



华东师范大学

East China Normal University

## 晶格动力学学习报告

# Lattice Dynamics Learning Report

姓 名: 刘光远

学 号: 10222150413

学 院: 通信与工程学院

专 业: 微电子科学与工程

指导教师: 翁国恩

职 称: 副教授

2022 年 11 月

## 目录

摘要 .....	I
1、 问题导向 .....	1
2、 波恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer Approximation) .....	2
3、 晶格振动 (Lattice Vibration) .....	3
3.1 一维单原子链 (1D Monoatomic Chain) .....	3
3.1.1 运动方程 (Equation of Motion) .....	3
3.1.2 波恩-卡门边界条件 (Born-Karman Boundary Condition) .....	4
3.1.3 色散关系 (Dispersion Relation) .....	5
3.1.4 格波 (Lattice Waves) .....	6
3.2 一维双原子链 (1D Diatomic Chain) .....	7
3.2.1 运动方程 (Equation of Motion) .....	7
3.2.2 色散关系 (Dispersion Relation) .....	8
3.2.3 格波 (Lattice Waves) .....	10
3.3 三维晶体 (3D Crystal) .....	11
3.4 格波的量子化 (Quantization of Lattice Waves) .....	12
3.4.1 振动模式和谐振子的等价性 (Equivalence Between A Vibration Mode and A Harmonic Oscillator) .....	12
3.4.2 声子 (Phonon) .....	13
3.4.3 晶格振动能量 (Lattice Vibration Energy) .....	14
3.4.4 态密度 (Density of States) .....	15
4、 声子热容 (Phonon Heat Capacity) .....	18
4.1 杜隆-珀蒂定律 (Dulong Petit Law) .....	19
4.1.1 能量均分学说 (Energy Equipartition Theorem) .....	19
4.1.2 理想气体热容 (Heat Capacity of Ideal Gas) .....	19
4.1.3 固体热容 (Heat Capacity of Solid) .....	20
4.2 爱因斯坦热容模型 (Einstein Heat Capacity Model) .....	20
4.2.1 假设 (Assumption) .....	20
4.2.2 结果 (Results) .....	20
4.2.3 问题 (Problem) .....	21
4.3 德拜热容模型 (Debye Heat Capacity Model) .....	22
4.3.1 假设 (Assumption) .....	22
4.3.2 处理 (Methods of Debye Model) .....	22
4.3.3 结果 (Results) .....	23
5、 学习心得 .....	25
参考文献 .....	26

## 晶格动力学学习报告

### 摘要：

本篇学习报告主要记录学习晶格动力学的过程和心得。本次的报告的问题导向是利用晶格动力学的相关知识得到一个可以解释固体热容实验结果的物理模型。在波恩-奥本海默近似的基础上，本篇报告首先学习研究了晶格振动的相关知识。从一维单原子链入手，分析其运动方程、波恩-卡门边界条件、色散关系和格波性质等，从而对晶格振动有一个大致的了解。之后用同样的方法处理一维双原子链相关问题，并将结论推广至三维晶体。随后，为了获得晶格振动能量探讨了格波的量子化问题，引入了声子的概念。并就晶格振动能量的计算问题展开了学习研究，从而引入了态密度，为下面声子热容的计算提供数学支持。从经典的杜隆-珀蒂定律出发，到爱因斯坦热容模型，再到德拜热容模型，一步步完成固体热容实验值的理论模型的构建。最后，简要概括本次学习的心得。

**关键词：**晶格动力学，晶格振动，晶格振动能量，声子，声子热容

## 1、问题导向

对于大部分固体而言，在室温附近或在比较高的温度下，它的摩尔热容都是一个固定值  $3R$  ( $R$  是理想气体常数)，具体值为  $24.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。从能量均分学说的角度出发，在经典理论中这一规律由杜隆-珀蒂定律概括。

事实上，多数晶体在室温或高温下，热容的实验值十分吻合，如下图1-1所示。但随着温度下降，实验发现固体热容随温度同时下降。所以在较低的温度下，热容随温度下降而下降的现象，经典的杜隆-珀蒂定律无法解释。

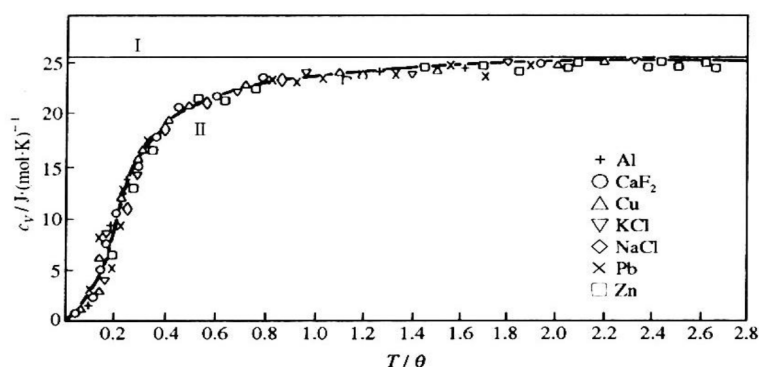


图 1-1 固体热容随温度变化曲线

Figure 1-1 Heat Capacity - T

因此，围绕晶格动力学重新研究原子的运动，从而认识到原子运动对晶体的热性质（如热容）的影响，就是本次学习报告重点关注方向。

## 2、波恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer Approximation)

晶体表现出来的各种物理性质，背后的物理原理在于其中组成具体的基本粒子的运动规律，如原子和电子。以钠晶体为例，其中基本粒子的数量级在  $10^{23}$ ，而基本粒子之间又存在着相互作用，要去考察他们各自的运动规律，从数学上来讲，这个多体问题是很难有严格解的。<sup>[1]</sup>

因此，如图2-1所示，采用波恩-奥本海默近似来简化分析，将电子运动和原子核运动分开处理。当我们考虑原子运动时，就不再关注电子是如何运动的；考虑电子运动的时候也同理。有关前者的研究学习就是本次报告的主题——晶格动力学。

