

固体物理

晶格振动和固体热性质2

冯 雪

x-feng@tsinghua.edu.cn

罗姆楼2-101B

晶格振动和固体的热特性

- 一维原子链的振动
- 晶格振动的量子化-声子
- 固体热性质

谐振子的能量本征值和本征函数

线性谐振子是描述物质微观运动特性的基本数学模型,也是量子力学中一个可以精确求解的能量本征值问题

用Schrodinger 的能量本征方程来求出谐振子的能量本征值和本征函数

取谐振子的平衡位置为坐标原点,并选原点为势能的零点,则一维谐振子的势能可表示为:

Hooke定律:

$$F = -dV / dx = -\beta x$$

$$V(x) = \frac{1}{2} \beta x^2$$

一维谐振子的能量本征值方程:

令:

$$\omega = \sqrt{\beta / m}$$

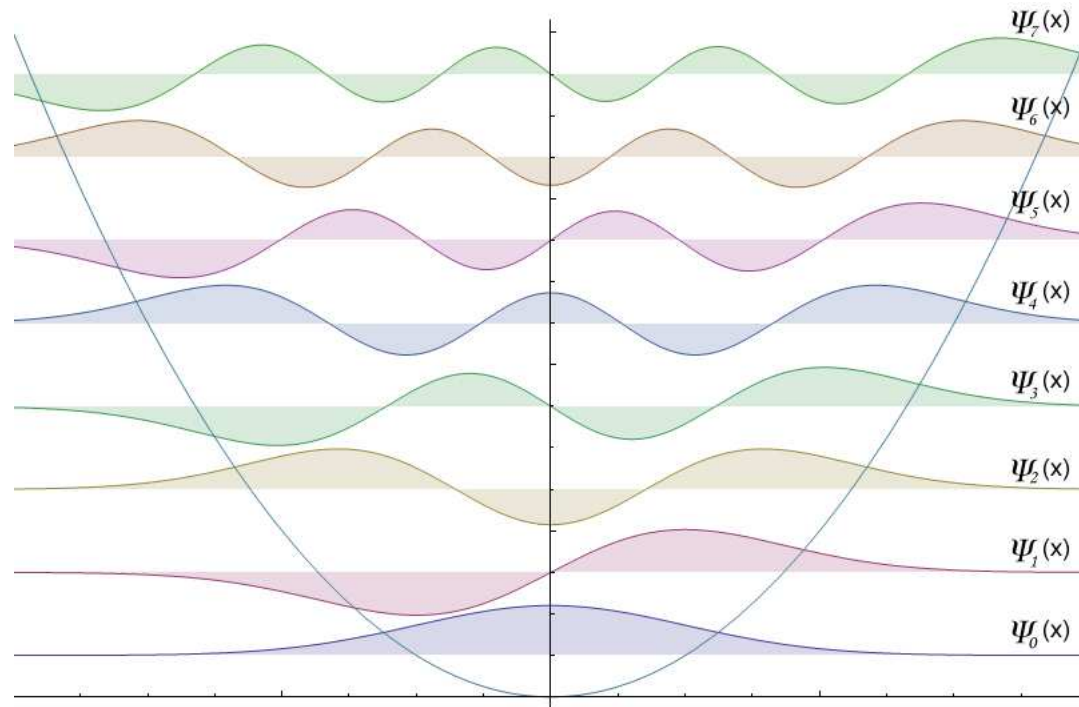
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

一维谐振子的解析解

在坐标表象用幂级数方法解这个微分方程，可以得到：

$$\langle x | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \cdot \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \cdot \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right)$$

H_n 为厄米多项式 (Hermite polynomials): $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$



最低阶的八个解 ($n = 0 \sim 7$)

一维谐振子的代数解法

幂级数解虽然直观，但显得相当繁复。

阶梯算符方法起自保罗·狄拉克，不求解微分方程，直接得到能量本征值。

此外，此法很容易推广到更复杂的问题，尤其是在量子场论中。

$$\text{量子:} \quad \begin{cases} \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \\ [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \end{cases}$$

$$\hat{H} = \frac{m\omega}{2\hbar} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \hbar\omega + \frac{1}{2} \hbar\omega$$

定义算符 a 与其伴随算符 (adjoint) a^+ :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right), \quad \hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$$

一维谐振子的代数解法

哈密顿量与算符 a 和 a^+ 的关系:

$$\begin{cases} \hat{H} = \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \\ [\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \end{cases}$$

由于 a^+a 与 H 只差一个常数, a^+a 与 H 有共同本征态。

$|\psi_E\rangle$ 代表带有能量 E 的能量本征态。任何右矢 (ket) 与自身的内积必须是非负值, 因此

$$(a|\psi_E\rangle, a|\psi_E\rangle) = \langle\psi_E|a^+a|\psi_E\rangle \geq 0$$

$$\langle\psi_E|\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}|\psi_E\rangle \geq 0 \rightarrow \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \geq 0$$

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2}$$

零点波动能

一维谐振子的代数解法

哈密顿量与算符 a 和 a^+ 的关系:

$$\begin{cases} \hat{H} = \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \\ [\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \end{cases}$$

由于 a^+a 与 H 只差一个常数, a^+a 与 H 有共同本征态。

$|\psi_E\rangle$ 代表带有能量 E 的能量本征态。

$$\begin{aligned} \hat{H} a^+ |\psi_E\rangle &= \hbar \omega (a^+ a + \frac{1}{2}) a^+ |\psi_E\rangle = \hbar \omega a^+ (a a^+ + \frac{1}{2}) |\psi_E\rangle \\ &= \hbar \omega a^+ (a^+ a + 1 + \frac{1}{2}) |\psi_E\rangle = (E + \hbar \omega) a^+ |\psi_E\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{H} a |\psi_E\rangle = (E - \hbar \omega) a |\psi_E\rangle$$

a^+ 产生算符, a 湮灭算符

一维谐振子的代数解法

由于 a^+a 与 H 只差一个常数， a^+a 与 H 有共同本征态。 a^+ 产生算符， a 湮灭算符

$|\psi_E\rangle$ 代表带有能量 E 的能量本征态。

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$\hat{H} a^+ |\psi_E\rangle = (E + \hbar\omega) a^+ |\psi_E\rangle \quad \hat{H} a |\psi_E\rangle = (E - \hbar\omega) a |\psi_E\rangle$$

利用产生算符和湮灭算符引入数态

$$\begin{cases} \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \\ \hat{a}^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \end{cases}$$

谐振子的能量本征值

$$E = E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

谐振子的能级是均匀分布的，相邻两条能级的间距为 $\hbar\omega$

晶格振动的量子化—声子(Phonon)

在经典理论中，这些谐振子的能量将是连续的，
但按照量子力学，能量则是量子化的， $\hbar\omega$ 的整数倍

→ $E = E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots,$

相应的能态 E_n 就可以认为是由 n 个能量为 $\hbar\omega$ 的
“激发量子”相加而成。

把晶格振动的能量量子 $\hbar\omega$ 称作 声子

晶格振动的量子化—声子(Phonon)

- 声子和光子相似——波的能量量子，光子是电磁波的能量量子，声子是格波的能量量子。
- 电磁波可以认为是光子流，同样，弹性声波可以认为是声子流，声子携带声波的能量和动量。
- 若格波频率为 ω ，波矢为 q ，则声子的能量是 $\hbar\omega$ ，(准)动量为 $\hbar q$

当电子、光子与晶格相互作用时，交换能量以声子为单元，电子获得能量，即吸收一个声子

声子与光子的比较

项目	光子	声子
粒子性	光电效应；康普顿效应	中子非弹性散射
能量	$\hbar\omega$	$\hbar\omega$
动量（准动量）	$\hbar k$ (k 是光子波矢)	$\hbar q$ (q 是声子波矢)
波动性	频率、波矢	频率、波矢
玻色子/费米子	玻色子	玻色子
是否需要媒质	不一定	需要
频率是否存在限制	不存在（电磁波）	存在（色散关系）
波能量	正比于光子数	正比于声子数（存在零点能）

