

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

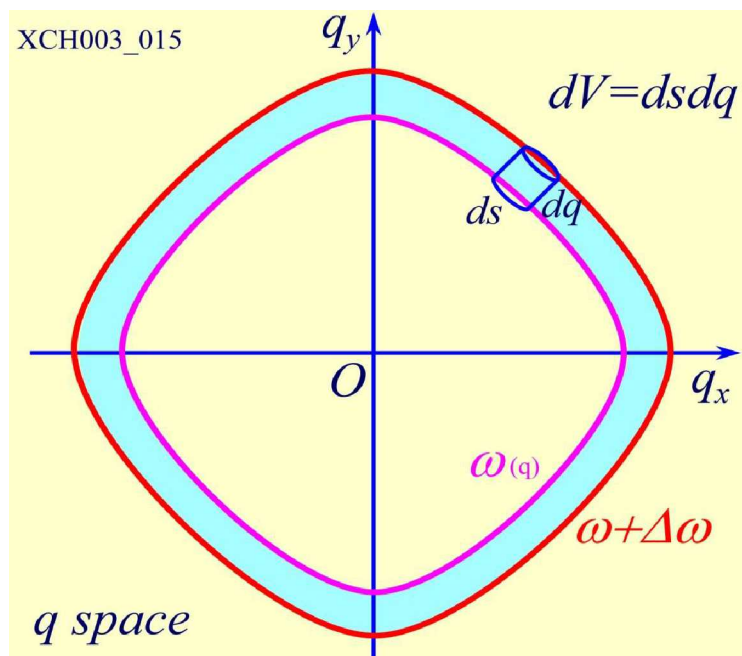
两个等频率面 ω 和 $\omega + \Delta\omega$

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

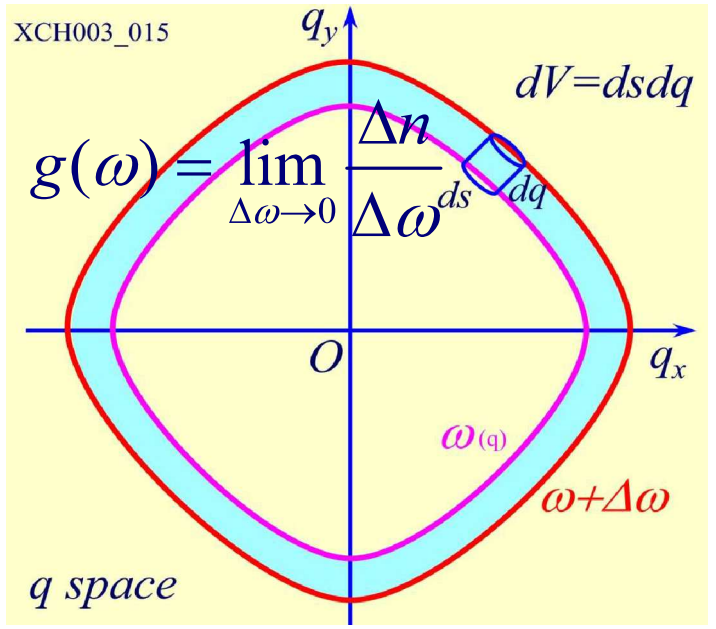
$$\Delta n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int ds dq$$

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

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

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

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



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

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

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，总的频谱密度为：

$$g(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\lambda} \iint_{S_{\lambda}} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\lambda}|}$$

其中 ω_{λ} 表第 λ 支格波。

晶体中振动模式数等于晶体中原子的总自由度，则有：

$$\int g(\omega) d\omega = 3pN$$

引入了模式密度 $g(\omega)$ 后，系统能量就可写成：

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

则定容比热为：

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

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。

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

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:

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

因此晶体系统的热容为：

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

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

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：

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

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：

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

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

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

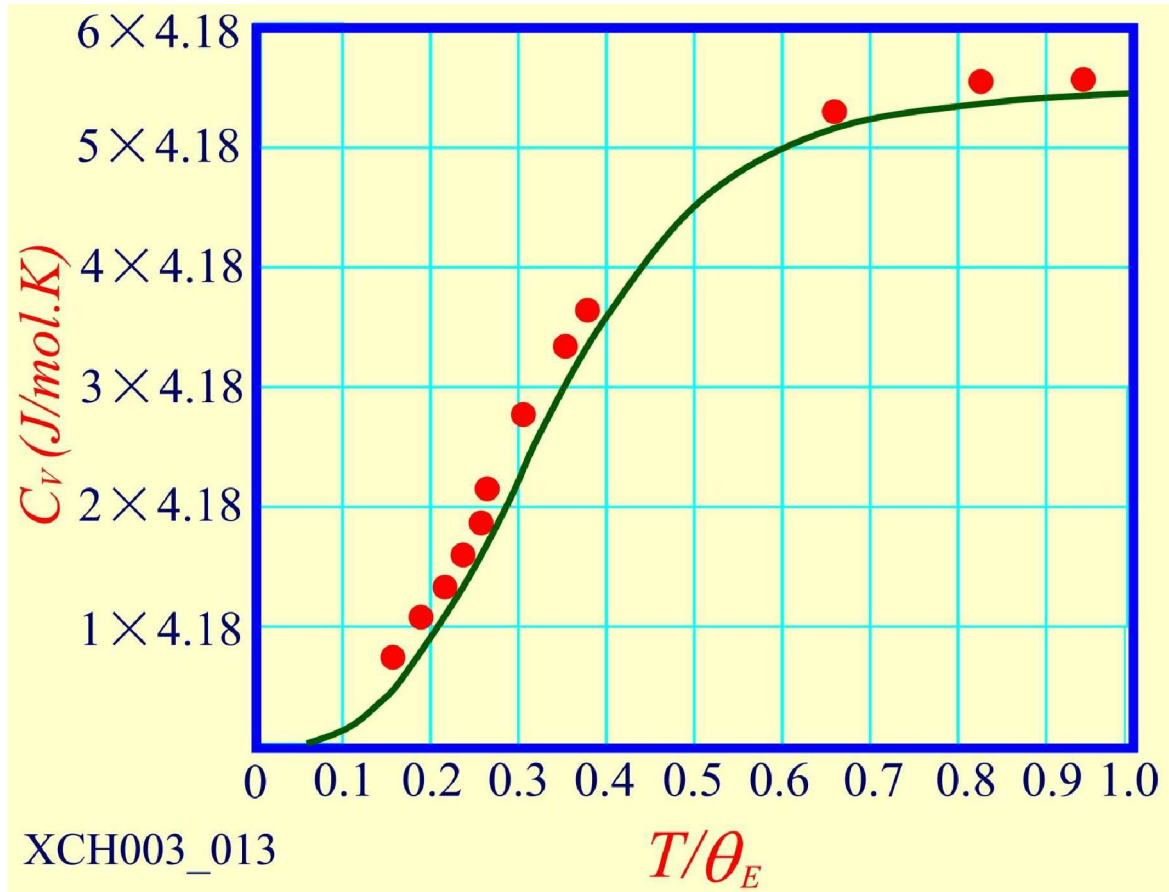
因此：

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

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：

$$\omega = c_t q$$

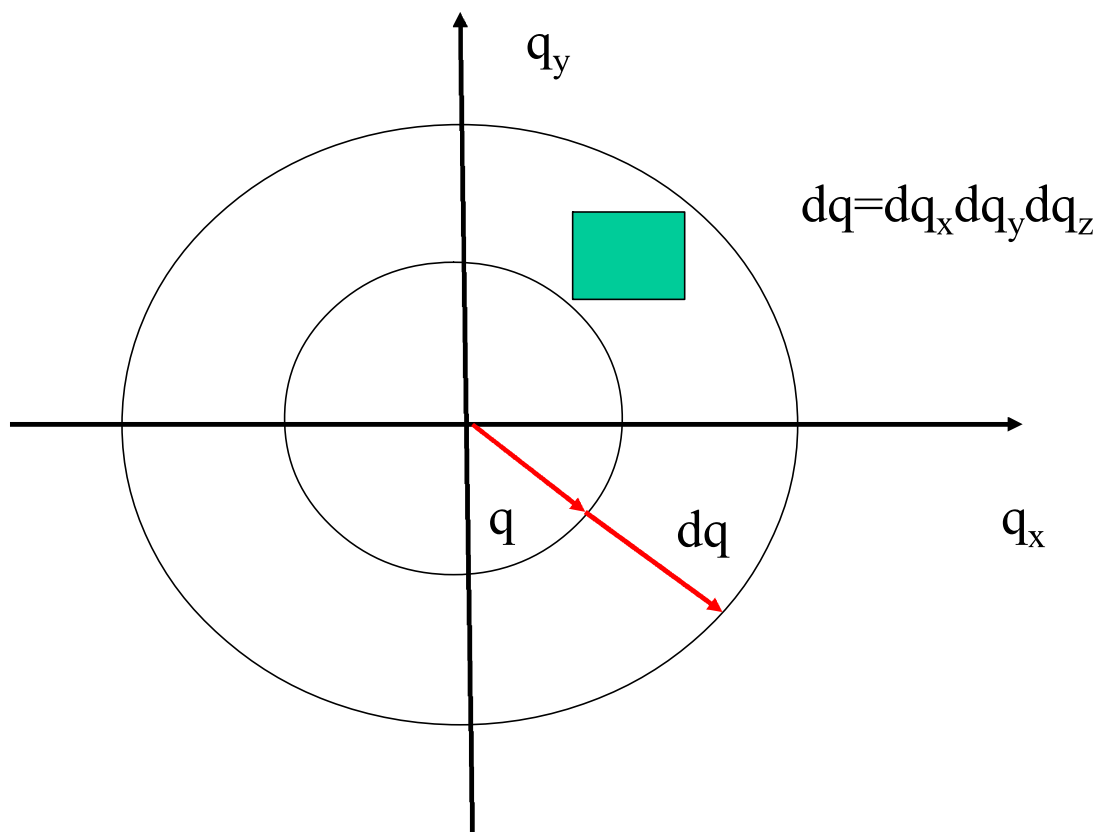
c_t 为纵波波速

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：

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

总的频率分布函数为：

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