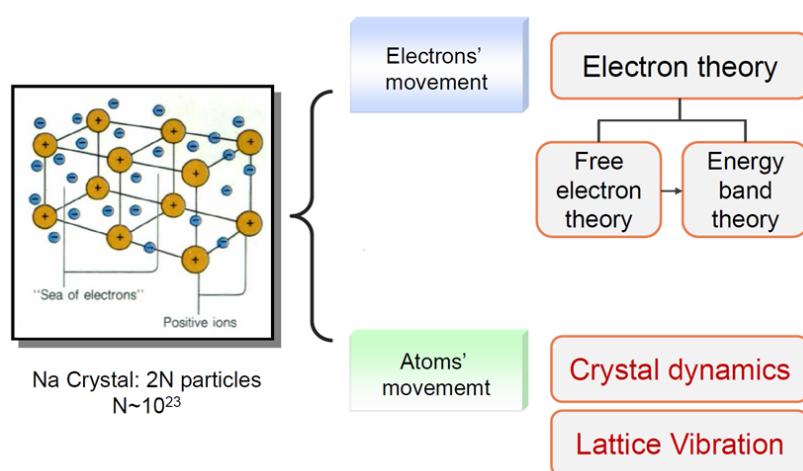


图 2-1 波恩-奥本海默近似

Figure 2-1 Born-Oppenheimer Approximation

### 3、晶格振动 (Lattice Vibration)

在晶体中，原子都是呈周期性排列，周期排列形成的点阵就是晶格，每个晶格的位置都是原子的平衡位置，所有的原子都在平衡位置做微小的振动。本章为学习晶格振动的基本原理，先从一维单原子链入手，分析其运动方程、边界条件、色散关系、格波形式等等，之后分析一维双原子相关问题并推广到三维。最后，对格波进行量子化分析，引入声子这个概念，从而能够方便地计算晶格振动能量。

#### 3.1 一维单原子链 (1D Monoatomic Chain)

如图 3-1 所示，假设一个晶格常数为  $a$ ，有  $N$  个原胞的一维单原子链，每个原胞内只有一个原子，为研究方便，先做以下两个假设<sup>[2]</sup>

简谐假设，原子做简谐振动，原子之间作用力为简谐力，该力满足

$$F = -\beta x; \quad (3.1)$$

最近邻假设，即原子只和最近邻原子有相互作用。

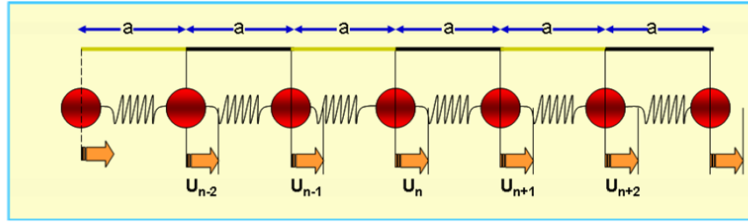


图 3-1 一维单原子链

Figure 3-1 1D Monoatomic Chain

在以上假设的基础上，对该模型进行如下分析。

##### 3.1.1 运动方程 (Equation of Motion)

对一维单原子链中第  $n$  个原子进行受力分析，即可得到它的运动方程。根据牛顿第二定律和胡克定律，有

$$m\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}), \quad (3.2)$$

化简可得

$$m\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}), \quad (3.3)$$

式中  $\beta$ ，可以由两个原子之间的作用势进行的泰勒展开后得到，这里不做讨论； $u_n$  表示第  $n$  个原子的位移， $m$  为原子质量。

下面对该微分方程进行求解，根据二阶微分方程解的特征，可知  $u_n$  应满足：

$$u_n = Ae^{i(kx_n - \omega t)} = Ae^{i(nak - \omega t)}, \quad (3.4)$$

将其带回原方程，可得  $\omega \sim k$  关系，即色散关系：

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (3.5)$$

将在3.1.3节对其进行讨论。

### 3.1.2 波恩-卡门边界条件 (Born-Karman Boundary Condition)

波恩-卡门边界条件，又称周期性边界条件。由于前面所考虑的运动方程实际上只适用于无穷长的链，因为所有的原子都假设有相同的运动方程，而一个有限的链两端的原子显然应当与内部的原子有所不同。虽然仅少数原子运动方程不同，但由于所有原子的方程都是联立的，具体解方程就复杂得多。

为了避免这种情况，采用波恩-卡门边界条件，将含  $N$  个原胞的环状链作为一个有限链的模型，如图3-2所示。

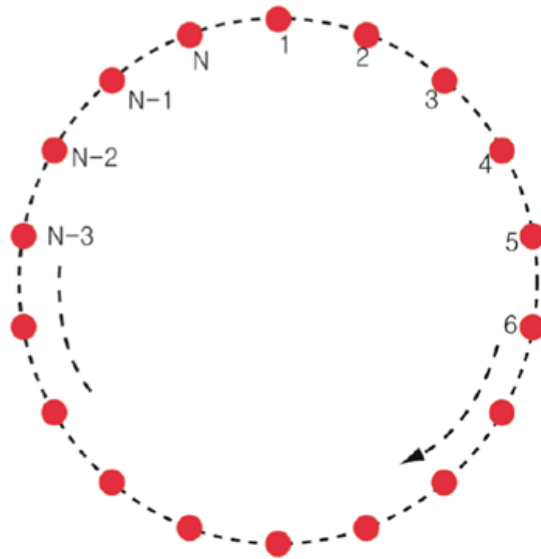


图 3-2 波恩-卡门边界条件

Figure 3-2 Born-Karman Boundary Condition

对于该模型，由于其周期性，显然有以下等式成立：

$$\begin{aligned} u_{N+1} &= u_1 \\ u_{N+n} &= u_n. \end{aligned} \quad (3.6)$$

将该式代入运动方程，可以得到关于  $k$  的一系列取值：

$$k = \frac{2\pi}{Na}m, \quad (3.7)$$

其中， $m$  可以取所有整数。

由此可知， $k$  的取值并不是连续的，而是一个个分立的值。但是由于在晶体中， $N$  是一个及其大的数，因此，相较于布里渊区的大小， $k$  可以当作是准连续的一个量。此处得到的  $k$  的取值，将在后面分析格波数量时起到关键作用。

### 3.1.3 色散关系 (Dispersion Relation)

将等式3.5和3.7结合起来，得到完整的色散关系表达式：

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad k = \frac{2\pi}{Na}m, \quad (3.8)$$

其中， $m$  可以取所有整数。

色散关系反映的是波速和波长的关系，式中  $\omega$  和  $k$  分别可以作为反映波速和波长的物理量，因此该  $\omega \sim k$  关系也称为色散关系。

根据色散关系表达式，可以作出  $\omega \sim k$  在第一布里渊区的关系图：

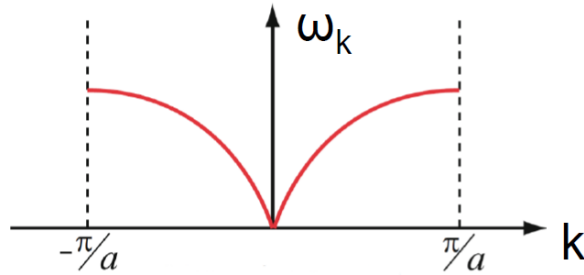


图 3-3  $\omega \sim k$  在第一布里渊区的关系图

Figure 3-3  $\omega \sim k$  in 1st B.Z.

