基于的材料热物性第一性原理计算理论总结

摘 要：是一款基于第一性原理方法计算材料热导率的软件，采用语言编写，利用了并行计算、晶体对称性等技巧提升运行速度。可以在考虑三声子散射和同位素散射的情况下分析声子色散和态密度特性、块体材料和纳米线材料热导率的功能。但是微纳材料具有多样的尺寸和内部结构，比如薄膜材料、合金半导体材料等等，这些不同都会对热导率造成影响，因此时常需要修改代码以满足特定科研需求。但是，由于代码涉及到的理论很多很杂，分散在不同的文献中，对初学者很不友好。因此，本文专门围绕这个软件设计的理论进行了总结，统一了不同文献中的表达，希望能够为没有相关基础的同志提供友好的一条龙服务。

第一章 晶格振动的经典理论

第一性原理热导率计算问题的最简单形式就是计算单晶体材料的热导率。单晶意味着所考虑的材料由严格周期性排列的点阵（单个晶胞）构成，没有杂质、错位、缺陷等因素的影响。体材料意味着所考虑的材料体积足够大，以至于任何一个点阵所处的化学环境可以被视作相同。由于所考虑的材料为半导体或绝缘体，因此热量主要由声子传导。为了计算声子的输运性质，首先需要准确描述声子本身的性质，比如声子的色散曲线、态密度等。这些性质的获取基于经典力学框架下的晶格振动理论，因此第一章首先介绍经典理论如何描述声子。

如上所述，我们考虑的对象是三维空间中无限周期性排列的晶体，但是我们实际上无法考虑无限大的晶体，因此实际上所考虑的对象是从无限大晶体中抽取出的一个包含个原胞的晶格系统，其中分别表示沿三个方向延伸的晶胞数目。在足够大的情况下，可以认为从这个系统中所获取的信息足以代表整个无限大的材料。为了描述这个系统中每一个原子的位置，需要用到两个参数和，分别表示该原子所处的点阵的位置以及该点阵中的原子序号。比如说，对于金刚石结构，一个点阵包含两个原子，则将从中取值，而从取值。于是这个系统中任意一个原子的位移可以表示为。\*\*\*(把原胞相关的内容与离散傅里叶变换加进去)

经典理论的思路就是对所考虑的晶体系统中的每个原子列出牛顿第二定律方程，然后分析原子的振动规律。为了方便地求出原子间的相互作用力，可以先写出整个系统的统一的势能，然后再对相应原子的位移求导。设系统总势能为，并假定原子在平衡位置附近作微小的振动，因此系统的总能量可以展开为高阶微分和原子位移的形式：



式中代表单个原子的振动自由度，分别沿三个方向。和分别代表总势能展开式中的二阶系数和三阶系数，即，，又被分别称为二阶力常数与三阶力常数。从物理的角度上看，二阶力常数表示的是晶体系统中两个原子之间相对位置变化所引起的势能变化，像是两个天体之间的引力势能。同样三阶力常数表示三个原子的相对位置所引起的势能的变化。式中忽略了一阶项，因为原子的位移为0时势能对位移的一阶导数即原子处于平衡位置时的受力，自然应该等于零。考察位于原胞中的原子，其在方向上所受的外力应为：



因此该原子的牛顿第二定律方程为：



推导上式时忽略了势能中的三阶项，因为在原子微小位移的假定下，三阶项相对二阶项是小量。实际上后面会看到此处只考虑二阶项是建立声子理论的必要条件，如果在此处考虑三阶项，则声子这个概念本身也无法产生。

上面只列出了一个代表性的方程，是一个关于不同原子不同自由度上的位移的线性微分方程。为了求解位移，应该联立所有自由度上的方程。方程的总数等于自由度总数，即，其中分别代表可取值的个数。

