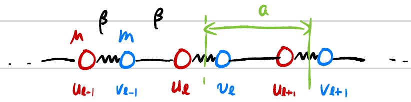
1 什么是声子

1D双原子链：



猜测解：$\begin{cases} \text{点阵的周期性？} \rightarrow A_l/A_{l-1} = e^{i\theta} \stackrel{\text{不妨令}}{=} e^{iqa},\ A_l = A_0 e^{iqla} \\ \text{考虑所有原子都以 } \omega \text{ 振动？（为什么？）} \quad A \propto e^{-i\omega t} \end{cases}$

由猜测可知：$\begin{cases} u_l = u_{l0} e^{iqla} e^{-i\omega t} = A e^{i(qla-\omega t)} \\ v_l = v_{l0} e^{iqla} e^{-i\omega t} = B e^{i(qla-\omega t)} \end{cases}$ （A与B没理由一定相等，周期性只属于点阵）

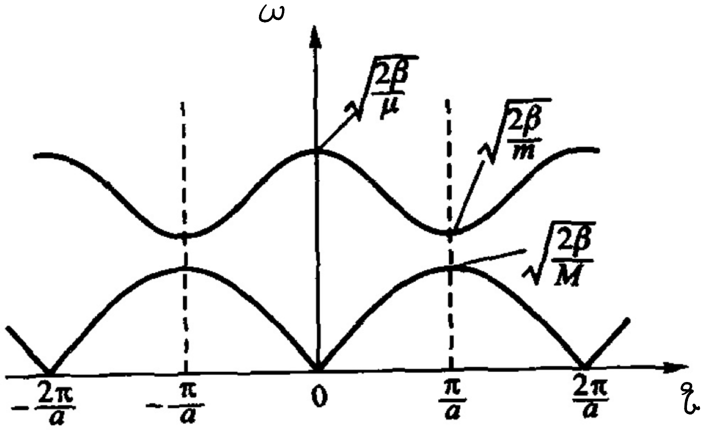
只考虑最近邻的相互作用

$$M \ddot{u}_l = \beta(v_l - u_l) - \beta(u_l - v_{l-1}) = \beta(v_l + v_{l-1} - 2u_l)$$
$$m \ddot{v}_l = \beta(u_{l+1} - v_l) - \beta(v_l - u_l) = \beta(u_{l+1} + u_l - 2v_l)$$

将猜测解代入，求A、B

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A &= \beta(B + Be^{-iqa} - 2A) \\ -m\omega^2 B &= \beta(Ae^{iqa} + A - 2B) \end{aligned} \Rightarrow \begin{cases} (M\omega^2 - 2\beta) A + \beta(1+e^{-iqa}) B = 0 \\ \beta(1+e^{iqa}) A + (m\omega^2 - 2\beta) B = 0 \end{cases}$$

$$\det = 0 \xRightarrow{\text{请推倒}} \omega_{\pm}^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 \frac{1}{2} qa \right]^{1/2} \right\}$$



特点：① ω与q有关，q表现为空间中的周期性，ω为时间上的周期性，一个ω + 一个q 共同决定了一种解，确定了一种振动模式，即 $\binom{A}{B}$

② 有两支能带，低频支在长波近似下 $\omega = cq$，群速为常数，回归连续介质中 $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$，称为声学支。由解出的 $A/B \approx -\frac{m}{M}$ 可知，理解为质心的运动。高频支则表示原子相对运动，此时可与光耦合，称光学支

对于3D，晶格常数为 $a_1 a_2 a_3$，晶体长度为 L_1, L_2, L_3，$V \equiv L_1 L_2 L_3$，三个方向分别有结点 N_1, N_2, N_3，$N \equiv N_1 N_2 N_3$，每个结点有 n个原子

$$T = \sum_{lj\sigma} \frac{P_{lj\sigma}^2}{2M_j} \qquad V(\{u_{lj\sigma}\}) = V(0) + \sum_{lj\sigma} \left(\frac{\partial V}{\partial u_{lj\sigma}}\right)\bigg|_{u_{lj\sigma}=0} u_{lj\sigma} + \frac{1}{2!} \sum_{ll'jj'\sigma\sigma'} \left(\frac{\partial V}{\partial u_{lj\sigma} \partial u_{l'j'\sigma'}}\right)\bigg|_0 u_{lj\sigma} u_{l'j'\sigma'}$$

