

3.4 晶格振动谱的实验测定方法

3.4.1 声子与其他粒子的相互作用

晶格振动频率 ω 与波数矢量 \mathbf{q} 之间的函数关系 $\omega(\mathbf{q})$ ，称为格波的色散关系，也称为晶格振动谱。

可以利用其他波与格波的相互作用以实验的方法直接测定 $\omega(\mathbf{q})$ 。

一般用：

中子束、
x射线束、
光子束 等

与声子的相互作用来测定声子谱。

中子、x射线、光子与声子的比较

	声子	中子	X射线	光子 (可见光)
能量 (eV)	0.01	0.02~ 0.03	10^4	0.3~0.5
波长 (Å)	2~8000	2~3	1~2	3000~ 7000
波矢 (cm^{-1})	$0\sim 10^8$	$0\sim 10^8$	$0\sim 10^8$	$0\sim 10^5$

2 光子与晶格的非弹性散射

入射光子的频率和波矢 ω, \vec{k}

散射光子 ω', \vec{k}'

——入射光子受到声子散射，变成散射光子，与此同时在晶格中放出，或者吸收一个声子

——作用过程满足

能量守恒 $\hbar\omega' - \hbar\omega = \pm\hbar\omega(\vec{q})$

动量守恒 $\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm\hbar\vec{q} \pm \hbar\vec{G}_n$