接下来需要猜测该方程组的解的形式。对于这种形式的微分方程（组），最简化的问题即弹簧振子问题，仅含一个自由度，且位移结果为简谐形式。一维弹簧振子链也具有同样形式的方程，每个原子的位移可以写成不同简谐波的叠加，不同简谐波以波数的不同区分，每一个简谐波成分都是振动方程的一个解。（大部分振动力学或者固体物理学的教材中都会包含一维弹簧振子链的理论推导，其实就是采用了离散空间的傅里叶变换\*\*\*）。于是可以假定也具有平面简谐波的叠加形式，作为试探解：



的取值范围包含对三个原胞做离散离散傅里叶变换所得的所有频域中的点。方程右边的每一个分量所表示的物理图像即原子振动形成的传播方向沿的简谐波。

按照之前的论述，每个简谐波所造成的位移都应该是方程的一个解。把波数为的简谐波代入中，得：



这个过程其实就是对方程两端使用了傅里叶变换，把线性微分方程组转换成了普通的线性方程组。于是求解方程组的问题就变成了求解一个线性代数问题，求解的结果即为波矢所对应的简谐波成分的振幅。需要特别注意的是上式中所遍历的范围并不是所考虑的平行六面体超晶胞中的点阵。实际上的取值范围是这个超晶胞周期排列后获取的第一布里渊区中的点阵，关于这一点很快会在后面进一步阐述。

式仍然代表着个方程。利用平移对称性（也就是点阵在三维空间的周期性）可以进一步把求解过程大大简化。由平移对称性可知，在晶格系统中，相对位置相同的所有原子对应该具有相同的二阶力常数，因为所有相对位置相同的原子对都可以被视为某对原子平移“复制”的结果。于是位于位置原胞处的原子与位于原胞处的原子之间的作用力应当等同于位于原胞处的原子与位于原胞的原子(即位于原点的原胞)之间作用力相同，即



考虑了这个特性之后，只需要考虑位于原点处的晶胞中包含的原子即可代表其他格点！把式代入到式中，即得



其中



式相对式来说，由于只考虑了平移对称性，不再需要对每个列方程，只需考虑的情况即可。于是矩阵维数降为阶，很容易求解。

值得注意的是，通过推导会发现，式实际上与推导所得结果并不完全相同，而是在系数上有所变化，即原本公式中的 被修改为了。如此修改对原方程有什么影响？从可以看出，这样修改会让的解与原来相比改变一个系数\*\*\*，除了求解位移时需要加权以外，没有其他的影响（为了表示出修改前的向量与修改后的向量的区别，修改后用表示）。也就是说，式应该改为质量加权的形式。这么修改有什么作用？第二章将会看到声子简正位移和简正动量的求解必须依赖于质量加权，此处的修改实际上是对后续计算的铺垫。

式所代表的方程组可以通过线性代数方法简单求解（实际上可以看出是一个特征值问题，其中是特征值）。在分析式的求解结果之前，首先需要解决之前遗留的关于对求和时的取值范围的问题：

考虑在无限大的材料中分析某一个原子（简单起见，假定位于原点）的受力。通常来说，原子之间的相互作用力随着相对位置的增大而快速衰减，因此距离原点较远处的原子对位于原点的原子的作用力可以忽略。于是可以设定一个截断范围，该原子附近的其他原子对它的作用力。对于无限大问题，似乎很容易按照某种准则找出所需要考虑的原子范围，然而，对于个原胞所组成的平行六面体结构的超晶胞，由于平行六面体具有边界，对其中的任意一个原子，似乎很难找到合理的截断范围。举例来说，平行六面体角点上的这个原子，在它附近仅有的原子是被我们考虑在内的，剩下的难道就不考虑了吗？这么做显然不对。实际上的代码中对求和时所考虑的范围是由超晶胞周期阵列之后所形成的第一布里渊区内的所有晶胞，比如\*\*\*

式所代表的特征值问题可以写成矩阵特征值问题的形式，即：



显然代表以为元素所组成的矩阵。实际上是一个厄尔米特矩阵（证明可见附录），因此式的求解结果必然包括用表示的个实特征值以及个正交的单位特征向量。的物理意义显然就是波矢为的简谐波的第个频率。的物理意义是波矢为的简谐波的第个振幅矢量，其包含了原胞中所有不同原子的振动振幅。第二章会看到，的含义其实就是固体物理中常说的声子支。于是由的数值就可以作出色散曲线。