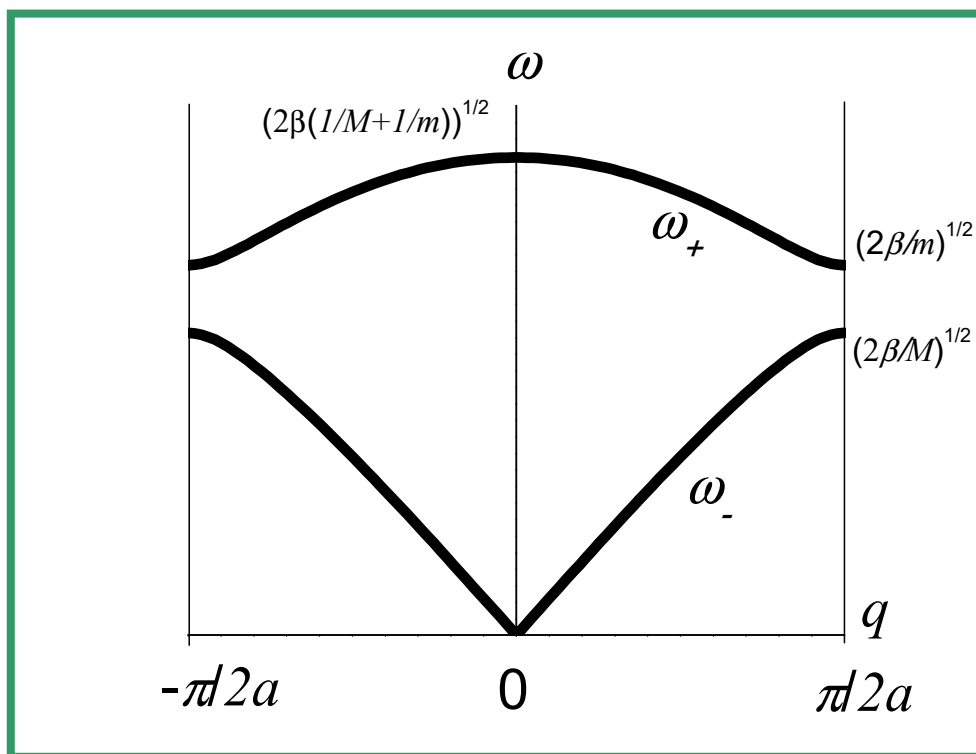
晶格振动的量子化—声子

周期性边界条件

$$q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h \quad (h = \text{整数})$$

ω 只能取一系列特定的值

每一个 ω_h 所对应的格波的能量是量子化的



晶格振动的量子化—声子

- 一个格波对应一种声子

格波处于 $(n+1/2)\hbar\omega$ 的本征态, 则有 n 个声子

q 的取值: $q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h \quad (h = \text{整数})$

晶体中的格波是所有原子都参与的振动, 含 N 个原子的晶体只有 $3N$ 个格波, 晶体振动能量就是 $3N$ 个格波能量之和, 在简谐近似下, 每个格波是一个简谐振动, 因而晶体总振动能量就等效于 $3N$ 个简谐振子的能量之和

$$E = E_n = (n + 1/2)\hbar\omega(q), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

$$E = \sum_{h=1}^{3N} \left(n_h + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_h$$

晶格振动的量子化—声子

声子是一种玻色子，服从玻色-爱因斯坦统计，即具有能量为 $\hbar\omega$ 的声子的平均数为：

即一个振动模式上
平均的声子占据数

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1}$$

但声子不是普通意义下的真实粒子，而是“准粒子”。
反映了晶体集体运动状态。

准动量 $\hbar q$ ，非物理动量

晶格振动的量子化—声子

具有能量为 $\hbar\omega$ 的声子的平均数为：

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1}$$

每一个格波的声子数都与温度有关，是温度的变量

平均声子数的大小定量地表示出一个格波被激发的程度

$T = 0$ $\bar{n} = 0$ 没有任何声子产生，即没有任何格波被激发

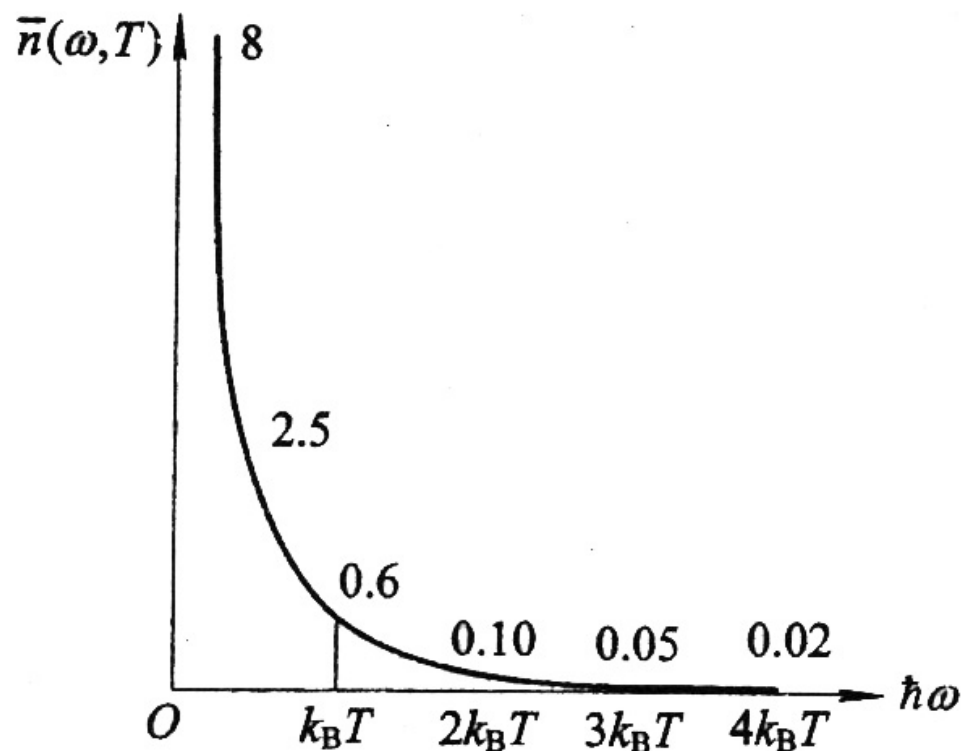
$\hbar\omega = k_B T$ $\bar{n} \approx 0.6$ 定性地认为： $\bar{n} \geq 0.6$ 的格波被激发

