R}_1 - \vec{R}_2} (\vec{u}_1 - \vec{u}_2)^2 + \dots \quad (2-2)$$

其中一阶项，我们可以认为平衡点是势能的极点，一阶导为零：

$$\left(\frac{dV}{d\vec{r}}\right)_{\vec{R}_1 - \vec{R}_2} = 0 \quad (2-3)$$

因此(2-3)代入(2-4)并保留到二阶项：

$$V \approx V(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{d\vec{r}^2}\right)_{\vec{R}_1 - \vec{R}_2} (\vec{u}_1 - \vec{u}_2)^2 \quad (2-4)$$

因此第一个原子受到的力为：

$$\vec{F} = -\frac{dV}{d\vec{u}_1} = -\left(\frac{d^2V}{d\vec{r}^2}\right)_{\vec{R}_1 - \vec{R}_2} (\vec{u}_1 - \vec{u}_2) = -\beta(\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \quad (2-5)$$

$$\beta = \left(\frac{d^2V}{d\vec{r}^2}\right)_{\vec{R}_1 - \vec{R}_2} \quad (2-6)$$

一般我们认为 $\beta$ 是已知的，它可以通过唯象理论从第一性原理推导出来。

(百度百科，唯象理论：指物理学中解释物理现象时，不用其内在原因，而是用概括试验事实而得到的物理规律。)

**这种将原子相互作用势能函数只保留到二阶展开的方式，就叫做简谐近似。**处理小振动

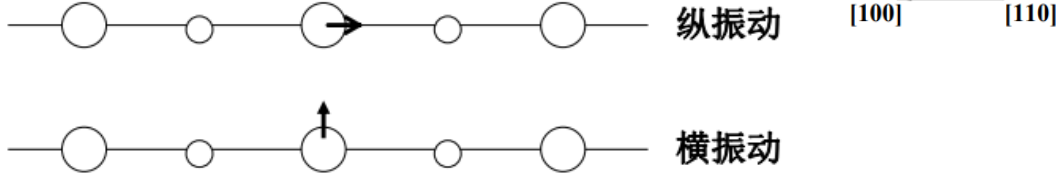
<sup>1</sup>小嘀咕：我的简谐近似说明和书上的不太一样。书上考虑的是所有原子的所有相互作用势能之和，所以它有两个累加符号。我这里只考虑两个原子，更加方便理解，但也许不太严谨。或许也可以写成一个原子受到其它所有原子的相互作用势能，也就是把(2-1)式写一个累加 $V = \sum_{i=2}^N V[(\vec{R}_1 + \vec{u}_1) - (\vec{R}_i + \vec{u}_i)]$ ，这样理解起(2-3)式不会觉得太强行。但其实没有什么差别，毕竟后面我们只考虑近邻原子的相互作用势能。反正多年以后啊，如果再看自己的笔记，觉得上面写得太不可理喻的话，就自己再翻一翻阎守胜的固体物理课本吧。(ω \ \*)…… 捂……

问题一般都取简谐近似，对于一个具体的物理问题是否可以采用简谐近似，要看在简谐近似条件下得到的理论结果是否与实验相一致。在一些物理问题中就需要考虑高阶项的作用，称为非简谐作用。

## 2.一维单原子链的晶格振动

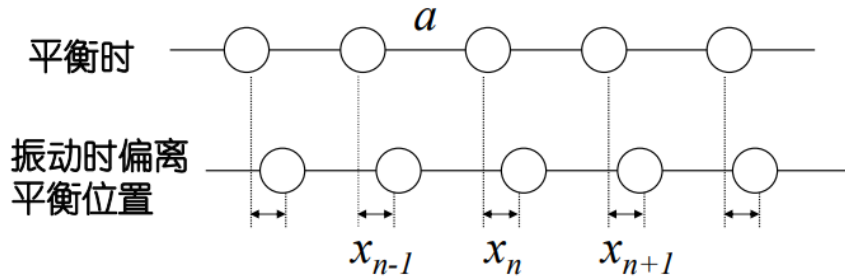
尽管相互作用中只保留简谐项的简谐晶体的晶格振动可用经典力学来处理，但是，为了方便，我们还是先研究最简单的每个原胞只有一个原子的一维单原子链，避免三维情况带来的复杂性，更多的注意问题的物理性质。

但其实对于三维晶体，如立方晶体，当波沿着 $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ 方向传播时，整个原子平面作同相位运动，即使振动方向可能垂直(横波)也可能平行(纵波)传播方向，但我们仍然可以看作这是一维的振动，可用单一坐标来描述离开平衡位置的位移。



下面我们就以一维的纵振动为例来探讨一下单原子链的晶格振动。

如下图，有一个单原子链，晶格常数为 $a$ ，每个原子的平衡位置坐标 $\vec{R}_n = na$ ，它们对平衡位置的偏离记为 $x_n$ ：



假若我们只考虑近邻原子的相互作用，那么根据(2-5)式，第 $n$ 个原子的运动方程可写为：

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_n}{dt^2} &= -\beta(x_n - x_{n+1}) - \beta(x_n - x_{n-1}) \\ &= \beta(x_{n+1} - x_n) + \beta(x_{n-1} - x_n) \end{aligned} \quad (2-6)$$

解出上述方程，我们也就解出了晶格的振动方程，我们“猜测”上述方程具有下列形式的解：

$$x_n = A e^{i(qna - \omega t)} \quad (2-7)$$

其中 $A$ 是振动幅度，是个常数； $\omega$ 是振动的角频率，我们可以验证给定 $q$ ， $\omega$ 也是个常数； $q$ 其实是这个振动波的波矢，只不过我们为了区分电子的波矢 $k$ ，从而把晶格振动的波矢写为 $q$ ，我们后面会验证，无论是 $k$ 还是 $q$ ，两者均为同一倒格子空间中的“伪连续”矢量。

这样猜测(2-7)的解，是一个简谐波的解，从物理意义上很符合我们的简谐近似，为了验证，同时为了找到 $\omega$ 和 $q$ 的关系，我们将(2-7)代入(2-6)得：

$$\begin{aligned} m(-i\omega)^2 A e^{i(qna - \omega t)} &= \beta A (e^{i[q(n+1)a - \omega t]} + e^{i[q(n-1)a - \omega t]} - 2e^{i(qna - \omega t)}) \\ \Rightarrow -m\omega^2 &= \beta(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2) = 2\beta(\cos qa - 1) \\ \Rightarrow \omega^2 &= \frac{2\beta}{m}(1 - \cos qa) = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \\ \Rightarrow \omega(q) &= 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \end{aligned} \quad (2-8)$$

由此可以验证(2-7)这个“猜测”的解，的确可以满足方程(2-6)。而且得到的(2-8)式，是给定 $q$ 后 $\omega$ 的值，也就是振动的角频率和波矢之间的关系，我们称它为**色散关系**。在晶格振动中，色散关系的地位相当于能带理论中 $E \sim k$ 关系的地位，十分重要。

我们下面来具体讨论一下上述推导中一些量和关系的物理意义，我们将会看见它与能带理论中的一些物理性质是何其的相似：

①  $q$ 与 $k$ 是同一个倒格子空间中的矢量。

我们只考虑近邻原子的相互作用，但在最两端的原子只受到一个近邻的作用，因此，它俩具有与其他原子形式不同的运动方程。这样的话，会导致方程变得复杂得多。为了避免这种情况，我们假设一维原子链是一个 $N$ 个原子的环链，如下图：



这样第 $n$ 个原子其实就与第 $n + N$ 个原子是等价的了。其实就是引入了周期性边界条件。如此我们就要求它们的解满足：

$$\begin{aligned} x_n &= x_{n+N} \\ \Rightarrow A e^{i(qna - \omega t)} &= A e^{i(q(n+N)a - \omega t)} \\ \Rightarrow e^{iqNa} &= 1 \end{aligned} \quad (2-9)$$

这样也就要求 $q$ 满足：

$$q = \frac{2\pi n}{Na}, (n \text{ 为整数}) \quad (2-10)$$

这与能带理论中“伪连续”的 $k$ 取值是一样的，因此 $q$ 与 $k$ 是同一个倒格子空间中的矢量。

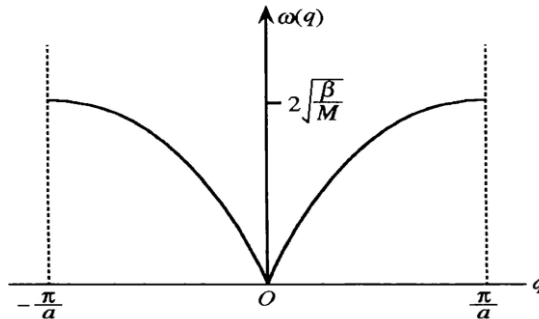
②  $q$ 同样可以限制在第一布里渊区， $q$ 与 $q + K_n$ 是等价的。

与晶体电子的情况相似，不等价的 $q$ 一样可以限制在第一布里渊区，对于一维的情况也就是限制在 $-\pi/2 < q \leq \pi/2$ 中。在第一布里渊区中有 $N$ 个不等价的 $q$ 。

那为什么说 $q$ 和 $q + K_n$ 是等价的呢？其实我们把 $q$ 和 $q + K_n$ 代入到(2-7)中，我们发现其实它两了运动方程是完全一样的，所有才说明 $q$ 和 $q + K_n$ 是完全等价的。

③ 对于色散关系 $\omega \sim q$ ，我们同样可以画在第一布里渊区的简约图。

对于(2-8)式 $\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$ ，我们画出它的第一布里渊区的简约图如下：



由于晶格的对称性，类似能带结构的对称关系 $E(k) = E(k + K_n)$ ，色散关系也有类似的：

$$\omega(q) = \omega(q + K_n) \quad (2-11)$$

由于时间反演对称性，与 $E(k) = E(-k)$ 类似的，色散关系也有：

$$\omega(q) = \omega(-q) \quad (2-12)$$

也就是说相反方向传播的波有相同的色散关系，这不难理解。

小疑问：对于(2-11)式，那是不是说对于高维的布里渊区的 $\omega$ ，我们也可以把它平移到第一布里渊区，就像 $E \sim k$ 那样，我们需要 $n, k$ 两个标号来标记 $\omega$ ？虽然现在讨论的一维情况即使平移到第一布里渊区，它们的 $\omega \sim q$ 也都是完全重合的。但如果是更复杂的晶格，是不是就不重合了？(◎\_◎)?

