# 上讲回顾：晶体的热学性质

- 晶格振动(声子)平均能量 $$U=\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}$$

$$U=\int_0^{\omega_{\text{最大}}}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\rho(\omega)d\omega$$

- 频率分布的**Debye**模型，弹性波，**3**个方向一样，适合声学支
  - * 低温比热

$$\rho_{\text{Debye}}(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_p^3}\theta(\omega_{\text{Debye}}-\omega)$$

$$C_V\sim T^3$$

- 频率分布的**Einstein**模型，常数，适合光学支
  - * 低温比热

$$\rho_{\text{Einstein}}(\omega)=3N\delta(\omega-\omega_{\text{Einstein}})$$

$$C_V\sim e^{-\Theta_E/T}/T^2$$

# 本讲目的：如何处理热膨胀、热传导

- 简谐近似的局限→不能处理热膨胀、热传导
  * 简谐近似→相互作用势能保留到二次项→
    # 晶格振动可以用独立的谐振子来描写→格波
  * 互相独立的格波既不发生相互作用，也不交换能量。这样声子一旦被激发出来，就不会湮灭，其数目保持不变。既不能把能量传递给其他频率的声子，也不能使自己处于热平衡，即声子是定态
  * 一系列与此有关的物理现象，比如热膨胀、热传导，不能用简谐近似来描述
- 如何考虑声子间的相互作用→加入非简谐效应
  * 把非简谐效应看成是微扰项
  * 声子不再是定态，可以产生和湮灭

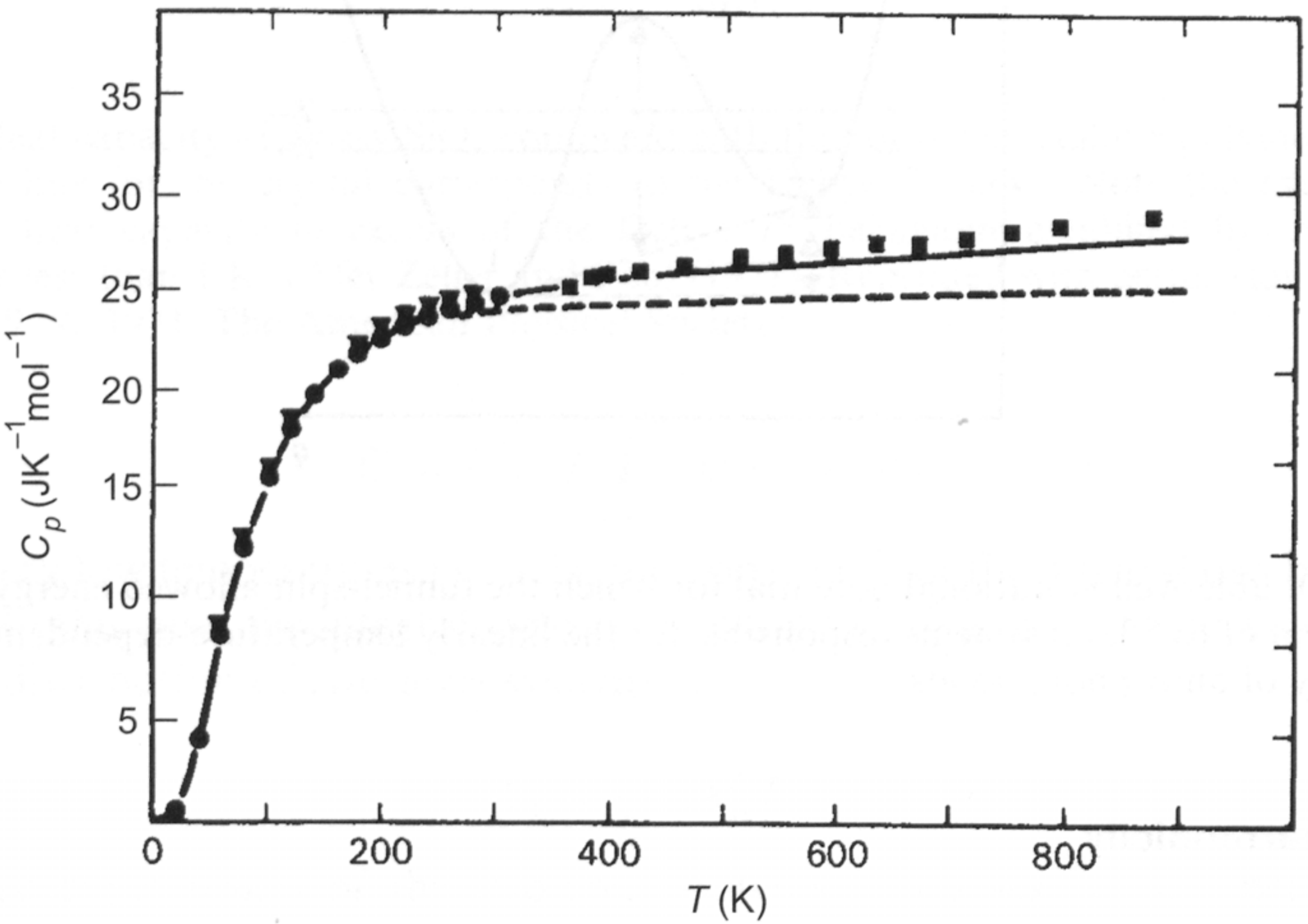
# 第27讲、非简谐效应

1. 简谐近似的局限
2. 热膨胀
   * 简谐近似为什么不能描写热膨胀？
   * 如何描写热膨胀？
   * **Grueneisen**常数
3. 热传导
   * 简谐近似为什么不能描写热传导？
   * 如何描写热传导？
   * 晶体热传导系数

