

上讲回顾：晶格振动的量子理论

- 晶格简谐振动是一种集体振动——称为格波
- 独立的简谐振动模式 \rightarrow 声子 \rightarrow 简谐振动的能量量子格波能量 \rightarrow 量子化 \rightarrow 声子能量是分立的

$$\varepsilon_l = \left(n_l + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_l(\mathbf{q})$$

- * 声子遵从玻色统计

$$n_l(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_l(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$$

- * 声子的能量和准动量分别为 $\hbar \omega_l$ 和 $\hbar \mathbf{q}$

本讲目的：如何确定晶格振动能量？

- 晶格振动的能量量子声子→声子贡献

- * 对照电子能量，声子是完全类似的

$$U_{\text{电子}} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{费米}}(E) D(E) E dE$$

- * 其困难是相同的→状态密度←色散关系，太复杂

- # 对电子，没有一个真实的能带结构

- † 自由电子气→得 $C_{\text{电子}} \sim T$ ，低温时被实验证实

- # 对晶格振动，有唯象理论下，可得到色散关系，但数学上难；可用两种模型近似解决这个困难

- † Einstein模型 $C_{\text{声子}} \sim \exp(-\hbar/k_B T)/T^2$

- † Debye模型→ $C_{\text{声子}} \sim T^3$ ，很大温度范围被证实

第26讲、晶体的热学性质

1. 晶格振动能量——经典模型
2. 晶格振动能量——半经典模型
3. 晶格振动能量——量子模型
4. 声子态密度
5. 频率分布函数的Einstein近似
6. 频率分布函数的Debye近似

1、晶格振动能量——经典模型

- 晶格振动平均能量 $\bar{E} = \int H e^{-\beta H} d\Gamma / \int e^{-\beta H} d\Gamma, \beta = \frac{1}{k_B T}$

- 可以写为 $\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta H} d\Gamma$

- 简谐近似下，对相空间积分 $\int e^{-\beta H} d\Gamma$ 中的相空间变量动量和位移作一与温度有关的变量替换

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} du(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{u}(\mathbf{R}) = \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}), & du(\mathbf{R}) = \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}), & d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \end{cases}$$

- 就有 $\int e^{-\beta H} d\Gamma = \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + U^{\text{平衡}} + U^{\text{简谐}} \right) \right]$

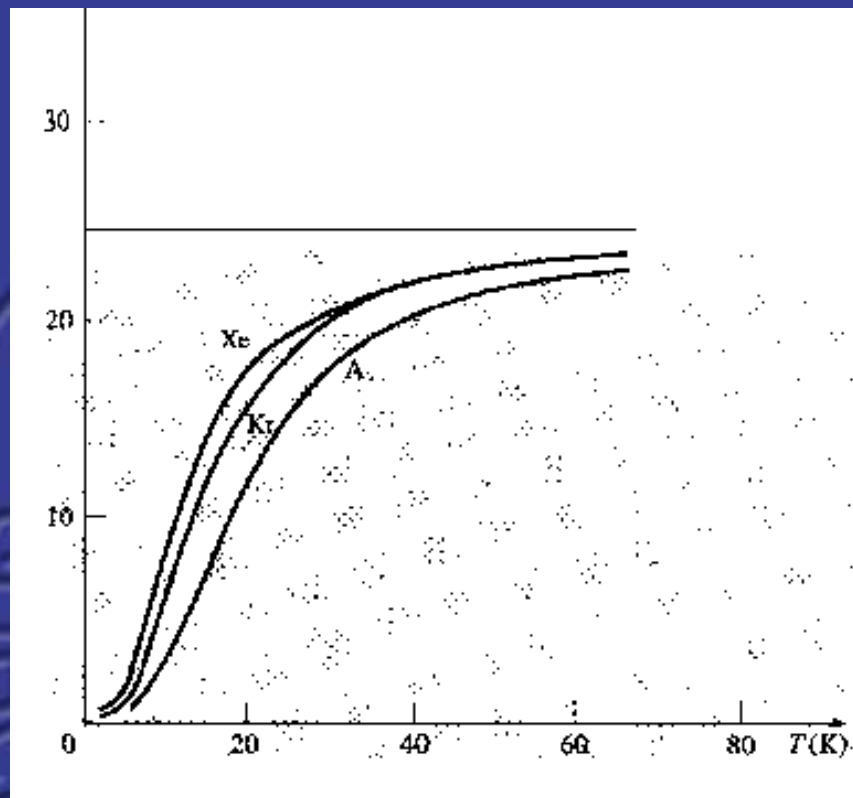
$$= e^{-\beta U^{\text{平衡}}} \beta^{-3N} \int d\bar{\Gamma} \exp \left[-\left(\sum \frac{\bar{\mathbf{P}}^2}{2M} + U^{\text{简谐}}(\bar{\mathbf{u}}) \right) \right]$$