下面我们仔细看看色散关系：

### ①在第一布里渊区中心 $\Gamma$ 点——长波近似

当 $q$ 在第一布里渊区中心附近，也就是当 $qa \ll 1$ 时，称为长波近似，此时色散关系近似为：

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \approx a\sqrt{\frac{\beta}{m}} |q| \quad (2-13)$$

也就是说此时 $\omega$ 与 $|q|$ 成正比，这正是一维弹性波特征。这绝非偶然，当 $qa \ll 1$ 时，波长 $\lambda$ 比晶格常数 $a$ 大得多，因此晶体可近似地看成连续介质，那么晶格振动的波也就可以看成连续介质的弹性波。

因此把 $q \rightarrow 0$ 时， $\omega \rightarrow 0$ 这支色散关系称为**声学支**，每一组 $(\omega, q)$ 所对应的振动模式也相应地称为**声学模**。

### ②在布里渊区边界——短波近似

在布里渊区边界，我们计算此时波对应的群速度：

$$v_g = \frac{d\omega(q)}{dq} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \cos \frac{qa}{2} \quad (2-14)$$

在布里渊边界， $q = \pi/a$ ，代入上式，得：

$$v_g = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \cos \frac{\pi}{2} = 0 \quad (2-15)$$

因此，在布里渊区边界，群速度等于零。这是为什么呢？书上给的解释是说，在布里渊区边界，晶格的振动受到布拉格反射，形成驻波，因此群速度为零。我感觉这个解释有点难以理解：晶格的振动受到晶面的布拉格反射？我是不太能理解的。所以我采取下面的解释：

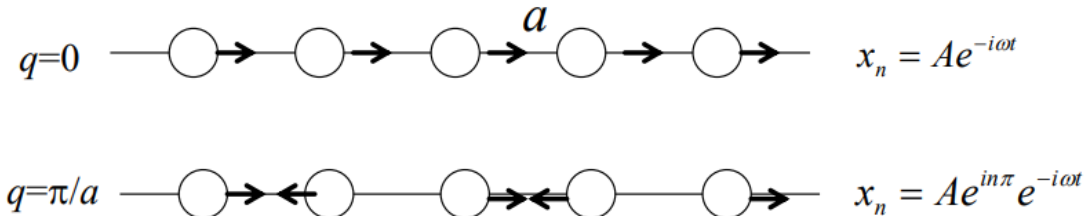
在布里渊边界 $q = \pi/a$ ，其 $\omega$ 为：

$$\omega\left(q = \frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (2-16)$$

我们把 $q = \frac{\pi}{a}$ ， $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ 代入(2-7)得：

$$x_n = Ae^{i(qna - \omega t)} = Ae^{i\left(n\pi - 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}t\right)} = (-1)^n Ae^{i2\sqrt{\frac{\beta}{m}}t} \quad (2-17)$$

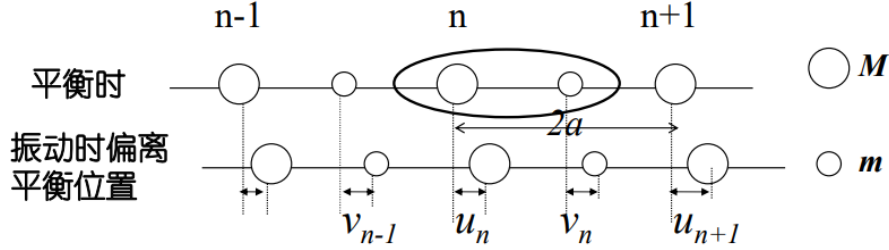
由(2-17)式不能看成，相邻原子的相位恰好相反，因此这个波既不向右也不向左运动，而是通过来回反射，形成驻波，因此群速度等于零。





### 3. 一维双原子链的晶格振动

下面我们考虑一维双原子链，如下图，假若有两种原子相邻间隔存在，相邻原子的间隔都为 $a$ ，两种原子的质量分别为 $M, m$ 。第 $n$ 个大原子的平衡位置记作 $R_n^{big} = 2na$ ，对平衡位置的偏离记作 $u_n$ ；第 $n$ 格小原子假若在第 $n$ 个大原子的右边，平衡位置记作 $R_n^{small} = (2n + 1)a$ ，对平衡位置的偏离记作 $v_n$ 。



假若我们只考虑近邻原子的相互作用，那么根据(2-5)式，第 $n$ 个大原子或小原子的运动方程可写为：

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (2-18)$$

$$m \frac{d^2 v_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \quad (2-19)$$

我们写成上两式方程的“猜测”解：

$$u_n = A e^{i[(2n)aq - \omega t]} \quad (2-20)$$

$$v_n = B e^{i[(2n+1)aq - \omega t]} \quad (2-21)$$

将(2-20)(2-21)代入(2-18)(2-19)得：

$$-M\omega^2 A = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})B - 2\beta A \quad (2-22)$$

$$-m\omega^2 B = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})A - 2\beta B \quad (2-23)$$



$$(2\beta - M\omega^2)A - 2\beta \cos(qa)B = 0 \quad (2-24)$$

$$-2\beta \cos(qa)A + (2\beta - m\omega^2)B = 0 \quad (2-25)$$

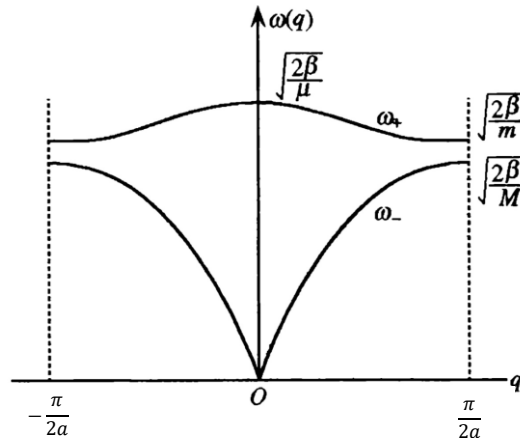
有解条件是要求上两式的系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M\omega^2 & -2\beta \cos(qa) \\ -2\beta \cos(qa) & (2\beta - m\omega^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (2-26)$$

最终上式可决定 $\omega^2$ ，从而可解得两个 $\omega^2$ 值：

$$\omega_{\pm}^2 = \beta \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)} \right\} \quad (2-27)$$

我们将 $\omega \sim q$ 色散关系画到第一布里渊区简约图中，如下图：



当然， $\omega_{\pm}$ 从 $\omega_{\pm}^2$ 中解出来，也许也有可能正负两个值，但其实影响不大，我们画出其中一个（正值）即可。

注意，此时我们把相邻两个大小原子组合到一起构成一个原胞，所以该晶格的晶格常数是 $2a$ ，第一布里渊区边界是 $\pm \frac{\pi}{2a}$ 。



上述两条 $\omega \sim q$ 支线关系，其中 $\omega_-$ 是声学支， $\omega_+$ 是光学支。

下面我们具体来分析一下一些性质。

为什么被称为声学支，为什么被称为光学支，它们的物理意义究竟是什么？究竟有什么实际的作用？嗯~ o(\*~▽~\*)o，你以为凭我现在的水平能学得这么明白透彻吗？看了一些固体物理课本，感觉这方便讲得也不是很深入，或许这方面的内容偏离了这门课程的主线，所以这里我就稍微写些可以注意一下的内容罢了。

在长波近似中，即 $q \rightarrow 0$ ，角频率趋于下列有限值：

$$\omega_- \rightarrow \sqrt{\frac{2\beta}{M+m}} qa \quad (2-28)$$

$$\omega_+ \rightarrow \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}} \quad (2-29)$$

可见，长声学波 $\omega_-$ 的角频率正比于波矢，这是一维弹性波特征，就如图我们在一维单原子链中的解释一样，所以这条支称为声学支。

在短波近似，即第一布里渊区边界， $q = \pi/2a$ 时，有：

$$\omega_- \left( q = \frac{\pi}{2a} \right) = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} \quad (2-30)$$

$$\omega_+ \left( q = \frac{\pi}{2a} \right) = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} \quad (2-31)$$

正如上图所画的，光学支与声学支之间有频率隙。

我们将(2-27)代回(2-24)(2-25)中，可以求出相应的 $A, B$ 的解：

$$\left( \frac{B}{A} \right)_- = \frac{2\beta - m\omega_-^2}{2\beta \cos qa} \geq \frac{2\beta - m\frac{2\beta}{M}}{2\beta \cos qa} > 0 \quad (2-31)$$

$$\left( \frac{B}{A} \right)_+ = \frac{2\beta - m\omega_+^2}{2\beta \cos qa} \leq \frac{2\beta - m\frac{2\beta}{m}}{2\beta \cos qa} = 0 \quad (2-32)$$

因此，对于光学支 $\omega_+$ ，一个原胞中两个原子的振动方向相反；对于声学支 $\omega_-$ ，一个原胞中两个原子的振动方向相同。两种原子运动方向相反的情况称为光学支，与晶体的光学性质有密切关系。比如说对于氯化钠晶体而言，一个原胞里面有一个带正电钠离子，一个负电荷氯离子。运动方向相反意味这两个电荷形成的电偶极矩 $l$ 就会发生变化。电偶极矩决定了电极化强度 $P = Nql$ ，而电位移矢量 $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E$ ，因此电偶极矩 $l$ 影响介电常数 $\epsilon$ ，折射率 $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ ，折射率发生变化，当然引起光学性质变化。也就是因为有这些光学效应，所以将它称为光学支。