# 1、简谐近似的局限

- 修正绝热近似时，曾作两个假定以简化问题
  1. 微小振动：原子虽然不是固定在它们的平衡位置，但是偏离平衡位置的距离很小
  2. 简谐近似：离子之间的相互作用势能展开式只保留到二次项，即力常数与位移的一次项成正比
- 得到的结果
  1. 对晶体材料，振动模是简正模→独立振动 **(**声子**)**
  2. 简谐近似意味着没有热膨胀
  3. 简谐近似意味着没有热传导
  4. 在高温时，比热趋向于一个常数（**Dulong-Petit**）

- **Cu的比热与温度关系**
  - * 点：实验数据；
  - * 短线：在简谐近似下计算数据；
  - * 实线：考虑非简谐近似的计算数据




*http*

# 如果简谐近似

- 不发生热膨胀
- 在高温时，比热是常数
- 两个格波之间不发生相互作用，单个波不衰减（波形不随时间变化），不交换能量
- 弹性常数与压力和温度无关
- 压强与温度无关

实际情况并非如此 ⇐ 非简谐效应

- 准简谐处理：非简谐项是个小量时→声子+微扰
- 热膨胀、热传导

# 2、热膨胀

- 简谐近似为什么不能描写热膨胀？
- 如何描写热膨胀？
- 热膨胀与**Grueneisen**常数

# 简谐近似为什么不能描写热膨胀?

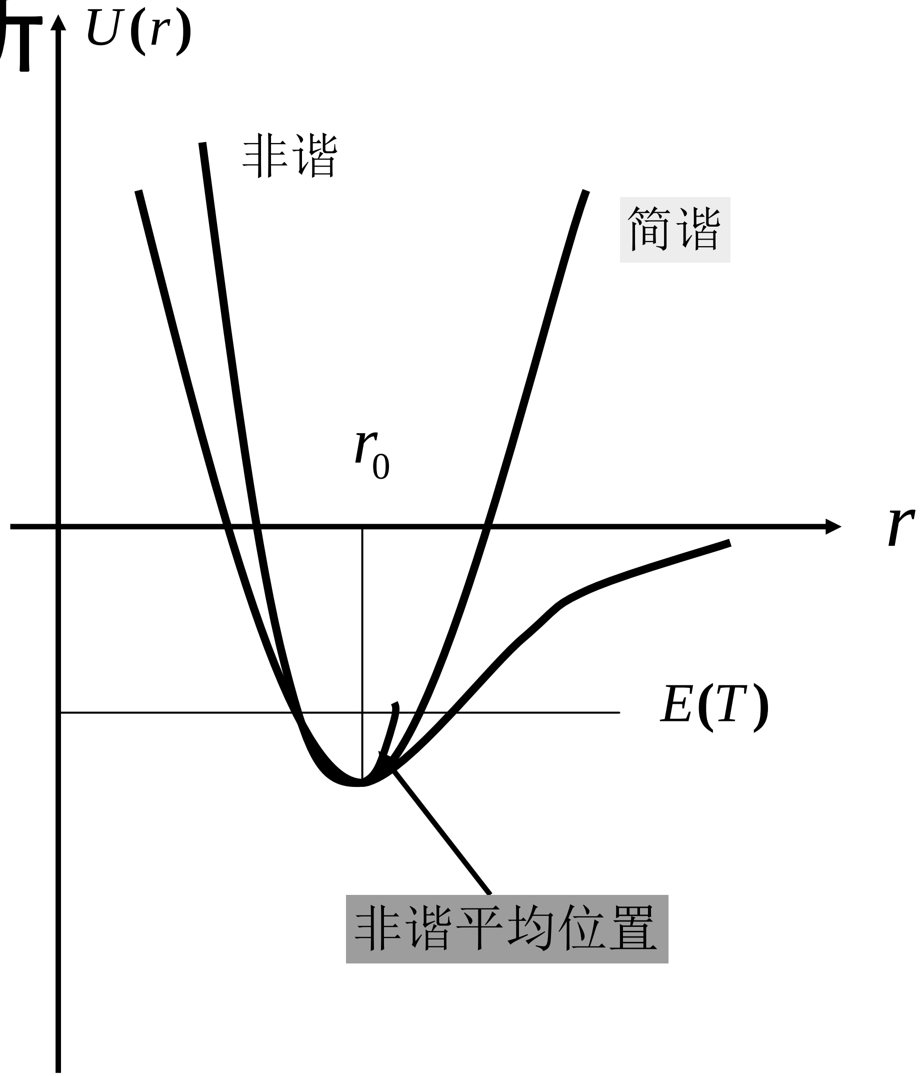
- 严格的简谐振动为什么不会产生热膨胀?
- 热膨胀?
  - * 热胀冷缩：温度升高，晶体体积膨胀
    
    \# ？
  - * 温度升高？
    
    →晶格振动能量增大
  - * 晶体体积膨胀？
    
    →原子平均间距或晶格常数增加
- 那，严格的简谐近似为什么不能产生热膨胀?

# 要问，什么是简谐近似？

- 势能与位移是二次关系！
- 势能与位移是二次关系意味着什么？

# 热膨胀的定性分析

- 势能与位移的二次关系
  - * →平衡位置与温度无关，始终是$r_0$
  - * →即晶体体积不会变化
  - * 因此，简谐近似不能说明热膨胀现象
- 只有考虑非简谐效应才能说明热膨胀现象



# 热膨胀的定量计算

- 考虑一维原子链。如果两个原子的间距为$r$，根据玻尔兹曼统计，温度$T$时原子的能量分布为

$$e^{-U(r)/k_B T}$$

- 那么两个原子之间的平均间距为

$$\bar{r} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} r e^{-U(r)/k_B T} dr}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(r)/k_B T} dr}$$

- 如果用简谐近似 $U(r)=\frac{1}{2}\beta\delta^2=\frac{1}{2}\beta(r-r_0)^2$

$$\text{变换}\, r \to r_0+\delta$$

- 因为$\boldsymbol{U}$是 $\boldsymbol{\delta}$ 的偶函数

$$\bar{r}=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}(r_0+\delta)e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}$$

$$=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}r_0e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}=r_0$$