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

对 N 个原胞的单原子晶体，有 $3N$ 个自由度：

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

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

因此有：

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

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

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

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：

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

因此有：

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

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。

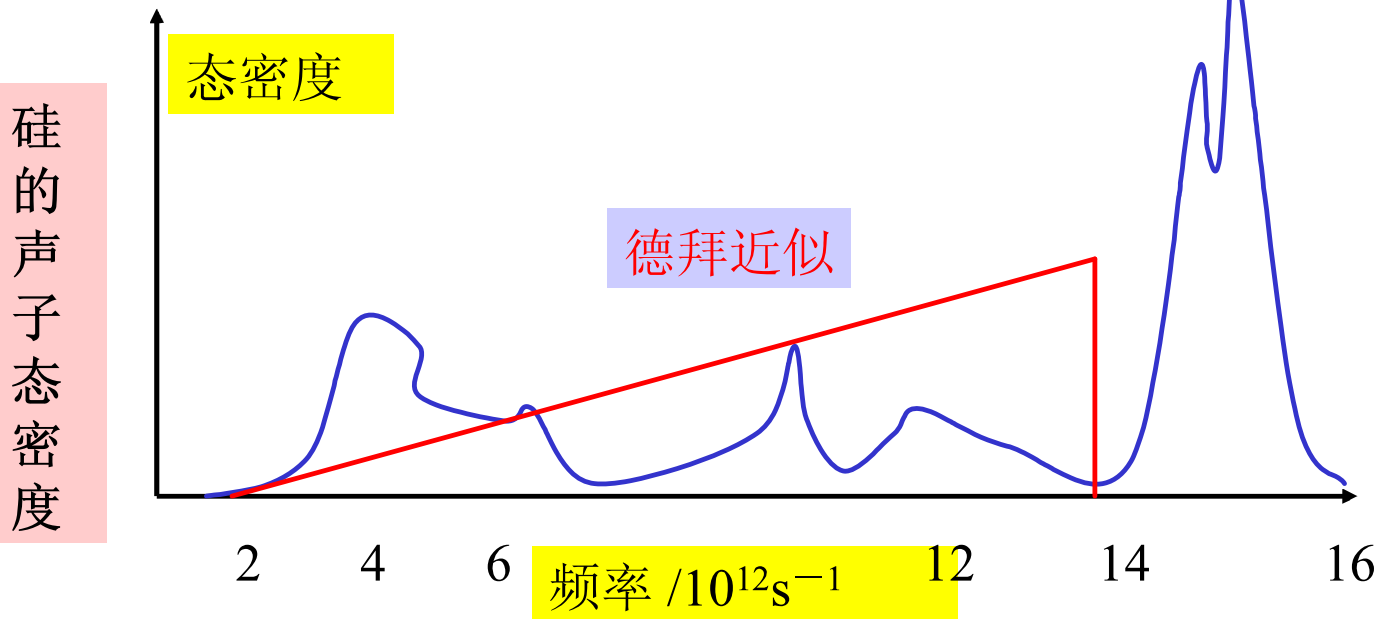
在德拜模型中， θ_D 应是一常数，不随温度而变，但由 C_V 在不同温度下的值，并据(3.73)式求得的 θ_D ，却与温度微微有关。

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。

这两种波是色散波，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

§ 3.6 非谐效应(**Anharmonic Effects**)热导率

3.6.1 热传导的物理本质

前面对晶格振动的研究都是建立在简谐近似的基础上，即认为原子振动是微振动，势能展开式只保留二次项，而忽略了三次以及以上的各非谐项，这样晶格振动就表现为 $3pN$ 个独立的谐振子。