即温度为 T 时，只有 $\hbar\omega \leq k_B T$ 的格波才能被激发

晶格振动的量子化—声子

具有能量为 $\hbar\omega$ 的声子的平均数为：

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1}$$



有关，是温度的变量

出一个格波被激发的程度

生，即没有任何格波被激发

$\bar{n} \geq 0.6$ 的格波被激发

的格波才能被激发

晶格振动的量子化—声子

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1}$$

$$\text{高温时} \\ \approx k_B T / \hbar\omega$$

温度一定，一个光学波的声音数目多呢，还是声学波的声音数目多？

因为光学波的频率比声学波的频率高，所以 T 一定情况下，一个光学波的声音数目少于一个声学波的声音数目

对同一个振动模式，温度高时的声音数目多呢，还是温度低时的声音数目？

温度高时的声音数目多于温度低时的声音数目

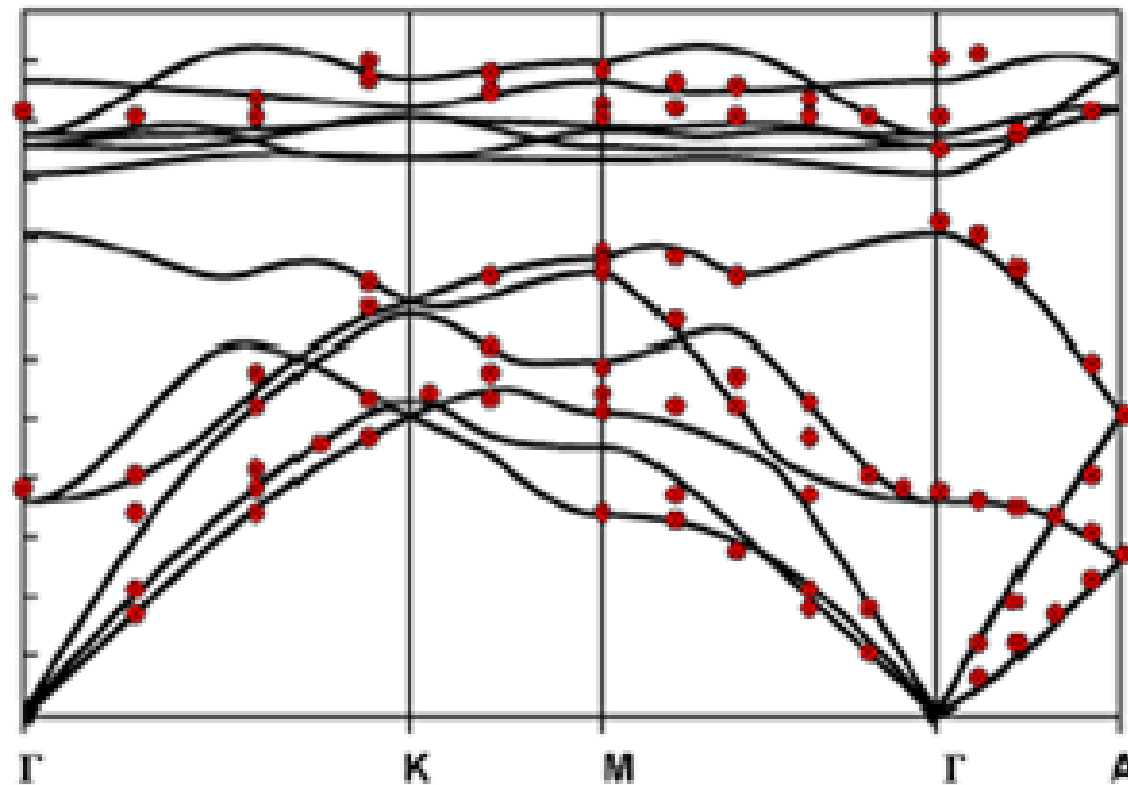
温度很高时，格波的声音数目与温度近似成正比

声子对材料性质的影响

- 热传导
 - 声子运动及其相互作用的结果
- 金属电阻随温度增加
 - 声子增多、对电子散射增强
- 超导现象
 - 声子与电子相互作用，使两个电子结合成为库珀对，从而产生超导现象（极低温下大量库珀对的有序凝聚态）

晶格振动谱的实验测量

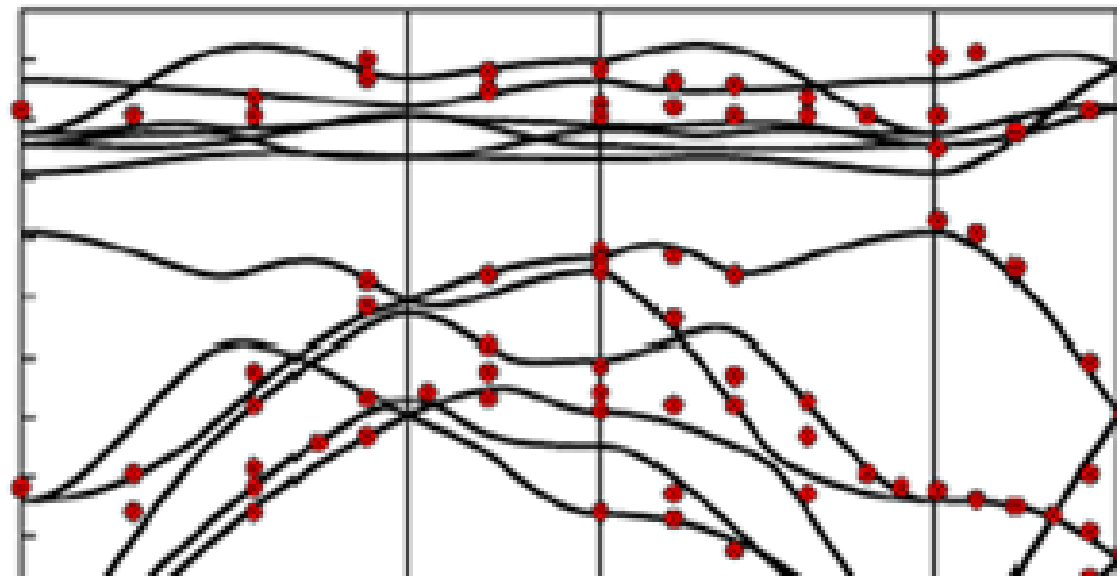
晶格振动频率与波矢之间的函数关系 (ω - q 关系) 称为格波的色散关系, 也称为晶格振动谱



Dispersion relation of AlN (MedeA-Phonon): Red circles represent inelastic X-ray scattering data [2].

晶格振动谱的实验测量

晶格振动频率与波矢之间的函数关系 (ω - q 关系) 称为格波的色散关系, 也称为晶格振动谱



晶格振动谱关系着晶体的许多性质, 因此确定其函数关系具有重要意义

测量原理: 格波与探测波间的相互作用

circles represent inelastic x-ray scattering data [2].

晶格振动谱的实验测量

最主要的方法：中子的非弹性散射

中子与格波非弹性散射过程的动量和能量守恒问题

入射中子束

动量 p , 能量

$$E = \frac{p^2}{2M_n}$$

部分中子受晶格振动影响，
发生非弹性散射过程，
能量发生变化，动量相应改变

出射后的中子

p'

$$E' = \frac{p'^2}{2M_n}$$

在中子流穿过晶体时，格波振动可以引起中子的非弹性散射，这种非弹性散射可以看成是吸收或发射声子的过程

中子的非弹性散射

如果碰撞过程中两粒子间只有动能的交换，粒子类型、其内部运动状态和数目并无变化，则称为弹性散射或弹性碰撞。如果碰撞过程中除了有动能交换外，粒子的数目、类型和内部状态有所改变或转化为其他粒子，则称为非弹性散射或非弹性碰撞