- 现积分号内的量与温度无关 $\sum \frac{\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{\text{简谐}}(\bar{\mathbf{u}})$

- 因此得到 $\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{-\beta U^{\text{平衡}}} \beta^{-3N} \times \text{常数}) = U^{\text{平衡}} + 3Nk_B T$

- 比热 $C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B$

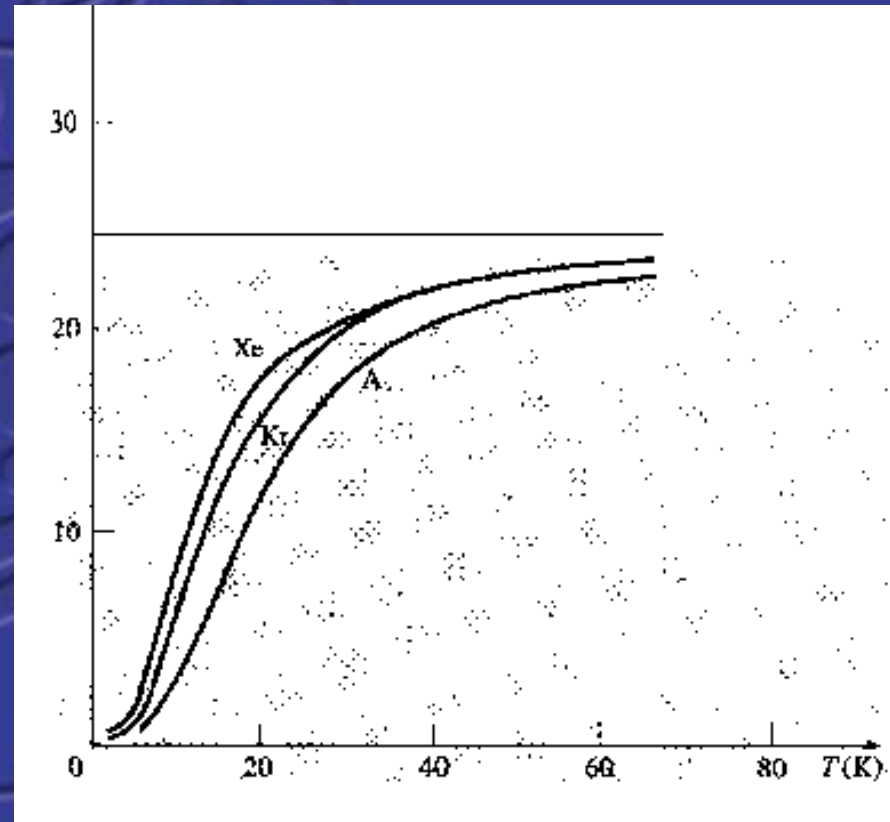
- 这就是能均分定理 \rightarrow 每个简谐振动贡献 $k_B T$
 - * 即用经典统计, 根据能均分定理, 每个自由度的平均能量是 $k_B T$
- 固体中有 N 个原子, 就有 $3N$ 个简谐振动模, 因此晶体平均能量等于 $3Nk_B T$
- 于是, $C_V = 3Nk_B \rightarrow$ 与温度无关
 - * 这就是 Dulong-Petit 定律
 - * 这个结果在 100K 温度数量级或以上与实验相符
 - * 前面用经典力学处理时, 估计过简并温度是 50K



思考：实际情况与温度有关。那么，问题在哪里？是简谐近似不够好吗？

什么温度下简谐近似是个好近似？

- 什么是简谐近似？
 - * 恢复力与位移成线性关系。这个近似下，是温度高好还是温度低好？
 - 温度高，还可以认为是简谐近似不再有效
 - 但温度低，振动小，按理说，简谐近似应该是温度越低越好！
- 但现在实验告诉我们，低温时不符！



问题在哪里？

- Dulong-Petit定律比热与温度无关，只在 10^2K 量级或以上温度才有效
- 实验观察，低于室温
 - * 绝缘体的比热以 T^3 下降，
 - * 金属则以 $AT+BT^3$ 下降
- 这说明，经典理论的能均分定理是不适用的！
- 为什么？

The logo of the Surface Science Lab at Fudan University is a circular emblem. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, 'FUDAN UNIV.' at the bottom, and 'SURFACE LAB.' on the left side. In the center, there are large, stylized Chinese characters '復旦' (Fudan).