## 三、晶格振动的量子理论

### 1. 晶格振动经典理论的再讨论

我们再来讨论一下晶格振动经典理论的一些问题，以一维单原子链为例。

对于一维单原子链，我们上面求得推导出来的振动位移、色散关系，波矢取值分别为：

$$x_n = Ae^{i(qna - \omega t)} \quad (3-1)$$

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (3-2)$$

$$q = \frac{2\pi l}{Na}, (l \text{ 为整数}) \quad (3-3)$$

我们细看(3-1)式，我们可以发现：对于不同的原子，即不同的 $n$ ，它们的振幅 $A$ ，波矢 $q$ ，角频率 $\omega$ 都是一样的，对于式中唯一不一样的就是 $n$ 。这说明了不同原子的都在同时做角频率为 $\omega$ 的振动，甚至振幅都一样，仅仅相差了一个相因子 $e^{iqna}$ ！

但这又能说明什么呢？这说明晶格振动是一种集体的振动，每一个原子的振动位移都不是独立的！这就引入了**格波**的概念：晶格振动是晶体诸多原子集体地在作振动，由于晶体内部原子间存在相互作用，存在相互联系，各原子的振动都存在着固定的相位关系（也就是只差一个相因子），从而形成各种模式的波（不同波矢 $q$ 的波），即各晶格原子在平衡位置附近的振动时，将以前进波的形式在晶体中传播，这种波就被称为格波。格波与连续介质中的波不同，连续介质中的波可以表示空间的任一点，而在格波中只能取 $na$ 格点的位置，这是呈周期性的排列点。所以有一点思路要理清，我们做以下约定，在下面的所写中 $x_n$ 理解为在 $na$ 处原子振动的偏离位移，将 $u_q(na, t) = A_q e^{i(qna - \omega_q t)}$ 理解为某一波矢的格波。

碎碎念：这些小细节概念真的搞得我头晕晕。(；\_；)

如果格波只是单色波（仅有一个 $q$ ）那就还好，知道其中一个原子的振动，就很容易可以知道其他所有原子的振动。这样想来，似乎问题不是很复杂。但事实是我们忽略了一点，(3-1)式其实只不过是运动方程(2-6)的一个特解，一般解应该是所有 $q$ 的叠加：

$$x_n = \sum_q A_q e^{i(qna - \omega_q t)} \quad (3-4)$$

（不同叠加的权重不一样，要看实际条件，所以不同 $q$ 振幅 $A$ 我打上了下标，同时别忘了 $\omega$ 是 $q$ 的函数）  
也就是说，晶体中的总格波是各种不同波矢、不同角频率的格波的叠加。每个独立格波，都表示一维单原子链像平面波一样运动，但原子链真实的运动不会像波一样如此规律，甚至一团乱麻，好比一滴水落入平静的湖面是规律的水波，但如果一团暴雨下入湖面，水面看起来就“杂乱”多了。

另外一点，虽然 $x_n$ 不是独立的，但是 $q$ 却是独立的！这是可以理解的：我有这种频率的振动方式，并不影响我可以有另一种频率的振动方式叠加在一起。

因此，如果用 $x_n$ 来描述原子振动，这看起来并不是一个好的方式。其原因就是它们并不是独立的，它们之间存在了许多隐藏的约束关系。就如同，我们描写一维运动，当然不会再三维坐标系中描写，因为约束条件会使得两个坐标轴固定为零。

于是，我们想要把这 $N$ 个不独立的 $x_n$ 坐标，换成其他独立的坐标来描写这一振动现象。回顾理论力学，我们是有这种方法的，那就是**简正坐标**。

下面我们就来看看如何找到这独立的简正坐标。

## 2. 简正坐标：一维单原子链为例

下面我们就仍以一维单原子链为例寻找其简正坐标。

我们观察推导出来的  $(2-5) \mathbf{F} = -\frac{dV}{d\mathbf{u}_1} = -\left(\frac{d^2V}{d\mathbf{r}^2}\right)_{\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = -\boldsymbol{\beta}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$ ,  $(2-6)$   
 $\beta = \left(\frac{d^2V}{d\mathbf{r}^2}\right)_{\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2}$  两式, 其实可以这样想: 简谐近似下, 相邻原子就好像绑上了一个弹性系数为  $\beta$  的弹簧。回想高中的弹簧拉力公式  $F = k\Delta x$ , 和弹性势能公式  $U = \frac{1}{2}k\Delta x^2$ , 我们不难写出这一维单原子链的全体原子相互作用势就如图  $N$  个弹簧的势能总和, 因此系统的势能为:

$$V = \sum_n^N \frac{1}{2} \beta (x_n - x_{n+1})^2 = \sum_n^N \frac{1}{2} \beta (x_n^2 + x_{n+1}^2 - 2x_n x_{n+1}) \quad (3-5)$$

而系统的总动能为:

$$T = \sum_n^N \frac{1}{2} m \dot{x}_n^2 \quad (3-6)$$

我们发现, 虽然动能中没有交叉项, 但势能中存在交叉项。交叉项的出现, 其实就是选择的坐标不独立的一种表现。我们希望找到一种简正坐标来消除这种交叉项。

那么简正坐标是什么呢? 我们一维单原子链运动方程的普适解  $(3-4)$  简写为:

$$x_n = \sum_q A_q(t) e^{iqna} \quad (3-7)$$

其实这样看  $(3-7)$  式, 它就是  $x_n$  的傅里叶变换 (或许准确来说是傅里叶级数展开), 也许我们可以用本征矢  $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqna}$  做基轴, 来制作一个  $N$  维的简正坐标系。

用  $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqna}$  做基轴有很大的好处, 因为它本身就满足正交归一性:

$$\text{按 } q \text{ 求和: } \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} = \delta_{nn'} \quad (3-8)$$

$$\text{按 } n \text{ 求和: } \frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = \delta_{qq'} \quad (3-9)$$

证明:

对于按  $q$  求和, 当然我们只求和第一布里渊区里面的  $q$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} &= \frac{1}{N} \sum_{l=-\frac{N}{2}+1}^{N/2} e^{i\frac{2\pi l}{Na}(n-n')a} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l=-\frac{N}{2}+1}^{N/2} \left( e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')} \right)^l \\ &= \frac{1}{N} \left( e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')} \right)^{-\frac{N}{2}+1} \cdot \frac{1 - \left( e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')} \right)^N}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')}} \end{aligned}$$

明显当  $n \neq n'$ , 而  $n - n' = \text{整数}$ , 上式中  $\frac{1 - \left( e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')} \right)^N}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')}} = \frac{1-1}{1-e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')}} = 0$ , 因此:

$$\frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} = 0 \quad (n \neq n')$$

而当  $n = n'$  时,  $e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')} = 1$ , 利用到  $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{1-x^N}{1-x} = N$ ,  $\frac{1 - \left(e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')}\right)^N}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(n-n')}} = N$ , 因此:

$$\frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} = 1 \quad (n = n')$$

证毕  $\frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} = \delta_{nn'}$ 。

对于按  $n$  求和:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} &= \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \left(e^{i(q-q')a}\right)^n \\ &= \frac{1}{N} \frac{1 - \left(e^{i(q-q')a}\right)^N}{1 - e^{i(q-q')a}} \\ &= \frac{1}{N} \frac{1 - \left(e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}\right)^N}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}} \end{aligned}$$

当  $q \neq q'$  时, 即  $l \neq l'$ , 而  $l - l' = \text{整数}$ , 上式中  $\frac{1 - \left(e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}\right)^N}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}} = \frac{1-1}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}} = 0$ , 因此:

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = 0 \quad (q \neq q')$$

当  $q = q'$  时,  $e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a} = 1$ , 利用到  $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{1-x^N}{1-x} = N$ , 上式中  $\frac{1 - \left(e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}\right)^N}{1 - e^{i\frac{2\pi}{N}(l-l')a}} = N$ , 因此:

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = 1 \quad (q = q')$$

证毕  $\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = \delta_{qq'}$ 。

(3-7)式我们可以改写一下:

$$x_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{iqna} \quad (3-10-1)$$

$$\text{其中: } Q_q(t) = \sqrt{Nm} A_q e^{-i\omega_q t} \quad (3-10-2)$$

其中  $N$  原子数,  $m$  是原子质量。这样其实是为了后续计算方便的一个数学技巧。其中  $Q_q(t)$  从上式我们不难看出它的意义: 是  $x_n$  在基矢轴  $e^{iqna}$  的分量。而下面我们可以验证  $Q_q(t)$  其实就是简正坐标(不太严格的情况下)。

验证  $Q_q(t)$  是不是简正坐标的方法, 就是看动能和势能在这个基矢轴下能不能表示得更简洁一些, 没有交叉项。我们将(3-10)分别代入动能和势能表达式中, 并利用(3-8)(3-9)的正交归一性得:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m \sum_n \dot{x}_n^2 = \frac{1}{2N} \sum_n \sum_q \sum_{q'} \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} e^{i(q+q')na} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{q,q'} \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} \delta_{q,-q'} = \frac{1}{2} \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_{-q} = \frac{1}{2} \sum_q |\dot{Q}_q|^2 \end{aligned} \quad (3-11)$$

$$\begin{aligned}
V &= \sum_n \frac{1}{2} \beta (x_n^2 + x_{n+1}^2 - x_n x_{n+1} - x_{n+1} x_n) \\
&= \frac{\beta}{2Nm} \sum_{n,q,q'} Q_q Q_{q'} (e^{iqna} e^{iq'na} + e^{iq(n+1)a} e^{iq'(n+1)a} - e^{iqna} e^{iq'(n+1)a} - e^{iq(n+1)a} e^{iq'na}) \\
&= \frac{\beta}{2m} \sum_{q,q'} Q_q Q_{q'} (\delta_{q,-q'} + \delta_{q,-q'} - e^{iq'a} \delta_{q,-q'} - e^{iq'a} \delta_{q,-q'}) \\
&= \frac{\beta}{2m} \sum_q |Q_q|^2 (2 - e^{-iq'a} - e^{iq'a}) \\
&= \frac{\beta}{m} \sum_q |Q_q|^2 (1 - \cos qa)
\end{aligned} \tag{3-12}$$