这些独立的谐振子之间不会有相互作用，没有能量交换，谐振子的能量量子——声子之间也不会发生碰撞而互相转换。

系统不改变原来的状态，原来处于非平衡态的体系不会变成平衡体系，即无法实现热平衡。

简谐近似理论也不能解释热传导现象，因为携带热流的声子在传播过程中如不与其它声子碰撞，就无热阻可言，**热导率**就会无穷大，这显然与晶体热导率有限的事实不符。

简谐近似理论还不能解释晶体热膨胀以及喇曼散射中多声子过程等现象。

要正确解释上述现象，应该考虑势能展开式中三次和更高次的非谐项的贡献。

非谐项的作用可看成是对简谐近似所得独立声子系统的微扰，因而哈密顿量中必包含有简正坐标的交叉项。

这样，声子之间就存在相互作用，各种与非平衡态向平衡态转变有关的现象就可在此基础上得到解释。

在这一节中，我们首先讨论热导率这种非谐效应。

当固体两端温度不同时，热流就会从高温端流向低温端，实验表明，能流密度 Q 正比于温度梯度， $\frac{\partial T}{\partial X}$ 即

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial X} \quad (3.78)$$

其比例系数就是热导率，它表征晶体传输热能的能力。取正值，式中负号表热能流密度与温度梯度方向相反。

对绝缘晶体，热传导是由声子的传播来完成的。在没有温度梯度时，各种 q 的声子在各方向作无规运动，故晶体内不会有宏观的定向热流，也就没有热传导现象。

当晶体中有温度梯度时，据（3.42）式，高温区声子数多，就会向低温区扩散，扩散过程中声子会受到频繁的碰撞（散射）。

通常把声子前后两次碰撞间走过的平均距离叫平均自由程 l ，采取和经典气体分子运动论中处理热传导相同的方法，对声子气体，热导率为：

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v l$$

其中 C_v 是晶格比热，它与温度的关系在上一节已经清楚。 v 是布里渊区中全部占据态（声子）的平均速度，它基本上与温度无关。平均自由程 l 显然与温度密切相关。

热导率与温度的关系，须了解平均自由程与温度的关系。

声子受到碰撞和散射决定了它的平均自由程。

声子散射机制有多种：

声子之间的散射；

声子受到晶体缺陷，如点缺陷、面缺陷等的散射；

声子受样品边界的散射。

3.4.2 正常过程与倒逆过程

声子之间的碰撞应遵循能量和准动量守恒定律。设两个声子的频率和波矢分别为：

$\omega_1, \mathbf{q}_1, \omega_2, \mathbf{q}_2$ ，碰撞产生的第三个声子频率和波矢为 ω_3, \mathbf{q}_3 ，则有：

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$\hbar\mathbf{q}_1 + \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar\mathbf{q}_3 + \hbar\mathbf{G}$$