为了便于使用，也可以按照不同的原子把划分为份，每份即为原子所对应的振幅矢量。此处特别强调一个显而易见的细节，如果已经归一化，那么显然就不是归一化的，尽管看起来这种表示方式很容易让人误解为单位向量。这一点在超晶格第一性原理计算公式中会再次出现。

另一个有趣的事实是，没有任何数学条件约束必须与波矢垂直或者平行，因此并不是所有简谐波都可以被分类为横波或者纵波。事实上，只有少数波矢方向沿着高对称路径方向的晶格波的振幅才与波矢方向平行或垂直，而这恰恰是我们所关心的部分，也是常常被用来画色散曲线的波矢方向。

如果从矩阵的角度看待，还有一个更强的性质，也会在第二章被使用到。由于正交归一，把按列拼在一起，可以形成一个酉矩阵。显然由酉矩阵的性质，把该矩阵逐行提取所形成的向量组也应该是相互正交归一的。按列求和的性质与按行求和的性质可以分别写为以下两式：





经典理论的目的是在牛顿力学的框架下求出晶格系统中每个原子的位移随时间的变化关系。然而，上面的推导全部严格依赖于一些必要的条件，比如不考虑三阶力常数、严格周期性等等。一旦这些条件不再满足，经典体系下基于微分方程组求解的方法将会面临极大的困难。另一方面，我们始终都在用简谐波的概念，还并没有引入声子的概念。但是不论如何，第一章所求出的声子色散关系、原子振幅向量等重要信息是非常有用的。第二章将会在第一章的基础之上，用量子理论分析同样的问题。声子的概念会被引入，它本身是一种理解晶格力学问题的全新视角，同时也会给经典理论无法考虑的一些条件打开一扇窗。

小结：第一章介绍了处理声子问题时采用的基本模型和物理图像。基于经典牛顿力学建立了原子振动方程组，并且采用傅里叶变换的方法对方程组进行化简，将方程求解转为简单的线性代数问题。利用平移对称性大大简化了线性方程数，使得对某个确定的波矢来说，所需求解的线性方程维数从维降到维。该线性方程组的求解本质上是一个动力矩阵的特征值问题。其特征值为简谐波频率的平方，而特征向量表示简谐波的振幅向量。由于动力矩阵是一个厄尔米特矩阵，因此其特征向量可以被拼成一个酉矩阵，于是不论按行提取还是按列提取向量，都具有正交归一的性质。

第二章 晶格振动的量子理论

使用量子力学求解问题的基本范式是写出所考虑的系统的哈密顿量，然后求解基于该哈密顿量的薛定谔方程。为了使用量子理论求解晶格振动问题，仍然考虑第一章中的的超晶胞，首先写出系统的哈密顿量：



为动能，可以用每个原子的动量表达为：



为势能，即式。为方便起见，在这里再写一遍：



第一章利用简谐波展开（或者说三维空间的离散傅里叶变换）的方法，把关于原子位移的微分方程转化为关于简谐波振幅矢量的代数方程，使得问题简化。其作用尤其在于把原方程中出现在未知数中的参数以的形式显式地暴露出来，从而有机会使用平移对称性进行简化。受此启发，首先把进行三维傅里叶展开：



容易写出其反变换：



与第一章相同，求和中的取值范围包括倒逆晶胞中的所有点阵点。\*\*\*

特别强调这里的变换与第一章中变换的区别除了一个无关紧要的系数之外，仅有一个表示时间周期性的因子。因为第一章希望用简谐波展开的方法同时表示原子位移随空间和时间的变化，但是在此处，书写哈密顿量的过程与时间是无关的。