一个特解，其实就可以写成其实就可以写成(3-10)中的 $Q_q(t) = \sqrt{Nm}A_q e^{-i\omega_q t}$ 。这是理所当然的，因为用牛顿力学和理论力学解出来的理所应当是相同的结果。

那么简正坐标 $Q_q$ 到底代表着什么呢？可以这样看：若系统中只存在 $Q_q$ 的一个特解 $Q_{q_1}$ ：

$$Q_{q_1} = \sqrt{Nm}A_{q_1} e^{-i\omega_{q_1} t} \quad (3-18)$$

将上式代入(3-10-1)式，也就是转化回普通坐标：

$$x_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{iqna} = A_{q_1} e^{i(q_1 na - \omega_{q_1} t)} \quad (3-19)$$

原子以(3-19)式的方式振动，也就说明存在格波 $u_{q_1}(na, t) = A_{q_1} e^{i(q_1 na - \omega_{q_1} t)}$ 。

那么我们现在可以回答简正坐标 $Q_q$ 到底代表着什么了。假若存在一种简正坐标 $Q_{q_i}$ ，那么也就说明晶体中存在 $\omega_{q_i}$ 角频率的格波，原子也存在相应的振动。所以说，一个简正坐标并不是表示某一个原子的振动，而是整个晶体所有原子都参与的振动频率相同的振动。

### 3.晶格振动的量子化：声子

在上述讨论中，我们都还是停留在经典理论中。现在我们要过渡到量子理论，我们在《量子力学笔记-第六章-第一节》中就提到了一套从经典理论过渡到量子理论的方法——正则量子化程序<sup>3</sup>：

第一步，写出经典的牛顿方程；

第二步，写出拉格朗日量，验证一个量是不是拉格朗日量 $L$ 的一个办法就是把它代入到拉格朗日方程 $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \right) - \frac{\partial L}{\partial r} = 0$ 中，看看是否能得到牛顿方程；

第三步，由广义动量(正则动量)的定义 $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ ；

第四步，写出哈密顿量 $H = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - L = H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ ，注意哈密顿量最后的形式不能含有广义速度 $\dot{q}_i$ ；

第五步，广义坐标和广义动量满足量子化条件 $[q_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$ ，且最后把哈密顿量写成算符形式 $\hat{H}(\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N, \hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N)$ ；

第六步，代入带薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$ 。

在上述讨论中，我们以及找到了一维单原子链（我们仍以它为例）的拉式量 $L = T - V =$

$\frac{1}{2} \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_q^* - \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 Q_q Q_q^*$ ，现在我们来求它的广义动量：

$$P_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_q} = \dot{Q}_q^* \quad (3-20)$$

这个求导很有意思，不仔细想想的话真的忘了，我把它写在附录里(￣▽￣)

再写出它的哈密顿量：

<sup>3</sup> 其实我对这套正则量子化的底层数学、物理意义并没学懂，归根结底是理论知识的不足，不知道今后还有没有机会学懂，毕竟我的物理理论学习也许本科读完就差不多结束了，今后或许没机会、也不会这么认真地学这些纯理论的内容了。(；'⌣')

$$H = \sum_q P_q \dot{Q}_q - L = \frac{1}{2} \sum_q (P_q P_q^* + \omega_q^2 Q_q Q_q^*) \quad (3-21)$$

那么下一步，我们要验证一些广义坐标 $Q_q$ 和广义动量 $P_q$ 满足量子化条件 $[Q_q, P_{q'}] = i\hbar \delta_{qq'}$ 。但其实如果真的去验证，是不满足这个关系的。其原因是 $Q_q$ 是系统复数形式的简正坐标，仔细看的化 $T, V$ 还是有交叉项的，下标 $q$ 和 $-q$ 的交叉项。更严格的处理，或许需要写成实数形式的简正坐标：

$$Q_q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_q + ib_q) \quad (3-22)$$

$$Q_q^* = Q_{-q} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_q - ib_q) \quad (3-23)$$

$a_q, b_q$ 分别表示实部、虚部，则：

$$T = \frac{1}{2} \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_q^* = \frac{1}{2} \sum_q \frac{1}{2} (\dot{a}_q^2 + \dot{b}_q^2) = \frac{1}{2} \sum_{q>0} (\dot{a}_q^2 + \dot{b}_q^2) \quad (3-24)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 Q_q Q_q^* = \frac{1}{2} \sum_q \frac{1}{2} \omega_q^2 (a_q^2 + b_q^2) = \frac{1}{2} \sum_{q>0} \omega_q^2 (a_q^2 + b_q^2) \quad (3-25)$$

我们把上述累加中的所有 $a_q, b_q$ 都当中简正坐标，这样才是实数形式的简正坐标。

虽然如果按照(3-21)式的形式，我们不能把 $Q_q, P_q, H$ 直接写成算符。但为了方便，且便于理解，我们这里稍微不严谨一下，直接写成算符，这样哈密顿算符就是：

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_q (\hat{P}_q^2 + \omega_q^2 \hat{Q}_q^2) \quad (3-25)$$

可以看出，这就是简谐振子的哈密顿算符。 $\hat{P}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_q}$ ，得：

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_q (\hat{P}_q^2 + \omega_q^2 \hat{Q}_q^2) = \frac{1}{2} \sum_q \left( -\hbar \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \omega_q^2 \hat{Q}_q^2 \right) \quad (3-26)$$

其薛定谔方程：

$$\frac{1}{2} \sum_q \left( -\hbar \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \omega_q^2 \hat{Q}_q^2 \right) \Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = E \Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) \quad (3-27)$$

对于任一个简正坐标都有<sup>4</sup>：

$$\frac{1}{2} \left( -\hbar \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \omega_q^2 \hat{Q}_q^2 \right) \varphi(Q_q) = \varepsilon_q \varphi(Q_q) \quad (3-28)$$

对应的本征能量为：

$$\varepsilon_q = \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q \quad (3-29)$$

<sup>4</sup> 碎碎念：上面这个推导其实涉及到了二次量子化，是《高等量子力学》里面的内容。但事实上我没学过《高等量子力学》，上面的推导我也理解不完全。但似乎与我在《量子力学笔记 第七章》中讨论的“直积 $\otimes$ ”的理念是差不多的。(´□`)大学本科学的东西还是太少了。。。



系统本征态的本征能量为：

$$E = \sum_q \varepsilon_q = \sum_q \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q \quad (3-30)$$

至此，我们看见了能量是分裂的，是量子化的。

小总结一下：**一个简正坐标并不是表示某一个原子的振动，而是整个晶体所有原子都参与的振动频率相同的振动**。此时一种振动频率对应一种振动模。由 $N$ 个原子组成的一维单原子链，就有 $N$ 个振动模（对应第一布里渊区 $N$ 个不等价的 $q$ ）。而不同振动模对应地就有 $N$ 种格波，在简谐近似下格波是相互独立的。按量子理论每种简正振动的能级是量子化的，某一振动模 $q$ 对应的能量激发单元（即能级差）是 $\hbar \omega_q$ 。

以上的小总结，可以引入**声子**的概念来描述。一种振动模下的一种格波的能量是以 $\hbar \omega_q$ 为单位量子化的，通常我们把这个能量子称为声子。当电子（或光子）与晶格振动相互作用，交换能量以 $\hbar \omega_q$ 为单位。若电子从晶格获得 $\hbar \omega_q$ 能量，称为在相应的振动模上湮灭了一个声子；若电子给晶格 $\hbar \omega_q$ 的能量，则称在相应的振动模上产生了一个声子。

要注意的是，**声子并不是真实的粒子，它是“准粒子”**。声子可以产生和湮灭，有相互作用时声子数是不守恒的

实际上，我们上面只讨论了一维单原子链的情况。如果是三维情况，且一个原胞中有 $p$ 个原子，那么理论上应该有 $3p$ 条色散关系 $\omega(q)$ ，其中有3条是声学支，其余 $3p-3$ 条是光学支。此时声子需要两个下标来标记，一个是 $q$ ，代表了声子对应的频率；另一个是 $s$ ，代表了声子对应了 $3p$ 条色散关系中的哪一个色散关系。因此(3-30)式改写为：

$$E = \sum_{\vec{q}, s} \left( n_{\vec{q}, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{q}, s} \quad (3-31)$$

或者说得更直白一些，上面的这个累加符合，应该是把晶体中所有的独立格波都累加起来。一个晶体中，**独立格波总数=总自由度**。

对于有 $N$ 个原胞的 $D$ 维 $P$ 原子链（每个原胞内有 $P$ 个原子），该体系的总自由度为 $NDP$ <sup>5</sup>（也就是三个数之积）。那么体系的总能量写为：

$$E = \sum_{i=1}^{NDP} \left( n(\omega_i) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (3-32)$$

声子作为一种准粒子，一种能量子。上式中的 $n(\omega_i)$ 其实就是某一独立格波对应的声子数。这个数量是多少呢？热力学与统计物理学家们给出了答案，那就是：**声子满足玻色爱因斯坦分布**：

$$n(\omega_i) = \frac{1}{\frac{\hbar \omega_i}{e^{k_B T}} - 1} \quad (3-33)$$

因此体系的总平均能量可写为：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{NDP} \left( \frac{1}{\frac{\hbar \omega_i}{e^{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (3-34)$$

<sup>5</sup> 这里我是有点不解的。这里似乎认为了 $N$ 个原胞组成的晶体，第一布里渊区中不等价的波矢个数就是 $N$ 个了。如果是正立方结构的话，这是正确的。但对于更复杂的结构，就还是正确的吗？

## 四、晶体的热学性质

### 1. 晶格振动的热容量——经典模型

晶体中若有 $N$ 个（相同的）原子，考虑三维的情况，每个原子都有 3 个自由度，因此系统就有 $3N$ 个自由度，因此由能量均分定理，热平衡时能量被等量分到各种形式的运动中，分子的每一个自由度都会具有相同的能量，等于 $\frac{1}{2}k_B T$ ，振动包括动能和势能，算 $2 \times \frac{1}{2}k_B T$ ，因此系统的平均能量为