此处 G 是倒格矢。当碰撞后产生的声子（波矢为 q_3 ）位于第一布里渊区内，则 $G = 0$ ，这种碰撞过程叫**正常过程**，也叫 **N 过程**。

N 过程中，声子碰撞前后系统准动量相等，即散射不会引起系统的动量改变，因此不会改变热流方向而产生热阻，所以 **N 过程对热阻没有贡献**。

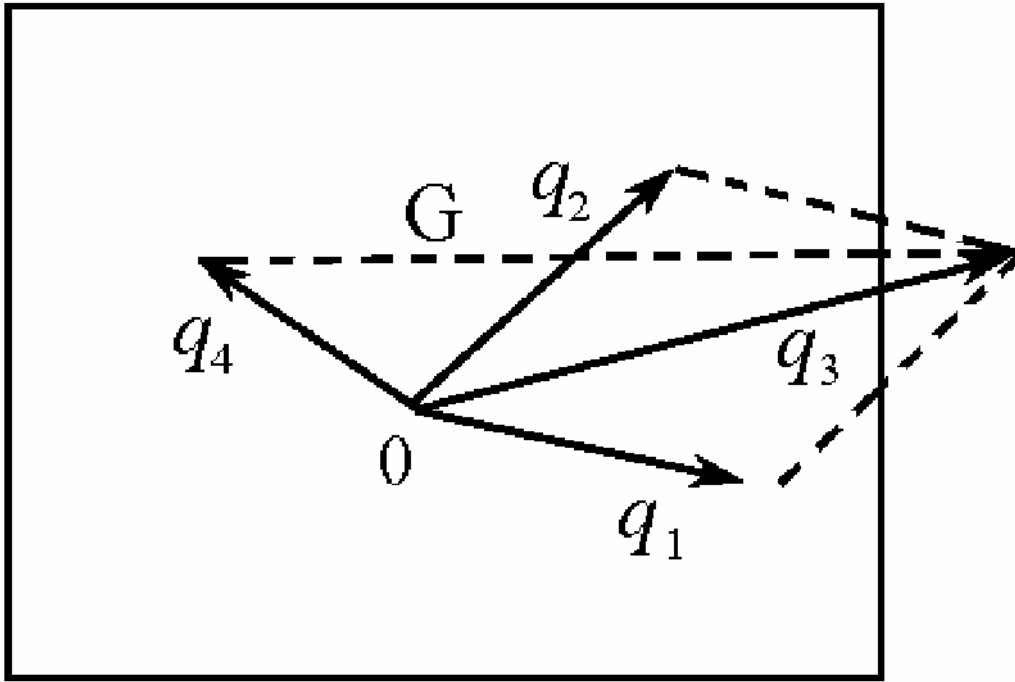


图3.8 倒逆过程

但如果 q_3 超出了第一布里渊区，则由于 q 与 $q + \mathbf{G}$ 在物理上是等价的，超出第一布里渊区的 q 并无新的物理意义，我们可以将它约化到第一布里渊区中来研究。

这样，如图3.8所示，我们用 $q_4 = q_3 - \mathbf{G}$ 表示约化进第一布里渊区的波矢。

显然， q_4 与 q_1 和 q_2 方向相反。

因此， $G \neq 0$ 的声子碰撞过程叫倒逆过程，也叫 U 过程。

U 过程由于造成了声子准动量和热流反向，是造成热阻的和影响平均自由程 l 极重要的原因。

在高温下 ($T \gg \theta_D$)，可得：

$$n_j(q) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j / k_B T) - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_j(q)}$$

由于平均自由程与碰撞几率，因而和声子数成反比，故有：

$$l \propto n_j(q)^{-1} \propto \frac{1}{T} \quad (3.82)$$

高温时， C_V 是一与温度无关的常数，有：

$$\kappa \propto l \propto \frac{1}{T} \quad (3.83)$$

即热导率随温度升高而下降

在低温下 ($T < \theta_D$)，能产生热阻的倒逆过程声子波矢 q_1 , q_2 具有相同量级

$$\frac{1}{2}G$$

据德拜模型，这些声子的能量应为

$$\frac{1}{2}k_B\theta_D$$

量级，这些声子的数目则为：

$$n_j(q) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_j(q)/k_B T] - 1} \approx \frac{1}{\exp[\theta_D/2T] - 1} \approx e^{-\frac{\theta_D}{2T}}$$

于是有：

$$\kappa \propto l \propto e^{\frac{\theta_D}{2T}}$$

在甚低温时，被激发的声子数目已经很少，且还多是能量低的长声学波声子，产生倒逆过程的机率极小，平均自由程 l 可大到与样品长度 d 相比拟，此时， l 值就受此长度限制，即 $l = d$ 。