由以及，哈密顿量中的势能部分可以表示为：



类似经典理论中的推导，考虑使用平移对称性简化公式。上式可以转化为：



首先考虑对所有包含的项进行求和，可得：



在一维的情况下式是一个傅里叶级数的基本定理，很容易推广到三维。将代入，并且进一步考虑对的求和，可得：



其中



由于采取了广义坐标表示二阶势能，相应地广义动量也应该写成广义动量的形式。该广义坐标对应的广义动量可以通过拉格朗日量和广义动量之间的关系求出，即：



上式中的最后一个等号是由于中不显含。所以只需要把动能转换成广义速度的形式，然后再对广义速度求导就可以求出相应的广义动量了！显然动能在原坐标下表示为：



把式代入式后，动能可表示为：



于是动量对任意一个广义速度求导的结果为：



特意提醒一下，式对求导的结果并不是把式中的去掉就好了！如果那样的话会与差一个的系数。这是因为当时中也包含项！考虑到式，最终简化的广义动量形式为：



上式也是傅里叶变换。于是其反变换也容易求出：



把式代入式，动能部分可以由广义动量表示为：



经过相同的步骤，式中的三阶势能项也可以用广义坐标表示为（详细过程见附录\*\*\*）：



其中



别忘了第一章提到的的含义是决定三原子势能的三阶力常数！

顺便一提，第三章会看到式中的函数本质上就是三声子散射中对声子动量守恒的要求。只有的恰好等于倒格矢的整数倍时，由引起的三声子散射过程才能够发生！

尽管利用傅里叶变换得到的广义坐标之后，式与的形式已经得到简化，但是还没有简化到能够接受的程度。只有最简单的哈密顿量所对应的薛定谔方程才有可能被求解！所以需要继续简化。从矩阵的角度，注意到其实可以被看成由构成的矩阵与由构成的向量之间相互作用的结果。另一方面，与第一章动力矩阵中的是相同的，仅相差一个常数而已。由式，动力矩阵作用在特征向量上之后将会得到特征值乘特征向量的简单形式。于是，如果想办法把分解到上，说不定就可以大大化简式！

比如，通过简单尝试，容易建立与的如下的转换关系：



接下来我们把叫做简正坐标。马上将会验证这种形式的转换关系和简正坐标恰好就能够把变成非常简单的形式。在这之前首先建立起获取简正坐标的逆变换：



以及简正坐标对应的简正动量的转换关系：





推导式与推导的过程完全相同，也利用了拉格朗日量对简正速度的求导。

把式代入到式中，并考虑和，经过一番计算，可以发现二阶势能极大地简化为：



同样地，把代入到式中，并考虑到，动能将会被简化为：



在忽略三阶势能项的前提下，哈密顿量可以写为对不同波矢和声子支求和的形式：



上面形式的哈密顿量大大简化了求解薛定谔方程的难度！这种简化有两方面，首先，我们把哈密顿量写成了不同参数对应的子哈密顿量的和。因此，根据薛定谔方程的特点，可以独立求解每一个所对应的子哈密顿量的薛定谔方程，最终所得波函数的乘积（称为态的波函数）就是总哈密顿量对应的薛定谔方程的波函数解；另一方面，对于每一个来说，形式的薛定谔方程与一维量子谐振子的哈密顿量具有相同形式！于是可以类似一维量子谐振子的方式（可见附录）引入产生算子和湮灭算子求解哈密顿量。对的哈密顿量，产生算子和湮灭算子分别为：





可以看出与恰好互为共轭。另一方面，从，向和转化的关系为：





于是哈密顿量变为：



按照一维量子谐振子的处理思路，所对应的某个波函数可以写成的形式，尽管并不知道波函数的具体形式。其中表示对应的不同波函数的阶数，且该波函数对应的能量为，即



产生算符与湮灭算符作用于该波函数后将会分别使得该波函数的阶数上升一或者下降一，即





从看到，对于态上不同阶的波函数来说，相邻两阶波函数之间的能量均相差一个常数能量子。于是，我们有两个角度看待的波函数。对于，一方面，我们可以说态上波函数的阶数是；另一方面，我们也可以说态含有个能量为的能量子，其实也就是声子的概念。于是声子就是用量子力学方法描述晶格振动问题时的能量子，就是声子的波数，就是声子支。顺便一提，由于波函数的阶数当然可以大于一，因此同处态的声子的个数也可以大于一，这就是为什么声子是玻色子。