- 这表明，简谐近似下，平均间距不随温度变化

- 如果用非简谐近似，就是加上三次项

$$U(r) = f\delta^2 - g\delta^3 \Longleftarrow \frac{1}{2}\frac{d^2U}{dr^2}\bigg|_0 = f; \quad -\frac{1}{6}\frac{d^3U}{dr^3}\bigg|_0 = g$$

$$\bar{r} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}(r_0+\delta)e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}$$

$$= r_0 + \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\delta e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-U(\delta)/k_BT}d\delta}$$

- 三次项展开，只保留一项

$$e^{-U(\delta)/k_BT}=e^{-\frac{f\delta^2}{k_BT}}e^{\frac{g\delta^3}{k_BT}}\approx e^{-\frac{f\delta^2}{k_BT}}\left(1+\frac{g\delta^3}{k_BT}\right)$$

- 分母略去高次项后，可得

$$\bar{r}=r_0+\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\delta e^{-\frac{f\delta^2}{k_BT}}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{f\delta^2}{k_BT}}d\delta}+\frac{g}{k_BT}\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\delta^4 e^{-\frac{f\delta^2}{k_BT}}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{f\delta^2}{k_BT}}d\delta}$$

- 于是得 $\bar{r} = r_0 + \frac{3}{4}\frac{g}{f^2}k_B T = r_0 + \frac{1}{2}\frac{|\varepsilon|}{\beta^2}k_B T$
- 其中 $\beta = \left.\frac{d^2U}{dr^2}\right|_0$ $\quad |\varepsilon| = -\left.\frac{d^3U}{dr^3}\right|_0$
- 线膨胀系数为 $\alpha = \frac{1}{r_0}\frac{d\bar{r}}{dT} = \frac{k_B}{2r_0}\frac{|\varepsilon|}{\beta^2}$
- 线膨胀系数直接与非简谐系数有关
- 如果只计入势能的三次项时，线膨胀系数与温度无关，否则，还需计入势能的更高次项
- 上述讨论只适用偏离平衡位置较小时的情况
- 很高时，晶体已被融化而不复存在

# 如何描写热膨胀？要解决哪些问题？

- 热膨胀是体积与温度之间的变化关系→状态方程
  - 温度与振动有关，所以也是振动与体积的变化关系→**Grueneisen**常数
  - 原则上，得到了声子的谱密度，可以从微观上给出所有的宏观热力学量

# 晶体状态方程

- 晶格的自由能可以分为两部分，一部分与结构有关，另一部分与晶格振动有关(与温度有关)，与晶格振动有关的部分为

$$F_{振动}=-k_BT\ln Z$$

- 根据统计力学，第$i$支格波的配分函数$Z_i$

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

- 忽略格波相互作用，总的配分函数为

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

- **于是可得自由能为(第一项为平衡时的结构能)**

$$F = U(V) + F_{振动} = U(V) + k_B T \ln Z =$$

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

- **因非谐振动，体积改变时，频率变化，因此，频率也是体积V的函数，可得状态方程，即**

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial U(V)}{\partial V} - \sum_i \left( \frac{1}{2}\hbar + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_i / k_B T} - 1} \right) \frac{\partial \omega_i}{\partial V}$$

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

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

**Grueneisen常数**

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}$$

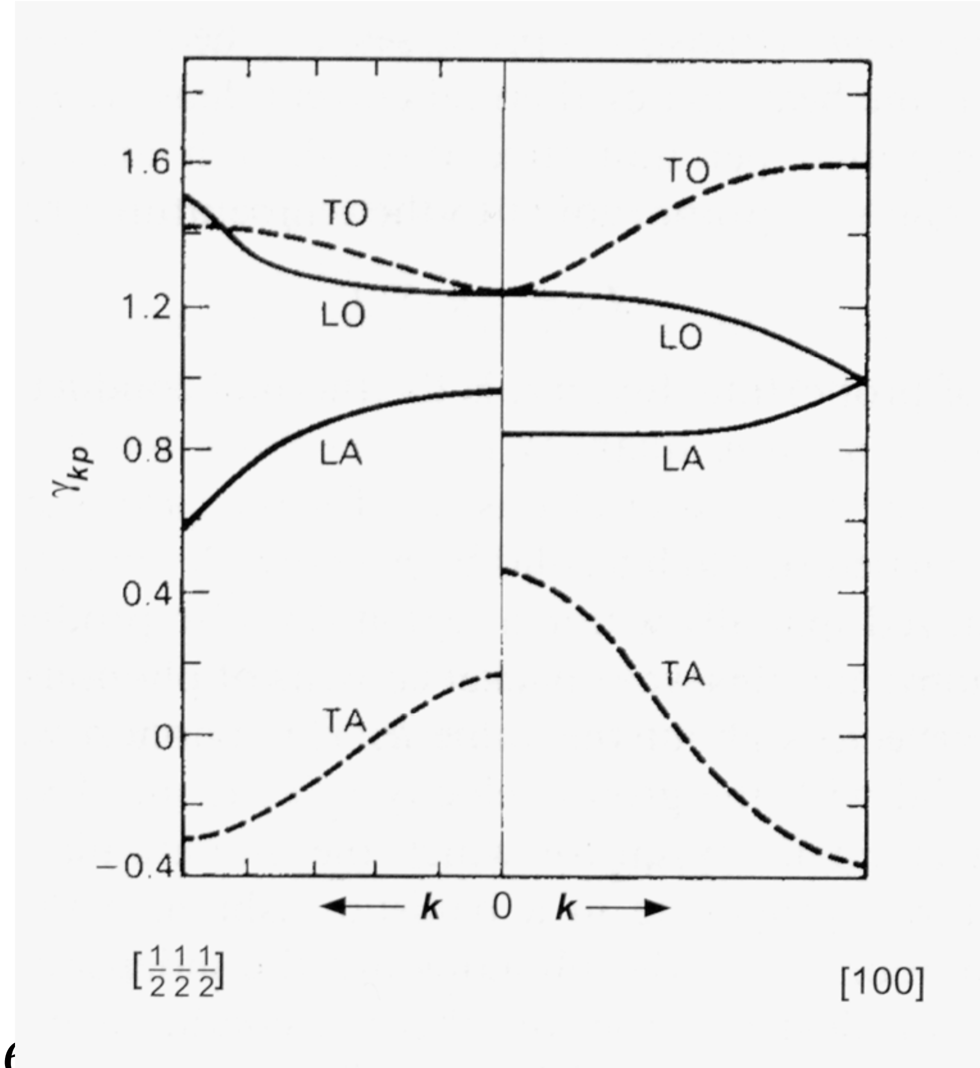
- **Grueneisen**假定这是一个对所有的振动都相同的与温度无关的常数(**Grueneisen**常数)
- 于是压强为 $$p = -\frac{\partial U(V)}{\partial V} + \frac{\gamma}{V}\sum_i \left( \frac{1}{2}\hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right)$$
- 求和号内的正是平均能，于是得**Grueneisen**状态方程 $$p = -\frac{\partial U(V)}{\partial V} + \gamma\frac{\overline{E}}{V}$$