能量守恒关系：

$$\frac{p'^2}{2M_n} - \frac{p^2}{2M_n} = \pm \hbar \omega(q)$$

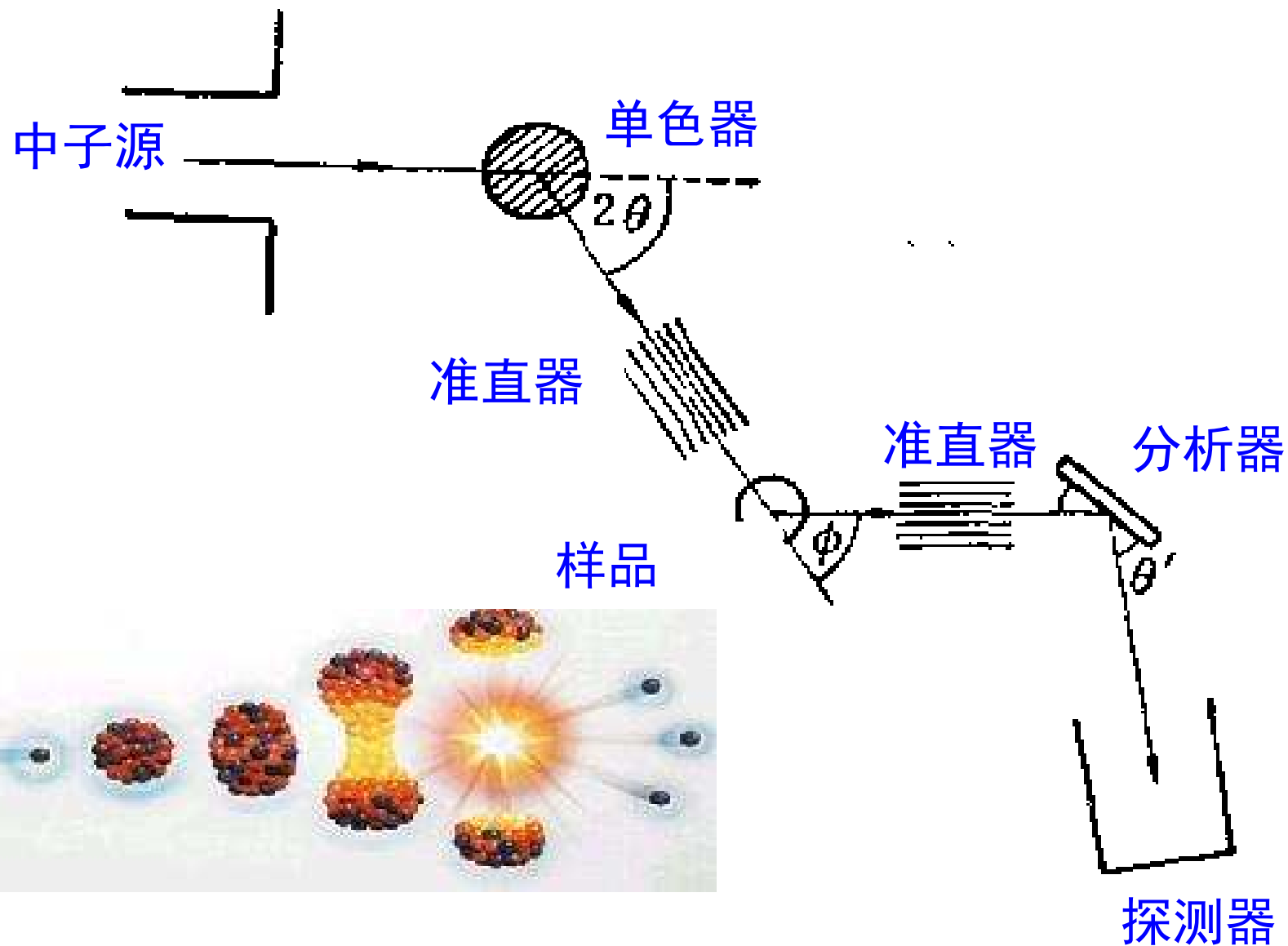
准动量守恒：

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = \pm \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{G}_n$$

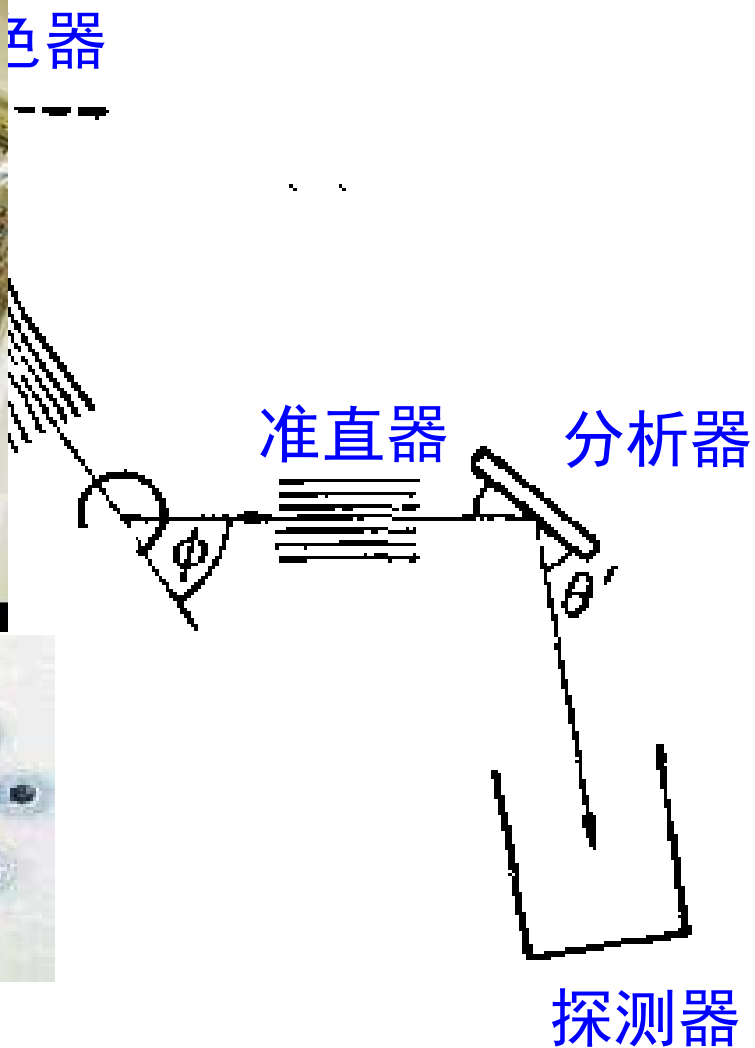
表示声子能量
+：吸收声子
-：发射声子

声子的准动量
准动量不是真实的动量

中子散射谱测量格波色散关系



中子散射谱测量格波色散关系



中子散射谱测量格波色散关系

- 测量过程
 - 单色器固定入射中子流的动量 p (同时固定能量 E)
 - 测量不同散射方向上的中子流的动量值 p'
 - 入射、出射方向由准直器决定
 - 分析器是单晶，利用其布拉格反射决定中子波长，从而得到动量幅值和中子能量
 - 根据能量守恒和准动量守恒，确定出格波的波矢 q 和能量 $\hbar\omega(q)$

中子衍射测试的优势

- 从能量上看
 - 声子能量（从测量结果看，约几十 meV）
 - 而中子能量，约0.02~0.04 eV
 - 对应于中子德布罗意波长，为2~3 埃
- 从动量上看
 - 声子的准动量、倒格矢都得限制在第一布里渊区，最大幅值小于 π/a
 - 中子的德布罗意波长约2~3埃，接近晶格常数，其波数接近声子准动量
- 能量、动量均接近，采用中子衍射测量声子代表的格波最为有利

中子衍射的缺点

需要核反应堆，建设和使用都不容易

晶格振动谱的实验测量

光学拉曼散射——光波与晶格振动的相互作用

能量守恒：入射光子能量 $\hbar\omega$ 和出射光子能量 $\hbar\omega'$

准动量守恒：入射光子动量 $\hbar q$ 和出射光子动量 $\hbar q'$

测量不同方向的散射光频率，
即获得声子的频率和相应的波数矢量

光子的散射

- 光与声学波相互作用
 - 散射光频率移动很少，称为布里渊散射
- 光与光学波相互作用-拉曼散射
 - 频率移动通常 $3 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{13}$ Hz
- 光子的频率移动
 - 斯塔克斯散射（频率小于入射频率）
 - 反斯塔克斯散射（频率大于入射频率）
- 缺点：只能测试长波声子(q 很小, $G_n=0$)

晶格振动和固体的热特性

- 一维原子链的振动
- 晶格振动的量子化-声子
- 固体热性质

人类认识热现象的历史

热现象是人类最早接触到的自然现象之一。

但是，对于热的本质却曾经有过长期的争论

人类认识热现象的历史



焦耳1818-1889

焦耳的工作为能量守恒定律—热力学第一定律提供了不可动摇的实验基础。
能量守恒定律是很少几条在经典物理和量子物理过程中都严格成立的定律

1840年

焦耳通过机械摩擦转换为热的实验给出了最精确的热功当量系数： $1\text{cal}=4.18\text{J}$

16世纪

德国医生迈尔提出热是能量的一种形式

伽利略和托里切利等人开始制造温度计

人类认识热现象的历史



克并

文提

建

1854

60年

展

运

建立了宏观物理量熵与微观状态的几率之间的关系，为量子物理的发展打开了大门——1900年普朗克在解释黑体辐射定律时，确定了两个重要的物理常数：普朗克常数 h 和波尔兹曼常数 k_B