小结：第二章用量子力学理论考察了晶格系统的力学问题，并阐明了声子的概念。哈密顿量的简化分为三步，首先，哈密顿量可以用原子的位移和动量写出；然后，通过三维离散傅里叶变换，原子的位移和动量可以用广义位移和广义动量代替；最后，引入第一章中通过经典力学计算出的动力矩阵的特征向量，把哈密顿量化简为类似一维量子谐振子叠加的形式。通过一维量子谐振子的求解方法，声子的概念被阐明为波函数升阶或者降阶时的能量子，声子的数量即为对应声子态的波函数的阶数。

到目前为止，我们只考虑了哈密顿量中二阶势能项的影响。如果考虑到三阶项，哈密顿量的形式将会复杂到无法求解。因此，通常在合适的情况下，把包括三阶势函数在内的哈密顿量视作微扰以简化问题。从量子力学的含时微扰理论可知，微扰会使得系统的总波函数发生改变。在这个过程中，某些态的波函数阶数下降了，另一些态的波函数阶数上升了。从声子的角度看，波函数阶数下降的态上的声子被转换成了波函数阶数上升的态上的声子，这其实就是声子的散射过程。第三章将会从量子微扰理论出发，阐明声子散射的来源以及散射率的计算过程。

第三章 三阶势能散射与同位素散射

由上一章小结的讨论，散射速率本质上就是系统在不同量子态之间跃迁的速率。根据含时微扰理论，对于不显含时间的哈密顿量微扰（包括三阶势能微扰在内，微纳传热问题的微扰似乎都是不显含时间的），量子态的跃迁速率可以由费米黄金准则计算：



表示表示单位时间内系统从原本的态跃迁到新的态的概率，也可以被理解为系统从态向态跃迁的速率。表示微扰哈密顿量。是能量守恒定律的要求，即只有当态和态的能量相同时，跃迁才有概率发生。

接下来将推导三声子散射所对应的散射形式。三声子散射是由中的三阶势能微扰所引起的,于是首先将式代入式，得到由简正坐标表示的三阶势能项。接着利用式，把替换为与所对应的表达式。于是可以表达为：



其中



接下来需要做的就是把作为微扰代入到式中，即可求出散射率！具体的计算过程需要一些耐心，不在此展开推导。但是这里讨论一下计算中需要特别关注的部分——式中包含产生算子和湮灭算子的部分，即：



这部分这部分之所以特殊，是因为只有这部分会与(3.1)中的波函数发生作用，包含很丰富的物理信息！该部分展开后共包含8项，分别为，，，，，，，其中第一项包含三个产生算符，第八项包含三个湮灭算符，二三五项包含两个产生算符和一个湮灭算符，四六七项包含两个湮灭算符和一个产生算符。如果把第一项代入到式中，则与态相比，态在，，这三个声子态上都要多出一个声子，于是总能量必定比态高，因此该项不可能引起跃迁，可以直接忽略。同样，第八项会使得态的能量必定比态低，因此也可以直接忽略。对于另外六项，要么湮灭两个声子产生一个声子，要么湮灭一个声子产生两个声子，这两种现象分别对应合成散射与分裂散射。比如，把第四、六、七项带入式，可得：



上式表示单位时间内态声子和态声子合成为态声子的概率。

为了与保持一致，我们将引入一个用于代替的参数：



则此时式...可以表示为：



上面只考虑两个声子合成一个声子的散射情况，一个声子分裂为两个声子的情况也完全相同，即：





上面我们求出了由三阶势能项的微扰所引起效果，即系统单位时间经过声子合成或分裂，从一个态跃迁到另一个态的概率或者说平均次数。接下来将推导同位素散射的影响。实际上笔者认为同位素散射在很多时候都不是散射的主要因素，但是由于同位素散射在的可选功能中出现了，并且同位素散射的推导过程中所体现出来的思路和方法可以被迁移到任意其他情况，是具有普遍性的，因此在此处介绍。为了使整个过程更加清晰，有必要先列出各个步骤：