$$H = T + V = \sum_{lj\sigma} \frac{P_{lj\sigma}^2}{2M_j} + V(0) + \frac{1}{2} \sum_{ll'jj'\sigma\sigma'} \left(\frac{\partial V}{\partial u_{lj\sigma} \partial u_{l'j'\sigma'}}\right)\bigg|_0 u_{lj\sigma} u_{l'j'\sigma'}$$

构建二次型 $\vec{P}$ 或 $\vec{u}$ = l^{th} 结点 {j^{th} 原子 {σ^{th} 偏振} $(Nn3) \times 1$ $\longrightarrow$ $\vec{P} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ \vdots \\ P_{3nN} \end{pmatrix}$ $\quad \vec{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_{3nN} \end{pmatrix}$

$$H = \frac{1}{2} \vec{P}^T \begin{pmatrix} \frac{1}{M_1} & & & \\ & \frac{1}{M_2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \frac{1}{M_{3nN}} \end{pmatrix} \vec{P} + \vec{u}^T \begin{pmatrix} V \end{pmatrix} \vec{u} = \vec{P}^T (M) \vec{P} + \vec{u}^T (V) \vec{u}$$

咋解?

① 对角化：为使 (M) 变为单位阵，令 $P_{\ell j\sigma} = p_{\ell j\sigma}/\sqrt{M_j}$，为使 $\{U_{\ell j\sigma}, P_{\ell' j'\sigma'}\} = \delta_{\ell\ell'}\delta_{jj'}\delta_{\sigma\sigma'}$

$U_{\ell j\sigma} = \sqrt{M_j}\, u_{\ell j\sigma}$

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\ell' j'\sigma'} P_{\ell' j'\sigma'}^2 + V(0) + \frac{1}{2!}\sum_{\ell'\ell'' j' j'' \sigma'\sigma''} \left(\frac{\partial V}{\partial u \partial u}\right)\Bigg|_0 \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} U_{\ell' j'\sigma'} U_{\ell'' j''\sigma''}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\ell' j'\sigma'} P_{\ell' j'\sigma'}^2 + V(0) + \frac{1}{2!}\sum_{\ell'\ell'' j' j''\sigma'\sigma''}\left(\frac{\partial V}{\partial U_{\ell' j'\sigma'}\partial U_{\ell'' j''\sigma''}}\right)\Bigg|_0 U_{\ell' j'\sigma'} U_{\ell'' j''\sigma''} = \frac{1}{2}\vec{P}^T\vec{P} + \frac{1}{2}\vec{U}^T (V)\vec{U}$$

现在只有(V)了，对角化：$V\xi = \lambda\xi \rightarrow V(\xi_1\xi_2\cdots\xi_{3nN}) = (\xi_1\xi_2\cdots\xi_{3nN})\begin{pmatrix}\lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_{3nN}\end{pmatrix} \Rightarrow \hat{V}A = A\Lambda$

其中 $A^T A = 1$，为正交阵

$$H - V(0) = \frac{1}{2}(\vec{P}^T A)(A^T\vec{P}) + \frac{1}{2}(\vec{U}^T A)\Lambda(A^T\vec{U}) = \frac{1}{2}P^T P + \frac{1}{2}Q^T\Lambda Q = \sum_i \frac{1}{2}P_i^2 + \frac{1}{2}\omega_i^2 Q_i^2$$