由简谐振荡的相关概念可知，一维单原子链中的一个原子的固有频率由下式决定：

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}}; \quad (3.9)$$

而由色散关系的表达式3.8可知，一维单原子链的出现，上述谐振子的固有频率  $\omega_0$  被展宽为一个宽度为  $2\omega_0$  的频带，在这个频带中，可以给出频率的最大值和最小值如下：

$$\omega_M = \sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (3.10)$$

$$\omega_m = 0. \quad (3.11)$$



因此,可以说色散关系反映的是一维单原子链中所有原子的运动情况,它应该表征的是一些可以描述所有原子运动的物理量。事实上,这  $N$  个原子的集体行为,可以反映出一种波动(行波),这一波动称为格波,将在下一节进行讨论。

#### 3.1.4 格波 (Lattice Waves)

在经典物理中,机械波可以由波矢、频率等物理量来描述,对于晶体中的格波仍然可以如此分析。由上一节给出的色散关系,一个确定的  $k$ ,可以对应一个  $\omega_0$ ,同时也对应了晶体中的一个格波,或者是一种振动模式。

为了更加清晰地了解格波的性质,现在引入独立格波这个概念。由于晶体的周期性,可以给出:

$$\omega(k) = \omega(k + G), \quad G = m \cdot \frac{2\pi}{a} \hat{a}, \quad (3.12)$$

$G$  是晶体中倒空间的倒格矢,  $m$  可以取所有整数。

于是可以得知对应于  $k$  和  $k + G$  的格波,实际上具有相同的  $\omega$ ,反映在原子振动上,这两条格波描述的是同一种振动模式。因此在分析过程中,可以只分析其中一条。将这两条格波对应同一种振动模式的格波视为一种格波,称为独立格波,此时一个  $k$  可以唯一对应一个格波。

将上述分析推广至整个晶体,只需要分析第一布里渊区内的格波的性质,便可以得出有关晶格振动的相关规律。于是我们可以把限定在第一布里渊区内的格波视为独立格波,而这些格波可以由简约波矢(位于第一布里渊区内的波矢)描述。

下面就来讨论以下在一维单原子链中,独立格波的数量问题。由波恩-卡门边界条件给出的  $k$  的取值表达式3.7,若限定  $k$  在第一布里渊区内取值,可以得出  $m$  的取值范围:

$$-\frac{N}{2} \leq m < \frac{N}{2}, \quad (3.13)$$

因此  $m$  的取值个数为  $N$  个,在第一布里渊区内  $k$  的取值也只能有  $N$  个。根据色散关系和独立格波的概念,在一维单原子链中,晶体中也只能有  $N$  个独立的振动模式或  $N$  个独立格波。

同时,在一维单原子链中,每个原子有一个自由度数,  $N$  个原子则有  $N$  个自由度数,于是可以得出以下等式:

$$\text{总自由度数} = \text{独立格波数}. \quad (3.14)$$

可以证明,这一结论对于一维双原子链以及三维情况都是成立的,对于后面的学习十分重要。

### 3.2 一维双原子链 (1D Diatomic Chain)

如图 3-4 所示, 假设一个晶格常数为  $a$ , 有  $N$  个原胞的一维双原子链, 每个原胞内有两个原子。为分析方便, 同样作一维单原子链中的假设, 即简谐假设和最近邻假设。

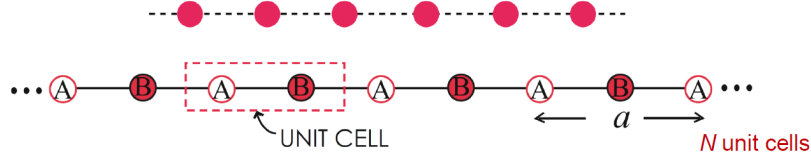


图 3-4 一维双原子链

Figure 3-4 1D Diatomic Chain

在以上假设的基础上, 对该模型进行如下分析。

#### 3.2.1 运动方程 (Equation of Motion)

类似一维单原子链, 对一维双原子链中第  $n$  个原胞进行受力分析, 即可得到它的运动方程。根据牛顿第二定律和胡克定律, 有

$$M\ddot{u}_n = \beta(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (3.15)$$

$$m\ddot{v}_n = \beta(u_n + u_{n+1} - 2v_n), \quad (3.16)$$

式中  $\beta$ , 可以由两个原子之间的作用势进行的泰勒展开后得到, 这里不做讨论。 $u_n$  表示第  $n$  个原胞中一个原子的位移,  $M$  为该原子质量;  $v_n$  表示第  $n$  个原胞中另一个原子的位移,  $m$  为该原子质量。为了分析方便, 假设  $M > m$ 。如下图3-5所示。

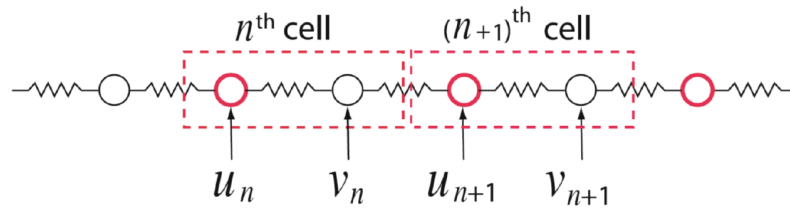


图 3-5 一维双原子链中的一个原胞

Figure 3-5 A Primitive Cell in 1D Diatomic Chain

下面求解这个运动方程 (组)。根据二阶微分方程解的特征, 可知  $u_n$  和  $v_n$  应满足:

$$u_n = Ae^{i(nak - \omega t)} \quad (3.17)$$

$$v_n = Be^{i[(n+\frac{1}{2})ak - \omega t]}, \quad (3.18)$$

将其带回原方程，可得一个线性齐次代数方程组：

$$\begin{cases} (2\beta - M\omega^2)A - 2\beta \cos(\frac{1}{2}ak)B = 0, \\ -2\beta \cos(\frac{1}{2}ak)A + (2\beta - m\omega^2)B = 0. \end{cases} \quad (3.19)$$

要使该代数方程组有  $A$  和  $B$  的非零解，从而使得运动方程的表达式有意义，需将  $A$  和  $B$  当作求解变量，列出其系数行列式并令该行列式的值为零，于是有：

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M\omega^2 & -2\beta \cos(\frac{1}{2}ak) \\ -2\beta \cos(\frac{1}{2}ak) & 2\beta - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.20)$$

由上式可得  $\omega^2 \sim k$  关系，亦即色散关系：

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\beta}{Mm} [(M + m) \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(ak)}]. \quad (3.21)$$