1、写出原始坐标和原始动量表示的微扰哈密顿量。

2、微扰哈密顿量中的原始坐标和原始动量用声子坐标和声子动量（即和）代替。

3、把哈密顿量转换成量子形式，即引入产生算符和湮灭算符。

4、代入费米黄金准则求解跃迁概率。

首先我们分析原始坐标下由同位素引起的哈密顿量的微扰。由于同一元素的不同同位素之间，除了质量差别之外，没有其他的区别，因此容易假定同位素的引入将不会影响到哈密顿量中的势能项，仅仅会对动能项造成扰动。如果晶体体系中存在多种原子，由于体系的动能等于各类原子的总动能之和，因此每种原子所造成的微扰是独立的，我们将分别考虑不同原子的同位素散射所造成的微扰，然后将各个部分的微扰分别相加。其中一种原子的动能为：



其中表示原子的平均质量。

由于同位素之间质量相差不大，因此每个原子的质量与平均质量之差应该是一个小量。因此上式中包含的动能项可以被看做是对系统的微扰。该项需要表达为原始动量的函数：



由式...和式...可知与声子动量之间的关系为：



因此，动能微扰项可以写为：



其中如下定义：



接着我们将用湮灭算子与产生算子替代上面的广义坐标和广义动量，将式...代入上式，可得：



接着我们把上式代入费米黄金准则，即式...，可得：



上式中的可以进一步写为：



其中表示质量为的b类原子所占的比例。

为了简化上式，我们进一步假设同位素的干扰均匀分布在晶体材料中。在这个假设下，上式中的第二项将刚好相互抵消，因此只剩下第一项，于是散射速率可以简化为：



其中：



到此为止，我们只考虑了一种原子的影响。如果需要考虑整个晶体材料中所有种类的原子的同位素散射，只需要对b求和即可，因此上式化为：



以上就是推导同位素散射率的完整过程，其他类型的散射也可以用类似的流程求出。第四章 计算声子热导率

热导率在一维情况下定义为某点处的热流密度与温度梯度的比值，在三维情况下定义为从温度梯度向热流密度投影的矩阵，也是一个二阶张量，即：



从而可知，热导率的计算公式为：



为了求解热导率，首先需要写出热流密度的表达式。从声子输运的角度，晶体材料中某一点的热流密度可以写做：



其中表示声子的群速度。上式的含义即对运动中的所有声子所携带着的能量进行求和的范围是包含的个原胞的晶体系统中的所有声子。由于热流密度是一个局部量，因此我们对该范围内的所有声子求和后需要对体积取平均，这就是求和符号前的系数的意义。

在温度变化不太快的情况下，我们假定由平衡态分布(即玻色爱因斯坦分布)上相对平衡态的一个小偏移构成，即：



在将上式代入热导率计算公式之前，我们可以提前预知所对应的部分应该为零，这是因为当晶体系统处于平衡态时，系统中没有热量的输运，因此热流密度等于零。于是热导率重新写为：



很显然，由于上式中不包含温度梯度，因此无法从上式定义热导率，但是可以确定的是必定是的函数。在温度梯度很小的假定下，可以假定二者具有线性关系：



由上式可知，与等效地描述晶体系统中各个态相对平衡位置的偏移。其中附带的可以给后续的计算带来便利，这是因为此系数与后面即将要讨论的玻尔兹曼方程中的系数刚好相抵，因此可以简化公式。

将上式代入式...，即可求得热流的表达式为：



因此热导率的计算式为：



上式中仅是未知量，也即各个态相对平衡位置的偏移是未知量。因此，只要能够求出各个态上声子的数量相对玻色爱因斯坦分布的偏移，即可求解热导率。玻尔兹曼方程正是用于求解偏移量的方程。在声子系统中，如果温度梯度不太大，特征长度不太小，则玻尔兹曼方程的形式为：