——固定入射光的频率和入射方向，测量不同方向的散射光的频率，可以得到声子的振动谱

1、光子与声子

如果外来粒子是可见光子与声子进行碰撞，这时，能量和准动量守恒律可写成：

能量

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\omega_j(\mathbf{q})$$

准动量

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q} \pm \hbar\mathbf{G}$$

ω 和 k 表入射到晶体的光子频率和波矢，

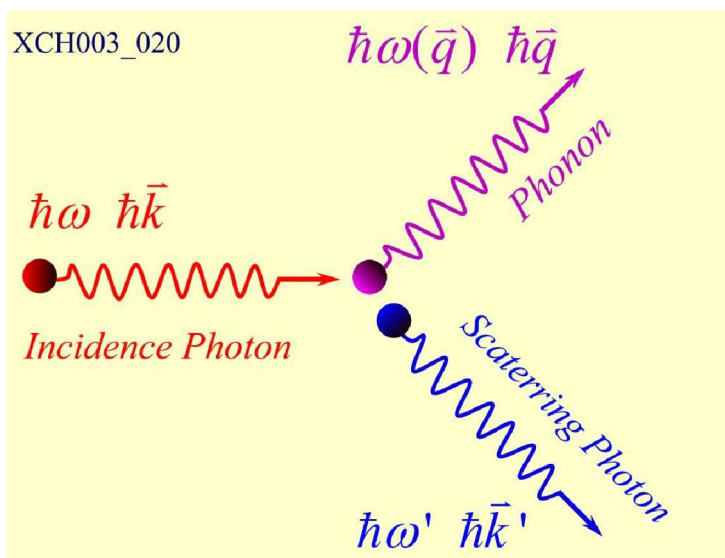
ω' 和 k' 则为散射后光子的频率和波矢。

声子频率和波矢分别为 $\omega_j(\mathbf{q})$ 和 \mathbf{q} ，

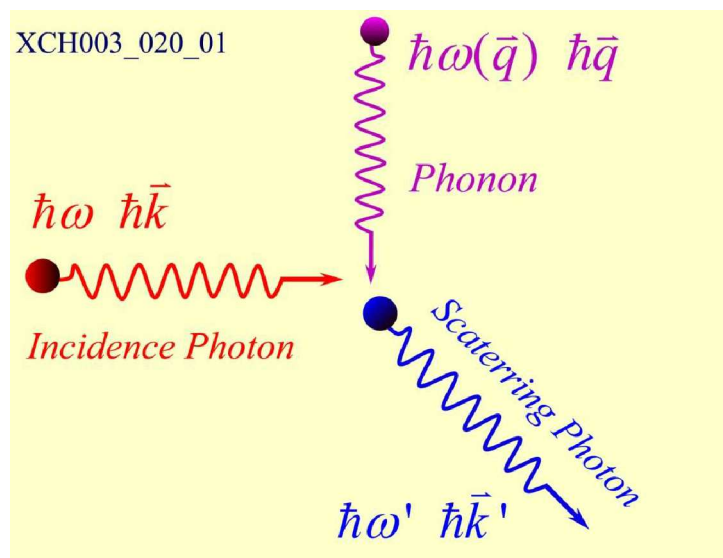
“+”和“-”代表吸收和发射声子过程，

G 为倒格矢

—— 入射光子受到声子散射，在晶格中放出一个声子或者吸收一个声子



发射声子



吸收声子

由于光子的波矢 k ， k' 远小于布里渊区尺度，我们总有 $G = 0$ 。

在晶体中，光子频率与波矢的关系为：

$$\omega = \frac{c}{n} k$$

c 为真空中的光速， n 为晶体折射率

由于声子频率远小于光子，碰撞后光子的

频率改变很小，可以认为：

$$\omega \approx \omega'$$

我们有 $k \approx k'$

这样据图3.5，声子波矢可由下式得到

$$q \approx 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

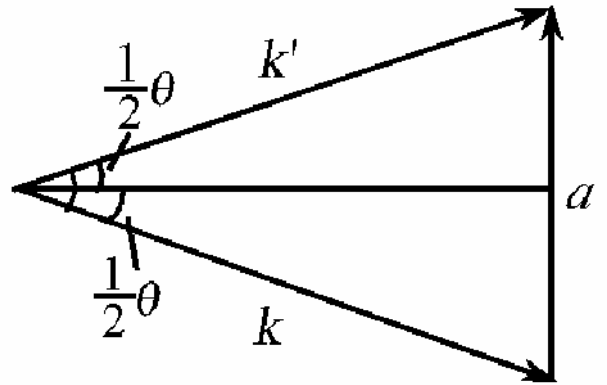


图3.5 光散射过程中晶格动量守恒示意图

这样根据光子与声子碰撞后的频移，可以得到声子的频率。

由光子波矢方向的改变，可得声子的波矢

声学声子与光子作用，则为布里渊散射；

光学声子与光子作用，则为拉曼散射。

1) 光子与长声波声子的相互作用 —— 光子的布里渊散射

长声学波声子的波矢近似地写成

$$q = 2k \sin \frac{\varphi}{2}$$

—— 不同角度方向测得散射光子的频率，得到声子频率

$$\omega(q) = \omega - \omega'$$

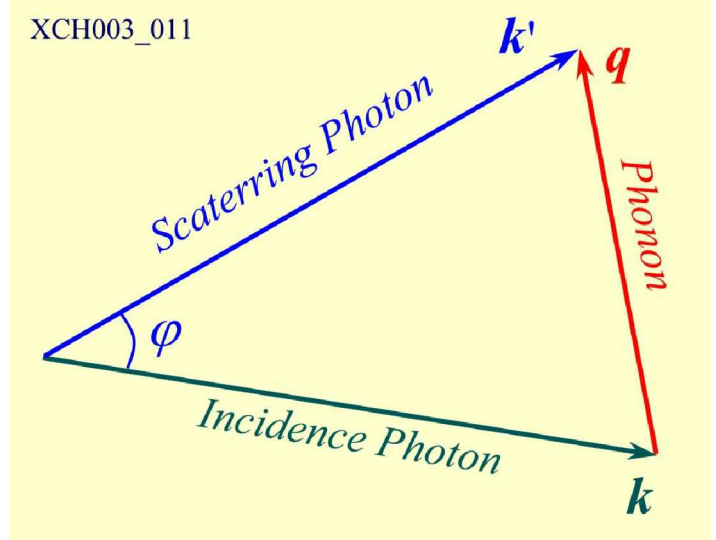
声子的波矢

$$q = 2k \sin \frac{\varphi}{2}$$

声子振动谱

$$\omega(q) \sim q$$

散射光和入射光的频率位移



$$|\omega - \omega'| = 1 \times 10^7 \sim 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$$

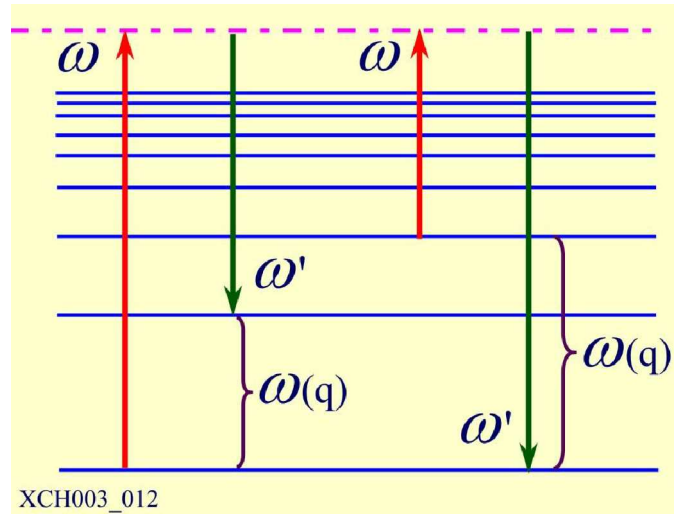
—— 布里渊散射

2) 光子与光学波声子的相互作用 —— 光子的拉曼散射

能量守恒 $\hbar\omega' - \hbar\omega = \pm\hbar\omega(\bar{q})$

动量守恒 $\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm\hbar\vec{q} \pm \hbar\vec{G}_n$

可见光或红外光波矢很小要求
声子的波矢必须很小



—— 光子的拉曼散射限于光子与长光学波声子的相互作用

散射光和入射光频率位移 $|\omega - \omega'| = 3 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{13} \text{ Hz}$

由于光速 c 很大，可见光的波矢 k 就很小，

这样，据式（3.46），能够测量的声子波矢也很小。

所以，用可见光只能测量布里渊区中心（即 $q \sim 0$ ）附近区域的色散关系，而无法测量整个布里渊区的色散关系。

可以增加光子的频率，到达X光波段。

此时，光子的波矢是可以测量整个布里渊区色散关系的。

2 X光非弹性散射

- X光光子具有更高的频率(波矢可以很大)，可以用来研究声子的振动谱
- X射线的能量 $\sim 10^4 \text{ eV}$;
- 声子能量 $\sim 10^{-2} \text{ eV}$
- 在实验技术上很难精确地直接测量X光在散射前后的能量差，确定声子的能量是很困难的

X光子的频率比声子高得太多

X光子受到声子散射后，其频移非常小，

这在测量上是相当困难的。

目前最方便和有效的测量声子谱的方法是用**中子的非弹性散射方法**。

慢中子的能量和动量都和声子相差不太远

可以较易测定被声子散射前后中子能量和动量的变化，

较易获得声子能量（频率）和动量（波矢）的信息，即能方便地获得**声子谱**

3、中子非弹性散射

入射晶体时中子的动量和能量

$$\vec{p} \text{ and } E = \frac{p^2}{2M_n}$$

出射晶体后中子的动量和能量

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

中子束与格波产生非弹性散射

可以看成是吸收和发射声子的过程，满足：

能量守恒

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

$$\begin{cases} + : \hbar \omega(q) & \textit{Absorb a Phonon} \\ - : \hbar \omega(q) & \textit{Emit a Phonon} \end{cases}$$

动量守恒

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

倒格子矢量

$$\vec{G}_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

声子的准动量

$$\hbar \vec{q}$$

$\hbar q$ 为准动量，并不是声子的真实的动量，只是其作用类似动量。

等式右端加 \mathbf{G}_n ，是因为如果 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 超出了第一布里渊区，加 \mathbf{G}_n 可以保证 \mathbf{q} 在第一布里渊区里。