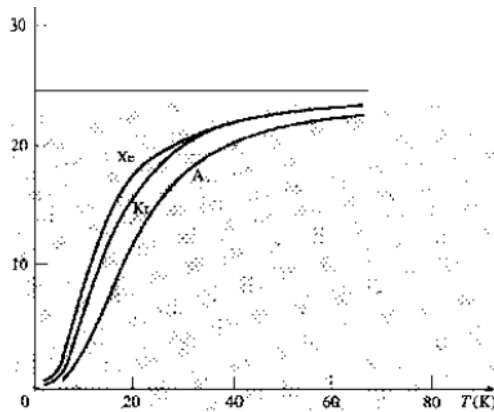
$$\bar{E} = 3N \times 2 \times \frac{1}{2} k_B T = 3Nk_B T \quad (4-1)$$

那么其热容为：

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B \quad (4-2)$$

能量均分定理是从经典的玻尔兹曼统计中推导出来的，是经典理论。用它我们得出了一个**杜隆-珀替定律**：热容是一个与温度核材料性质无关的常数，具有 $N$ 个原子的固体，其热容为 $C_V = 3Nk_B$ ，其中 $k_B$ 为玻尔兹曼常数。

而事实是，在实验中，高温时此定律与实验结果符合地很好；低温时，符合很差。下面是三种材料实验中测得的温度与热容关系：



热容与温度无关，只在 $10^2 K$ 量级或以上温度才有效。

那么问题出在哪里呢？其实出在经典理论的能量均分定理，它是不适用的了。因为我们在上述的讨论中就引入了声子——晶格振动的能量是量子化的！

## 2. 晶格振动的热容量——量子模型（声子）

下面我们就采用量子的方法，利用声子来定量地描述原子振动的能量，并求出热容。

声子数满足玻色爱因斯坦分布的，我们由结合(3-32)(3-33)式可以写成系统中的声子平均能量（也就是振动能量）：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{NDP} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i \quad (4-3)$$

简单起见，我们讨论三维的情况，且每个原胞只有一个原子， $N$ 个原胞，那么上式化为：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{\hbar\omega_i}{2} \right) \quad (4-4)$$

那热容为：

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{\hbar\omega_i}{2} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{k_B \left( \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} \right] \quad (4-5)$$

对于极限高温  $k_B T \gg \hbar\omega_i$  的情况：

设  $x_i = \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \ll 1$ , (4-5) 可以很简单地用洛必达法则化为：

$$C_V = k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[ \lim_{x \rightarrow 0} \frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2} \right] = k_B \sum_{i=1}^{3N} 1 = 3Nk_B \quad (4-6)$$

此时我们发现与经典情况是相同的。的确，高温时，杜隆-珀替定律与实验符合地很好。

对于极限低温  $k_B T \ll \hbar\omega_i$  的情况：

设  $x_i = \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \gg 1$ ，此时(4-5)式可忽略分母中的 1：

$$C_V = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \right] \approx \sum_{i=1}^{3N} \frac{x_i^2}{e^{x_i}} \xrightarrow[(T \rightarrow 0K)]{x_i \rightarrow +\infty} 0 \quad (4-7)$$

可见，当温度很低时，也就是  $T \rightarrow 0K$  时，晶体的热容将趋于零。这从物理上看不难理解，由于振动的能量是量子化的，至少需要  $\hbar\omega_i$  才能被激发，在  $k_B T \ll \hbar\omega_i$  时，振动被“冻结”在基态，很难被激发，因此对热容的贡献趋于零。

可见，用量子理论（声子）去解释晶格振动的热容量，不仅在高温时可以回到经典理论，而且也解释了在低温时经典理论所不能解释的：热容量随温度下降而下降，会趋于零。

对于中间温度的情况：

但上面我们也只是讨论了量子理论的高温和低温极限情况，若我们想要讨论中间温度的情况，我们还是从(4-1)式出发，我们想把该式的求和换成积分，这我们就要引入一个声子态密度  $\rho(\omega)$ ，它表示角频率在  $\omega \sim \omega + d\omega$  之间的格波数，这样平均能量表示为：

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \rho(\omega) d\omega \quad (4-8)$$

小嘀咕：要好好理解一下声子态密度的概念，一种格波代表一种声子，不同种的声子就像我们上面(3-32)那样用 $N, D, P$ 三个“下标”来标记。不同的 $N, D, P$ 的声子，可能有相同的值的 $\omega$ ，这就引入了声子态密度。(我们的语言表达能量太差了，不知道这么说以后我自己再看能不能理解„☹ ☺„)

对于(4-8)式的积分的上下限，很自然地，我们可以想到下限是从零开始，因为晶体的格波都会存在声学支，声学支的格波当 $q$ 趋于零时， $\omega$ 也趋于零，所以积分一定从零开始。而积分的上限也一定不会是无穷大，色散关系的角频率 $\omega$ 存在最大值 $\omega_{\max}$ ，我们把它作为积分的上限。

那么这个最大值 $\omega_{\max}$ 怎么确定呢？我们通过总波格数（也就是声子种类数）为 $NDP$ 来确定，也就是下式：

$$\int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = 3N (= NDP) \quad (4-9)$$

(上式理论上应该等于 $NDP$ ，但我们这里我们讨论三维单原子链的情况，因此 $NDP = 3N$ )

我们用(4-8)式来求热容：

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \rho(\omega) d\omega \quad (4-10)$$

那么，现在看来，我们用量子的方法来求出晶格振动的热容，其关键的一点就在于求声子态密度 $\rho(\omega)$ 。但其实 $\rho(\omega)$ 如果严格去求解，将会是十分复杂的，需要具体的晶格动力学计算。

在接下来的 3 小节里面我们会介绍声子态密度求解的表达式，以及两种求解的近似方法——爱因斯坦近似和德拜近似。

### 3. 声子态密度(角频率态密度)

首先，我们整理比较一下声子和电子：

电子	声子
色散关系 $E(k)$	色散关系 $\omega_s(q)$
能量 $E$	能量 $(n_{q,s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(q)$
能量状态密度 $D(E)$	角频率状态密度 $\rho(\omega)$
满足费米分布： $f_{\text{费米}}(E) = \frac{1}{\exp(\frac{E-E_F}{k_B T}) + 1}$	满足玻色分布： $n_{q,s} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}) - 1}$
平均能量： $\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} E D(E) f(E) dE$	平均能量： $\bar{E} = \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \rho(\omega) d\omega$

求声子频率状态密度的方法，理论上与第四章中第二节中我们讨论电子能量状态密度的方法是类似的。我们再来写写看，周期性边界条件推导出了 $q$ 空间的态密度为：

$$\frac{1}{\Delta q} = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \quad (4-11)$$

在 $q$ 空间，两个 $\omega$ 和 $\omega + \Delta\omega$ 等角频率面之间所包围的体积是：

$$V_{\omega \sim \omega + \Delta\omega} = \int dq_{\perp} dS = \int \frac{\Delta\omega}{|\nabla_q \omega|} dS \quad (4-12)$$

(积分是对 $dS$ 积分，积分范围就是等角频率面 $\omega$ )

那 $\omega$ 和 $\omega + \Delta\omega$ 等角频率面之间所包围的体积中具有的角频率态数量为：

$$\Delta Z = \frac{V_{\omega \sim \omega + \Delta\omega}}{\Delta q} = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{\Delta\omega}{|\nabla_q \omega|} dS \quad (4-13)$$

(注意，与电子能量状态密度不同，角频率状态密度不需要“自旋乘2”)

由此，得到角频率状态密度为：

$$\rho(\omega) = \frac{\Delta Z}{\Delta\omega} = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{1}{|\nabla_q \omega|} dS \quad (4-14)$$

当然，很多时候色散关系 $\omega(q)$ 有很多支（3条声学支， $3p-3$ 个光学支之类的），如果我们上面是把所有的色散支合在一起考虑，这样上式中的 $\omega(q)$ 是一个多值函数。我们也可以把各种色散支分开来考虑，这样上式就改为：

$$\rho(\omega) = \sum_s \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{1}{|\nabla_q \omega_s|} dS \quad (4-15)$$

然而这样看来声子态密度（角频率态密度）的计算是相当复杂的，它需要具体的色散关系 $\omega(q)$ 。所以，我们一般都会采用近似计算，常用的有爱因斯坦近似和德拜近似（好像德拜近似更常用）。

## 4. 爱因斯坦近似

爱因斯坦近似做了一个很简单的假设：**假设晶体中各原子的振动可以看作是相互独立的，所有原子都具有同一频率 $\omega_0$** 。如果下面考虑到每个原子（是三维单原子链）可以沿三个方向振动，那么就一共有 $3N$ 个频率为 $\omega_0$ 的振动。

那么，在爱因斯坦近似下， $\omega_i = \omega_0$ ，代入(3-34)得：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{NDP} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 = \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) 3N\hbar\omega_0 \quad (4-16)$$

则热容为：

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \quad (4-17)$$

定义一个**爱因斯坦温度 $\theta_E$** ：

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \quad (4-18)$$

这仅仅是为了使热容写得更简洁一些：

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad (4-19)$$

上式就是爱因斯坦近似下的热容，我们来看看效果如何：

**较高温时 $T \gg \theta_E$** ，热容是一个常数，这正符合杜隆-珀替定律：

$$C_V \xrightarrow{\theta_E/T \rightarrow 0} 3Nk_B \quad (4-20)$$

**较低温时 $T \ll \theta_E$** ，热容趋于零，这也符合实验结果：

$$C_V \xrightarrow{\theta_E/T \rightarrow \text{很大}} 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \xrightarrow{\theta_E/T \rightarrow +\infty} 0 \quad (4-21)$$

总地说爱因斯坦近似下的理论曲线与实验结构吻合还算可以。但爱因斯坦近似也有它的**局限性**：爱因斯坦的假设十分简单粗暴，假设所有的原子都以一个相同频率振动，而我们知道实际情况肯定不是这么简单的。所以和实验吻合得不错，但还是存在一定偏差，具体就是 $T$ 趋近于0时爱因斯坦模型的 $C_V$ 也趋近于0，但爱因斯坦模型理论值 $C_V$ 下降很陡峭，从(4-21)式可看出是指数形式衰减，与实验值不符合。