式中，取  $+$  时，表示  $\omega_+^2$ ，此时对应较高的频率；取  $-$  时，表示  $\omega_-^2$ ，此时对应较低的频率。

与一维单原子链中相同，一维双原子链依据波恩-卡门边界条件也可以得到关于  $k$  的一系列取值：

$$k = \frac{2\pi}{Na}m, \quad (3.22)$$

其中， $m$  可以取所有整数。

### 3.2.2 色散关系 (Dispersion Relation)

将式3.21中的  $\omega_+^2$  和  $\omega_-^2$  分开写，再次叙述这一色散关系：

$$\omega_+^2 = \frac{\beta}{Mm} [(M + m) + \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(ak)}] \quad (3.23)$$

$$\omega_-^2 = \frac{\beta}{Mm} [(M + m) - \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(ak)}]. \quad (3.24)$$

根据色散关系表达式，可以作出  $\omega \sim k$  的关系图：

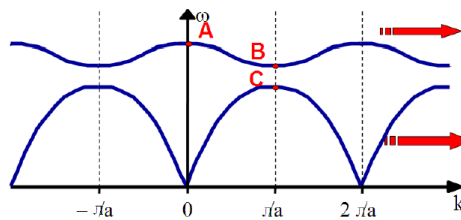


图 3-6  $\omega \sim k$  的关系图

Figure 3-6  $\omega \sim k$

图中，位于上方的曲线就是高频的  $\omega_+$ ，位于下方的曲线就是低频的  $\omega_-$ 。这与一维单原子链中的情况略有不同，此时在图中存在两条  $\omega \sim k$  的曲线。

下面，类似一维单原子链中的处理方法，我们只在第一布里渊区中讨论独立格波的一些性质。

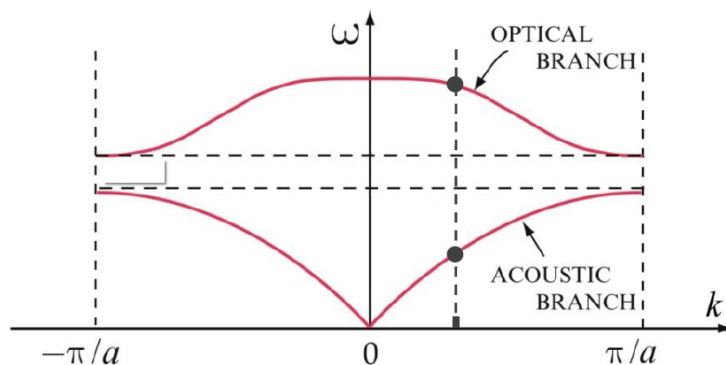


图 3-7  $\omega \sim k$  在第一布里渊区的关系图

Figure 3-7  $\omega \sim k$  in 1st B.Z.

如图3-7所示，其描述了在第一布里渊区内的  $\omega$  随  $k$  的变化趋势。其中，在  $k = 0$  和  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  处， $\omega$  取到极大值或极小值，如下表所示：

表 3-1  $\omega$  的极大值或极小值

Table 3-1 The Maximum or Minimum of  $\omega$

	$\omega_+$	$\omega_-$
$k = 0$	$\sqrt{2\beta(\frac{1}{M} + \frac{1}{m})}$	0
$k = \pm \frac{\pi}{a}$	$\sqrt{\frac{2\beta}{m}}$	$\sqrt{\frac{2\beta}{M}}$

讨论完其数学特征，下面来看一下这一曲线有何具体的物理含义。在晶格动力学中，上面提到的高频的  $\omega_+$  称为光学支 (Optical Branch)，低频的  $\omega_-$  称为声学支 (Acoustical Branch)。光学支和声学支中间的部分称为所谓的“禁带”，在该频率区间不存在振动。

这两种不同频率的分支，也可以反映到原胞中原子的具体振动情况。对于光学支，反映的是在一个原胞中两个原子振动方向相反；对于声学支，反映的是在一个原胞中两个原子振动方向相同。上述结论可以直接由  $\frac{u_n}{v_n}$  的正负性得到，具体的计算过程就不再这里赘述了。

当原胞中两个原子振动方向相反时，如果光学支的平均振动频率与外界电磁波的频率相当，那么晶体可能会发生共振吸收，从而对晶体的光学性质产生影响，因此称之为光学支；当原胞中两个原子振动方向相同时，原胞内的原子的相对运动较弱，而原胞的整体运动恰与声波在晶体中传播的特点相吻合，因此称之为声学支。

当然，以上只不过是简单的定性分析，对原子振动状态的定量分析和极值点处的特殊振动状态的分析在本节从略。下面再大致了解一下一维双原子链中格波的特点。

### 3.2.3 格波 (Lattice Waves)

一维双原子链中格波特点的分析过程和一维单原子链的分析过程完全一致，下面通过一张表格给出一维双原子链中的一些数量关系：

表 3-2 一维双原子链中的数量关系

Table 3-2 Quantity Relations in 1D Diatomic Chain

一维双原子链	
原胞数	$N$
晶格振动波矢数	$N$
原胞内原子数	2
总自由度数	$2N$
独立格波数	$2N$
分支	2
分支情况	一支声学波，一支光学波

可以看到，在一维双原子链中，原胞数和第一布里渊区的波矢数相等，这在之前已经证明过；在一维条件下，每个原子有一个自由度数，此处总共  $2N$  个原子，因此总自由度数为  $2N$ ，其恰好等于独立格波数，这与式3.14相符。

此外，注意到此处格波的分支数为 2，分为一支光学波和一支声学波，可以猜测有

$$\text{分支数} = \text{原胞内原子数} \times \text{维数}, \quad (3.25)$$

成立，这一关系对于后续分析三维晶体也有帮助。

### 3.3 三维晶体 (3D Crystal)

常见的三维晶体如铁、铜等金属,可以归为三维单原子链(三维单原子晶体),如钙钛矿、金刚石、闪锌矿等,可以归为三维  $P$  原子链(三维晶体),对于前面三种晶体,  $P$  依次等于 5、2、2。

通过前面两节对一维单原子链和一维双原子链的分析,作适当的推广,可以得到如下表格中的结论:

表 3-3 三维晶体中的数量关系

Table 3-3 Quantity Relations in 3D Crystal

	原胞数	晶格振动波矢数	原胞内原子数	总自由度数	独立格波数	分支数	分支情况
一维单原子链	$N$	$N$	1	$N$	$N$	1	1 支声学波
一维双原子链	$N$	$N$	2	$2N$	$2N$	2	1 支声学波 1 支光学波
一维 $P$ 原子链	$N$	$N$	$P$	$PN$	$PN$	$P$	1 支声学波 $P-1$ 支光学波
三维单原子链	$N$	$N$	1	$3N$	$3N$	3	3 支声学波 (1 纵 2 横)
三维 $P$ 原子链	$N$	$N$	$P$	$3PN$	$3PN$	$3P$	3 支声学波 (1 纵 2 横) $3P-3$ 支光学波

值得注意的是,在三维晶体中,每个原子有三个自由度数,此处总共  $PN$  个原子,因此总自由度数为  $3PN$ ,其恰好也等于独立格波数,因此总自由度数和独立格波数的相等关系对于三维晶体是成立的。