动量守恒是空间均匀性（完全的平移对称性）的结果

而准动量守恒是晶格周期性（晶格平移对称性）的结果

一方面，晶格具有一定的平移对称性，故有与动量守恒类似的关系；

另外一方面，晶格平移对称性比完全的平移对称性低，因此，变换规则变弱，可以相差

$$\hbar G_n$$

原则上，由测定散射中子的动量和能量的变化，利用：

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

可以确定 $\omega(\mathbf{q})$,

—— 中子的能量 $\sim 0.02\sim 0.04 \text{ eV}$ —— 声子的能量 $\sim 10^{-2} \text{ eV}$

测得各个方位上入射中子和散射中子的能量差

—— 确定声子的频率 $E'_n - E_n = \pm \hbar \omega(q)$

根据入射中子和散射中子方向的几何关系

—— 确定声子的波矢 $\vec{p} - \vec{p}' = \pm \hbar \vec{q} \pm \hbar \vec{G}_n$

—— 得到声子的振动谱 $\omega(q) \sim q$

—— 从反应堆出来的慢中子的能量与声子的能量接近，测定中子散射前后能量变化，直接给出声子能量的信息

3.4.2 三轴中子谱仪

测量装置采用三轴中子谱仪。

所谓三轴，是指单色器、样品，分析器三者都有各自的轴可自由转动以实现测量，

如图3.6所示。

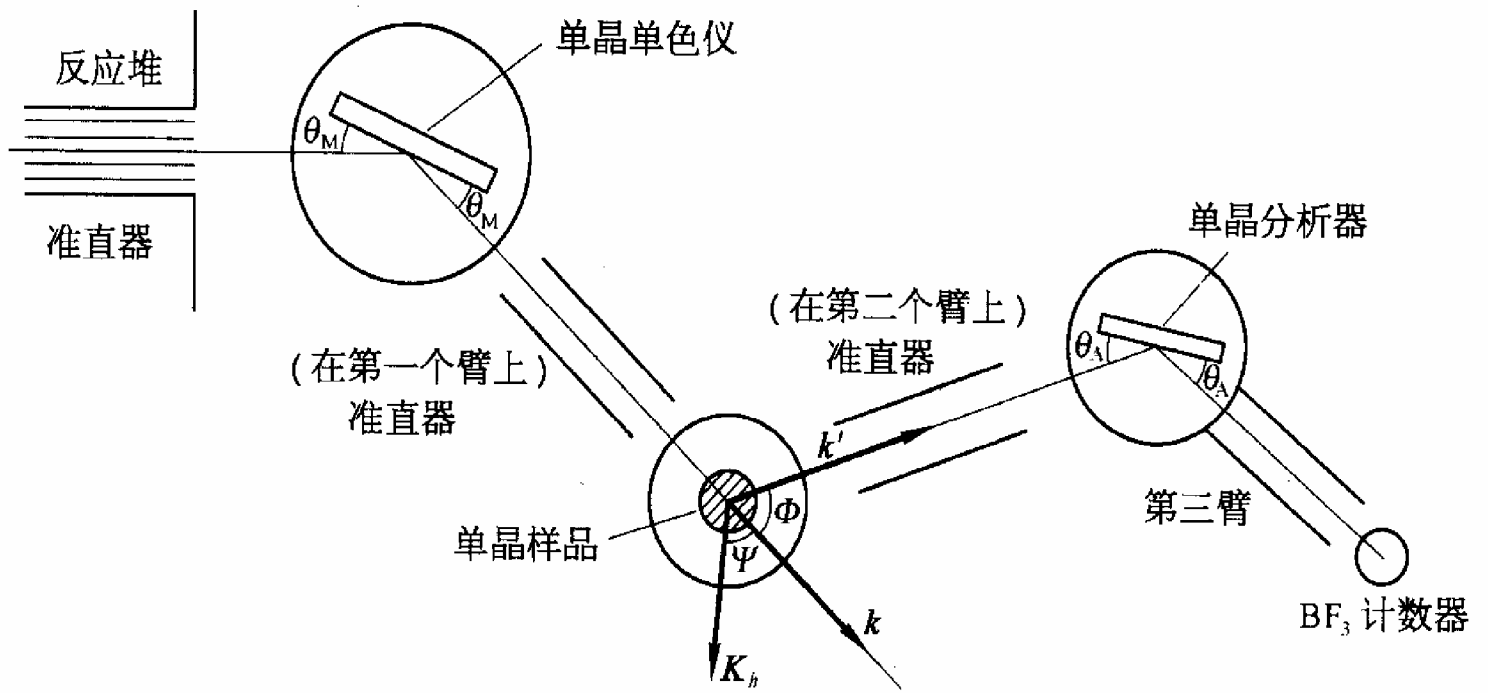


图3.6 三轴中子谱仪

从反应堆出来的慢中子流，经准直器射到单色器上。

单色器是一块单晶，通常为锗、铅或石墨，按布喇格反射产生单色的，具有固定动量的中子流。

这束中子通过准直器落到被研究的样品上，散射后由分析器接收。

分析器也是一块单晶，利用布喇格反射原理来决定散射中子的能量和动量。

这样，根据入射中子、散射中子的能量和动量差，就能获得与之进行作用的声子的频率和波矢，进而测得声子谱。

3.5 晶格比热

3.5.0 晶体热容的一般表示

晶体的定容热容为：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

\bar{E} 为晶体的平均动能，包括晶格振动能量和电子热容

晶体热容 = 晶格热容 + 电子热容

在低温下，电子热容才有贡献

这里先主要讨论晶格热容的贡献。

即局限在绝缘体。

按照经典理论，每一个简谐振动的平均能量为 $k_B T$

如晶体里有 N 个原子，则有 $3N$ 个简谐振动模

$$\therefore \bar{E} = 3Nk_B T$$

$$\therefore C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} (3Nk_B T) = 3Nk_B$$

即热容是一个与温度和材料无关的常数，
称为**杜隆—帕替 (Dulong-Petit) 定律**

高温时杜隆—帕替定律与实验符合

但是在低温时 C_V 随温度的下降按照 T^3 而迅速下降

低温下杜隆—帕替定律与实验不符合。

3.5.1 比热的量子理论

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。

$$\because \varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \quad n_i = 0,1,2,3,\dots$$

$$\therefore E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \quad n_i = 0,1,2,3,\dots$$

因此：

$$\begin{aligned}\therefore \bar{E} &= \sum_{i=1}^N (\bar{n}_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i\end{aligned}$$

即晶体的平均能量只与**温度**和简正坐标的振动模的**频率**有关，而与模所描述的原子运动状态无关。

当N很大时，根据弹性理论，振动模式的频率分布从0到 ∞ 。

对应于无限长的波 $\omega = 0 \rightarrow \lambda = \infty$

或任意短的波。 $\omega = \infty \rightarrow \lambda = 0$

$$\therefore \bar{E} = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega g(\omega) d\omega$$

其中 $g(\omega)$ 为 **频谱密度** 或 **振动模的态密度函数** (状态密度)。

表示在 **单位体积内**，**频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围内的** **振动模式数目**

$$\therefore \bar{E} = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega g(\omega) d\omega$$

3.5.2 频谱密度

如果知道 $g(\omega)$ ，积分是可以计算的。

定义：

$$g(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta\omega} = \frac{dn}{d\omega}$$

dn 为频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围内的振动模式数目

如第j支格波的**频谱密度**为 $g_j(\omega)$ ，则有：

$$\sum_{q_j}^N = N = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} g_j(\omega) d\omega$$

原则上，知道了 $\omega(q)$ ，也就知道了 $G(\omega)$

可以由晶格振动谱求出格波的**频谱密度** $g(\omega)$ 。

在 q 空间， $\omega(q)=\text{Constant}$ ，确定了一个等频面，

故在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 之间的振动模式数目就等于 $\omega(q)$ 及 $\omega(q)+d\omega(q)$ 两个等频面之间 q 代表的点的数目

已经知道：

$$q_i = n_i \frac{2\pi}{N_i a_i}; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots; \quad i = 1, 2, 3$$

由于N很大，可以认为 q_i 是准连续分布

注意： q 是局限在第一布里渊区

第一布里渊区在波矢（倒格子）空间的体积为倒格子原胞的体积：

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

Ω 为正格子原胞的体积。

N个波矢在**q**空间的分布密度为：

$$\rho(n) = \frac{N}{\Omega^*} = \frac{N\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