因为晶格振动的能量是量子化的！

2、晶格振动能量——半经典模型(定性)

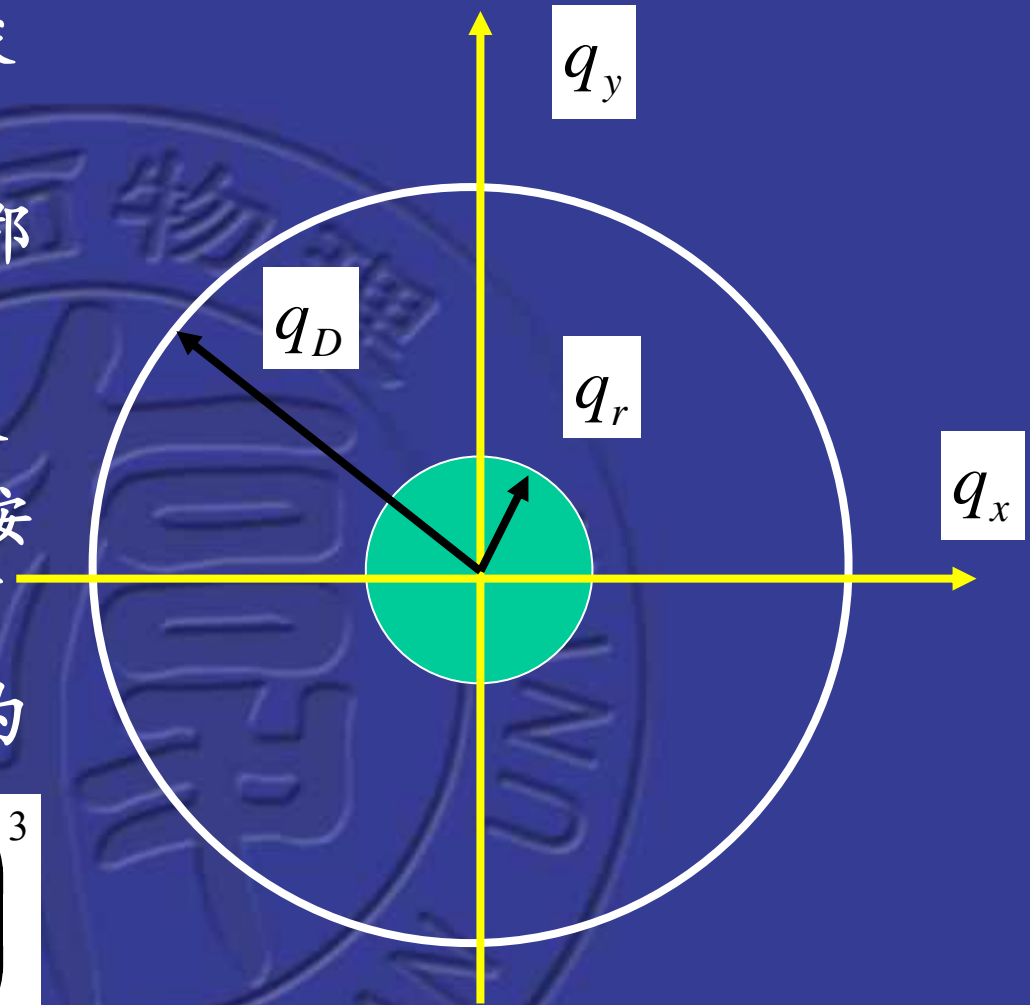
- 现在用半经典模型来估计，在低温下，晶格振动对比热的贡献
- 回顾电子比热，如何用半经典模型来处理？
 - * 电子对比热贡献的半经典估计
 - # 只考虑费米能级附近 $k_B T$ 范围内的电子才能被热激发，但被激发的每个电子能量都是经典的，都是 $k_B T$
- 如何估计晶格振动对比热的贡献
 - * 目的是避免量子模型中需要涉及的振动态密度（既不用Debye模型，也不用Einstein模型）
 - * 类似地：振动能量用经典，关键是有多少振动能在低温下被激发，它们的能量加起来于温度的关系