波尔兹曼1844-1906

1840年

16世纪

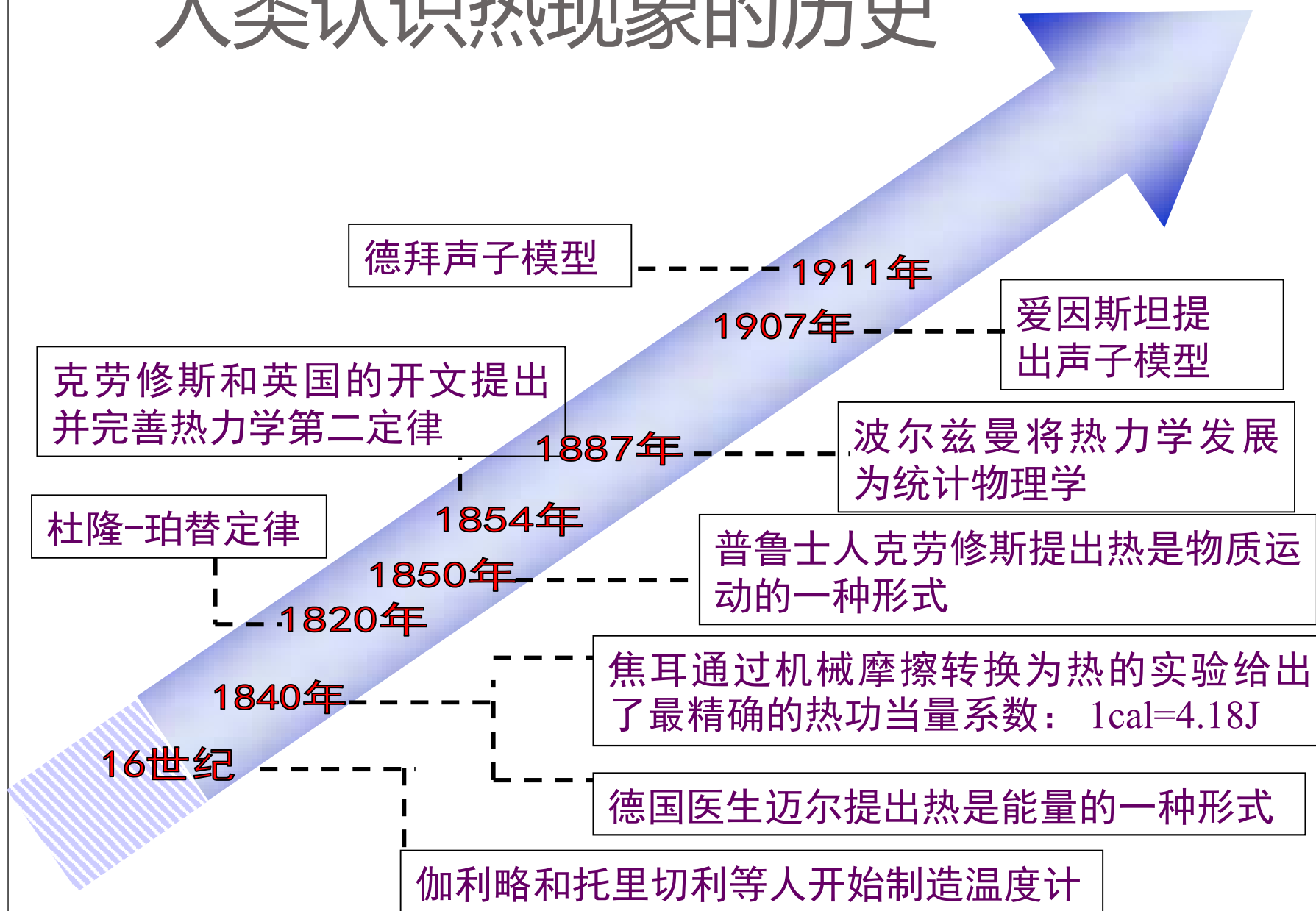
动的一种形式

焦耳通过机械摩擦转换为热的实验给出了最精确的热功当量系数： $1\text{cal}=4.18\text{J}$

德国医生迈尔提出热是能量的一种形式

伽利略和托里切利等人开始制造温度计

人类认识热现象的历史



- 晶格热容
 - 经典理论
 - 量子理论（爱因斯坦模型和德拜模型）
- 晶格的热传导
 - 声子气体的热传导
 - 声子碰撞——非简谐作用
- 晶格的热膨胀

晶格热容的概念

固体比热容(定体积热容) $C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$

比热容，又称比热容量，简称比热，是单位质量物质的热容量，即使单位质量物体改变单位温度时的吸收或释放的内能

固体热容主要来自于两个部分

晶格热容：来源于固体的晶格热运动

电子热容：来源于电子的热运动

仅在极低温下，对于金属比较显著
相比晶格热容，一般可忽略不计

晶格热容的概念

固体比热容(定体积热容) $C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$

比热容，又称比热容量，简称比热，是单位质量物质的热容量，即使单位质量物体改变单位温度时的吸收或释放的内能

固体的热容量是原子振动在宏观性质上的
一个最直接的表现

实验表明，在室温和更高的温度，几乎全部
单原子固体的比热容接近 $3Nk_B$ （杜隆-珀替定律）；
在低温，热容依 T^3 趋于零

晶格热容的经典模型

高温时，经典理论热容与实验结果吻合得很好

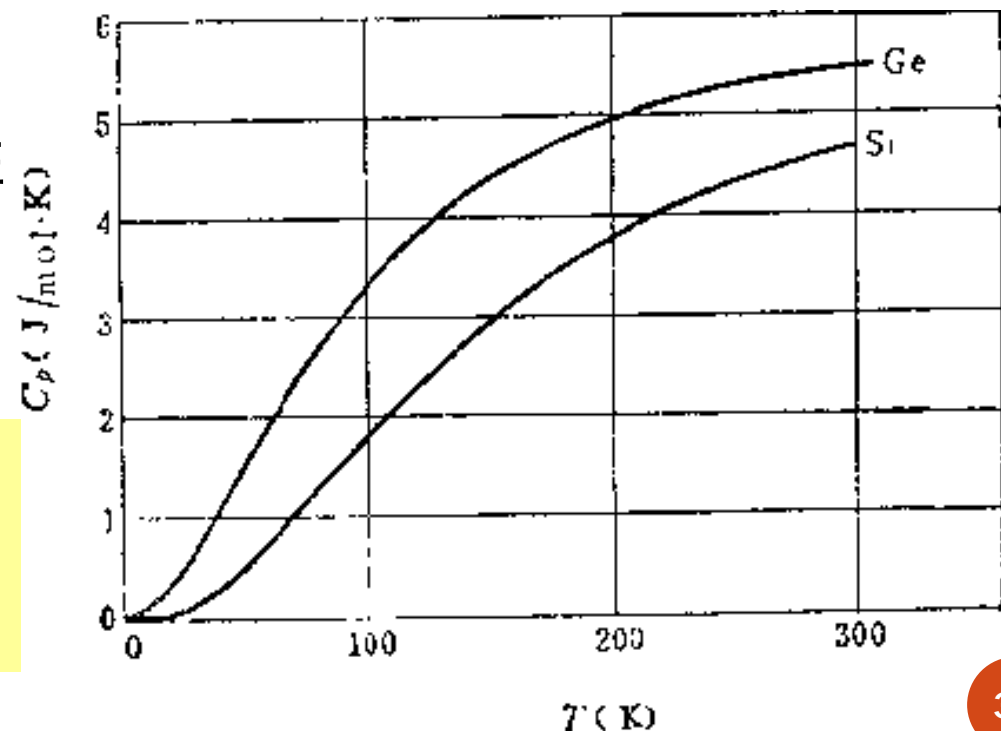
- 每一个简谐振动的平均能量为 $k_B T$
- 固体中含有 N 个原子，则有 $3N$ 个简谐振动模

$$\overline{E} = 3Nk_B T \quad C_V = 3Nk_B$$

经典理论认为：

热容是一个跟温度和材料性质无关的常数，即杜隆-珀替定律

低温时，测得热容不再保持常数，而随温度下降，最后趋近于零



- 晶格热容
 - 经典理论
 - 量子理论（爱因斯坦模型和德拜模型）
- 晶格的热传导
 - 声子气体的热传导
 - 声子碰撞——非简谐作用
- 晶格的热膨胀

晶格热容的量子模型

爱因斯坦发展了普朗克的量子假说，第一次提出了量子的热容理论。这项成就在量子理论的发展中占有重要的地位

各个简谐振动的能量本征值是量子化的：

$$E = U + \sum_{h=1}^{3N} \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_h = U + \frac{1}{2} \sum_{h=1}^{3N} \hbar \omega_h + \sum_{h=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_h}{\exp(\hbar \omega_h / k_B T) - 1}$$