而式3.25所描述的分支数的关系,显然对于三维晶体也是成立的。

以金刚石结构的 Si 晶体为例,它是一个三维的、每个原胞内有 2 个原子的晶体,假设其含有  $N$  个原胞,独立格波数为  $3 \times 2 \times N = 6N$  个,则分支数为  $3 \times 2 = 6$  支。这 6 支格波中,有 3 支是声学波,3 支是光学波,分别都是 1 纵 2 横(1 个纵波,2 个横波),如图3-8所示。

因为在 Si 晶体中,声学波和光学波中的两支横波的色散关系是重叠的,因此在图中只能看到四条曲线。

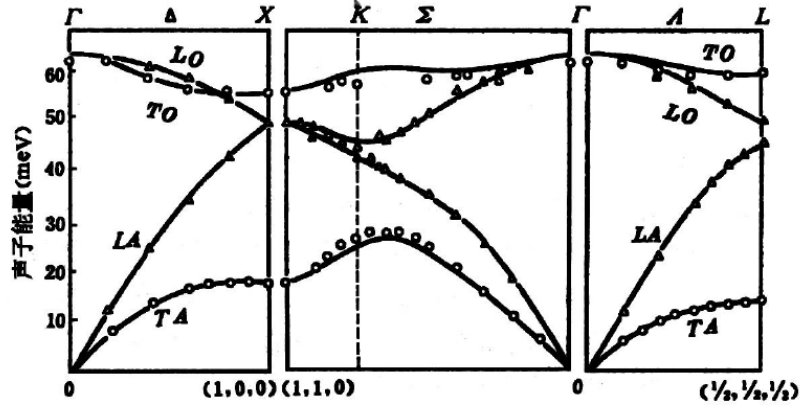


图 3-8 Si 晶体中的色散关系

Figure 3-8  $\omega_k$  of Si Crystal

值得注意的是，在图3-8中，纵坐标表示的物理量是声子能量，而不是格波的振动频率  $\omega$ 。事实上，在温度一定的条件下，声子能量和格波的振动频率  $\omega$  有着一一对应的关系。下面就来介绍声子的概念。

### 3.4 格波的量子化 (Quantization of Lattice Waves)

这一节的任务就是完成格波的量子化过程，具体而言是将格波的能量进行量子化。在这一过程中，将会引入声子的概念，这对于研究晶体的热学性质，以及和晶体中原子运动相关的其他性质都是非常重要的。

#### 3.4.1 振动模式和谐振子的等价性 (Equivalence Between A Vibration Mode and A Harmonic Oscillator)

通过以上对格波概念理解的深入，会产生一个很自然的想法就是格波的能量，也就是晶格振动的能量到底该如何求解。因为如果想要得到晶体的热容，必然需要得到一个能量和温度的关系式。

下面还是以一维单原子链为例，尝试去分析晶格振动的总能量。

在一维单原子链中，对于一个特定的振动模式，也就是对应某一个波矢  $k$ ，其能量满足以下关系式：

$$E_k = T_k + U_k = \frac{1}{2}m \sum \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2}\beta \sum (u_{n-1} - u_n)^2. \quad (3.26)$$

将式3.4代入上式，可以得到动能的表达式：

$$T_k = -\frac{1}{2}m\omega^2 e^{-2i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{2ikna}. \quad (3.27)$$

而由势能和作用力的关系，以及色散关系，又可以得到势能的表达式：

$$U_k = \frac{1}{2} m \omega^2 e^{-2i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{2ikna}。 \quad (3.28)$$

要完成上述计算，并求得对应所有波矢的振动模式能量的加和，从而得到晶格振动的总能量是十分困难的。因此，需结合分析力学的相关知识，引入广义坐标  $q_k$  和广义动量  $p_k$ ：

$$q_k = \sqrt{m} \sum_{n=1}^N e^{-i(\omega t - kna)} \quad (3.29)$$

$$p_k = \frac{dq_k}{dt} = -i\omega \sqrt{m} \sum_{n=1}^N e^{-i(\omega t - kna)}, \quad (3.30)$$

将其带入动能和势能的表达式，有：

$$T_k = \frac{1}{2} p_k^2 \quad (3.31)$$

$$U_k = \frac{1}{2} \omega^2 q_k^2。 \quad (3.32)$$

因此，动能的表达式最终化为：

$$E_k = T_k + U_k = \frac{1}{2} p_k^2 + \frac{1}{2} \omega^2 q_k^2。 \quad (3.33)$$

而这一形式，恰恰符合一个具有位置  $q_k$ 、动量  $p_k$  和频率  $\omega$  的谐振子的能量的表达式。

这一事实告诉我们，对于一个有  $N$  个原子的一维单原子链，它的晶格振动的总能量可以表达成  $N$  个谐振子能量的加和。将其推广至三维晶体，可以得到，对于一个有  $N$  个原子的三维晶体，它的晶格振动的总能量可以表达成  $3N$  个谐振子能量的加和，而这  $3N$  个谐振子的频率与  $3N$  个独立格波的频率相等。

概括而言，一个独立格波，也就是一个独立振动模式，从能量而言，对应了一个频率与之相等的谐振子。

### 3.4.2 声子 (Phonon)

接下来的问题自然就变成了要如何获得上述谐振子的能量。在固体物理课上，给出过谐振子的能量表达式，这里直接引用该结论：

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega, \quad (3.34)$$



其中,  $n$  可以取所有非负整数。

由此可知, 谐振子的能量是被量子化的, 它的最低的能量为当  $n = 0$  时的  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。

既然谐振子的能量满足上述表达式, 那么晶格振动的能量是否也会有相类似的形式? 下面就引入声子这个概念, 从量子化的角度重新认识晶格振动的能量。

类似式3.34, 对于一个振动频率为  $\omega_j(\mathbf{k})$  的格波或振动模式, 其具有的能量为:

$$E_j(\mathbf{k}) = (n_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2})\hbar\omega_j(\mathbf{k}), \quad (3.35)$$

其中,  $n_j(\mathbf{k})$  可以取所有非负整数。  $\mathbf{k}$  表示波矢,  $k$  表示波矢的大小, 下标  $j$  表示对应于某个  $\mathbf{k}$  的格波的不同分支。

因此, 对式3.35求加和, 便可以得到对于一个具有  $N$  个原胞, 每个原胞含有  $P$  个原子的晶体的晶格振动总能量:

$$E = \sum_{j=1}^{3P} \sum_{k=1}^N E_j(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^{3P} \sum_{k=1}^N (n_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2})\hbar\omega_j(\mathbf{k}). \quad (3.36)$$