而在 (3.79) 式中，与温度有关的就只有比热 C_V 。

在甚低温下， $C_V \propto T^3$ 。因此，热导率 $\propto T^3$ 。

从极低温开始，热导率随温度的上升而上升，且样品尺寸越大，热导率也越大；

当温度再高时，倒逆过程开始起作用，热导率就随温度上升而下降，先以 $e^{\theta_D/2T}$

形式，后以 $1/T$ 的形式下降。

热导率随温度升高而先升后降以及最高热导率随样品尺寸增大而增大的关系已为实验所证实。

图3.9表示不同尺寸的LiF晶体热导率随温度的变化就证实了这一点。

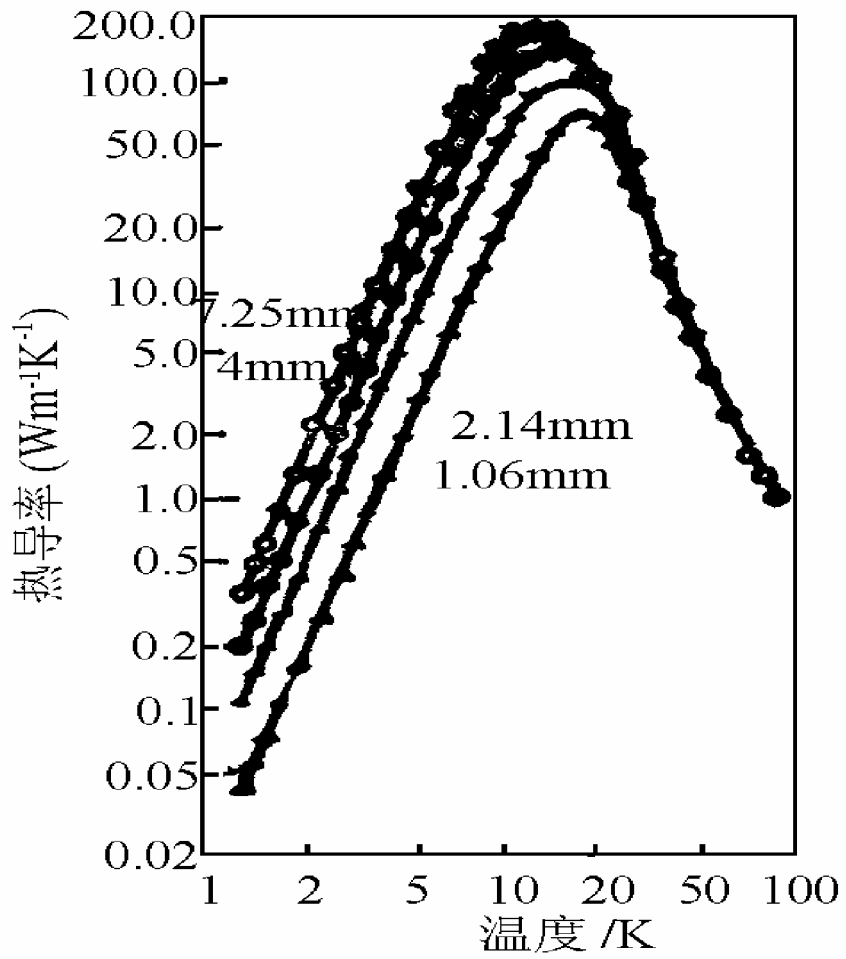


图3.9 LiF晶体的热导率

固体热导率中有一现象：作为绝缘体的金刚石，却有比铜，铝等金属更高的热导率。

金刚石及其薄膜在高技术中有重要应用（如作大规模集成电路的散热片）。

金刚石中没有传导电子，其高的热导率来自（3.79）式所示的声子贡献。金刚石最大的特点是硬度极高，因而体弹模量和力常数都很大。

由 (3.25) 式和 (3.71) 式可知，这会导致金刚石具有极高的声速 v 和德拜温度 θ_D 。

据德拜模型可知产生倒逆过程散射的声子能量为 $\frac{1}{2}k_B\theta_D$ 量级

据 (3.42) 式，可知这种声子数目很少，因此，产生热阻的声子散射的倒逆过程也很少。

由于 $\omega = vq$ ，对同一振动频率，高的声速导致小的波矢 q 。

晶体中杂质和缺陷对声子的散射为瑞利散射，其大小正比于 q^4 ，因此，这种散射也很小，这就导致声子的平均自由程很长。

金刚石中高的声速和大的声子平均自由程就使它有很高的热导率。

宝石类晶体和金刚石类似，都有好的热导率。

宝石类晶体的一个基本要求是硬度高，莫氏硬度一般要大于7。

宝石类晶体高的硬度会导致好的热导率。

因此散热好的激光晶体多选用刚玉，钇铝石榴石等宝石类晶体作基质材料。

§ 3.7 非谐效应 晶体的热膨胀

在简谐近似下，晶体不会有热膨胀，热膨胀是由非谐效应引起。

图3.10表示晶体中两原子作用的势能曲线。

在简谐近似下，势能曲线 $u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \beta (r - r_0)^2$ 应为一抛物线，即图中以 r_0 对称的虚线。