$\lambda_i \equiv \omega_i^2$

∵正交阵 ∴ $\{Q_i, P_j\} = \delta_{ij}$

解耦成了 $3nN$ 个独立谐振子，每一个 Q_i 是 $3nN$ 个 U 的线性组合，是一种集体模式

由正则方程：

$$\begin{cases}\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\dot{P}_i \\ \frac{\partial H}{\partial P_i} = \dot{Q}_i\end{cases} \rightarrow \begin{cases}\omega_i^2 Q_i = -\dot{P}_i \\ P_i = \dot{Q}_i\end{cases} \Rightarrow \ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0$$

$$Q_i = Q_{i0}\, e^{-i\omega_i t}$$

假如只有 $Q_1 = Q_{10}\, e^{-i\omega_1 t}$，则 $\vec{Q} = \begin{pmatrix} Q_{10}e^{-i\omega t} \\ 0 \\ \vdots \\ 0\end{pmatrix}$ ∴ $\vec{U} = A\vec{Q} = \begin{pmatrix} A \end{pmatrix}\begin{pmatrix} Q_{10}e^{-i\omega_1 t} \\ 0 \\ \vdots \\ 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{21} \\ \vdots \\ A_{3nN,1}\end{pmatrix} Q_{10}e^{-i\omega_1 t}$

所以，一个 Q_i 代表一种集体振动，每个原子拥有相同的振动频率 ω_i

紧接着说，将 $Q \to \hat{Q}$，$P \to \hat{P}$，$H \to \hat{H}$，$\hat{a}_i^{\pm} = \left(\mp i\frac{\hat{P}_i}{\sqrt{2}} + \frac{\omega_i}{\sqrt{2}}\hat{Q}_i\right)/\sqrt{\hbar\omega_i}$，$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}$

$\hat{H} = \sum_i (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$ 此为粒子数表象，系统可由 ω_i 的粒子数 N_i 确定，这种激发的准粒子称"声子"

由于 $[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}$，故声子为玻色子（若 $\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ 则为费米子）

② 猜测解

可以看到，之前用猜测解的结果与一个 Q_i 是一致的，所有原子都以一个频率 ω 振动，但是，由上述求出的 ω 个数是有限的，总数为原系统的自由度个数：$3nN$，而之前猜测解是没有限制的，这是由于之前的系统的原子个数是无穷的，自由度也无穷。

上述的求解理论上虽然很漂亮，但面对实际晶体中 $10^{23}\times 10^{23}$ 阶的矩阵，显然也是不现实的，所以我们需要猜测解，它是考虑晶体周期性的结果，如果结点之间除了相差 $e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'})}$ 相位其它都一样，那也就是说：只要知道一个结点内原子的运动，一切就OK了，求解方程自由度由 $3nN$ 变为 $3n$，事情好了起来。至于自由度的问题，可以用 B-K 边界条件近似解决

对原方程，直接求解正则方程，

$$\begin{cases}\frac{\partial H}{\partial U_{\ell j\sigma}} = \frac{1}{2}\sum_{\ell'\ell'' j' j''\sigma'\sigma''}\left(\frac{\partial V}{\partial u\partial u}\right)\Big|_0 \left(\delta_{\ell\ell', jj', \sigma\sigma'} U_{\ell'' j''\sigma''} + U_{\ell' j'\sigma'}\delta_{\ell\ell'', jj'', \sigma\sigma''}\right) = \frac{2}{2}\sum_{\ell' j'\sigma'}\left(\frac{\partial V}{\partial U_{\ell j\sigma}\partial U_{\ell' j'\sigma'}}\right)\Big|_0 U_{\ell' j'\sigma'} = -\dot{P}_{\ell j\sigma} \\ \frac{\partial H}{\partial P_{\ell j\sigma}} = \sum_{\ell' j'\sigma'}\frac{P_{\ell' j'\sigma'}}{M_{j'}}\delta_{\ell\ell', jj', \sigma\sigma'} = \frac{P_{\ell j\sigma}}{M_j} = \dot{U}_{\ell j\sigma}\end{cases}$$

则：$M_j \ddot{u}_{lj\sigma} + \sum_{l'j'\sigma'} \left(\frac{\partial V}{\partial u_{lj\sigma}\partial u_{l'j'\sigma'}}\right)_0 u_{l'j'\sigma'} = 0$

令 $u_{lj\sigma} = A_{j\sigma} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}_l - \omega t)}$ （$A_{j\sigma}$ 含 t 吗？为什么？）

$$-\omega^2 M_j A_{j\sigma} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} + \sum_{l'j'\sigma'} \left(\frac{\partial V}{\partial u \partial u}\right)_0 A_{j'\sigma'} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_{l'}} = 0$$