该方程的含义与流体力学中的质量守恒方程完全类似，等号左边表示由声子输运引起的各个态中声子数目改变，右边表示由声子散射引起的各个态中声子数目的改变，两者分别对应质量守恒方程中输运和源汇对某微元体积中的质量的效果。当热输运达到稳态时，各个态中的声子数量保持动态平衡，因此左边等于右边。

我们所感兴趣的偏移量全部都包含在玻尔兹曼方程的右边，其具体形式可以通过第三章中计算的声子单位时间散射率确定。

在代入散射率的具体形式之前，我们有必要解答第三章...处提出的有关费米黄金准则合理性的问题：为什么在有热量输运的系统中，仍然可以使用表示自发跃迁的费米黄金准则来计算散射率呢？这是因为我们在使用玻尔兹曼方程时，把输运造成的影响和散射造成的影响相互分开了。在单独考虑散射时，我们实际上考虑的对象是一个孤立的微元体积中的声子系统，其散射效应不受能量输运的干扰，而在单独考虑输运时，我们也忽略了声子在运动的过程中突然受到散射而改变方向的情况。由此可见，在第三章中计算散射时使用费米黄金准则的做法是合理的。

接下来我们将要往玻尔兹曼方程中代入散射项的具体形式。由于在单位时间内，每一种散射效应对声子数偏移量的改变产生的效果都非常小，因此各个散射作用不会相互影响，总散射率等于各个散射机理的散射率之和。基于此，为了简化分析过程，我们首先将只独立地考虑两个声子合成为一个声子的散射，其他散射效应可以用相同的方式添加进玻尔兹曼方程。

单位时间内由态声子参与合成的散射导致的态声子数量变化为：



表示正向反射过程和逆向反射过程之差，这是因为正向反射和逆向反射同时进行，只有计算两者之差才能求出态上的声子通过该方式散射的净数目。由式...和式...可得：



推导上式过程中使用了一个重要的关系式：



这个关系式可以从两个角度来理解。首先，根据细致平衡原理，系统处于平衡时，单位

时间内和态声子合成为态声子的速率应当等于单位时间内态声子分解为态和态声子的速率，即：



表示将表达式中的声子数全部替换为平衡态时的声子数。由的具体表达式，很容易看出。

另外，也可以从能量守恒的角度理解上式。首先写出玻色爱因斯坦分布：



由此可得：



将上式代入即可得。

将...，...两式代入...式，并利用...式把...式中的替换为，可得：



其中，



注意到上式的推导过程中省去了一个表示动量守恒的因子，这是因为求和符号中的求和范围已经取为了所容许的范围，其他不满足动量守恒的项都已经舍去。

利用平衡态的声子数之间满足的关系，上式可以进一步化简。根据式...，容易验证：



将上述关系代入到...中，得：



上面的推导过程从始至终只考虑了三阶势能散射中的声子合成散射。把声子分裂散射和同位素散射同时考虑在内后，上式变为：



上式就是我们需要求解的玻尔兹曼方程的最终形式。其中声子分裂散射与同位素散射所对应到的变量的形式与声子合成散射类似。它们的具体表达式列于附录...。

上式说明，不同态的声子数偏移量之间是相互耦合，相互影响的。一种在实际中广泛应用的近似方式是弛豫时间近似(RTA)。这种近似假定除了玻尔兹曼方程所考虑的态之外，其

他的态上的声子数均处于平衡状态，即：



这样一来，玻尔兹曼方程中将只含有与态相关的量，而不包含与其他态相关的信息。此时由...式可得：



其中，



被称为驰豫时间。弛豫时间近似的优势在于，只需求出弛豫时间即可直接求出各个声子态的偏移量，从而代入式...求出热导率，因此无需考虑不同声子态的偏移量之间的相互耦合作用。

通常来说驰豫时间近似可以给出对热导率比较好的估计结果。如果要准确求解式...，则需要使用迭代方法。首先将...式写为一种便于迭代的形式，即设：



则式...可以简写为：



考虑以驰豫时间近似所得的偏移量为迭代的初值，则迭代过程可以：





当迭代至相邻两步的差值小于提前规定的容差时，迭代结束。迭代完毕后，把所得结果代入式...即可求得热导率。