温度升高时，虽然两原子相对振幅 $|r-r_0|$ 增大，但其平衡位置间的距离即平均距离仍为 r_0 ，故不会出现热膨胀。

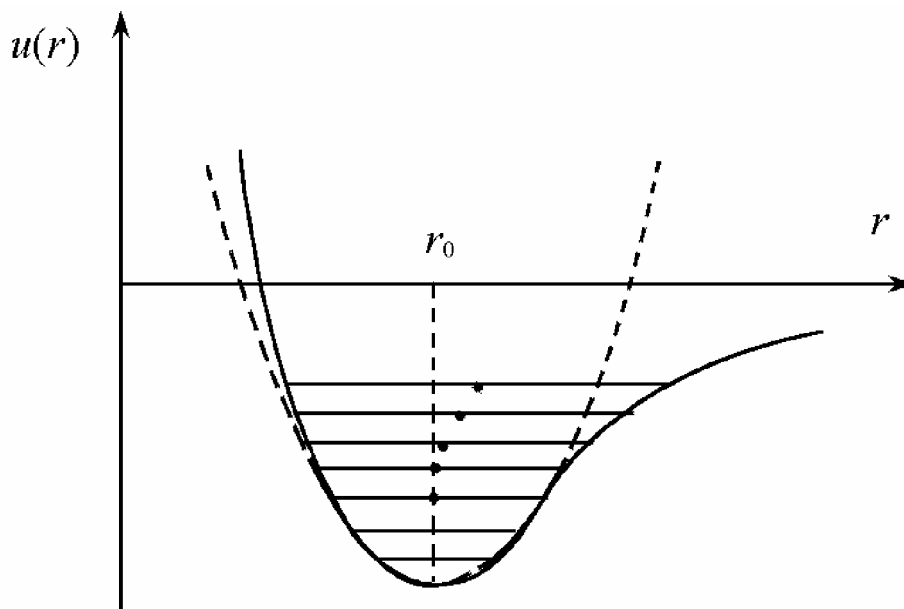


图3.10 两原子间相互作用势能曲线

如果考虑非谐项，势能曲线就是图中实线所示的不对称曲线。曲线形状是 r_0 左边部分陡峭而右边部分平缓。

当温度上升时，原子间相对位移增大，其平均位置向右偏移，表现为平衡时原子间距 $r > r_0$ 。这时，晶体出现热膨胀，因此，**热膨胀现象是一种非谐效应。**

下面热力学和统计物理二种方法研究晶体热膨胀。

3.7.1 晶体状态方程和晶体热膨胀

要用热力学方法研究晶体热膨胀，必须知道晶体的状态方程，这样不仅热膨胀系数，压缩系数和弹性模量等参数都可求得。为此，应知道晶格的自由能。

晶格的自由能可分为两部分：一部分只和晶格的体积有关而和温度（或晶格振动）无关，这就是第二章讲的 $T=0\text{K}$ 时的晶格结合能 $U(V)$ ，记为 $F_1=U(V)$ ，另一部分则和晶格振动有关，记为 F_2 。

由统计物理可知，

$$F_2 = -k_B T \ln Z \quad (3.86)$$

式中 Z 为晶格振动的配分函数。对于频率为 ω_i 的格波，其配分函数

$$(3.87)$$

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i/k_B T} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}}$$

忽略格波之间的相互作用，则晶格振动的总配分函数为：

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{e^{-\hbar\omega_i/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}}$$

$$\therefore F_2 = -k_B T \sum_i \left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) \right]$$

总的自由能则为：

$$F = U(V) + \sum_i \left[\frac{1}{2} h \omega_i + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar \omega_i / k_B T}) \right]$$

由于非谐效应，当晶格体积 V 变化时，格波的频率也将改变，因而格波频率 ω_i 是体积 V 的函数。由式(3.90)对 V 求导，可得到状态方程

o

$$P = -\frac{dU}{dV} - \sum_i \left(\frac{1}{2} \hbar + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right) \frac{d\omega_i}{dV}$$

$$= -\frac{dU}{dV} - \sum_i \left(\frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right) \frac{1}{V} \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}$$

$$= -\frac{dU}{dV} - \frac{1}{V} \sum_i \bar{E}_i \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

$-\frac{d\ln\omega_i}{d\ln V}$ 是一个与 ω 无关的常数，
称为格临爱森（**Gruneisen**）常数。

晶格的状态方程可简化为：

$$P = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

一般 ω 随 V 增加而减小，故格临爱森常数具有正的数值。

格临爱森常数与非谐项密切相关，以单原子链为例说明这一点：

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (3.95)$$

式中 $qa = \frac{2\pi}{Na} la = \frac{2\pi}{N} l$ 与体积无关的，故只有力常数 β 是与体积有关的量。

将 (3.95) 式对 V 求导, 则有:

$$2\omega \frac{d\omega}{dV} = \frac{4}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \frac{d\beta}{dV} = \frac{\omega^2}{\beta} \frac{d\beta}{dV}$$

$$\frac{d\omega}{dV} = \frac{\omega}{2\beta} \frac{d\beta}{dV}$$

由格临爱森常数的定义，可得：

$$\gamma = -\frac{V}{\omega} \frac{d\omega}{dV} = -\frac{V}{2\beta} \frac{d\beta}{dV} = -\frac{a}{2\beta} \left(\frac{d\beta}{dr} \right)_{r=a}$$

$$\because \beta = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=a}$$

$$\therefore \left(\frac{d\beta}{dr} \right)_{r=a} = \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a}$$