* 晶体体积增大时，$\omega$(**q**)随**V**增大而减少 ?

  # 所以**Grueneisen**常数大于零。

  # 但实际上**Grueneisen**常数还与温度有很弱的关系

- **Ge**的**Grueneisen**常数与**k**，与不同振动模的关系，甚至还有负数



# Grueneisen常数

- 由状态方程讨论热膨胀

  ＊ 热膨胀就是在给定的外压强***p***下体积随温度的变化

- 热膨胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- 对各向同性的立方晶体，线膨胀系数是体膨胀系数的**1/3**，即

$$\alpha_l = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- 利用热力学关系

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

- 按定义，体积弹性模量为

$$B = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

- 于是

$$\alpha = \frac{1}{B}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

- 利用Grueneisen状态方程和

$$p = -\frac{\partial U(V)}{\partial V} + \gamma \frac{\overline{E}}{V}$$

- 可得

$$\alpha = \frac{1}{B}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{B}\frac{\partial}{\partial T}\left(\gamma \frac{\overline{E}}{V}\right)$$

$$= \frac{\gamma C_V}{BV} = \frac{\gamma c_V}{B}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{\gamma c_V}{B}}$$

- 这就是Grueneisen定律，表示，当温度变化是，热膨胀系数与比热成正比
- 热膨胀系数与温度的关系与比热相似

  * 因为，弹性模量和Grueneisen常数基本与温度无关

# 热膨胀与非简谐效应

- 热膨胀是无压强时体积随温度的变化，令压强为零，由**Grueneisen**方程得

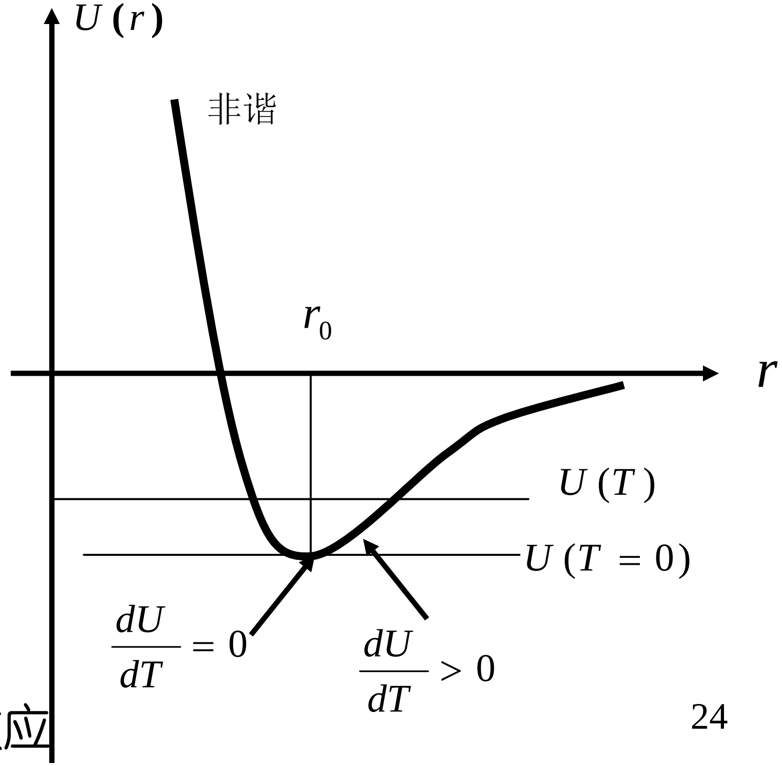
$$0=-\frac{\partial U(V)}{\partial V}+\gamma\frac{\overline{E}}{V} \qquad \frac{dU(V)}{dV}=\gamma\frac{\overline{E}}{V}>0$$

- 在简谐近似下，频率与晶格常数无关，那么

$$\gamma=-\frac{\partial \ln\omega}{\partial \ln V}=0 \;\Rightarrow\; \alpha=0$$

$$\frac{dU(V)}{dV}=0$$

- 温度大于零，体积必定增大



# 3、热传导

- 简谐近似为什么不能描写热传导?
- 如何描写晶格振动相互作用
- 晶体热传导系数

# 简谐近似为什么不能描写热传导

- 固体的热传导
  - ＊ 电子贡献+？
- 晶体中原子的热运动
  - ＊ 晶格振动！
  - ＊ 但是，原子仅仅是在平衡位置附近振动，
  - ＊ 而且晶格振动是一种集体的振动！
- 热传导就是振动的传播
- 格波的传播?
  - ＊ 但是，简谐近似→格波独立，因此格波之间不能交换能量

# 如何描写热传导？要解决哪些问题?

- 热传导？必需有载热体？
  - * 晶体热振动→声子作载热体？
  - * 声子是晶体原子整体振动，怎么输运？
- 热传导？必有温度梯度
  - * 这是非平衡态？
  - * 如何达到平衡？
- 声子间如无相互作用←简谐近似→上述问题都无法解决。怎么处理？