由此, 定义晶格振动的能量子

$$\hbar\omega_j(\mathbf{k}) \quad (3.37)$$

为声子。

声子有特点如下:<sup>[3]</sup>

1. 声子是只能在晶体中存在的准粒子, 并不是真实存在的粒子, 因为准粒子描述整个系统的性质, 而不是描述系统的单个粒子的行为。
2. 声子具有准动量  $\hbar\mathbf{k}$ , 并不是真实的动量。
3. 声子是一种玻色子, 其数量是可变的, 为  $n_j(\mathbf{k})$ , 遵循玻色-爱因斯坦分布 (B-E Distribution)。

在研究光子、电子与格波的相互作用的时候, 可以描述为它们与声子的相互作用, 这对于晶体中微观粒子运动的分析有重要意义。

### 3.4.3 晶格振动能量 (Lattice Vibration Energy)

显然, 由式3.35, 计算晶格振动总能量的问题, 最终就转换为讨论  $n_j(\mathbf{k})$  取值的问题。

结合统计物理的相关知识，声子数服从玻色-爱因斯坦分布，如下式所示：

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}, \quad (3.38)$$

式中  $i$  既表示不同的分支，又表示了不同的频率。于是，对于一个振动频率为  $\omega_i$  的格波或振动模式，其具有能量可以化为一个关于  $\omega_i$  的式子：

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2}\hbar\omega_i + \hbar\omega_i \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} = \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right) \hbar\omega_i. \quad (3.39)$$

当  $T = 0K$  时， $\bar{E}_i = \frac{1}{2}\hbar\omega_i$ ，称之为零点能；当  $T \gg 0K$ ，即  $k_B T \gg \hbar\omega$  时， $\bar{E}_i \approx k_B T$ ，此时能量与温度成正比。于是得到格波的能量-温度曲线如下图所示：

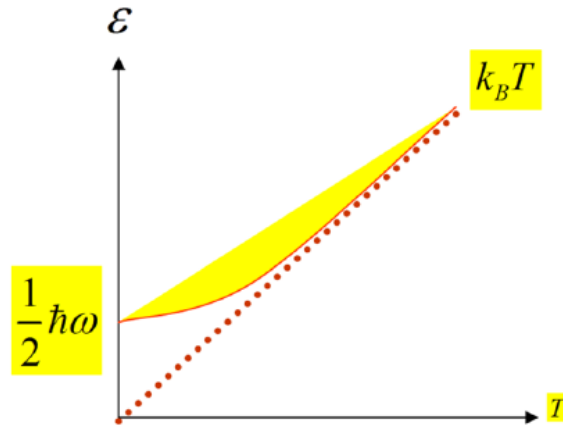


图 3-9 格波的能量-温度曲线

Figure 3-9 E-T of Lattice Waves

将式3.39对  $i$  求和，又可以得到一个晶格振动的总能量表达式：

$$E = \sum_i \bar{E}_i = \sum_i \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right) \hbar\omega_i = \sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega_i + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} = E_0 + E(T). \quad (3.40)$$

直到这里，我们仍然不能十分轻松地得到晶格振动的总能量。要完成上式的加和运算是十分困难的，因为在晶体中，独立格波、或者谐振子的数目是十分巨大的（数量级在  $10^{23}$ ）。但是，通过引入态密度这个概念，就可以将这个复杂的加和运算转变为积分运算，整个数学过程就能够变得简便许多。

#### 3.4.4 态密度 (Density of States)

首先要明确的是，此处提到的态密度，与固体物理课上学习量子自由电子模型（索末菲模型）时提及的态密度是有所不同的。在自由电子模型中，态密度指的是单

位能量间隔电子态的数目；而此处，则指单位频率间隔谐振子的数量，显然，其定义式可以表示如下：

$$g(\omega) = \frac{dn}{d\omega}. \quad (3.41)$$

将该式从 0 积分至  $\omega_m$ ，就可以得到谐振子的总数，或者说独立格波的总数，即：

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = dNP, \quad (3.42)$$

式中  $d$  表示维数， $N$  表示原胞数， $P$  表示每个原胞中含有的原子数。

结合以上概念，晶格振动总能量的表达式最终化为：

$$E = E_0 + E(T) = \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega g(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} g(\omega) d\omega. \quad (3.43)$$

下面的目标转变为求  $g(\omega)$  的表达式。在此之前，先回顾一下空间中波矢  $\mathbf{k}$  的分布密度。由于在半导体物理课中已经学过其推导过程，这里直接给出该结论：

$$\rho_j(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{L}{2\pi}, 1D \\ \frac{S}{4\pi^2}, 2D \\ \frac{V}{8\pi^3}, 3D, \end{cases} \quad (3.44)$$

其中， $j$  的含义之前已经提过，用于区分不同的分支。

显然，对于任何晶体中的其中一个分支，都有：

$$dn = g_j(\omega) d\omega_j = \rho_j(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (3.45)$$

因为在一个分支上， $\omega$  和  $\mathbf{k}$  是一一对应的。于是，

$$g_j(\omega) = \rho_j(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{d\omega_j}, \quad (3.46)$$

可以发现， $\rho_j(\mathbf{k})$  是刚刚提到的空间中波矢  $\mathbf{k}$  的分布密度， $\frac{d\mathbf{k}}{d\omega_j}$  就是之前已经求过的色散关系，因此该式中的所有项都是可知的。最后，将所有分支的态密度求加和，就得到了总的态密度的表达式：

$$g(\omega) = \sum_{j=1}^{dP} g_j(\omega). \quad (3.47)$$

例如，在一维单原子链中，经过上述分析，可以得到：

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} (\omega_{max}^2 - \omega^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.48)$$

其中,  $\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ 。对于现实中的晶体, 其色散关系要比一维单原子链复杂的多, 一般采用实验的方式获得。

最后, 将态密度的带入表达式带入式3.43, 完成积分运算即可。至此, 就完成了对格波总能量, 或者说晶格振动总能量的所有计算和分析。

#### 4、声子热容 (Phonon Heat Capacity)

这一章的主要任务就是利用上一章“晶格振动”得到的物理模型或结论，完成本次报告“问题导向”中抛出的一个问题——固体热容的实验值理论模型的构建。

值得一提的是，本节讨论的重点是与晶格振动相关的声子热容，而不是自由电子理论中要解决的电子热容的问题。比如，陶瓷热容主要为声子热容贡献，金属因为包含自由电子数多，热容包含声子热容和电子热容。而且，在高温下，金属热容主要为声子热容贡献；在低温下，金属热容主要为电子热容贡献。<sup>[4]</sup>尽管如此，对于大多数固体而言，在常温下的电子热容都是可以忽略不计的，而且由于电子热容在固体物理课上已经学习过，因此本次报告只记录学习声子热容的相关知识。

在正式开始之前，先来回顾一下热容的相关知识。根据热容的定义：

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (4.1)$$

并结合热力学第一定律：

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V, \quad (4.2)$$

体积不变（以下研究的热容都是定体摩尔热容），即  $\Delta V = 0$  时，可以得到热容与能量的关系式：

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U_V}{\Delta T} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (4.3)$$