## 5. 德拜近似

爱因斯坦近似是将色散关系近似为一个常数 $\omega_0$ ，而德拜近似就是：**把晶体看作是各向同性的连续弹性介质，格波为弹性波，即格波的角频率和波矢成线性关系，并且假定横波和纵波的波速一样。**

下面我们仍然以三维单原子链为例，三维单原子链只有3条声学支，其中一支横波、两支纵波。在德拜近似下，三支色散关系近似为线性：

$$\omega_s(\vec{q}) = c|\vec{q}| \quad (4-22)$$

将(4-22)代入(4-15)得声子态密度，注意此时的等角频率面积分在德拜近似下就变为了一个球面积分（因为等角频率面就是一个球面）：

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \sum_s \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{1}{|\nabla_{\vec{q}} \omega_s|} dS = 3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{1}{c|\nabla_{\vec{q}}|\vec{q}|} dS \\ &= \frac{3}{c} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS = \frac{3}{c} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi q^2 = \frac{3L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \end{aligned} \quad (4-23)$$

与(4-9)式原理差不多，我们要求出在德拜近似下的色散关系的角频率最大值，这个作为积分上限记作**德拜频率 $\omega_D$** ：

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega &= 3N \\ \Rightarrow \int_0^{\omega_D} \frac{3L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega &= 3N \\ \Rightarrow \omega_D &= \left(6\pi^2 \frac{N}{L^3}\right)^{\frac{1}{3}} c \end{aligned} \quad (4-24)$$

注意德拜频率 $\omega_D$ 和(4-9)中引入的最大角频率 $\omega_{max}$ 要区分一下： $\omega_{max}$ 是真实色散关系中最大的角频率；而 $\omega_D$ 是德拜近似后，线性的色散关系的最大角频率。一般来说 $\omega_{max}$ 会比 $\omega_D$ 略大一些。

由(4-10)式 $C_V = \int_0^{\omega_{max}} \frac{k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \rho(\omega) d\omega$ ，我们把积分上限换成德拜频率 $\omega_D$ ，并且

代入(4-23)，可得德拜近似下的热容：

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_D} \frac{k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \frac{3L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{3L^3 k_B}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \omega^2 d\omega \\ &= \frac{3L^3 k_B^4 T^3}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^4}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} d\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) = \frac{3L^3 k_B^4 T^3}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (4-25)$$

为了使上式更简洁，定义一个**德拜温度 $\theta_D$** ：

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (4-26)$$

结合(4-24)(4-26)可将(4-25)化简为如下：



$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4-27)$$

上式就是德拜近似下的热容，我们同样来看看效果如何：

较高温时  $T \gg \theta_D$ ，要一些数学技巧可推导出：

$$C_V \xrightarrow{T \gg \theta_D} 3Nk_B \quad (4-28)$$

较低温时  $T \ll \theta_D$ ，要一些数学技巧可推导出：

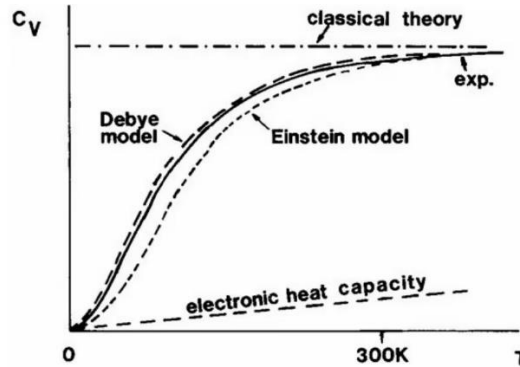
$$C_V \xrightarrow{T \ll \theta_D} \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3 \quad (4-29)$$

(上面两式的数学推导有点麻烦，我把它放在附录里吧)

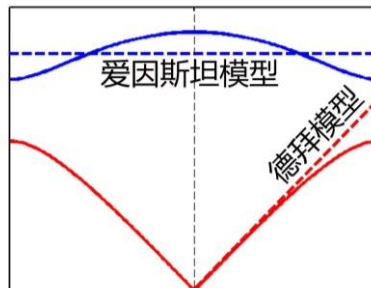
可见德拜近似下，高温时同样可以推出杜隆-珀替定律，而在  $T$  趋近于零时  $C_V$  也趋于零，且在较低温度下，热容和温度是三次方正比的，与实验结果吻合地很好。(爱因斯坦近似低温时是指数关系，更加陡峭与实验结果吻合并没有德拜近似好)

那为什么在低温的情况下，德拜近似会比爱因斯坦近似更好呢？其原因是：低温主要是低能的声学支声子贡献，它们的色散关系就是近似线性的，和德拜模型一样。而爱因斯坦近似把色散关系为一个常数，这与低能声学支声子完全不搭边，自然效果不会太好。

**德拜近似的局限性：**德拜近似将色散关系统一为线性关系很显然具有偏差，且不说声学支在温度偏离低温时，会偏离线性关系，在原胞原子数  $p > 1$  的复式晶格里会存在光学支，而光学支的色散关系比线性差远了。另外，德拜近似在靠近 0K 附近的理论热容还是与实验有点不吻合的，这是电子热容贡献的原因。总得来说如下图：



一般对于三维的复式晶格，更好的做法是只用德拜近似处理3支声学支，而用爱因斯坦近似处理  $(3p - 3)$  支光学支。这相当于用线性近似声学支色散关系，而把所有的光学支近似为一个常数角频率。这是因为光学支的角频率分布一般比较窄，可用一个常数来近似，而声学支用一个线性关系来近似更合理。就如下图所示：



## 五、晶格振动的实验测量

晶格振动的色散关系 $\omega(q)$ 一般通过各种射线与晶体的非弹性散射来测量，例如中子、光子、x射线。

这些射线入射，会与晶格振动发生相互作用，用声子来描述的话就是这些相互作用后会吸收或放出声子。往往我们只考虑吸收或放出一个声子，因为多声子过程发生几率较小，可以忽略。

设入射粒子的入射能量和动量分别为 $\varepsilon, \vec{p}$ ，出射的能量和动量为 $\varepsilon', \vec{p}'$ 。入射粒子与晶格振动相互作用的过程应满足能量守恒和动量守恒：

$$\varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_{\vec{q}s} \quad (5-1)$$

$$\vec{p}' = \vec{p} \pm \hbar\vec{q} + \hbar\vec{K}_n \quad (5-2)$$

具体解释一下上两式：

①能量守恒式(5-1)中，加号相当于入射粒子经过晶体时吸收了一个声子，减号相当于放出了一个声子；

②动量守恒式(5-2)中， $\hbar\vec{q}$ 是声子的准动量，它的性质与第四章中布洛赫电子准动量 $\hbar\vec{k}$ 是相似的，虽然它们都不是声子或电子的真实动量，但它们的作用与动量十分相似；

③动量守恒式(5-2)中， $\vec{K}_n$ 是一个倒格矢。加上一个 $\hbar\vec{K}_n$ 或许会感觉到莫明其妙，这不符合我们一般的动量守恒啊？但其实我们熟悉的动量守恒来源于空间完全的平移对称性，但在布拉维格子空间中， $\vec{q} + \vec{K}_n$ 与 $\vec{q}$ 是完全等价的，所以(5-2)式是联系了晶体布拉维格子特有的平移对称性后的动量守恒定律。

下面再来简单讲讲晶格振动谱测量所用的入射粒子：

### (1)中子

非弹性中子散射是当前研究晶格振动谱的最佳手段。因为波长和晶格常数(0.1~1nm)差不多的中子的能量在1~100meV范围内，这恰好是一般晶体中声子能量范围，这样中子受到散射前后的能量和动量会有明显的变化，有利于观测。但想要制造合适的中子源十分困难。

### (2)x 射线

若用x射线做入射源，相比用中子，制造x射线就简单多了。但如果使用x射线，波长和晶格常数差不多的x射线的能量在 $10^3 \sim 10^4$ eV的量级，比声子能量(几十meV)大了好几个数量级，这就很难观测散射前后x射线的能量、动量变化。

### (3)可见光

若使用波长在 $1\mu m$ 左右的可见光，它的能量就相比x射线小得多，而波矢比布里渊区的尺度要小三个量级，因此它只能与非常接近 $\vec{q} = 0$ 的声子发生非弹性散射。如果吸收或放出的是 $\vec{q} = 0$ 附近的声学声子，那么对应的散射称为布里渊散射；若吸收或放出的是 $\vec{q} = 0$ 附近的光学声子，那么对应的散射称为拉曼散射。

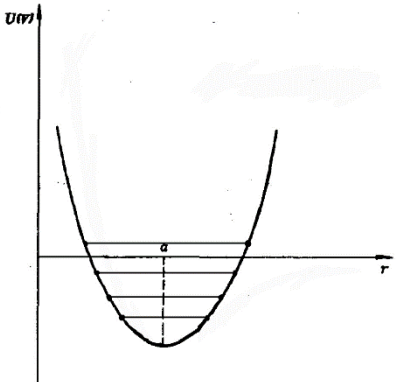
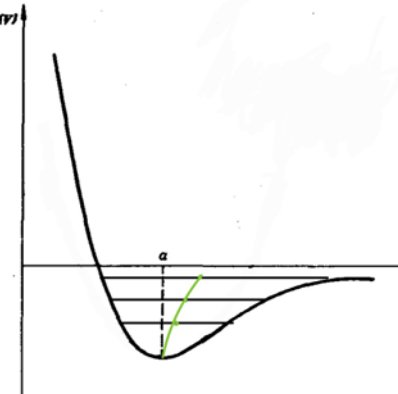
## 六、晶格振动的非简谐效应

以上的讨论，都是基于简谐近似下的，也就是离子之间的相互作用势能展开式只保留到二次项，即力常数与位移的一次项成正比，并在此基础上引入了声子的概念。但简谐近似是有缺点的：固体的一些重要物理性质在这一近似下无法得到说明，例如简谐近似意味着没有热膨胀、没有热传导。晶体的热膨胀和热传导这两种性质的解释需要考虑到比二次项更高的次项，体现的是非简谐效应。