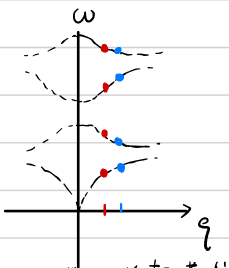
$$\to \omega^2 A_{j\sigma} = \frac{1}{M_j}\sum_{l'j'\sigma'}\left(\frac{\partial V}{\partial u\partial u}\right)_0 e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{l'}-\vec{R}_l)} A_{j'\sigma'} = \sum_{j'\sigma'}\left[\sum_{l'}\lambda_{ll',jj'\sigma\sigma'}(\vec{q})\right] A_{j'\sigma'}$$

给定一个$\{j,\sigma\}$都有这样一个方程，将它排列起来

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_{1x} \\ A_{1y} \\ A_{1z} \\ A_{2x} \\ \vdots \\ A_{nx} \\ A_{ny} \\ A_{nz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & \\ & \lambda(\vec{q}) & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1x} \\ \vdots \\ A_{nz} \end{pmatrix}$$

给定一个 $\vec{q}$，得 $(\lambda(\vec{q}))$，解出 $3n$ 个 ω^2，引入 B-K 边界条件：$u_{lj\sigma} = u_{l+N_a,j\sigma}$

如 $\sigma = x$ 时，$u_{lj\sigma} = A_{j\sigma} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} = u_{l+N_1,j\sigma} = A_{j\sigma} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_l + N\vec{a}_1)}$



3n个带，3nN个声子模式

∴ $e^{iN_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1} \equiv 1$　∴ $N_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1 \equiv 2m\pi$　$(m\in\mathbb{Z})$

同理：$N_2\vec{q}\cdot\vec{a}_2 = 2m\pi$，$N_3\vec{q}\cdot\vec{a}_3 = 2m\pi$，这与倒空间基矢相似；$\vec{a}_i\cdot\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

∴ $\vec{q} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3$　$\left(-\frac{N_1}{2} < h_1 \le \frac{N_1}{2}, -\frac{N_2}{2} < h_2 \le \frac{N_2}{2}, -\frac{N_3}{2} < h_3 \le \frac{N_3}{2}, h\in\mathbb{Z}\right)$

（为什么要限制在 1BZ 之中？）

这样，$\vec{q}$ 的取值共有 $N_1\cdot N_2\cdot N_3 = N$ 种，所以，为求得完整的色散关系，必须求解 N 个 $3n\times 3n$ 阶的本征值问题，这显然比求解 $3nN\times 3nN$ 的好很多。但是由于用了 B-K 边界条件，无法求得边界态。如此一来，我们便求得了 $\omega_s(\vec{q})$ 与相应的振动模式，这里的 s 与 $\vec{q}$ 就对应着第一种方法中的一个下标 i。因此，我们有理由相信，

$$\hat{H} = \sum_{\vec{q},s}\hbar\omega_s(\vec{q})\left(\hat{a}^{+}_{\vec{q},s}\hat{a}_{\vec{q}s} + \frac{1}{2}\right), \quad [\hat{a}_{\vec{q}s}, \hat{a}_{\vec{q}'s'}] = \delta_{\vec{q}\vec{q}'}\delta_{ss'}$$

不同 $\omega_s(\vec{q})$ 的粒子是独立的，现仅考虑单个模式的粒子数：

$$P_{\vec{q}s}^{(n)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})(n+\frac{1}{2})}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})(n+\frac{1}{2})}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})n}}{\sum_{n'=0} e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})n'}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})n}}{Z(\vec{q}s)}, \quad Z(\vec{q}s) = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}}$$

$$\langle n_{\vec{q}s}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P_{\vec{q}s}(n)\times n = -\frac{1}{\hbar\omega_s(\vec{q})}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\vec{q}s) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}-1}$$

所以该模式下激发的平均能量为：$\langle\varepsilon_{\vec{q}s}\rangle = \left(\langle n_{\vec{q}s}\rangle + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\vec{q})$