先估计在低温时激发多少振动模式？

- 在低温时，假定只有 $\hbar\omega < k_B T$ 的振动模式才能被激发 ← 这是基础。合理性？
- 这些模式的波矢小于一定的波矢，位于波矢空间中的球内
 - * 由低温时频率与波矢关系 $\omega = v_p q$
 - * 得波矢半径为 $q_r = \frac{k_B T}{\hbar v_p}$
- 这个球与Debye球之比就是受激发模式与总的振动模式($3N$)之比
 - * Debye球是在 q 空间，以最高振动模式对应的Debye波矢 q_D 为半径的球所有振动模式都在这个球内

- 低温下，只有在 q_r 球内的振动模式被激发，对热能的贡献都是 $k_B T$
- Debye模型认为大球内的模式被激发，按Debye模型计算分布
- 因此，被激发模式为

$$3N \left(\frac{q_r}{q_D} \right)^3 = 3N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$



- 能量仍用经典的，即每个振动平均热能为 $k_B T$

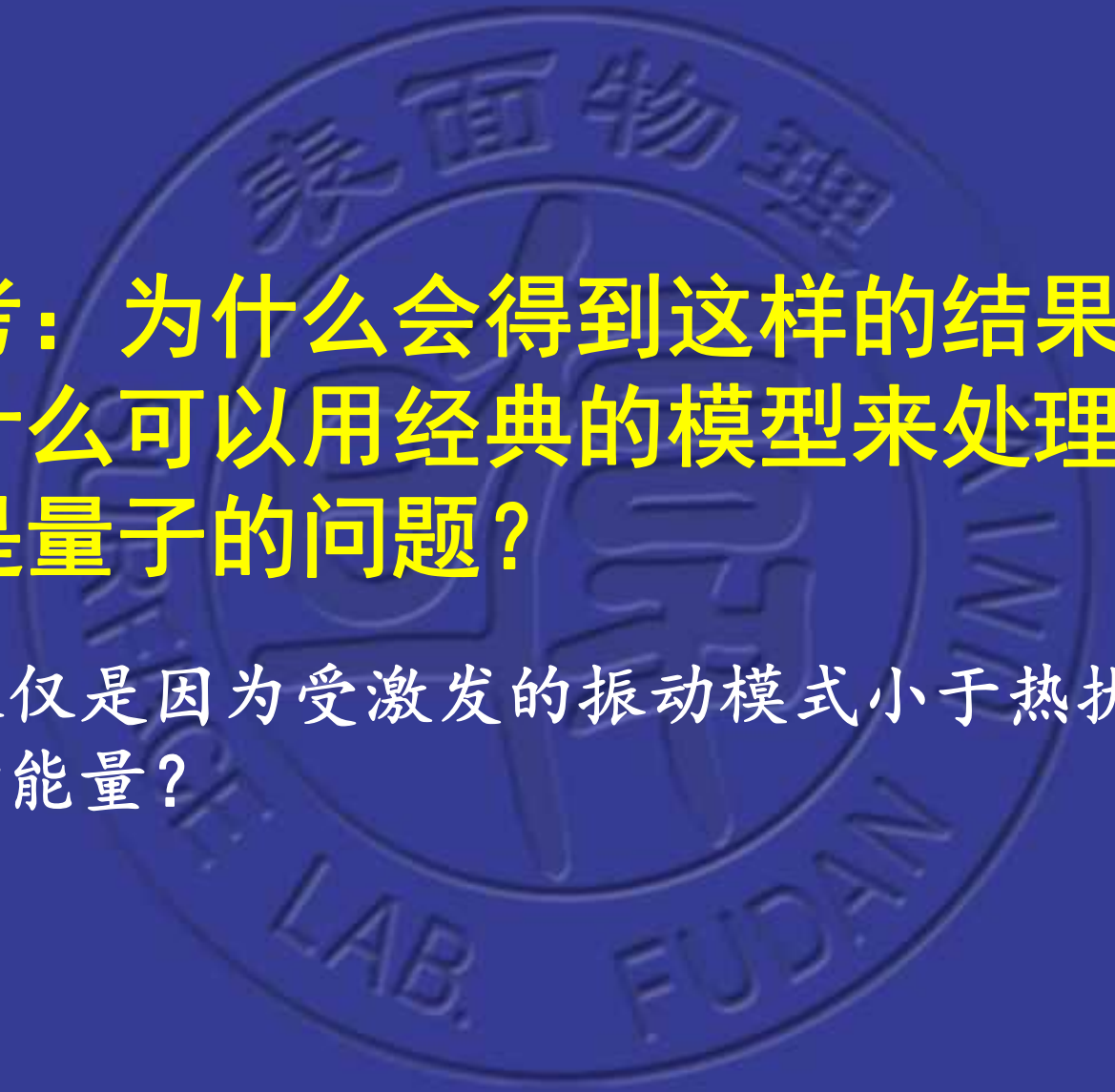
- 因此，低温时，对比热有贡献的振动的总能量是

$$U \approx 3N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B T$$

- 比热为 $C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \approx 12Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \sim T^3$

- Debye定律 $C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$

- 两者大约差一个19的因子，但与 T 的变化趋势是一致的



思考：为什么会得到这样的结果，即为什么可以用经典的模型来处理本质上是量子的问题？

仅仅是因为受激发的振动模式小于热扰动能量？

低温时为什么可用半经典模型

- 对比量子的情况。低温时，振动模式的声子数由玻色分布为

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

- 因此平均热能也是
* 这是经典能量！

$$n(\omega)\hbar\omega \underset{\text{低温}}{\approx} k_B T$$

- 所以，只要正确考虑了激发的振动模式数量，就可以这么用经典方式来处理一个本质上是量子问题的合理性就在于此！

3、晶格振动能量——量子模型(声子)

- 晶格振动量子化→声子
 - * 声子描写晶格原子集体振动——可以看作是声子气
- 声子不是实物粒子，声子数不是固定的
 - * 声子可以产生和湮灭，声子数由玻色分布决定
- 这样，晶格振动的能量取决于每个简正振动频率的能量和该频率的声子占有数
 - * 声子占有数=该频率的简正振动的平均激发数
即温度 T 时，该频率声子的平均数
 - * 晶体共有 $3N$ 个简谐振动，所以

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}(\omega_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1}$$

比热：高温

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1}$$

- 对 $k_B T \gg \hbar \omega$ $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1$

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots} = \frac{1}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + o(x^3) \right]$$

- 因 $x \ll 1$ ，可取第一项，则得Dulong-Petit定律

$$C_V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_i}{\hbar \omega_i / k_B T} = \sum_{i=1}^{3N} k_B = 3Nk_B$$

- 即当振子的热能量远大于谐振子量子，量子效应可以忽略，Dulong-Petit定律成立