V为晶体的体积

在 \mathbf{q} 空间，晶格振动模是均匀分布的，状态密度

$$\frac{V}{(2\pi)^3}$$

根据 $\omega(\mathbf{q}) = \text{Constant}$ 做出一个等频率面

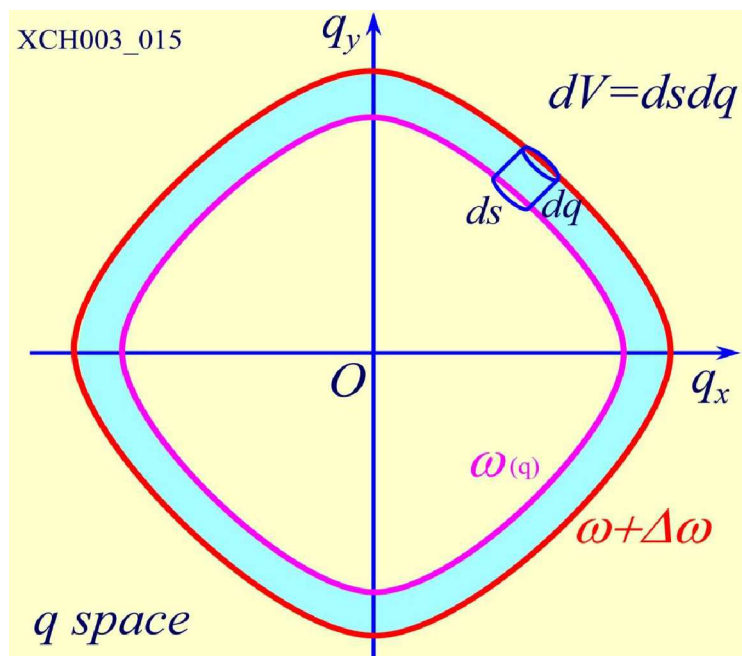
两个等频率面 ω 和 $\omega + \Delta\omega$

之间的振动模式数目

$$\Delta n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int ds dq$$

频率是 \mathbf{q} 的连续函数

$$\Delta\omega = \left| \nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) \right| dq$$



$\omega \Rightarrow \omega + \Delta\omega$ 之间振动模式数目

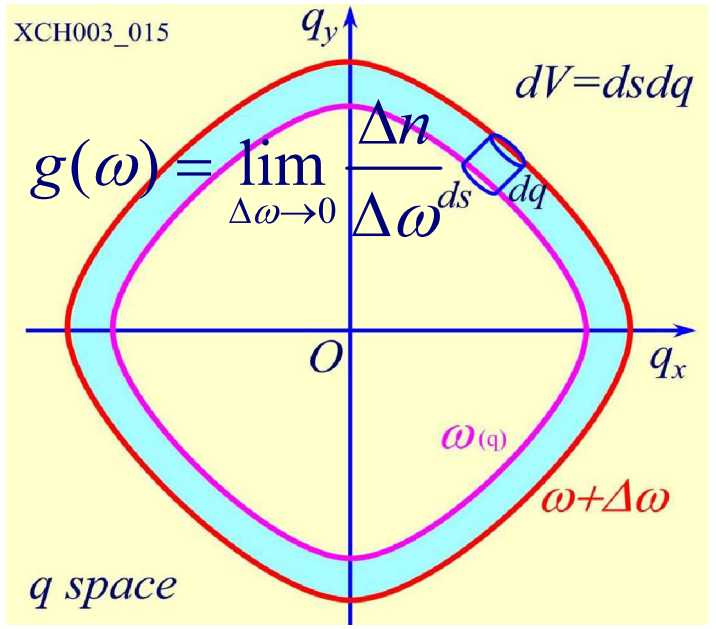
$$\Delta n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int ds dq$$

$$dq = \frac{\Delta\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

$$\Delta n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{\Delta\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} ds$$

$$\Delta n = \left[\frac{V}{(2\pi)^3} \int ds \right] \Delta\omega$$

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|}$$



故有**频谱密度**的一般表达式：

$$g(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{\left| \nabla_q \omega(q) \right|}$$

由此可知：

知道了色散关系，就可以求出**模式密度**

与书中(3.56)差一个V；表示这里是**总频谱密度**；书中是**单位体积内的频谱密度**

如何求**频谱密度**，先看一个例子。

例1：试求一维单原子链的频谱密度

解： 设单原子链长度 $L = Na$

波矢取值

$$q = \frac{2\pi}{Na} \times h$$

$$h=1,2,3,\dots,N$$

每个波矢的宽度

$$\frac{2\pi}{Na}$$

状态密度

$$\frac{Na}{2\pi}$$

dq间隔内的状态数

$$\frac{Na}{2\pi} dq$$

对应 $\pm q$, ω 取值相同

d ω 间隔内的状态数目

$$g(\omega) d\omega = 2 \times \frac{Na}{2\pi} dq$$

一维单原子链色散关系

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$$

令

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$$

$$\omega = \omega_0 \sin\left(\frac{aq}{2}\right)$$

$$d\omega = \omega_0 \frac{a}{2} \cos\left(\frac{aq}{2}\right) dq$$

注意

$$\cos\left(\frac{aq}{2}\right) = \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}$$

因而

$$d\omega = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2} dq$$

所以

$$dq = \frac{2}{a} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$$

$$g(\omega) d\omega = 2 \times \frac{Na}{2\pi} dq = 2 \times \frac{N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} d\omega$$

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$$

$$\therefore g(\omega)d\omega = 2 \times \frac{Na}{2\pi} dq$$

$$\therefore g(\omega) = 2 \times \frac{Na}{2\pi} \frac{dq}{d\omega} = 2 \times \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{\frac{d\omega}{dq}} = 2 \times \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{v_g}$$

状态密度或频谱密度，与群速度的倒数成正比

——也可以直接由 q 空间的状态密度来计算

状态密度

$$\frac{L}{2\pi}$$

$$dn = 2 \times \frac{L}{2\pi} dq$$

$$dn = 2 \times \frac{L}{2\pi} \frac{dq}{d\omega} d\omega$$

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dq}{d\omega}$$

$$\omega = \omega_0 \left| \sin\left(\frac{aq}{2}\right) \right|$$

振动模式密度

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$$

例2: 色散关系

$$\omega = cq^2$$

—— 三维情形

q 空间的等频率面是一个球面, 球面面积

$$s = 4\pi q^2$$

$$\nabla_q \omega(q) = 2cq$$

$$q = \sqrt{\frac{\omega}{c}}$$

振动模式密度

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{2cq} = \frac{V}{(2\pi)^2 c^{3/2}} \sqrt{\omega}$$

二维情况，等
频率是一个圆

$$ds \rightarrow dl, 4\pi q^2 \rightarrow 2\pi q$$

$$\omega = cq^2$$

振动模式密度

$$g(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \int \frac{dl}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

$$|\nabla_q \omega(q)| = 2cq$$

$$g(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \frac{2\pi q}{2cq}$$

$$g(\omega) = \frac{S}{4\pi c}$$

一维情况

$$g(\omega) = 2 \times \frac{L}{2\pi} \frac{1}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{2cq}$$

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{c\omega}$$

如果色散关系

$$\omega = cq^2$$

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

三维情况振动模式密度

$$g(\omega) \sim \omega^{1/2}$$

二维情况振动模式密度

$$g(\omega) \sim \omega^0$$

一维情况振动模式密度

$$g(\omega) \sim \omega^{-1/2}$$

在 $\nabla_q \omega(q) = 0$ 的一些点

$$\text{For example } \nabla_q \omega(q) = \frac{a\omega_m}{2} \left| \cos\left(\frac{aq}{2}\right) \right|$$