## 联想：什么在气体热传导中起决定性作用？

碰撞→实现能量的输运！

# 回顾，理想气体热传导？

- 温度高区域的分子运动到温度低的区域时，通过碰撞，把平均动能传给其他分子；反过来也一样，这样的能量传递宏观上就表现为热传导，热导率为

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V \lambda \bar{v}$$

- 理想气体：温差→能量输运→热传导

## 怎么把这个概念推广到晶体热传导？即推广到声子的热传导？

理想气体→声子气体？需要作哪些改动？

# 声子气模型

- 晶体热传导→声子代表晶体集体振动→传热载热体→声子
- 热传导←温度梯度
  - * 那声子的什么性质与温度有关？
- 声子数分布与温度有关！ $\bar{n} = \dfrac{1}{e^{\hbar\omega(q)/k_B T} - 1}$
- 因此如果将晶格热运动系统看作是声子气，则晶体的热传导就是声子扩散的过程
  - * 因此可以看作从声子密度高的区域向低的区域扩散
  - * 声子是能量子，声子的“定向流动”就意味着能量输运，形成热传导

## 有没有疑问：声子密度高的区域和密度低的区域是什么意思？

声子代表的是整个晶体的所有原子的集体振动，怎么会密度高的区域和密度低的区域？

# 声子气模型

- 声子描写的是晶体中所有原子的集体振动
  * 这个局域远大于晶格常数，因此，仍可看成这个区域所有原子的整体振动
- 将晶体想象成包含声子气的容器
  * 声子虽然被当作气体分子处理，但注意：声子是晶格振动的能量量子，不具有质量，声子数也不守恒，可以产生和湮灭
  * 不同模式的声子具有不同的动量，能量
  * 晶体中的热传导过程，就象气体间分子的碰撞一样，声子之间相互碰撞(作用)，交换动量、能量

## 有没有疑问：在简谐近似下，声子不可能有相互作用！

那么，声子之间有相互作用的图象是什么？

# 非简谐项作为微扰→声子相互作用图象

- 把非简谐效应看成是微扰项，因此，仍然用声子概念
- 这样，声子不再是独立的了
  - * 一个声子的存在会引起周期性弹性应变，这种弹性应变如果较大，则不能再用简谐近似来描写
  - * 这样，非简谐弹性应变对晶体的弹性常数产生空间和时间上的调制
  - * 第二个声子感受到这种弹性常数的调制，受到散射而产生第三个声子
- 声子在这个意义下相互作用
  - * 一些(频率的)声子产生了，一些(频率的)声子湮灭了，经过一定时间后，声子分布达到热平衡