比热：低温 $k_B T \ll \hbar \omega$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1}$$

- 振动能量远高于温度的模式对比热贡献可略
 - * 它的物理是，温度很低时，热振动难以被激发，因此热振动对比热的贡献很快地趋于零
 - * 这时，即使是复杂结构，也可不计光学支格波对比热的贡献
- 而对于声学支， $\omega \rightarrow 0$ ， $q \rightarrow 0$ ，不管温度多么低，都不能忽略低频对比热的贡献
- 因只对声学支，可用线性关系，即 $\omega(q) \sim v_p q$ ，三个方向都相同
- 利用这个关系并将前面求和改成积分后，

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar v_p q}{e^{\hbar v_p q / k_B T} - 1}$$

- 在 q 空间的积分，各向同性，关于 q 是球对称的，所以

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar v_p q}{e^{\hbar v_p q / k_B T} - 1}$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{q^2 d\Omega dq}{(2\pi)^3} \frac{\hbar v_p q}{e^{\hbar v_p q / k_B T} - 1}$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\hbar v_p q^3 dq}{e^{\hbar v_p q / k_B T} - 1}$$

- 作替换 $x = \frac{\hbar v_p q}{k_B T}$ 后，

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_p)^3} \frac{d\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

- 利用 $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ 并对 v_p 平均

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{1}{v_p^3} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

- 最后得 $C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2}{10} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v} \right)^3 \sim T^3$

比热：中间温度

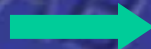
$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

- 除了频率禁带外，频率也是连续分布的，因此为方便起见，可将求和改为积分
- 求和转换成积分，需引入**频率分布函数（密度）**
 - * $\rho(\omega)$ ，即频率在 ω 和 $\omega+d\omega$ 之间的格波数！
 - * 总的格波数就是总的自由度数

$$\int_0^{\omega_{\text{最大}}} \rho(\omega) d\omega = 3N$$

- 那么求和变为积分

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$



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

- 求和改为积分后平均能量为

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

- 这就是由Born和von Karman在1913年提出的晶格振动对比热的贡献的方案，对U求导

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_{\text{最大}}} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\hbar\omega e^{\hbar\omega/k_B T} \rho(\omega) d\omega}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right)^2}$$