奇点

$$q = \pm \frac{\pi}{a}$$

—— 范霍夫奇点，是晶体中一些高对称点__布里渊区边界

—— 这些临界点与晶体的对称性密切相联

若将 $3p$ 支格波考虑在内，单位体积内总的频谱密度则为：

$$g(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\lambda} \int_{S_{\lambda}} \frac{dS}{|\nabla_q \omega_{\lambda}|}$$

其中 ω_{λ} 表第 λ 支格波。

晶体中振动模式数等于晶体单位体积中原子的总自由度，则有：

$$\int g(\omega) d\omega = 3p \frac{N}{V}$$

引入了模式密度 $g(\omega)$ 后，系统能量就可写成：

$$E = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega g(\omega) V d\omega$$

则定容比热为：

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$
$$= \int_0^\infty k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T) g(\omega) V d\omega}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2}$$

可见，要求比热关键是要知道频谱密度。

上述结论对理想的连续的介质是符合的，因为理想的连续的介质包含无限的自由度。

但是实际的晶体只有 N 个原子，只包含 $3N$ 个自由度。

Debye认为当波长远远大于原子间距时，可以应用宏观理论的结果；

但波长很短时（小于原子间距），则宏观理论会产生很大的偏差。

Debye使用一个简单办法处理：

他假设格波有一个最大的频率 ω_m ，而 ω 大于 ω_m 的短波实际上是不存在。

$$\therefore \bar{E} = \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega g(\omega) V d\omega$$

要求:

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = \text{总振动模式数目}$$

对三维复式格子，晶体有N个原胞，
每个原胞有n个原子，则总的简正振动模式
数目为3nN:

$$\therefore \int_0^{\omega_m} g(\omega) V d\omega = 3nN$$

因此晶体系统的热容为：

$$\therefore \bar{E} = \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega g(\omega) V d\omega$$

$$\begin{aligned} \therefore C_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \\ &= \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\hbar\omega} \right) g(\omega) V d\omega \\ &\quad \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2 \end{aligned}$$

但 $g(\omega)$ 太复杂，不便计算。考虑几种情况：

1、高温极限

当 $k_B T \gg \hbar \omega_m$

$$\therefore \hbar \omega_m / k_B T \ll 1$$

注意：

$$\hbar\omega / k_B T \ll 1$$

运用展开式：

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!} x^2 + \frac{1}{3!} x^3 + \dots$$

因此：

$$\begin{aligned}
 & k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} \right) \\
 &= k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 + \dots \right)^2}{\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^3 + \dots \right]^2} \\
 &\approx k_B
 \end{aligned}$$

故有：

$$\begin{aligned}\therefore C_V &= \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \right) g(\omega) V d\omega \\ &= \int_0^{\omega_m} k_B g(\omega) d\omega = k_B \int_0^{\omega_m} g(\omega) V d\omega \\ &= 3nNk_B\end{aligned}$$

即高温极限下晶体热容与温度无关。

为杜隆—帕替定律

在 $k_B T \gg \hbar \omega_m$ 时，

量子效应不明显，可以用经典理论处理问题。

2、低温极限

当

$$k_B T \ll \hbar \omega$$

$$k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \right)^2$$

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

因此低温下晶体热容与温度有关：

$$\begin{aligned}\therefore C_V &= \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \right) g(\omega) V d\omega \\ &= \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)} g(\omega) V d\omega\end{aligned}$$

对于三维晶体，频谱或色散关系已很难求得，频谱密度就更不易计算。

为此，人们提出了一些简化模型，主要有爱因斯坦模型和德拜模型。

3.5.3 爱因斯坦模型

爱因斯坦假设晶体中的原子具有相同的振动，频率一样，都为 ω_E （爱因斯坦频率）即为在空间自由振动的 N 个独立振子。

$$\begin{aligned}\therefore \bar{E} &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_E \\ &= 3N \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_E\end{aligned}$$

N 为原子数； $3N$ 为振动模式的总数。

$$\begin{aligned}\therefore C_V &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[3N \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_E \right] \\ &= 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2}\end{aligned}$$

为简化表达式，定义：

$$x = \frac{\hbar \omega_E}{k_B T}$$

$$f_E = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\therefore C_V = 3 N k_B f_E \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right) = 3 N k_B f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right)$$

f_E 称为爱因斯坦比热函数。

定义爱因斯坦温度为：

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$$

故有：

$$C_V = 3Nk_B f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$$

当温度较高时：

$$k_B T \gg \hbar \omega_E$$

即

$$\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \ll 1$$

故有：

$$\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = \frac{1}{(e^{\theta_E/2T} - e^{-\theta_E/2T})^2}$$
$$\approx \frac{1}{\left(\frac{\theta_E}{2T} + \frac{\theta_E}{2T}\right)^2} \approx \left(\frac{T}{\theta_E}\right)^2$$

故有：

$$C_V = 3 Nk_B f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \approx 3 Nk_B \times \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \left(\frac{T}{\theta_E} \right)^2$$