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \sum_{h=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega_h}{\exp(\hbar \omega_h / k_B T) - 1} \right)$$

$$= k_B \sum_{h=1}^{3N} \frac{(\hbar \omega_h / k_B T)^2 \exp(\hbar \omega_h / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_h / k_B T) - 1]^2}$$

高温极限下的晶格热容

$$C_v = k_B \sum_{h=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_h / k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_h / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_h / k_B T) - 1]^2}$$

对于高温极限的情况： $k_B T \gg \hbar\omega_q \rightarrow \hbar\omega_q / k_B T \ll 1$

单个振动模式 q 的热容：

$$k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega_q/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1\right)^2} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)^2 \left(1 + \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} + \dots\right)}{\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T} + \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)^2 + \dots\right)^2} \approx k_B$$

高温极限下的晶格热容

$$C_v = k_B \sum_{h=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_h / k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_h / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_h / k_B T) - 1]^2}$$

对于高温极限的情况： $k_B T \gg \hbar\omega_q \rightarrow \hbar\omega_q / k_B T \ll 1$

单个振动模式 q 的热容：

$$k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega_q/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1\right)^2} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)^2 \left(1 + \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} + \dots\right)}{\left(\hbar\omega_q + 1 \left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)^2 + \dots\right)^2} \approx k_B$$


在较高温度时，杜隆-珀替定律成立。即当振子的能量远远大于能量的量子 ($\hbar\omega_q$) 时，量子化效应就可以忽略

低温极限下的晶格热容

$$C_v = k_B \sum_{h=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_h / k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_h / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_h / k_B T) - 1]^2}$$

对于低温极限的情况： $k_B T \ll \hbar\omega_q$

单个振动模式 q 的热容：


$$\approx k_B \left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega_q / k_B T}$$

这时由于 $(-\hbar\omega_q / k_B T)$ 为很大的负值，振子对热容的贡献将十分小。根据量子理论，当温度 T 趋于零时，晶体的热容将趋于零。从物理上看，声子被冻结在基态，很难被激发，因而对热容的贡献趋向于零

晶格比热的量子模型

$$C_v = k_B \sum_{h=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_h / k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_h / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_h / k_B T) - 1]^2}$$

对于实际晶体，要精确计算 每一个 ω_h 是很困难的，
需要采用近似模型处理，一般采用

—— 爱因斯坦模型和德拜模型

比热容的计算-爱因斯坦模型

- 基本假设
 - 晶格中所有原子都具有统一振动频率 ω_0
 - 所有原子的振动是独立的
 - 假设有 N 个原子

与格波理论的不同之处：

格波中所有原子的振动是关联的

同一模式下的原子振动相位是由原子间位置关系决定

不同模式下的格波频率不同

比热容的计算-爱因斯坦模型

- 基本假设
 - 晶格中所有原子都具有统一振动频率 ω_0
 - 所有原子的振动是独立的
 - 假设有 N 个原子

$$C_v = k_B \sum_{h=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_h / k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_h / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_h / k_B T) - 1]^2}$$

$$C_V = 3Nk_B \frac{(\hbar\omega_0 / k_B T)^2 e^{\hbar\omega_0 / k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0 / k_B T} - 1)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

称为爱因斯坦温度 $\theta_E = \hbar\omega_0 / k_B$

爱因斯坦模型的高、低温近似结果

高温近似：

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

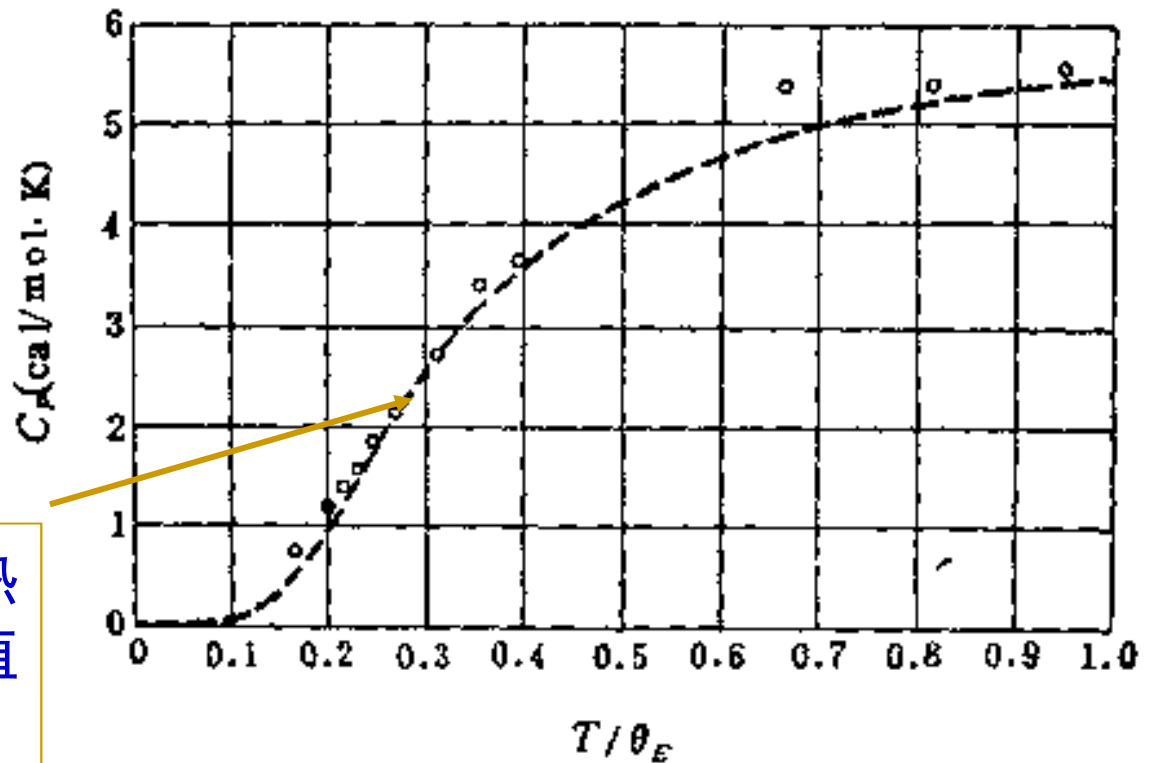
与经典理论
相吻合

低温近似：

$$C_V \approx 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

爱因斯坦模型的问题

爱因斯坦模型较经典模型的改进明显，
阐明低温热容趋于零的基本原因



爱因斯坦模型低温段热容下降很陡，与实验值
有不相符的问题

金刚石热容实验值

问题的原因

爱因斯坦把固体中各原子的振动看作相互独立的，因而 $3N$ 个振动模式的频率是相等的

原子与原子间的相互作用是很强的，晶格振动是以格波的形式存在，不同格波之间的频率不完全相同，而且有一定分布爱因斯坦模型等效于所有的格波频率相同过于简单



德 拜 模 型

德拜 (Debye, Peter Joseph Wilhelm)

德拜早期从事固体物理的研究工作。1912年他改进了爱因斯坦的固体比热容公式,得出在常温时服从杜隆-珀替定律,在温度 $T \rightarrow 0$ 时和 T^3 成正比的正确比热容公式。他在导出这个公式时,引进了**德拜温度 Θ_D** 的概念。每种固体都有特定的 Θ_D 值。