- 现在的关键是频率分布函数，在电子能带结构中，电子能量状态密度太复杂，没有计算
 - * 频率密度的计算也相当复杂，需要具体的晶格动力学计算，通常采用两种近似：Einstein和Debye近似

4、声子态密度(电子——声子对比)

• 电子

* 色散关系 $E(\mathbf{k})$

* 能量 E

* 能量状态密度 $D(E)$

* 费米分布

$$f_{\text{费米}}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

* 平均能量

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ED(E)dE}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

• 声子

* 色散关系 $\omega(\mathbf{q})$

* 能量 $\hbar\omega$

* 频率状态密度 $\rho(\omega)$

* 玻色分布

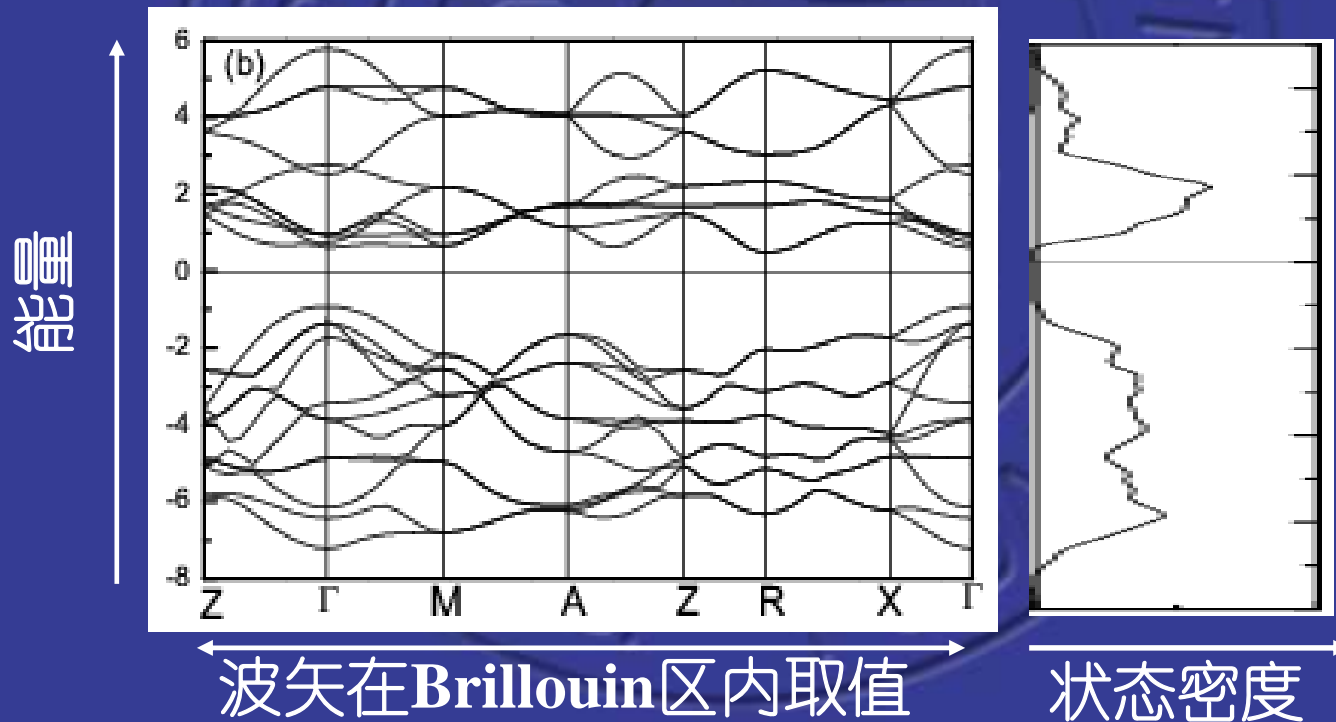
$$f_{\text{玻色}}(E) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

* 平均能量

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega\rho(\omega)d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