### 1. 热膨胀

#### ① 热膨胀在简谐与非简谐情况下的定性讨论

首先我们定性地来看看为什么简谐近似解释不了热膨胀：

<p>如右图，在简谐近似下，势能和位移是二次关系。当吸收能量时，偏离平衡位置 <math>r = a</math>，可以是在其左右两边偏离，平均下来，平衡位置始终是 <math>r = a</math>，也就是晶体体积并不会改变。</p> <p>因此如果振动是严格简谐的，就没有热膨胀。</p>	<p style="text-align: center;">简谐</p> 
<p>如右图，考虑非简谐项，在 <math>r &lt; a</math> 处，相邻原子的排斥力增大，势能上升快；在 <math>r &gt; a</math> 处，吸引力减小，势能上升慢，因此曲线呈右图性质。</p> <p>因此，当吸热，振动幅度变大，平均下来偏离平衡的位置如绿色曲线所描述的，晶体的间距是增大的。这也就是晶体常见的热胀冷缩。</p>	<p style="text-align: center;">非简谐</p> 

因此简谐近似不能解释热膨胀现象，只有考虑非简谐效应才能说明。

## ②热膨胀在简谐与非简谐情况下的定量讨论

下面再来定量地看看：

为了简单起见，我们仍然考虑的是一维单原子链，我们沿用上面用到的假设：假设原子与原子之间宛如有一个“弹簧”相连，如果是简谐近似，这就是一个简谐“弹簧”。 $x_0$ 是原子静止时的间距， $x$ 是偏离静止点时原子的间距，那么一个简谐“弹簧”的能量为：

$$U(x) = U(x_0) + \frac{1}{2}\beta(x - x_0)^2 \quad (6-1)$$

不妨我们去掉静态能量 $U(x_0)$ ：

$$U(x) = \frac{1}{2}\beta(x - x_0)^2 \quad (6-2)$$

且这 $N$ 个“弹簧”的能量分布满足玻尔兹曼分布，其能量为 $\varepsilon$ 的其中一个状态的“粒子数”（弹簧数量）为：

$$a(U(x)) = e^{-\alpha - \beta U} = e^{-\alpha} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \quad (6-3)$$

嗯~ o(\* ▽ \*)o, “弹簧”满足玻尔兹曼分布？我这样的说法貌似听上去有点别扭，我的理解和解释是：实际上我们也知道，根本就没有什么“弹簧”，“弹簧”的能量其实还是原子的势能。那么原子符合玻尔兹曼分布，这样或许就更好解释了。

我们再应用《统计物理》配分函数那一套<sup>6</sup>，可求原子的平均间距为：

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_0) e^{-\frac{\beta(x-x_0)^2}{2k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta(x-x_0)^2}{2k_B T}} dx} + x_0 \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{\beta x^2}{2k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2k_B T}} dx} + x_0 = \frac{-\frac{k_B T}{\beta} e^{-\frac{\beta x^2}{2k_B T}} \Big|_{-\infty}^{+\infty}}{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\beta}}} + x_0 = x_0 \end{aligned} \quad (6-4)$$

这就表明了，在简谐近似下，原子的平均间距是一个常数，不随温度变化，也就没有热膨胀效应，这与我们上述定性分析的一致。

我们下面考虑更高阶的非简谐项，那么此时一个非简谐“弹簧”的能量保留至三阶：

$$U(x) = U(x_0) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dx^2}\right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dx^3}\right)_{x_0} (x - x_0)^3 \quad (6-5)$$

我们同样去掉静态能量 $U(x_0)$ ，且平衡位置一阶导 $\left(\frac{dU}{dx}\right)_{x_0} = 0$ ，因此上式写为：

$$\begin{aligned} U(x) &= \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dx^2}\right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dx^3}\right)_{x_0} (x - x_0)^3 \\ &= f(x - x_0)^2 - g(x - x_0)^3 \end{aligned} \quad (6-6)$$

其中：

<sup>6</sup> 忘了？那就去复习一下《热力学与统计物理吧》(/▽\)

$$f = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 U}{dx^2} \right)_{x_0} \quad (6-7)$$

$$g = -\frac{1}{6} \left( \frac{d^3 U}{dx^3} \right)_{x_0} \quad (6-8)$$

这样，我们再求平均间距：

$$\begin{aligned} \bar{x} &= x_0 + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_0) e^{-\frac{f(x-x_0)^2 - g(x-x_0)^3}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f(x-x_0)^2 - g(x-x_0)^3}{k_B T}} dx} \\ &= x_0 + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{fx^2 - gx^3}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{fx^2 - gx^3}{k_B T}} dx} \end{aligned} \quad (6-9)$$

我们一步步来计算上式，首先是分母，我们略取高次项：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{fx^2 - gx^3}{k_B T}} dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{fx^2}{k_B T}} dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{f}} \quad (6-10)$$

再看分子，我们做一下泰勒展开保留一项，再计算得：

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{fx^2 - gx^3}{k_B T}} dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{fx^2}{k_B T}} e^{\frac{gx^3}{k_B T}} dx \\ &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{fx^2}{k_B T}} \left( 1 + \frac{gx^3}{k_B T} \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{fx^2}{k_B T}} dx + \frac{g}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\frac{fx^2}{k_B T}} dx \\ &= 0 + \frac{g}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\frac{fx^2}{k_B T}} dx \\ &= \frac{3g}{4} \frac{k_B T}{f^2} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{f}} \end{aligned} \quad (6-11)$$

我们将(6-10)(6-11)代入(6-9)式得：

$$\bar{x} = x_0 + \frac{3g}{4f^2} k_B T \quad (6-12)$$

此时原子的平均间距就与温度有关了。一般来说  $g > 0$ ，这样就对应了我们熟知的一般固体所有的热胀冷缩性质。

## 2. 热导率

### ① 气体分子的热传导

热传导的物理公式为：

$$j = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (6-13)$$

其中 $\kappa$ 就是热导率，负号表明热能传输总是从高温流向低温，上式就是宏观热传导理论的基础。

对于气体来说，其热传导的微观解释为：当气体分子从温度高的地区运动到温度低的地区时，它将通过碰撞把它所带的较高的平均能量传给其他分子；反过来，当气体分子从温度低的地区运动到温度高的地区时，它将通过碰撞获得一些能量，这种能量传递过程在宏观上就表现为热传导过程。

根据上述的简单理论，可以得到热导率：

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V \lambda \bar{v} \quad (6-14)$$

其中 $c_V$ 为单位体积热容， $\lambda$ 为自由程， $\bar{v}$ 为热运动的平均速度。

(6-13)(6-14)这两式具体怎么来的，应该一般的数学物理方法课本都会有，这就不具体写了，偷个懒(①ω①)。

### ② 晶格的热传导

固体中可以通过电子运动导热，也可以通过格波（原子振动）的传播导热，前者称为电子热导，后者称为晶格热导。绝缘体和一般半导体中的热传导是靠晶格热导。

电子的热传导我们现在不讨论，我们下面来讨论晶格的热传导，也就是晶格振动的热传导。我们希望把气体热传导的概念推广到晶格热传导中。有什么办法可以这样做吗？有！那就是把代表原子集体振动的声子视作一种声子气，用它来讨论热传导。

首先，用声子来讨论热传导，那么就要先说明声子作为一种代表原子集体振动的能量子，它如何传导。因为声子数分布与温度有关：

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1} \quad (6-15)$$

这样当样品内存在温度梯度时，“声子气体”的密度分布不是均匀的，高温处“声子气体”密度高，低温处“声子气体”密度低。因而可以看作从声子密度高的区域向低的区域扩散。声子是能量子，声子的“定向流动”就意味着能量输运，形成热传导。

也许会有这样的疑惑：声子密度高的区域和密度低的区域是什么意思？声子代表的是整个晶体的所有原子的集体振动，怎么会密度高的区域和密度低的区域？其实这个局域远大于晶格常数，因此，仍可看成这个区域所有原子的整体振动。

这样看来，似乎它声子看作是一种“声子气体”，然后就气体热传导的理论推广至此似乎是可以的。如果(6-14)式以“声子气体”来考虑的话，对于 $\bar{v}$ 我们改为“声子”速度 $v_0$ （为了

简化通常取为固体中的声速)，而我们下面还要再考虑声子的平均自由程 $\lambda$ 。

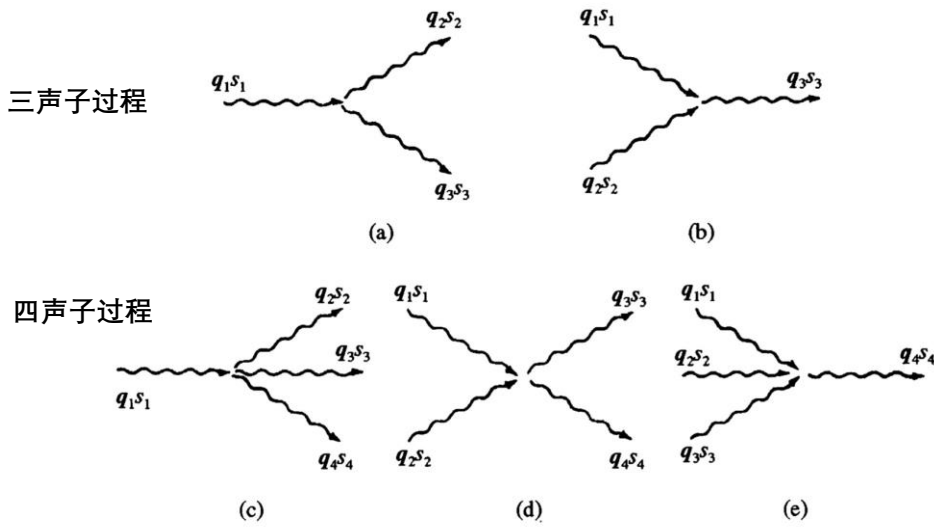
### ③N过程和U过程

回顾一定我们第一章中平均自由程的概念，其实就是一个粒子平均多少距离会被碰撞、散射一次。而声子平均自由程的大小由两种过程决定：一是声子之间的相互“碰撞”；另一是固体中缺陷对声子的散射。