1884-1966

德拜模型

- 德拜模型考虑到了格波的频率分布
 - 把晶体当作弹性介质来处理（即长波极限）
 - 对于一定的波数矢量 q

$$\begin{array}{ll} \text{1个纵波} : & \omega = C_l q \\ \text{2个独立横波} : & \omega = C_t q \end{array} \quad C_i: \text{波速}$$

不同波矢 q 的纵波和横波构成晶格的全部振动模式

振动模在q空间的分布

q 值的密度(只考虑声学波)

- “ q 空间”形成均匀分布的点，密度为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$

准连续近似

- 在 ω 到 $\omega+d\omega$ 区间内的振动模的数目

$$\Delta n = g(\omega)\Delta\omega$$

$g(\omega)$ 就是振动的频率分布函数或振动模的态密度函数，表征振动模频率的分布状况

振动模的态密度函数 $g(\omega)$ 与 ω 成平方关系

- 考虑纵波

ω 到 $\omega+d\omega$, 波数从 q 变化为 $dq+q$

$$q = \frac{\omega}{C_l} \rightarrow q + dq = \frac{\omega + d\omega}{C_l}$$

纵波数目为:
$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2 C_l^3} \omega^2 d\omega$$

横波波数目为:
$$\frac{V}{\pi^2 C_t^3} \omega^2 d\omega$$

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \omega^2 \quad \frac{1}{\bar{C}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right)$$

有限模式对 $g(\omega)$ 的限制

- 晶体的声学波自由度只能是 $3N$
- 假设当 ω 大于某一个 ω_m 的短波实际上不存在，而对于小于 ω_m 的振动都应用弹性波近似

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N$$

$$\omega_m = \bar{C} \left[6\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{1/3}$$

根据德拜模型的晶格比热容

- 根据振动频率分布函数，可写出晶体的热容

$$C_V(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)^2} g(\omega) d\omega$$
$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \omega^2$$
$$= \frac{3Vk_B}{2\pi^2 \bar{C}^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)^2} \omega^2 d\omega$$

根据德拜模型的晶格比热容

$$C_V(T) = \frac{3Vk_B}{2\pi^2 \left(\omega_m^3 \frac{V}{6\pi^2 N} \right)} \int_0^{\omega_m} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right)^2} \omega^2 d\omega$$

$$= \frac{9Nk_B}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right)^2} \omega^2 d\omega$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_m} \right)^3 \int_0^{\hbar\omega_m/k_B T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \quad (\xi = \hbar\omega/k_B T)$$

$$\omega_m = \bar{C} \left[6\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{1/3}$$

德拜温度

- 德拜热容函数中只包含一个参数 ω_m
- 德拜温度

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_m}{k_B}$$

$$\omega_m = \bar{C} \left[6\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{1/3}$$

- 晶体的热容量特征完全可以由德拜温度确定

$$C_V(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

德拜理论的高、低温极限

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_m}{k_B}$$
$$\xi = \hbar \omega / k_B T$$

- 高温条件下 $\xi \ll 1$

$$C_V(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

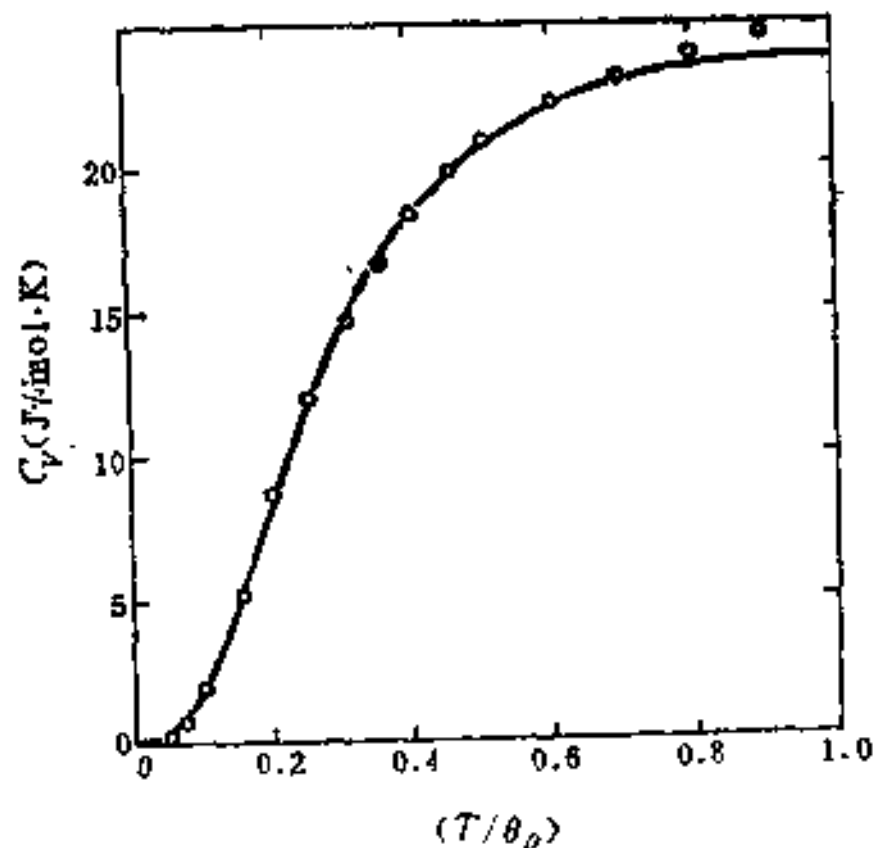
$$\approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \xi^2 d\xi = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B$$

- 低温条件下 $\xi \gg 1$

$$C_V\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \rightarrow 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad T \rightarrow 0K$$

德拜理论与实验比较



德拜理论与实验比较（银的测量值）

爱因斯坦模型：振动是独立的，并且具有相同的频率

德拜模型：考虑了频率分布

电子热容

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dU}{dT} = \frac{\pi^2}{3} (k_B^2 T) g(E_F) = \frac{\pi^2}{3} (k_B^2 T) \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F} \\ &= \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \end{aligned}$$

金属中自由电子贡献的热容
约为理想气体常数的百分之一

- 晶格热容
 - 经典理论
 - 量子理论（爱因斯坦模型和德拜模型）
- 晶格的热传导
 - 声子气体的热传导
 - 声子碰撞——非简谐作用
- 晶格的热膨胀

热传导现象

- 固体中温度分布不均匀时，将会有热能从高温区域流向低温区域，这种现象称为热传导现象

热流密度 j : 单位时间内通过单位截面传输的热能

热流密度 j 与
温度梯度呈正比: $j = -\kappa \frac{dT}{dx}$

比例系数 κ 称为热传导系数或者热导率

负号表示热能传输总是从高温流向低温

固体的热传导机制

- 电子热导：电子运动传热
- 晶格热导：格波传递热能
(绝缘体和一般半导体的热传导)

晶格热导不是格波的“自由”传播，属于无规则运动
与气体的热传导有很相似之处

气体热传导的微观解释：当气体分子从温度高的区域运动到温度低的区域时，它将通过碰撞把携带的较高平均能量传给其它分子。反之，通过碰撞获得能量

分子间的碰撞对气体导热有决定作用。气体导热可以看做是在一个自由程内，冷热分子相互交换位置的结果

声子“气体”传热的物理过程

“声子”气体，模式平均声子数 $\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1}$

存在温度梯度，“声子气体”的密度分布不均匀
高温区声子密度高，低温区声子密度低

“声子气体”在无规则的运动基础上产生平均定向运动，即扩散运动。声子是晶格振动的能量量子，声子的定向运动就以为这有热流，热流的方向就是声子平均的定向运动的方向，晶格热传导可以看作声子扩散运动的结果

$$j = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v \lambda v_0$$

热运动的
平均速度

比热容

自由程

声子的平均自由程

- 声子平均自由程:
 - 声子之间的相互碰撞决定 λ_1
 - 固体中缺陷和边界对声子的散射决定 λ_2

总平均自由程:

总平均自由程的倒数等于各平均自由程倒数之和

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i}$$

- 晶格热容
 - 经典理论
 - 量子理论（爱因斯坦模型和德拜模型）
- 晶格的热传导
 - 声子气体的热传导
 - 声子碰撞
- 晶格的热膨胀

声子之间的碰撞

- 声子间的相互碰撞，即是不同格波之间的相互作用，属于非简谐作用
 - 非简谐作用使不同格波之间存在一定的耦合

三声子过程：两个声子碰撞产生另外一个声子

$$\text{能量守恒} \rightarrow \hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_{q_3}$$

$$\text{准动量守恒} \rightarrow \hbar q_1 + \hbar q_2 = \hbar q_3 + \hbar G_n$$

声子的碰撞将限制声子自由程，降低晶格热导率

声子间碰撞决定的 声子自由程密切依赖于温度

温度很高时

$T \gg \Theta_D$, 模式平均声子数正比于温度 T $\bar{n} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega_q}$

声子数增加, 自由程减小, 热导率与温度成反比

温度很低时

$T \ll \Theta_D$, 每个模式的平均声子数趋于0

自由程将很迅速地增大, 晶格热导率增大

限制声子平均自由程的其他因素

- 固体中存在的缺陷（包括晶体的不均匀性、多晶体晶界、表面、杂质等）
- 低温下
 - 自由程将主要由声子与缺陷之间的散射决定
- 在更低温度下
 - 样品表面散射已成为主要限制自由程的因素，
 - 尺寸小的样品自由程更短，热导更低

- 晶格热容
 - 经典理论
 - 量子理论（爱因斯坦模型和德拜模型）
- 晶格的热传导
 - 声子气体的热传导
 - 声子碰撞
- 晶格的热膨胀

一维晶体中某两个原子平均距离

- 晶体中的A原子固定在原点，B原子的平衡位置在 r_0 ，两个原子的相互作用势能 V

$$V(r_0 + \delta) = V(r_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r_0} \delta + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3} \right)_{r_0} \delta^3 + \dots$$

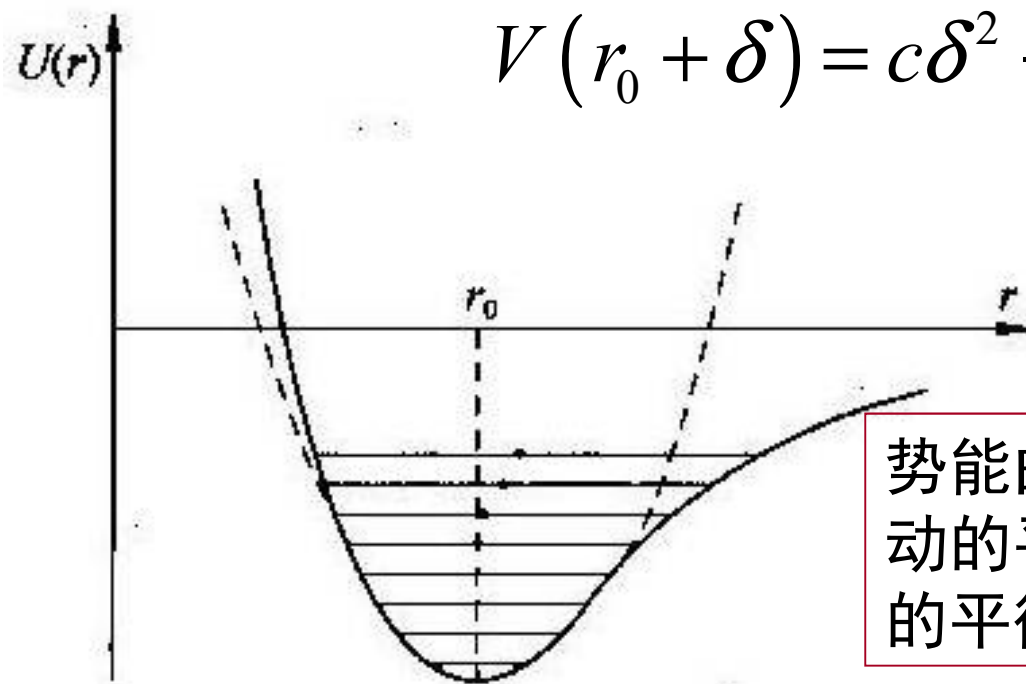
简谐近似

非简谐近似

在任何温度下，原子做简谐振动

温度低振幅小，温度高振幅大，
但平均位置在 r_0 ，所以无膨胀

一维晶体中某两个原子平均距离



$$V(r_0 + \delta) = c\delta^2 - g\delta^3 - f\delta^4$$

非简谐近似

势能曲线就不对称，原子振动的平衡位置就不再是原来的平衡位置

当温度升高，原子平衡位置向右移动，
原子距离增大，显示出热膨胀

第七部分：固体的热特性和声子

- 绝热近似——核的运动与电子的运动可以分离

- 一维原子链的振动

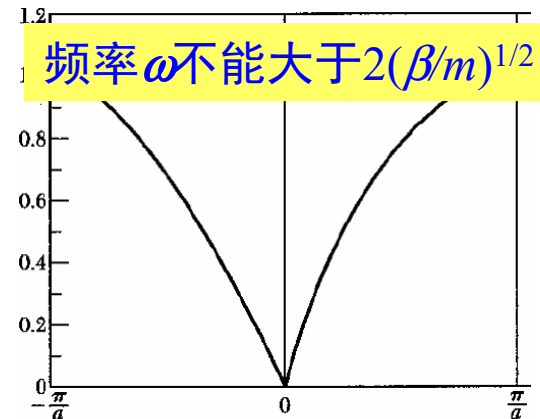
$$m\ddot{\mu}_n = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$

- 简谐近似
- 格波波矢的取值仅在第一布里渊区——对比布洛赫波
- 色散关系

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{aq}{2}\right) \right|$$

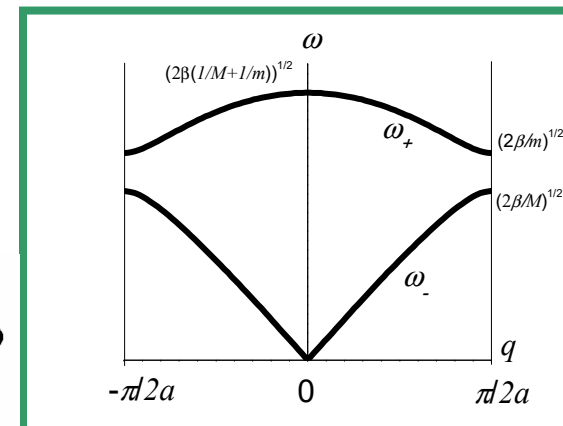
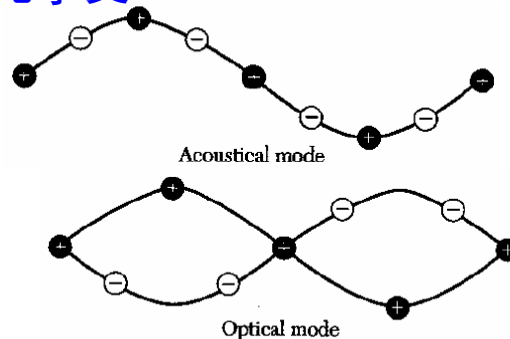
$\lambda \gg a$ 时(长波极限), $q \rightarrow 0$:

$$\omega \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \frac{1}{2} aq \right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} q$$



- 一维双原子链的振动

- 色散关系——声学支和光学支
- 长波极限
- 带隙的形成
- 三维晶格中的格波



第七部分：固体的热特性和声子

- 离子晶体中的长光学波

- 极化激元
- 表面等离子激元

- 声子与热特性

- 声子——晶格振动的能量子
- 平均声子数——波色-爱因斯坦分布
- 单个声子的热容

$$Cv \left\{ \begin{array}{l} \approx k_B \\ \approx k_B \left(\frac{\hbar \omega_q}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar \omega_q / k_B T} \end{array} \right.$$

- 爱因斯坦模型和德拜模型——了解

$$C_V \approx 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

- 声子气的热传导
- 声子的碰撞
- 晶格的热膨胀