根据能量即可得到热容，这也正是上一章用大量篇幅去求晶格振动总能量的原因。

将式3.43中的  $\omega$  按照不同分支进行拆分，用  $j$  标记不同分支，改写晶格振动总能量的表达式如下：

$$E = E_0 + E(T) = \sum_{j=1}^{3P} \left( \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega_j g_j(\omega) d\omega_j + \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j / k_B T} - 1} g_j(\omega) d\omega_j \right), \quad (4.4)$$

带入热容表达式，可得：

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{j=1}^{3P} \left( \int_0^{\omega_m} k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left[ e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right]^2} g(\omega) d\omega \right), \quad (4.5)$$

为了形式简便，将上式中的下标  $j$  省略。这便是求解声子热容的表达式。

但是，态密度  $g(\omega)$  的求解需要通过实验获得晶体的色散关系，那么在当时实验条件不满足的时候，物理学家是如何求解热容的呢？这里就要提到两个热容模型：爱因斯坦热容模型和德拜热容模型。

在此之前，先回顾一下经典物理学中对固体热容的解释，即杜隆-珀蒂定律。

#### 4.1 杜隆-珀蒂定律 (Dulong Petit Law)

这一节将学习从能量均分学说的角度出发，用经典理论中的杜隆-珀蒂定律来解释固体热容。

##### 4.1.1 能量均分学说 (Energy Equipartition Theorem)

在热平衡的状态下，物质的分子的每个自由度具有相同的平均动能  $\frac{1}{2}k_B T$ 。假设一个分子的平动自由度为  $t$ ，转动自由度为  $r$ ，振动自由度为  $s$ ，因此该分子的总动能为：

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2}(t + r + s)kT, \quad (4.6)$$

加上势能，可得总能量为：

$$\bar{\epsilon}_{total} = \frac{1}{2}(t + r + s)kT + \frac{1}{2}skT. \quad (4.7)$$

对单原子分子而言， $t = 3, r = s = 0$ ，有：

$$\bar{\epsilon}_{total} = \frac{3}{2}kT, \quad (4.8)$$

对双原子分子而言， $t = 3, r = 2, s = 1$ ，有：

$$\bar{\epsilon}_{total} = \frac{7}{2}kT. \quad (4.9)$$

##### 4.1.2 理想气体热容 (Heat Capacity of Ideal Gas)

根据能量均分学说，下面来求一下理想气体的热容。

由式4.7所得出的一个分子的总能量，可知 1mol 气体分子的总能量为：

$$E^{\text{mol}} = \bar{\epsilon}_{total} N_A = \frac{1}{2}(t + r + 2s)N_A kT = \frac{1}{2}(t + r + 2s)RT, \quad (4.10)$$

由定体摩尔热容的定义，可得：

$$C_V^{\text{mol}} = \frac{dE^{\text{mol}}}{dT} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)R. \quad (4.11)$$

对单原子分子气体而言， $t = 3, r = s = 0$ ，有：

$$C_V^{\text{mol}} = \frac{3}{2}R, \quad (4.12)$$

对双原子分子气体而言， $t = 3, r = 2, s = 1$ ，有：

$$C_V^{\text{mol}} = \frac{7}{2}R. \quad (4.13)$$

### 4.1.3 固体热容 (Heat Capacity of Solid)

对于固体,  $t = 0, r = 0, s = 3$ , 则分子动能可以表示为:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{3}{2} k_B T, \quad (4.14)$$

加上  $\frac{3}{2} k_B T$  的势能, 可得 1mol 固体物质的总能量为:

$$E = 3 N_A k_B T = 3 R T. \quad (4.15)$$

由定体摩尔热容的定义, 可得固体的摩尔热容为:

$$C_V^{\text{mol}} = \frac{dE}{dT} = 3R = 24.6(J/mol \cdot K), \quad (4.16)$$

这就是杜隆-珀蒂定律。对于大部分固体而言, 在室温附近或在比较高的温度下, 杜隆-珀蒂定律都是成立的。但在较低的温度下, 热容随温度下降而下降的现象, 经典的杜隆-珀蒂定律却无法解释。因此, 就需要接下来的两个热容模型来解释声子热容随温度变化的现象。

## 4.2 爱因斯坦热容模型 (Einstein Heat Capacity Model)

### 4.2.1 假设 (Assumption)

爱因斯坦热容模型的一个基本假设是: 所有格波都具有相同的振动频率, 即:

$$\omega = \omega_0 = \text{const}. \quad (4.17)$$

此时, 式3.40就化为:

$$E = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i + \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} = \frac{3N}{2} \hbar \omega_0 + \frac{3N \hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0 / k_B T} - 1}. \quad (4.18)$$

利用该式并结合热容定义, 得到热容的表达式如下:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N k_B \left( \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}}{\left[ e^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}} - 1 \right]^2}. \quad (4.19)$$

下面来看一下该式是否可以与实验值相吻合。

### 4.2.2 结果 (Results)

为了形式上的简便, 定义爱因斯坦温度  $\Theta_E$ :

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}, \quad (4.20)$$

此时，式4.19简化为：

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left[ e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right]^2} \quad (4.21)$$

当  $T \gg \Theta_E$ ，即  $k_B T \gg \hbar \omega_0$  时，

$$C_V \approx 3Nk_B = 3R, \quad (4.22)$$

当  $T \ll \Theta_E$ ，即  $k_B T \ll \hbar \omega_0$  时，

$$C_V \approx 3Nk_B \left( \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}, \quad (4.23)$$

当  $T \rightarrow 0$  时， $C_V \rightarrow 0$ 。

将实验值与理论值画在一张图中，如下图所示：

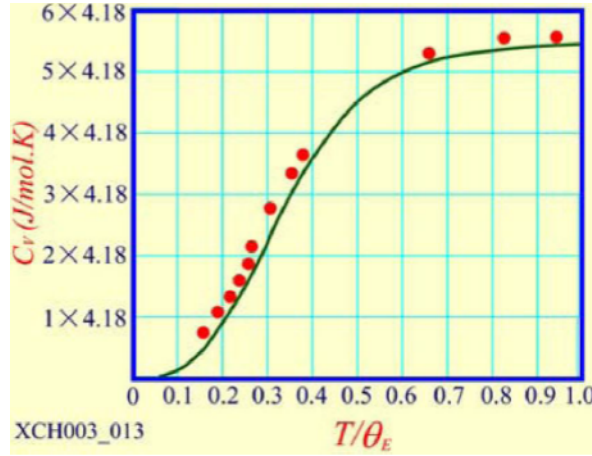


图 4-1 爱因斯坦热容模型

Figure 4-1 Einstein Heat Capacity Model

由此可知，爱因斯坦热容模型预测的固体热容与实验值的吻合度很高，成功预测了固体热容随温度下降的实验现象。并且在较高温度的条件下，爱因斯坦热容模型给出的结论和杜隆-珀蒂定律一致。