即：

$$C_V = 3 Nk_B$$

当

$$k_B T \ll \hbar \omega_E$$

即

$$\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \gg 1$$

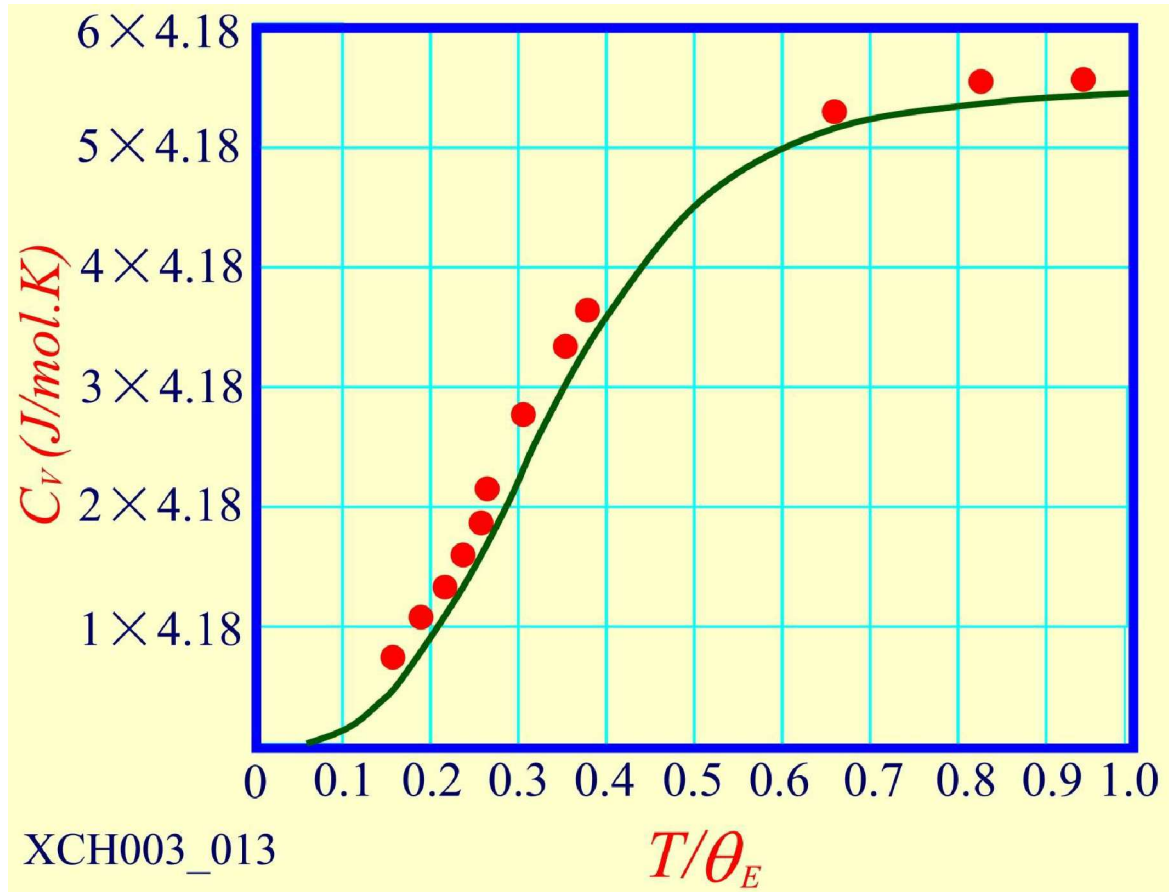
因此：

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

即当 $T \rightarrow 0$ 时， C_V 将随 T 的指数地趋近于零。

金刚石

$$\theta_E = 1320 \text{ K}$$



理论计算和实验结果比较

但理论计算与实际 T^3 律不符，
原因在于爱因斯坦模型过于简单。

他将固体中各原子的振动看成相互独立的，因而 $3N$ 个振动频率是相同的。

实际上原子振动会带动邻近的原子振动而使全体原子振动采取格波形式。格波的频率并不完全相同，而是有一个分布。

此外，由爱因斯坦温度估计出的**爱因斯坦频率 ω_E** 大约相当于光学支频率，而在甚低温下，被激发的主要是长声学格波。

爱因斯坦把所有的格波都视为光学波，实际上就没考虑长声学波对甚低温比热的主要贡献，因此，导致了在甚低温下，比热理论值与实验值不符。可见，要解释甚低温下的晶格比热，应主要考虑长声学波的贡献。

3.5.3 Debye 模型

Debye认为晶体可以看成是连续介质中的弹性波，但晶体中的格波的频率应该有一个分布。

按照弹性波理论，对一个波矢 \mathbf{q} ，总有一个纵波：

$$\omega = c_l q$$

c_l 为纵波波速

两个横波：

$$\omega = c_t q$$

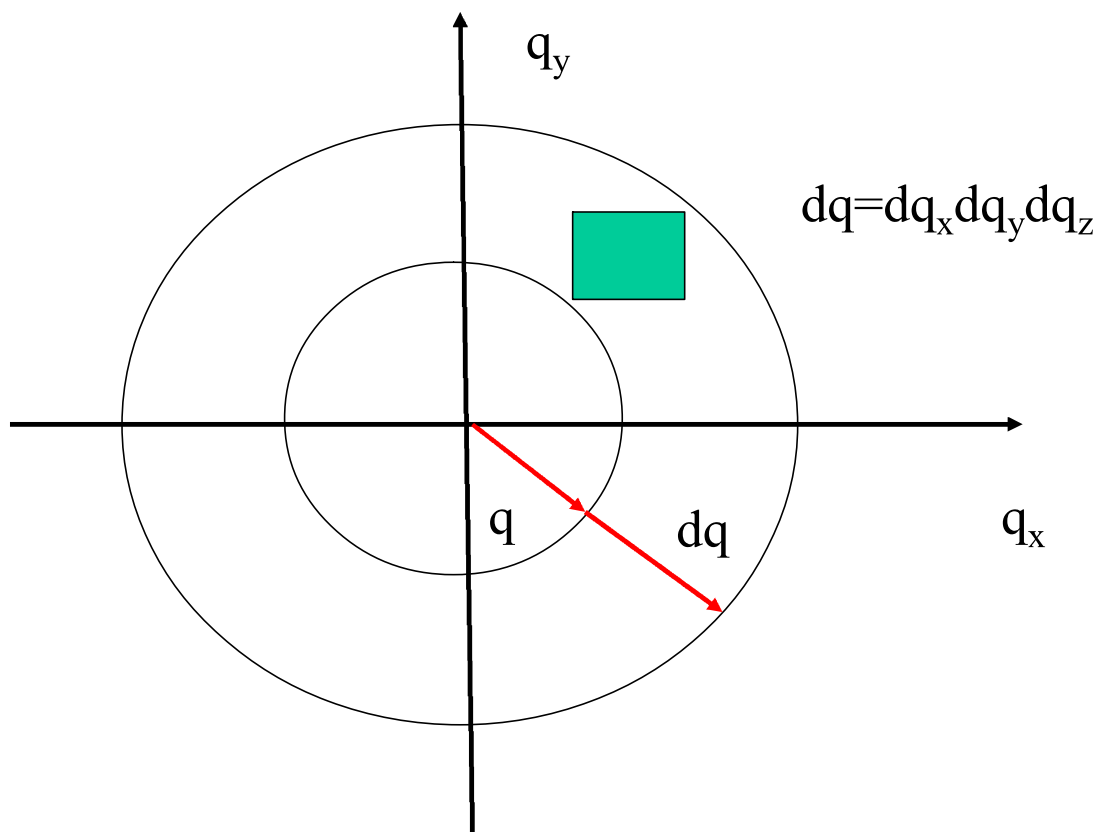
c_t 为纵波波速

按照周期性边界条件， q 在 q 空间形成均匀分布的点子。在体积元 $dq = dq_x dq_y dq_z$ 中， q 的数目为：

$$\frac{V}{(2\pi)^3} dq$$

V 为晶体的体积

振动模在 \mathbf{q} 空间的分布：



可以把 $V/(2\pi)^3$ 看成是均匀分布的 \mathbf{q} 的密度。

对纵波：在 ω 到 $\omega + d\omega$ 内，波矢为：

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

在 \mathbf{q} 空间占据半径为 q ，厚度为 dq 的球壳

纵波的数目为：

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2 c_l^3} \omega^2 d\omega$$

横波的数目为：

$$2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = 2 \times \frac{V}{2\pi^2 c_t^3} \omega^2 d\omega$$

单位体积内总的频率分布函数为：

$$g(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi^2 c_l^3} \omega^2 d\omega + \frac{2}{2\pi^2 c_t^3} \omega^2 d\omega$$
$$= \frac{3}{2\pi^2 c^{-3}} \omega^2 d\omega$$

$$\text{其中：} \frac{1}{c^{-3}} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$$

对 N 个原胞的单原子晶体，有 $3N$ 个自由度：

$$\therefore \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 \frac{N}{V}$$