至于总的粒子数与能量，相加即可：

$$\langle n\rangle = \sum_{\vec{q}s}\langle n_{\vec{q}s}\rangle, \quad \langle\varepsilon\rangle = \sum_{\vec{q}s}\langle\varepsilon_{\vec{q}s}\rangle$$

至此，声子的图像已经逐步建立起来了。由原来的所谓“简正坐标” Q_i 到后面使用 $(\vec{q},s)$ 标定一个振动模式，声子是晶格势场展开至二阶（$\frac{\partial^2 V}{\partial u \partial u}$），即简谐场下独立的集体振动模式，共有 $3nN$ 个。量子化后，我们用准粒子激发的概念去描述被激发的模式，经典下，若一个模式被极大地激发，表现为振幅很大，引入粒子数表象后，则是说该种模式下被激发了很多粒子。可以严格证明：$\langle \hat{N}_{\vec{q},s} \rangle = \langle \hat{a}^{\dagger}_{\vec{q},s} \hat{a}_{\vec{q},s} \rangle \propto |A|^2$，这是现代物理对粒子的理解。

2 声子的能量与晶格比热

由上，晶格振动能 $U^v = \langle \varepsilon \rangle = \sum_{\vec{q},s} \left(\langle n_{\vec{q},s} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) = \sum_{\vec{q},s} \langle n_{\vec{q},s} \rangle \hbar \omega_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},s} \hbar \omega_s(\vec{q})$

后项与温度无关，只与体积相关，把它和晶体的其它与温度无关的能量合起来，称为 $U^0(V)$

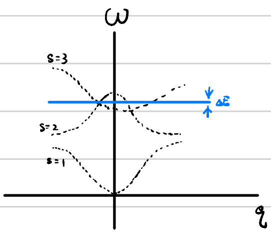
那么 $U^v(T,V) = \sum_{\vec{q},s} \langle n_{\vec{q},s} \rangle \hbar \omega_{\vec{q},s}$

对 $\vec{q},s$ 的求和并不容易，由于 $\vec{q} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3$，$\vec{q}$ 在空间中的密度很大，为 $\left| \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) \right|^{-1} = \left(\frac{\Omega^*}{N} \right)^{-1} = \frac{V}{(2\pi)^3}$

$$\sum_{\vec{q},s} \longrightarrow \sum_s \int_{\Omega^*} \rho(\vec{q})\, d^3q = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} d^3q$$

有时候我们想问，在哪个能量上态的数目最多，即简并情况，也因此，$\sum_{\vec{q},s} \rightarrow \int \rho(E)\,dE \,/\, \int \rho(\omega)\,d\omega$

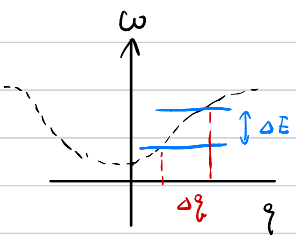
在能带上说，把 ΔE 内的点全数出来，加起来，就得到了 $\rho(E) / \rho(\omega)$，对有旋简并的，乘 g_s。数学上，



$$\rho(\omega_0) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} d^3q\, \delta(\omega - \omega_0), \quad d^3q = dS_\omega\, dq_\perp, \quad d\omega = \left| \nabla_{\vec{q}}\, \omega_s(\vec{q}) \right| dq_\perp$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Sigma_\omega} dS_\omega \int_0^\infty \frac{d\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\, \omega_s(\vec{q})|}\, \delta(\omega - \omega_0) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Sigma_{\omega_0}} dS_{\omega_0} \frac{1}{|\nabla_{\vec{q}}\, \omega_s(\vec{q})|_{\omega_0}}$$

怎么理解？还是回到 1D 能带，思路是这样，$\Delta E \rightarrow \Delta q$，$\Delta N = \Delta q \cdot \rho(q)$



$$\therefore dN = \rho(\omega)\, d\omega = dq\, \rho(q) \xlongequal{d\omega = \left|\frac{d\omega}{dq}\right|_{\omega_0} dq} \frac{d\omega}{\left|\frac{d\omega}{dq}\right|_{\omega_0}} \rho(q)$$