#### 4.2.3 问题 (Problem)

尽管如此，爱因斯坦热容模型仍然存在一定问题。

首先，爱因斯坦热容模型做出的假设（所有原子振动都以相同频率进行）过于简单，实际情况肯定不是如此。

其次，从实验结果出发， $T \rightarrow 0$  时， $C_V \propto T^3$ ，而不是爱因斯坦热容模型给出的指数关系。因此爱因斯坦热容模型与实验值并不能完美匹配。

下面将要介绍的德拜热容模型可以解决上述爱因斯坦热容模型遇到的问题。



### 4.3 德拜热容模型 (Debye Heat Capacity Model)

德拜热容模型针对爱因斯坦热容模型中的一些问题做出了一些修正，能够更加完美地阐释声子热容随温度的变化情况。

#### 4.3.1 假设 (Assumption)

德拜热容模型的一个基本假设是：在低温下，对晶格比热有贡献的主要是频率较低的格波。

前面提到，得到求解声子热容的表达式后，态密度  $g(\omega)$  的求解就成了关键问题。而需要得到态密度，就需要通过实验获得晶体的色散关系。在当时实验条件不满足的时候，爱因斯坦热容模型的处理是将频率当作一个常数，从而获得了一个非常简单的色散关系  $\omega = \omega_0$ 。德拜热容模型的想法与之类似，利用上述基本假设也可以得到一个简单的色散关系，而不需要通过实验去获得。

我们知道，在晶体中频率较低的格波主要指长波声学波，对于这类波，其色散关系可以简化为

$$\omega = ck \quad (4.24)$$

这一简单的线性关系，这一比例系数  $c$  实际上就是声音的传播速度。

因此，在德拜热容模型中，格波速度可以看成是一个常数，格波可以当作是一个经典的弹性波。

#### 4.3.2 处理 (Methods of Debye Model)

基于以上假设，可以求得一个三维晶体（一支纵声学波，两支横声学波）的态密度  $g(\omega)$ ：

$$g(\omega) = g_l(\omega) + 2g_t(\omega) = \frac{V\omega_j^2}{2\pi^2 v_l^3} + 2\frac{V\omega_j^2}{2\pi^2 v_t^3}, \quad (4.25)$$

令

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}, \quad (4.26)$$

可得态密度为

$$g(\omega) = \frac{3V\omega_j^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (4.27)$$

定义  $\omega_D$  为德拜频率或截至频率，有：

$$\int_0^{\omega_D} g_j(\omega) d\omega = N \quad (4.28)$$

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N, \quad (4.29)$$

上式的含义为，对于一支声学波，独立格波数为  $N$  个；对于所有声学波，独立格波数为  $3N$  个。由此可以解得：

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} v. \quad (4.30)$$

用  $\omega_D$  表示态密度，可得：

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}, \omega \leq \omega_D \quad (4.31)$$

最后，将态密度  $\omega_D$  带回式4.5，并引入德拜温度  $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  和  $x_D = \frac{\Theta_D}{T}$ ，得到最终的热容表达式为：

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (4.32)$$

#### 4.3.3 结果 (Results)

下面就来分析式4.32，考察一下德拜热容模型在不同温度下与实验值的吻合度。

当  $T \gg \Theta_D$ ，即  $k_B T \gg \hbar\omega_D$  时，

$$C_V \approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3R, \quad (4.33)$$

当  $T \ll \Theta_D$ ，即  $k_B T \ll \hbar\omega_D$  时，

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \propto T^3. \quad (4.34)$$

其与爱因斯坦热容模型的差异如下图所示：

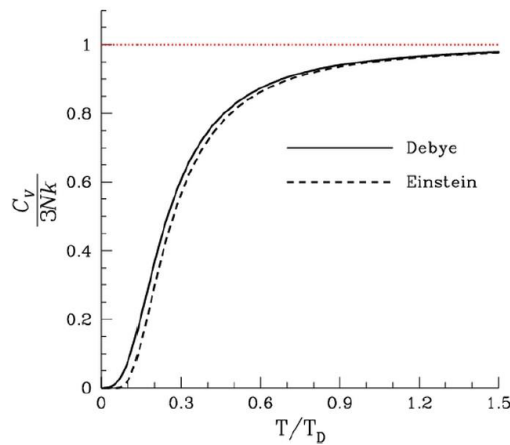


图 4-2 德拜热容模型与爱因斯坦热容模型

Figure 4-2 Debye Heat Capacity Model and Einstein Heat Capacity Model

德拜热容模型在较高温度的条件下，与爱因斯坦热容模型一样，退化为杜隆-珀蒂定律。而在较低温度的条件下，固体热容与温度的三次方成正比，完美地符合了实验结果，这一规律也称之为德拜三次方定律。

至此，“问题导向”中的抛出的疑问，“固体热容实验值与理论值如何匹配”，终于由德拜热容模型给出了比较完善的回答。如图1-1所示，人们终于可以利用物理理论预测到一个与实验值完美符合的固体热容（不考虑电子热容）。

## 5、学习心得

首先，我对晶格动力学的相关知识有了比较全面的理解，从原子的作用力开始分析，到最后固体热容模型的构建，固体物理学的框架逐渐变得明了起来。

其次，在学习过程中，我认识到人们对现实世界的认识是在不断变化中进步的，任何一个比较完善的理论都需要物理学家们不停去修正、改进，例如从杜隆-珀蒂定律，到爱因斯坦热容模型，再到德拜热容模型，人们才真正能够计算准确的声子热容。

再者，这是进入大学以来我第一次按照中文期刊论文形式完成的一篇报告，我第一次使用  $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$  完成了一篇文章的编写，成功迈出了这第一步。

此外，全文主要参考文献是叶益聪老师发表在慕课上的公开课，辅以一些综述论文，极大地锻炼了我的自学能力。

最后，感谢翁老师能够给予我这次报告机会，今后我将继续努力学习，提升自己的学习能力与素养，在学习道路上不断前进。

## 参考文献

- [1] 叶益聪. 简明固体物理[Z]. <https://www.icourse163.org/course/NUDT-1206139804>, Last accessed on 2023-12-2. 2023.
- [2] 李书义. 对一维原子链晶格振动的讨论[J]. 中国西部科技, 2006(4): 36-37.
- [3] 谢梦祥, 任捷. “声子”的诞生[J]. 物理, 2022, 51(12): 855-865.
- [4] 文生于. 固体物理: 3.4 电子热容[Z]. <https://zhuanlan.zhihu.com/p/483552091>, Last accessed on 2023-12-2. 2022.