而 $\omega > \omega_D$ 时， $g(\omega) = 0$

因此有：

$$\because \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 \frac{N}{V}$$

$$\because \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = 3N$$

$$\text{右端} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \frac{1}{3} [\omega^3]_0^{\omega_D} = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_D^3$$

因此：

$$\therefore \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_D^3 = 3N$$

$$\therefore \omega_D = \left(\sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \right) c$$

定义Debye温度为：

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

注意：

$$g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

因此有：

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}}{\left[e^{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)} - 1 \right]^2} g(\omega) V d\omega \\ &= \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}}{\left[e^{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)} - 1 \right]^2} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

经整理：

$$\begin{aligned} \therefore C_V &= \frac{3k_B V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}}{\left[e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} - 1\right]^2} \omega^2 d\omega \\ &= 9R \left(\frac{1}{\omega_D}\right)^3 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}}{\left[e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} - 1\right]^2} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

$$\omega_D = \left(\sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}\right) c; \quad R = Nk_B$$

进一步简化:

$$\text{令 } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$\begin{aligned} \therefore C_V &= 9R \left(\frac{1}{\omega_D} \right)^3 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)}}{\left[e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)} - 1 \right]^2} \omega^2 d\omega \\ &= 9R \left(\frac{1}{\omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} x^2 \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 x^2 d \left(\frac{k_B T}{\hbar} x \right) \end{aligned}$$

故有：

$$\begin{aligned} C_V &= 9R \left(\frac{1}{\omega_D} \right)^3 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \\ &= 9R \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \\ &= 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \end{aligned}$$

在低温极限下：

$$T \rightarrow 0, x_D \rightarrow \infty$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

因此在温度极低时：

$$\begin{aligned}\therefore C_V &= 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \\ &= 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \\ &= 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15} = \frac{12\pi^4}{5} R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\end{aligned}$$

在低温下 C_V 与 T^3 成正比，称为德拜 T^3 定律。

实际上，德拜 T^3 定律只适用于

$$T < \frac{1}{30} \theta_D$$

在德拜模型中，德拜温度 θ_D 由实验确定。

一是由实验测定声速 ν ，再由 (3.71) 和 (3.72) 式定 θ_D ；

二是测出固体比热，再由 (3.73) 式确定 θ_D 。

在低温下，这二种方法得到的 θ_D 是很接近的。

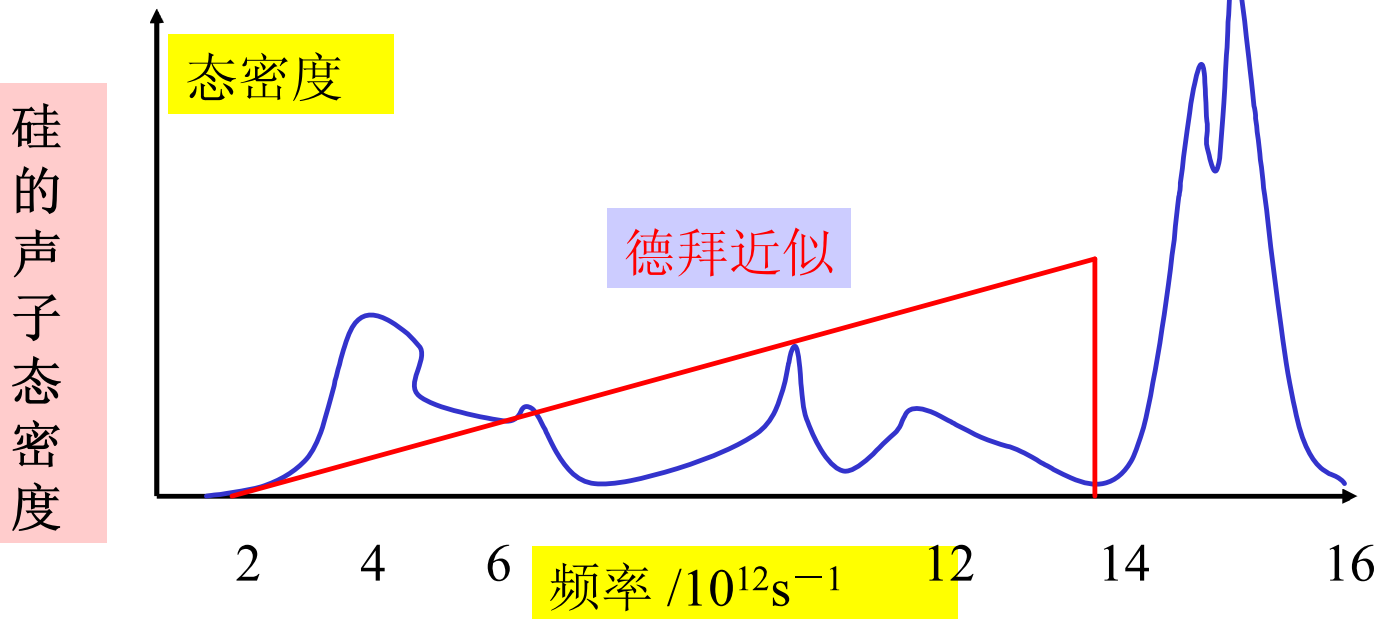
在德拜模型中， θ_D 应是一常数，不随温度而变，但由 C_V 在不同温度下的值，并据(3.73)式求得的 θ_D ，却与温度微微有关。

德拜模型仍然过于简化，它忽略了光学波和短声学波对比热的贡献。

这二种波是色散波，频率与波矢的关系不是德拜模型中的线性关系，而是非线性关系。

因此，要准确地得出 C_V 与 T 的关系，必须用晶体真实的频谱密度 $g(\omega)$ 。

它与简单的爱因斯坦模型和德拜型的 $g(\omega)$ 是不一样的。



固体元素的德拜温度：

元素	θ_D	元素	θ_D
Ag	225	Hg	71.9
Al	428	K	91
B	1250	Li	344
Be	1440	Na	158
金刚石	2230	W	400

作业：

一、P.83 3.7; 3.8; 3.9; 3.11

二、对一维单原子链，已知简正模式的色散关系为：

$$\omega(q) = \omega_m \sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2} qa\right) \right|; \quad \omega_m = 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}}$$

式中， β 是原子的力常数， M 是原子的质量

1) 给出模式密度的表达式 $g(\omega)$

2) 求出德拜频率 ω_D (设原子只有一个自由度)

三、由正负离子组成的一维原子链，离子间距为 a ，质量都为 m ，电荷交替变化。原子间的相互作用势是两种作用势之和：**a)** 近邻两原子之间的短程作用，力常数 C ；**b)** 所有离子的库仑作用。

求：1) 库仑力对力常数的贡献

2) 色散关系

例：对一维单原子链，试求其模式密度。

解：一维单原子链的波矢密度为：

$$\rho(n) = \frac{L}{2\pi} = \frac{Na}{2\pi}$$

N为原子数，**a**为晶格常数

故有：

$$G(\omega)d\omega(q) = \frac{L}{2\pi} dq$$

$$\therefore G(\omega) = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{dq}{d\omega(q)} = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\frac{d\omega(q)}{dq}}$$