我们现在不考虑缺陷对声子的散射，如果按简谐近似来说的话，不同格波间是完全独立的，则不存在不同种声子之间的相互碰撞，这样说的话，声子的平均自由程就无穷大，代入(6-14)式，就会得到热导率无穷大的结果。因此，**简谐近似无法解释固体的热导率，它会得到一个热导率无穷大的结果！**

因此，我们不能只保留到简谐近似项（二阶项），我们要写出势能的高次项（非简谐作用项），这些非简谐作用保证了不同格波间可以有能量交换。用声子的语言描述，就是不同格波间的相互作用表示为声子间的“碰撞”。

若我们保留非简谐作用中的势能三次方项，对应就可以得到三声子过程：两个声子碰撞产生一个声子或一个声子劈裂成两个声子。如果保留到四次方项，则对应四个声子相互作用过程。如下图：



声子间的相互碰撞需要满足能量守恒和准动量守恒。以两个声子碰撞产生另一个声子为例，有：

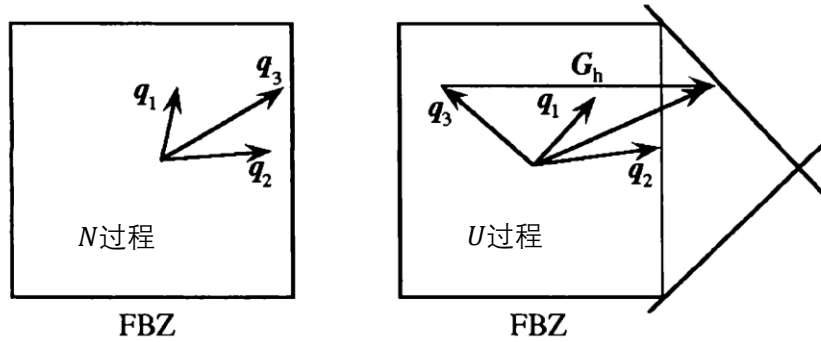
$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_{q_3} \quad (6-16)$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{K}_n \quad (6-17)$$

若(6-17)式中， $\vec{K}_n = 0$ ，这就说明碰撞前后总声子的准动量完全守恒，没有相差一个倒格矢这种过程称为**正规过程**，或称为**N过程**。如果说系统中的声子碰撞都是N过程，那么只是改变准动量的分别，而不改变总准动量，因此不影响热流的方向，N过程对热阻没影响。

若(6-17)式中， $\vec{K}_n \neq 0$ ，这称为**翻转过程**，或称为**U过程**。U过程使得声子的准动量发生很大变化，（如下图中 $q_1 + q_2$ 是向“右”的，碰撞后 $q_3$ 是向左的），从而破坏了热流方向，所以U过程是对热阻有贡献的。





我感觉我实在理解不了为什么 $N$ 过程的总准动量不变，就不会对热阻有影响，而 $U$ 过程则对热阻有贡献？准动量和热流到底有什么关系？我查了一些书，也搜索了许多，但它们都是只是稍微提了一下，并没有详细解释。没办法，暂时就先接受下来吧。(@\_@)

#### ④晶格热导率的定性分析

有了上面的这些概念，我们就定性地分析一下实际晶格热导率究竟是怎么样的。

首先，当高温时， $T \gg$  德拜温度 $\theta_D$ 时，我们有：

$$\bar{n}(q) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_q} \quad (6-18)$$

此时平均声子数正比于温度。我们不能想到：温度升高平均声子数增大，相互“碰撞”的几率增大，平均自由程就减小，所以平均自由程 $\lambda$ 应与温度 $T$ 成反比<sup>7</sup>：

$$\lambda \sim \frac{1}{T} \quad (6-19)$$

而由(6-14)式 $\kappa = \frac{1}{3} c_V \lambda \bar{v}$ ，且我们知道高温时有杜隆-珀替定律，热容是一个常数，而 $\bar{v}$ 我们选择为固体中的声速，因此得到高温时热导率 $\kappa \sim \frac{1}{T}$ ，与温度成反比。

然后，当低温时， $T \ll$  德拜温度 $\theta_D$ 时，我们有：

$$\bar{n}(q) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \approx e^{-\frac{\theta_D}{T}} \quad (6-20)$$

即在低温时，这样平均声子数随温度 $T$ 迅速下降，碰撞几率减少，平均自由程迅速增加：

$$\lambda \sim e^{\frac{\theta_D}{\alpha T}} \quad (6-21)$$

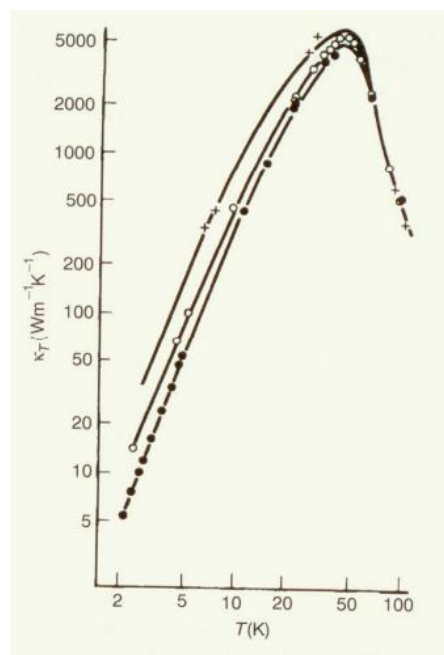
其中 $\alpha$ 为2~3之间的数字<sup>8</sup>。因此温度较低时，当温度下降，自由程将很迅速地增长，热导率也就很迅速地增大。其物理机制为：真正对热阻有贡献的是声子碰撞的 $U$ 过程，而 $U$ 过程必须有短波（ $|q|$ 可以和倒格子原胞的尺度相比，因为两个 $q$ 相加至少要超出第一布里渊区）。而短波往往是高能量（ $\hbar\omega$ 大）的格波，当温度降低时，往往这类格波就减少了。也就是说，低温下的平均自由程 $\lambda$ 增大是由于 $U$ 过程中必须参与的短波声子数减少的结果。

<sup>7</sup> (6-19)式的这个关系，如果想要严格地推导出来，十分复杂。这里就直接给那群固体物理学家研究出来的结果，我们做一下定性地讨论和理解就好啦！(^///^)

<sup>8</sup> (6-21)式我们同样也只是直接给那群固体物理学家研究出来的结果。

如右图。在峰值右边，热导率随 $T$ 下降陡峻上升，在这个温度范围内平均自由程主要由声子间相互碰撞决定，基本符合上面引用的 $e^{\frac{\theta_D}{\alpha T}}$ 关系。

但在峰值左边，这种情况下热导率随温度的变化主要决定于热容量 $c_V$ ，我们在德拜近似中(4-29)式中也得知极低温时，热容与 $T^3$ 成正比，因此右图中热导率此时随温度下降也趋近 $T^3$ 关系。



## 附录

①对于(3-20)式 $P_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_q} = \dot{Q}_q^*$ 的具体计算过程:

$$P_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_q} = \frac{\partial \left( \frac{1}{2} \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_q^* - \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 Q_q Q_q^* \right)}{\partial \dot{Q}_q} = \frac{1}{2} \frac{\partial (\dot{Q}_q \dot{Q}_q^*)}{\partial \dot{Q}_q}$$

设:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_q &= x + iy \\ \dot{Q}_q^* &= x - iy\end{aligned}$$

因此:

$$\begin{aligned}P_q &= \frac{1}{2} \frac{\partial [(x + iy)(x - iy)]}{\partial (x + iy)} = \frac{1}{2} \frac{\partial (x^2 + y^2)}{\partial (x + iy)} \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial (x^2 + y^2)}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial (x + iy)} + \frac{\partial (x^2 + y^2)}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial (x + iy)} \right] \\ &= x \frac{\partial x}{\partial (x + iy)} + y \frac{\partial y}{\partial (x + iy)}\end{aligned}$$

其中:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial (x + iy)} &= \frac{1}{\frac{\partial (x + iy)}{\partial x}} = 1 \\ \frac{\partial y}{\partial (x + iy)} &= \frac{1}{\frac{\partial (x + iy)}{\partial y}} = \frac{1}{i} = -i\end{aligned}$$

因此:

$$P_q = x - iy = \dot{Q}_q^*$$

计算完毕。( / ▽ \ )

②有关(4-28)(4-29)两式的数学推导:

**High Temp:**  $T \gg \Theta_D$ , that is  $x_D = \frac{\Theta_D}{T} \rightarrow 0$

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 dx}{\left( e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x} \right)^2}$$

$$C_V \approx 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 dx}{\left( 1 + \frac{1}{2}x - 1 + \frac{1}{2}x \right)^2} \approx 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3Nk_B$$

**Low Temp:**  $T \ll \Theta_D$ , that is  $x_D = \frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty$

$$C_V \approx 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2}$$

With Taylor's expansion

$$(1 + \xi)^{-n} = 1 + (-n)\xi + \frac{(-n)(-n-1)}{2!} \xi^2 + \frac{(-n)(-n-1)(-n-2)}{3!} \xi^3 + \dots$$

$$\begin{aligned} \therefore C_V &= 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty x^4 e^{-x} (1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + \dots) dx \\ &= 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty x^4 \sum_{n=1}^\infty n e^{-nx} dx = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \sum_{n=1}^\infty n \int_0^\infty x^4 e^{-nx} dx \end{aligned}$$

With the integration formula:

$$\int_0^\infty \xi^m e^{-a\xi} d\xi = \frac{\Gamma(m+1)}{a^{m+1}} = \frac{m!}{a^{m+1}}$$

We'll get

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \sum_{n=1}^\infty n \cdot \frac{4!}{n^5} \xrightarrow{\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}} C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \propto T^3$$