是势能函数展开式中的三次项系数，所以格临爱森常数是和非谐项有关的。

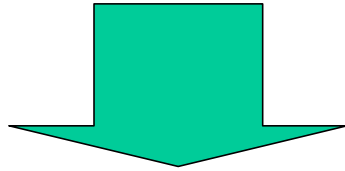
现在回到由状态方程求热膨胀系数。当晶体不受压时， $P = 0$ ，故（3.94）式变为：

$$\frac{dU}{dV} = \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

由于晶体热膨胀 $\Delta V/V_0$ 很小，故 dU/dV 可在 V_0 附近展开：

$$\frac{dU}{dV} \approx \left(\frac{dU}{dV} \right)_{V_0} + \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} \cdot \Delta V + \dots \approx \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} \cdot \Delta V$$

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} \cdot \Delta V = \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$



$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma}{V_0 \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0}} \left(\frac{\bar{E}}{V} \right) = \frac{\gamma}{K} \left(\frac{\bar{E}}{V} \right)$$

**K 为晶体的
体积弹性模
量**

温度变化时，上式右边主要是平均振动能即热能的变化，由此得到体膨胀系数：

$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) = \frac{\gamma}{K} \frac{C_V}{V}$$

这就是格临爱森关系式。

从中可以看出：

(i) 在简谐近似下， $\gamma = 0$ 晶体不会有热膨胀；

当考虑非谐项的贡献时， $\gamma \neq 0$ (γ 一般在1~2之间)，则晶体有热膨胀。

(ii) 由于 K^{-1} 是体压缩系数，上式表明，晶体受热时如果容易膨胀，受压时则容易压缩，这显然是由原子间结合键的强弱决定的。

(iii) 低温下， C_V 按 T^3 下降，因此低温下，热膨胀系数会急剧随温度下降，这一点已为实验所证实。

3.7.2 统计物理方法

在势能展开式 (3.1) 中, 令 $r_0 = a$, 且

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{r_0} = f, \quad -\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial r^3} \right)_{r_0} = g$$

如果采用简谐近似, 则:

$$u(r_0 + \delta) = f\delta^2$$

当温度较高，平均位移可用玻尔兹曼统计计算，即：

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-u/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u/k_B T} d\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta}$$

(3.107) 式中分子部分的被积函数是奇函数，所以积分为0。

$$\Rightarrow \bar{\delta} = 0$$

所以简谐近似理论不能解释热膨胀。

但如考虑保留三次项的非谐效应，势能展开式则为：

$$u(r_0 + \delta) = f\delta^2 - g\delta^3$$

那么平均位移则为：

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-(f\delta^2 - g\delta^3)/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(f\delta^2 - g\delta^3)/k_B T} d\delta}$$

由于 δ 很小且温度较高，对 (3.110) 式有：

$$\begin{aligned} \text{分子} &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-f\delta^2/k_B T} \left(1 + \frac{g\delta^3}{k_B T}\right) d\delta \\ &= 2 \int_0^{\infty} \frac{g\delta^4}{k_B T} e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta = \frac{g}{k_B T} \left(\frac{3}{4} \pi^{1/2}\right) \left(\frac{k_B T}{f}\right)^{5/2} \end{aligned}$$

$$\text{分母} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta = \left(\frac{\pi k_B T}{f}\right)^{1/2}$$

$$\bar{\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} k_B T$$

则线膨胀系数为：

$$\frac{1}{r_0} \frac{d\delta}{dT} = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} \frac{k_B}{r_0}$$

可见，如果不计非谐项，即 $g = 0$ ，那么热膨胀系数也为零，故热膨胀是由非谐项引起的。

如果非谐项只考虑三次项，此时得到的热膨胀系数与温度 T 无关。

如果再计入 $u(\mathbf{r}_0 + \delta)$ 展开式中的更高次项，可发现热膨胀系数与温度有关。

但统计物理方法只适用于温度较高时的情况，因此得不出甚低温时，热膨胀系数象比热 C_V 一样按 T^3 下降的结果。

设 $u(r)$ 为两原子间的平均势能函数，在一维的情况，由于 $V=L = Na$ ， $U = Nu$ 和 $C_V = Nk_B$ ，可以较容易地证明由热力学和统计物理两种方法得到的热膨胀系数是等价的。

固体中存在温度梯度时，“声子气体”的密度分布是不均匀的

温度较高的区域将有产生较多的振动模式和具有较大的振动幅度，即有较多的声子被激发，“声子”密度高

这些声子通过和晶体中其它声子发生碰撞，总使得温度较低的区域具有同样的“声子”密度

因而“声子”在无规则运动的基础上产生定向运动——声子的扩散运动，相应的热量从晶体较高温度区域传到温度较低区域

作业：

一、P.83 3.7; 3.8; 3.9; 3.11;3.12;3.13

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)** 邻近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

作业：

3.12; 3.13