因为： $\omega(q) = \omega(-q)$

对一维单原子链：

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}qa\right) \right|$$

β 为力常数， M 为原子质量

因此：

$$G(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{\frac{d\omega(q)}{dq}}$$
$$= \frac{L}{\pi} \frac{1}{\frac{d}{dq} \left(\sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2} qa\right) \right| \right)}$$

因此：

$$\begin{aligned}
 G(\omega) &= \frac{L}{\pi} \frac{1}{\frac{a}{2} \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \cos\left(\frac{1}{2} qa\right) \right|} \\
 &= \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\omega_{\max} \sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{1}{2} qa\right)}} \\
 \omega_{\max} &= \sqrt{\frac{4\beta}{m}}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \omega(q) = \omega_{\max} \left| \sin\left(\frac{1}{2} qa\right) \right|$$

$$\therefore \left| \sin\left(\frac{1}{2} qa\right) \right| = \frac{\omega}{\omega_{\max}}$$

因此：

$$G(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

在 $\omega(\mathbf{q})$ 及 $\omega(\mathbf{q}) + d\omega(\mathbf{q})$ 两个等频面之间的振动模式数目为：

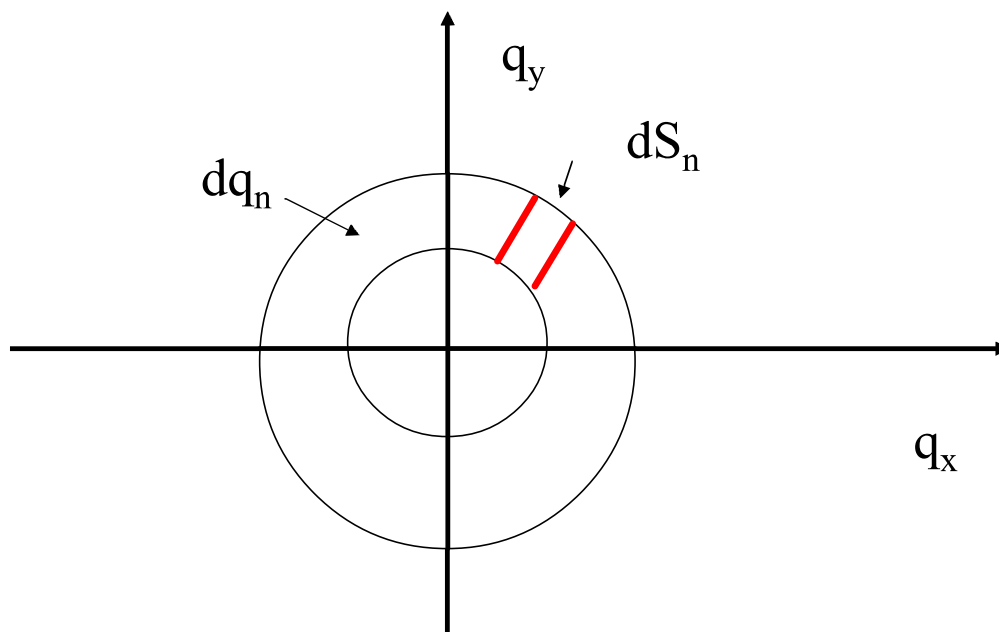
$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3} dV_q$$

dV_q 为 $\omega(\mathbf{q})$ 及 $\omega(\mathbf{q}) + d\omega(\mathbf{q})$ 两个等频面之间在 \mathbf{q} 空间所占的体积。

而：

$$dV_q = \iint_{S_\omega} dS_q dq_n$$

积分是沿等频面 $\omega(\mathbf{q})$ 进行的。



由于:

$$d\omega = \left| \nabla_q \omega(q) \right| dq_n$$

$$\therefore dV_q = \iint_{S_\omega} dS_q \frac{d\omega}{\left| \nabla_q \omega(q) \right|}$$

因此：

$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3} dV_q$$

$$\therefore dn = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} dS_q \frac{d\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

对于三维情况，单位体积内，在 \mathbf{q} 空间里，频率在 ω 及 $\omega + d\omega$ 两个等曲面间的振动模式数为 $g(\omega)d\omega$ ：

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{S_\omega}^{S_{\omega+d\omega}} d\mathbf{q}$$

$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$ 是 q 空间均匀分布 q 值的“密度”。

如果等频面是简单的球面，上式可以写成：

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{8\pi^3} \cdot 4\pi q^2 dq$$

如果是较复杂的等频曲面，则如图3.7所示，在两个等频曲面间取一园柱形体积元 $dq = dS \cdot l$

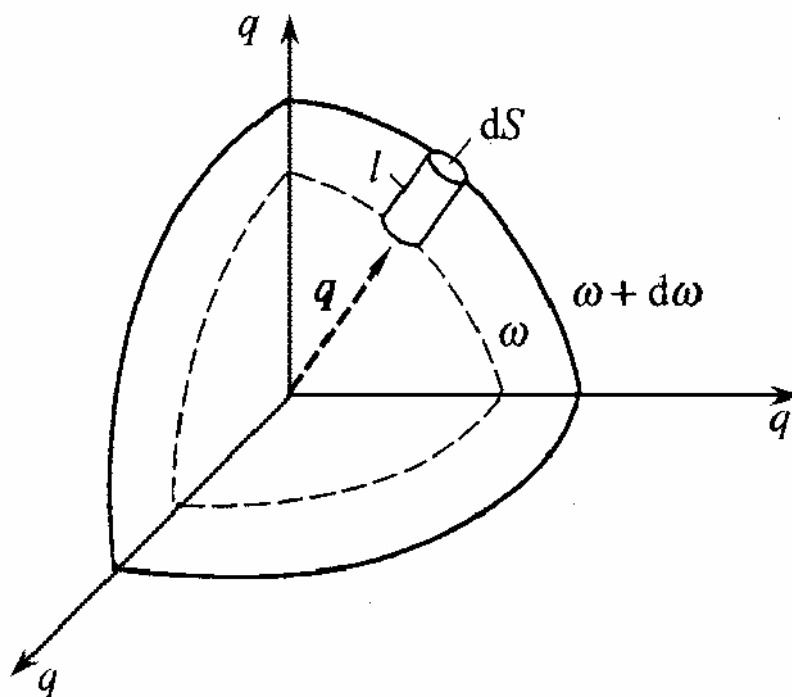


图3.7 波矢空间内一支格波的等频面

园柱形体积元 $dq = dS \cdot l$ ， dS 是曲面上的面积元， l 是小园柱体高。

由 $d\omega = |\nabla_q \omega| \cdot l$ 决定，于是：

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{8\pi^3} \int l dS = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{dS d\omega}{|\nabla_q \omega|}$$

由于 $d\omega$ 是任意的，故有：

$$g(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_q \omega|}$$

其中积分限于一等频面。