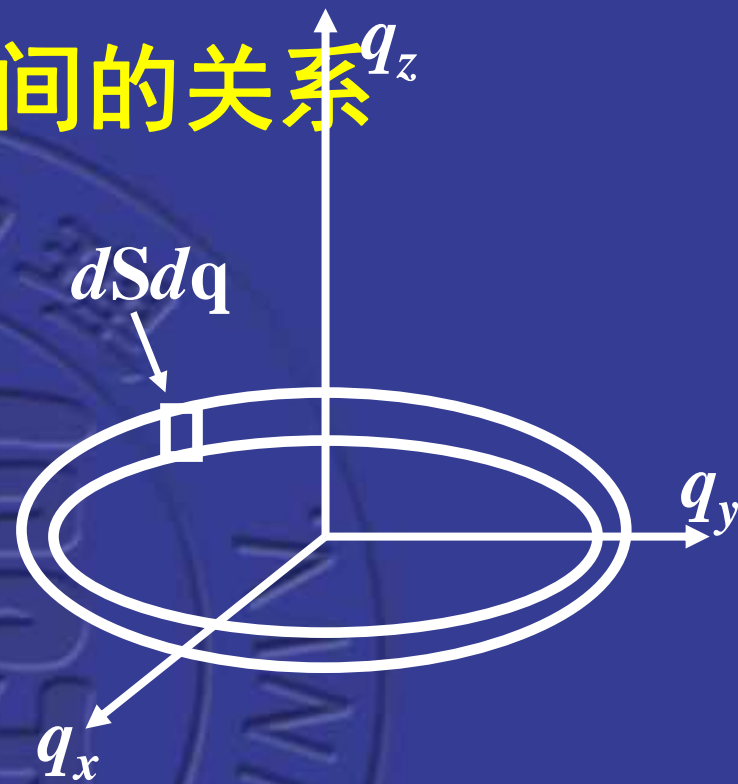
色散关系与状态密度之间的关系

- 在Brillouin区内，色散关系确定的一个个状态(k)对应的能级迭加 \rightarrow 状态密度
 - * 也可看作色散关系(能带结构)沿着能量轴投影



色散关系与频率密度之间的关系 ^{q_z}

- 同样在 q 空间(也称状态空间), 状态分布是均匀的, 密度为 $V/(2\pi)^3$
- 在 q 空间, 频率相等的所有模式处于一等频面中。
- 因此, 在 q 空间, 如图两个 ω 和 $\omega+d\omega$ 等频面之间的状态数为



$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS d\mathbf{q}_\perp$$

$$\Delta\omega = |\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})| \cdot d\mathbf{q}_{\perp}$$

$$d\mathbf{q}_{\perp} = \frac{\Delta\omega}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|}$$

• 于是

$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{S} d\mathbf{q}_{\perp} = \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|} \right) \Delta\omega$$

• 所以

$$\rho(\omega) = \frac{\Delta Z}{\Delta\omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|}$$

• 如将积分区间限制在第一布里渊区，则 $\omega(\mathbf{q})$ 是一多值函数，不止一支振动，则

$$\rho(\omega) = \sum_j \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q})|}$$