$\therefore \rho(\omega_0) = \frac{\rho(q)}{\left|\frac{d\omega}{dq}\right|_{\omega_0}}$，满足时间反演且不考虑角动量引起的能量变化，$E(-\vec{q}) = E(\vec{q})$，$\rho \times 2$，若有多支，则相加

$$\rho(\omega_0) = \sum_s \frac{2\rho(q)}{\left|\frac{d\omega_s}{dq}\right|_{\omega_0}} = \sum_s 2 \cdot \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\left|\frac{d\omega_s}{dq}\right|_{\omega_0}}$$

所以，DOS 的形式为

$$\rho(\omega) = \sum_s \int_{\Sigma_\omega} dS_\omega\, \rho(\vec{q}) \frac{1}{|\nabla_{\vec{q}}\, \omega_s(\vec{q})|_\omega} = \sum_s \rho(\omega_s)$$ 总的 $\rho(\omega)$ 是各个 s 支的求和。

对 3D，$\rho(\vec{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3}$ $\quad \int_{\Sigma_\omega} dS_\omega$ 等能面积分

对 2D $\rho(\vec{q}) = \frac{S}{(2\pi)^2}$ $\quad \int_{L_\omega} dl_\omega$ 等能线积分

对 1D $\rho(q) = \frac{L}{2\pi}$ $\quad$ 一般地：$\times 2$ 等能点求和

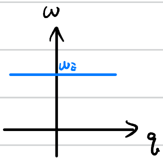
由于 $\langle n_{\vec{q}s}\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}-1}$，相当于只和 ω 有关，那么 $\langle n_\omega\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$

$$U = \int dN_\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} E_\omega = \int_0^{+\infty} \rho(\omega)d\omega \cdot \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V\left(-\frac{1}{k_BT^2}\right) = -\frac{1}{k_BT^2}\int_0^{+\infty}\rho(\omega)d\omega \left(-\frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\right)\hbar\omega = \frac{1}{k_BT^2}\int_0^{+\infty}\rho(\omega)d\omega\frac{\hbar^2\omega^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$$

1) Einstein Model

最简单的色散关系，$\omega_s(\vec{q}) = \omega_E$，直接用原始公式：



$$\rho(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_s\int_{\Omega^*} d^3q\, \delta(\omega-\omega_E) = \frac{V}{(2\pi)^3} 3n \times \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\delta(\omega-\omega_E) = 3nN\delta(\omega-\omega_E)$$

$$C_V = \frac{1}{k_BT^2} 3nN \frac{\hbar^2\omega_E^2 e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E}-1)^2} = 3nNk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}}}{(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1)^2}$$

定义 $\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$：

$$C_V = 3nNk_B(\Theta_E/T)^2\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}$$

① $T \ll \Theta_E$ 时. $e^{\Theta_E/T}-1 \approx e^{\Theta_E/T}$

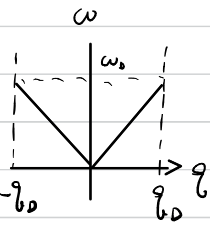
$C_V \approx 3nNk_B(\Theta_E/T)^2 e^{-\Theta_E/T}$ （与实验 $C_V \sim T^3$ 不符）

② $T \gg \Theta_E$ 时：$e^{\Theta_E/T}-1 \approx \Theta_E/T$，$e^{\Theta_E/T}\to 1$

$C_V \approx 3nNk_B$ （能均分定理）

2) Debye Model

仅只考虑三支声学支 $\omega_s = c_s\|\vec{q}\|$，两横一纵.



保证自由度为 $3N$：$\frac{4}{3}\pi q_D^3\cdot\rho(\vec{q}) = N$，$\because \rho(\vec{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{N}{\Omega^*}$

$\therefore \frac{4}{3}\pi q_D^3 = \Omega^*$

$$\rho(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{s=1}^3\int_{\Sigma_\omega} dS_\omega\frac{1}{c_s} = \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_s\frac{1}{c_s}4\pi\|\vec{q}_s\|_\omega^2 = \frac{V}{(2\pi)^3}\left(\sum_s\frac{4\pi}{c_s^3}\right)\omega^2 = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3}\left(\frac{2}{c_T^3}+\frac{1}{c_L^3}\right)\omega^2$$