# 晶体热传导系数

- 如果势能的非简谐项比简谐项小得多时，用微扰，这时声子仍可看作是理想气体，但声子之间有相互作用——碰撞
- 仿照理想气体的方法，可以得到类似的热传导系数

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V \lambda v_p$$

- 该式中的比热已知，平均速度可用声子速度代替，需要确定的是声子平均自由程

思考(课堂讨论题)：声子平均自由程？简直把声子当作实物粒子了！声子是集体振动的能量子，并不是实物粒子。它的平均自由程的物理意义是什么？

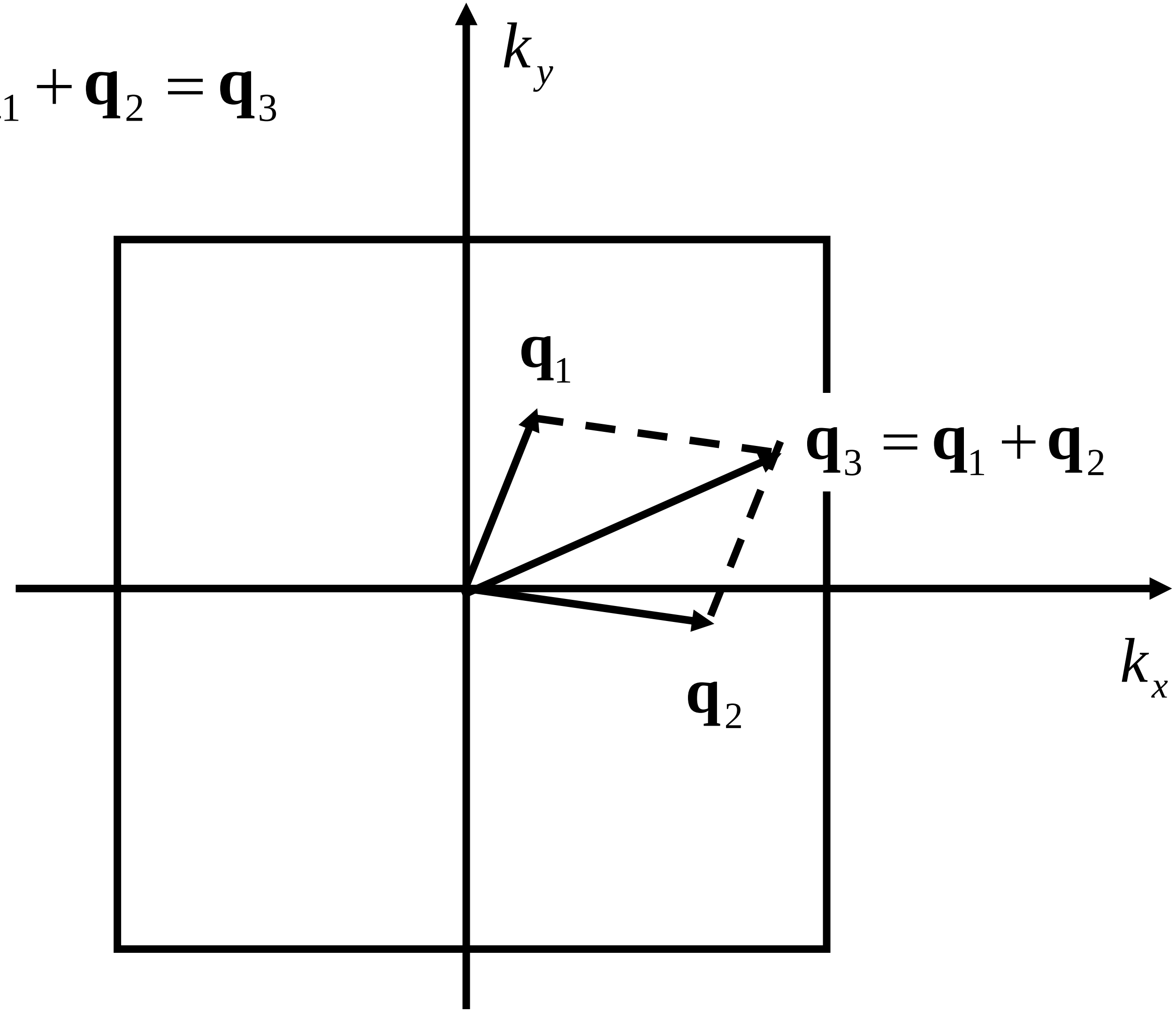
# 平均自由程取决于声子碰撞

- 理论分析非常复杂：取决于声子与声子之间的碰撞，还有声子与杂质的碰撞，声子与样品边界的碰撞
- 声子与声子之间碰撞：三声子碰撞过程的动量、能量守恒关系（**K**是倒格矢）

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

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{K}$$

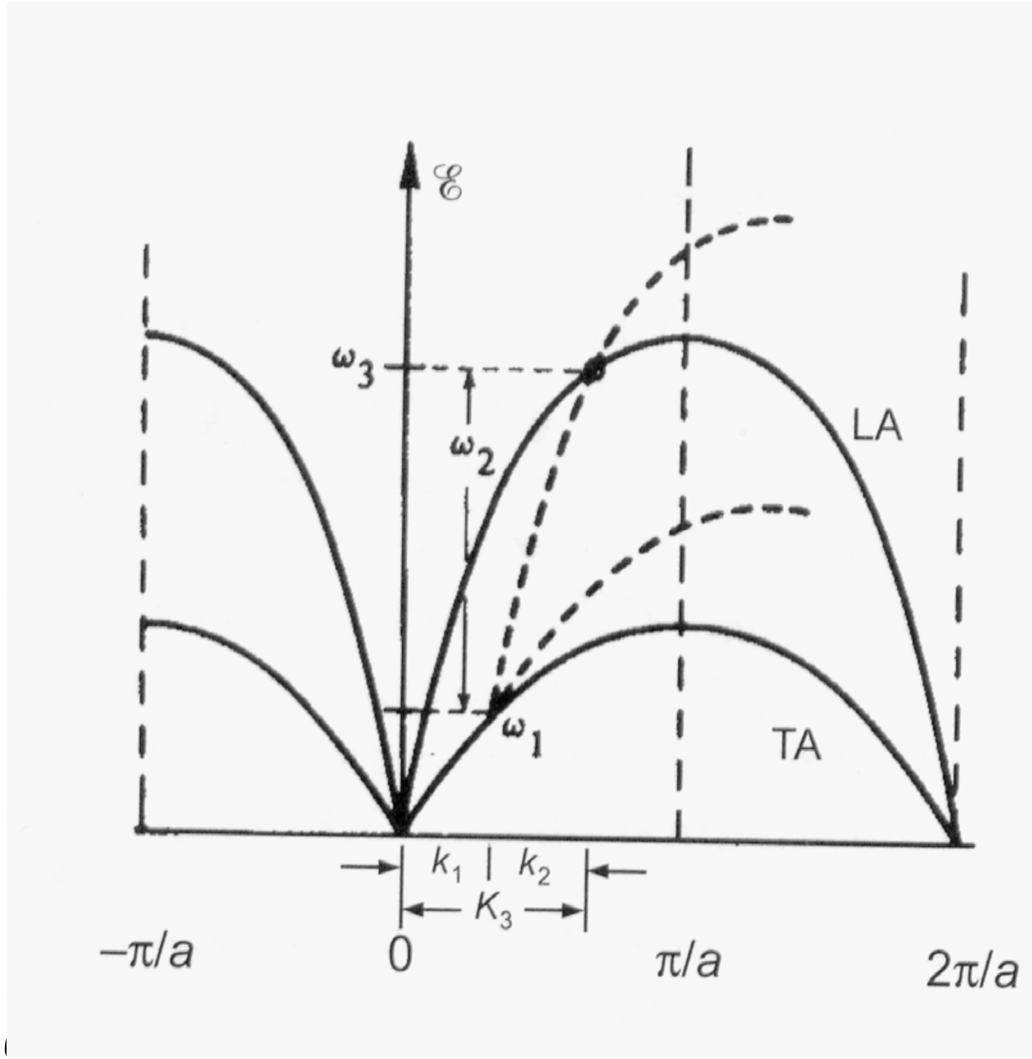
## N过程 $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3$



- 声子能量、动量守恒关系图
  - * 将原点移到 $\boldsymbol{\omega_1}$

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

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



# 正常过程：K等于零

- 常称N过程(Normal process)，对应$q_1$和$q_2$较小
- 声子的动量没有发生变化，因此，N过程只改变声子的动量分布
- 如果声子的总动量为零，就没有热流