定义：$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c_T^3}+\frac{1}{c_L^3}$ 则：$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{1}{\bar{c}^3}\omega^2 = \frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2$，$\omega_D \equiv \bar{c}q_D$，$\bar{c}^3 = \frac{\omega_D^3}{q_D^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi\omega_D^3}{\Omega^*}$

$$C_V = \frac{1}{k_BT^2}\int_0^{\omega_D}\frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2 d\omega\frac{\hbar^2\omega^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \overset{x=\beta\hbar\omega}{=\!=} \frac{9N\hbar^2}{k_BT^2\omega_D^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^5}\int_0^{\beta\hbar\omega_D}x^4\frac{e^x}{(e^x-1)^2} = 9Nk_B\left(\frac{k_BT}{\hbar\omega_D}\right)^3\int_0^{\beta\hbar\omega_D}x^4\frac{e^x}{(e^x-1)^2}dx$$

$\underline{\text{令 } \hbar\omega_D = k_B\Theta_D}$ $9Nk_B(T/\Theta_D)^3\int_0^{\Theta_D/T}x^4\frac{e^x}{(e^x-1)^2}dx$

① $T \ll \Theta_D$ 时.

$$C_V \approx 9Nk_B(T/\Theta_D)^3\int_0^\infty x^4 e^{-x}dx$$

② $T \gg \Theta_D$ 时.

$$C_V \approx 9Nk_B(T/\Theta_D)^3\int_0^{\Theta_D/T}x^4\frac{1}{x^2}dx = 3Nk_B$$

3 格林艾森方程与热膨胀

$$F = U^0(V) + (U^V - TS) = F^{(0)} + F^V = F^{(0)}(V) - k_B T \ln Z, \quad Z = \sum_{\vec{q},s} e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{dU^{(0)}}{dV} + k_B T \frac{1}{Z}\sum_{\vec{q},s} e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}(-\beta\hbar)\frac{d\omega_s(\vec{q})}{dV} = -\frac{dU^{(0)}}{dV} - \frac{k_B T}{Z}\sum_{\vec{q},s} e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}{V}\frac{d\ln\omega_s(\vec{q})}{d\ln V}$$

$$\gamma = -\frac{d\ln\omega_s(\vec{q})}{d\ln V} > 0$$

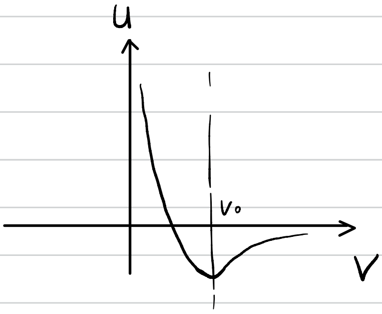
$$= -\frac{dU^{(0)}}{dV} + \frac{\gamma}{V}\sum_{\vec{q},s}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}}{Z}\hbar\omega_s(\vec{q}) = -\frac{dU^{(0)}}{dV} + \frac{\gamma}{V}U^V(T,V) = P_{内} + P_{热}$$

估算 $P_{热}$：1mol 时 $U^V = 3N_A k_B T = 3RT$，$P_{热} = \frac{\gamma\, 3RT}{V_s}$，而 1mol 理想气体 $P_g = \frac{RT}{V_g}$

$$\frac{P_{热}}{P_g} = 3\gamma\frac{V_g}{V_s} \approx 10^3 \qquad \therefore P_{热} \approx 10^8\ Pa$$

① 热膨胀的定性解释

$P_{内} + P_{热} \approx 0 \quad \therefore \frac{dU^{(0)}}{dV} = \frac{\gamma}{V}U^V(T,V)$



$T=0$ 时，$U^V = 0$，$V = V_0$

$T>0$ 时，$U^V > 0$，$\gamma > 0$，$V > V_0$

② 格林艾森关系

$$\left(p + \frac{dU^0}{dV}\right)V = \gamma U^V(T,V)$$

$$\rightarrow V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma\left(\frac{\partial U^V}{\partial T}\right)_V = \gamma C_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

$$\frac{1}{V}\gamma C_V = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = B\alpha$$

$$B = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$