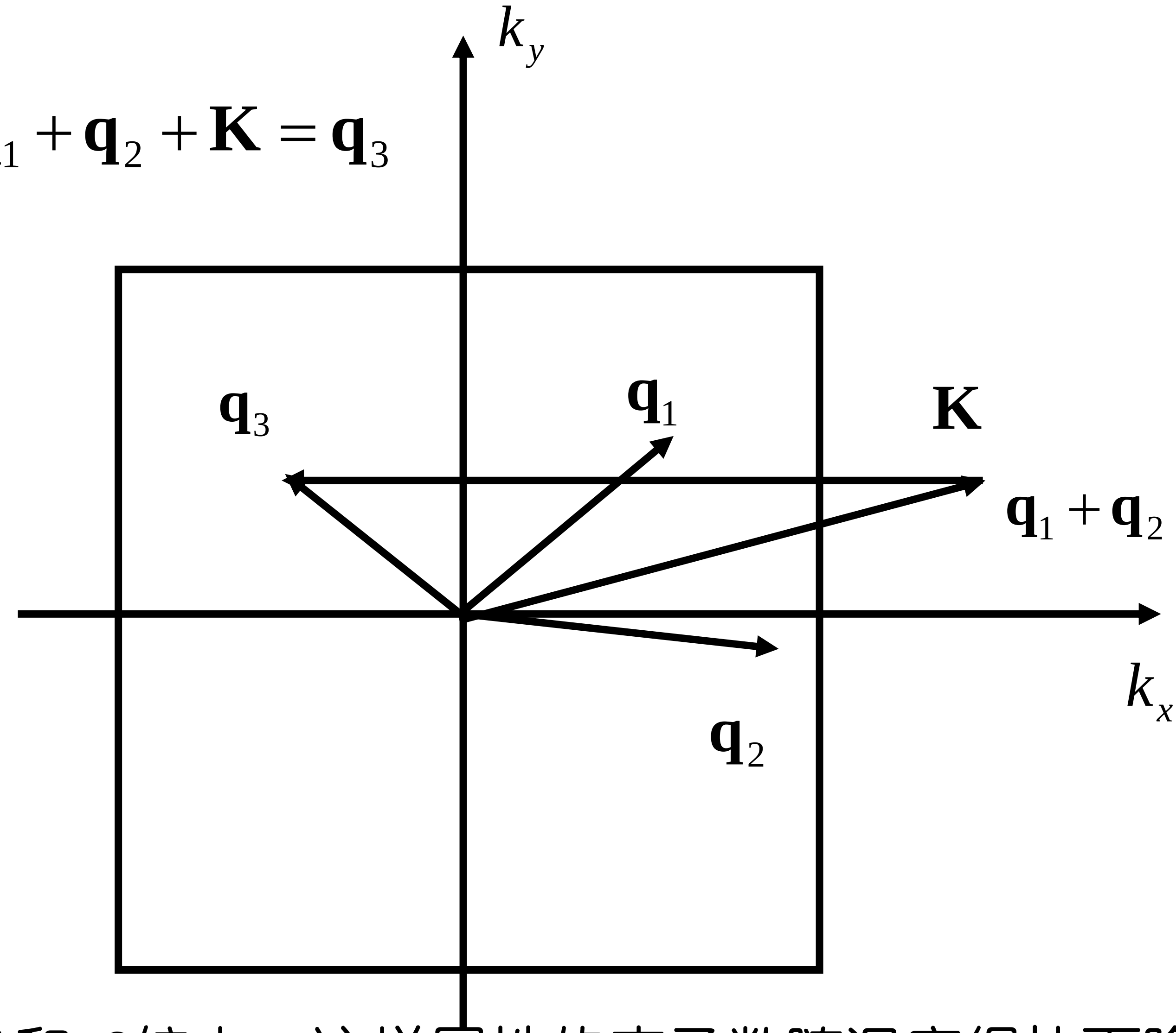
$$\mathbf{Q}=\sum_i \mathbf{q}_i = 0$$

- 在热平衡下，由于

$$\omega(\mathbf{q})=\omega(-\mathbf{q})$$

- 因此，N过程由于只改变声子的动量分布，而基本上不影响热流的方向

U过程 $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{K} = \mathbf{q}_3$




这要求q1和q2较大，这样属性的声子数随温度很快下降

# U过程：K不等于零

- 常称U过程(Umklapp Process)
- 声子总的动量改变了一个非零的倒格矢的动量

$$\mathbf{Q} = \sum_i \mathbf{q}_i \neq 0$$

- 对应$\mathbf{q}_1$和$\mathbf{q}_2$较大，与B区的尺度可比才能发生，能量大的格波参与才能发生
- 这种格波数随温度下降很快，因此，U过程可改变声子数的分布
- 这种过程对热导率的下降十分有效

虽然声子的相互作用用了碰撞的语言
→动量守恒、能量守恒、平均自由程
→处理得好像实物粒子一样。但千万注意，声子代表的是晶体原子的集体振动！

# 典型情况：高温　$T >> \Theta_D$

- 高温时，声子数为

$$n(q) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(q)/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega(q)}$$

- 即在高温时，平均声子数正比于温度$T$
- 声子数随温度增加，碰撞几率增大，平均自由程减少，与温度成反比

$$\lambda \sim 1/T$$

- 高温时，比热与温度无关，则

$$\kappa \sim 1/T$$

# 典型情况：低温 $T << \Theta_D$

- 因为这时真正起作用的是**U**过程，自由程的增大是可以参与**U**过程的声子数急剧减少的结果
- 低温时，**U**过程需要声子波矢大，至少有一个声子的波矢与**Debye**波矢相当，这时声子数为

$$n(q) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(q)/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T}$$

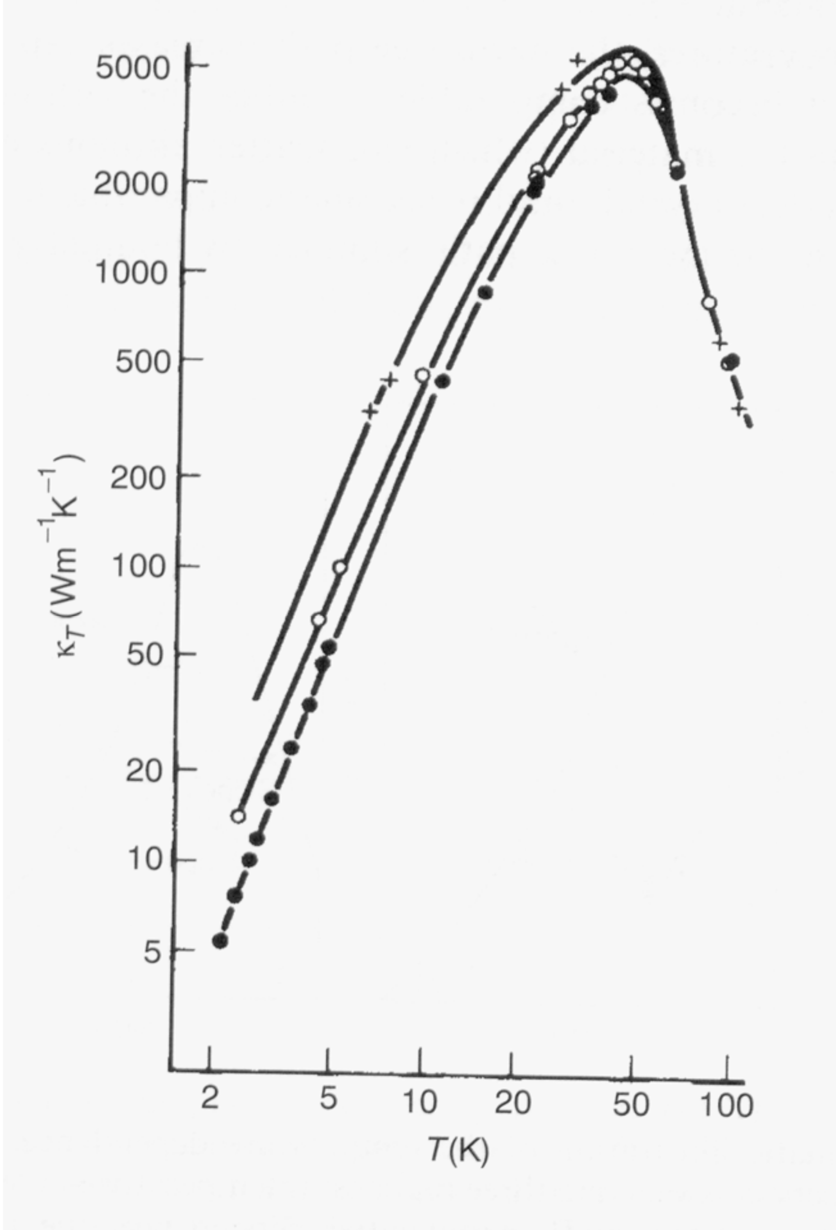
- 即在低温时，这样平均声子数随温度$T$迅速下降，碰撞几率减少，平均自由程迅速增加

$$\lambda \sim e^{\Theta_D/\alpha T} \qquad \alpha : 2 \sim 3$$

- 平均自由程基本上由样品线度决定

# 热导率与温度关系

- 圆柱型蓝宝石样品 $Al_2O_3$低温热导率
  - * 实心：**d=1.02mm**
  - * 空心：**d=1.55mm**
  - * 加号：**d=2.80mm**



# 关键是改变声子分布！

- 看上去是平均自由程，关键是改变声子数分布
- 晶体中存在这样的机制，使声子分布可以局域地趋于平衡。否则，不能说晶体一端的声子处于$T_1$的热平衡中，而另一端处于$T_2$的热平衡中
- 这就需要建立使声子趋于平衡的机制，这就是声子之间的碰撞，三声子碰撞
- **N**过程不能建立热平衡
  - * 不改变总动量，某温度下的声子局域平衡分布可以以某个漂移速度在晶体中运动，热流一旦建立，永不衰减
- **U**过程对改变声子数分布最有效
  - * 两个动量在某一方向的声子碰撞，产生一个动量方向相反的声子，改变了声子的分布，对热传导有贡献

# 本讲小结

- 非简谐效应
- 热膨胀
  * 平衡位置与温度的关系与势能曲线形式有关
  * **Grueneisen**常数
- 热传导
  * 简谐效应，声子之间无相互作用，热能不能传递
  * 声子气体相互作用图象→一个声子的存在调制晶体弹性常数，从而对另一个声子产生作用

# 新引入的概念

- **Grueneisen**常数
- 声子气体模型
- 声子相互作用图象
- **N**过程， **K**等于零
- **U**过程， **K**不等于零（对热传导贡献大）

# 习题

**27. (书中5.7题)考虑一全同原子组成的平面方格子，用$u_{l,m}$记第*l*列第*m*行的原子垂直于格平面的位移，每个原子的质量为*M*，最近邻原子的力常数为$\beta$。**

1. 证明运动方程为

$$M\frac{d^2u_{lm}}{dt^2}=\beta\left[\left(u_{l+1,m}+u_{l-1,m}-2u_{l,m}\right)+\left(u_{l,m+1}+u_{l,m-1}-2u_{l,m}\right)\right]$$

2. 设解的形式为 $$u_{l,m}=u(0)\exp\left[i\left(q_x a+mq_y a-\omega t\right)\right]$$

   这里*a*为最近邻原子间距，证明运动方程是可以满足的，如果

$$\omega^2 M=2\beta\left(2-\cos q_x a-\cos q_y a\right)$$

   这就是问题的色散关系。

3. 证明独立解存在的**q**空间区域是一个边长为**2** $\pi$**/*a***的正方形，这是平面方格子的第一布里渊区。画出$q=q_x$而$q_y=0$时，和$q_x=q_y$时的$\omega(\mathbf{q})$图。
4. 对于**q*a*<<1**，证明 $$\omega=\left(\beta a^2/M\right)^{1/2}\left(q_x^2+q_y^2\right)^{1/2}=\left(\beta a^2/M\right)^{1/2}q$$
5. 在第一布里渊区中画出一些等$\omega$线，其中包括通过点$(q_x=\pi/a;\ q_y=0)$的等$\omega$线。并请标出极大点、极小点和鞍点。

# 课堂讨论题

- 在考虑晶体热传导过程中，出现了声子平均自由程的概念。声子是集体振动的能量子，并不是实物粒子。那么，声子平均自由程的物理意义是什么？