声子密度分布

$$\rho_{3D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|}$$

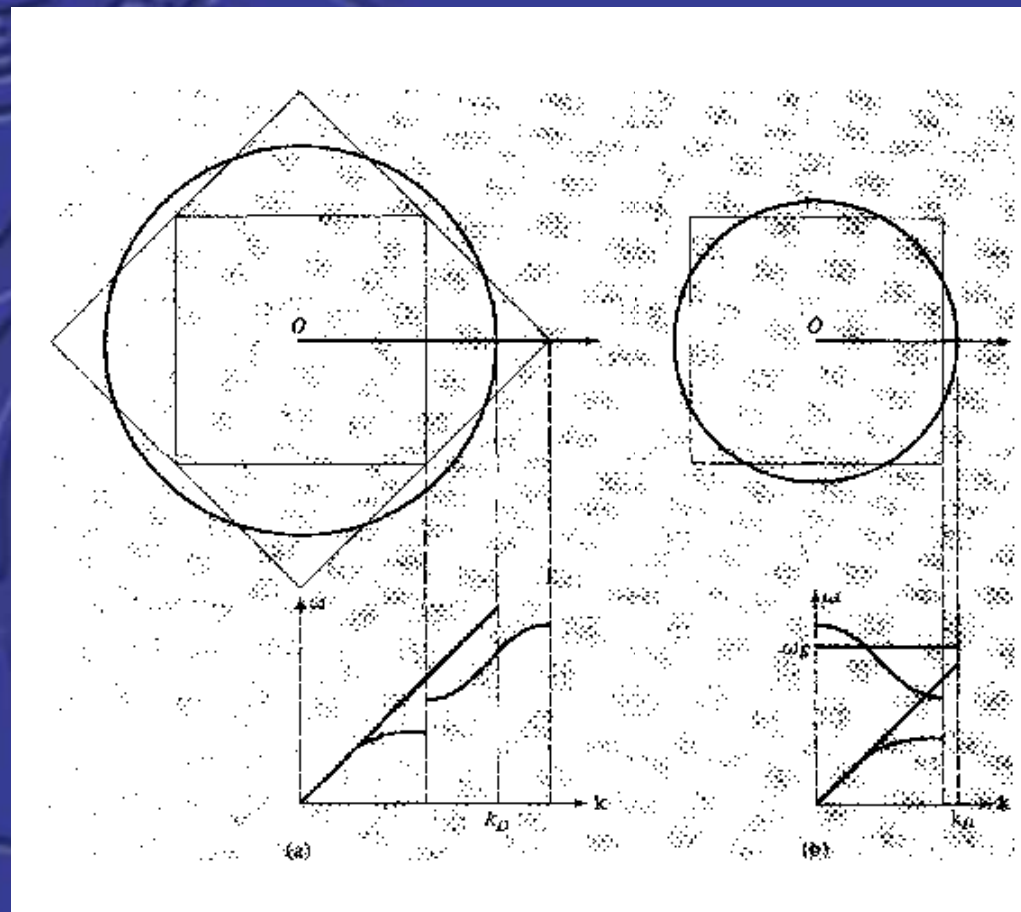
$$\rho_{2D}(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \sum_j \int \frac{d\mathbf{l}}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|}$$

$$\rho_{1D}(\omega) = \frac{L}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{2}{|d\omega_j(q)/dq|}$$

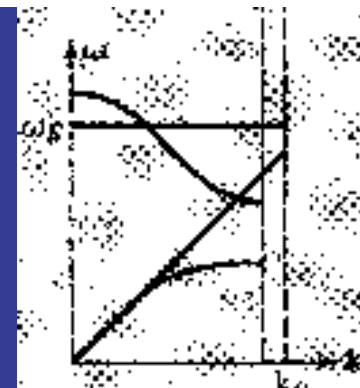
- 频率密度的计算相当复杂，需要具体的色散关系 $\omega(\mathbf{q})$ ，通常采用两种近似

Debye近似和Einstein近似的图象

- $q \rightarrow 0$ 时，声学支和光学支频率与波矢关系？
- Debye近似：用等面积的圆来代替布里渊区，该区域的频谱关系视为线性关系， $\omega = vq$
- Einstein近似把该区域内光学支的频谱关系被视为常数。等面积的圆来代替布里渊区， $\omega = C$



5、频率分布函数的Einstein近似



- Einstein近似认为各个原子振动是独立
 - * 并且所有原子都以同样的频率 ω_E 振动
- 后来通常用于光学支格波，它的色散比较小， $q \rightarrow 0$ ，基本是常数
- 这时

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

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

$$U = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}$$

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

- 常用Einstein温度来表示这个频率

$$\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$$

- 于是，用Einstein温度表示，比热为

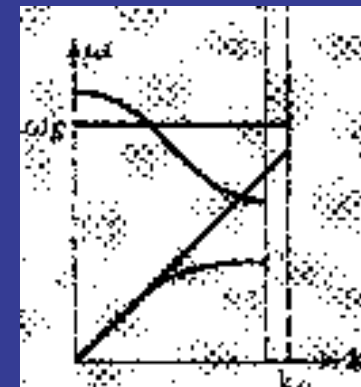
$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{\left(e^{\Theta_E/T} - 1 \right)^2}$$

- Einstein温度一般比较实验和理论曲线后确定
- 温度很高时，上式导致Dulong-Petit定律
- 温度很低时，上式近似为

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

- $T \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$ 。但超过一定温度，对于任何材料都不能给出正确结果。

6、频率分布函数的Debye近似



- 弹性波：即频率与波矢成线性关系
- 各向同性：即纵波、横波波速都相同

$$\omega(q) = v_p q$$

- 需要进行变换 $d\omega \Rightarrow v_p dq$
- 用各向同性积分可用球形区域积分代替
- 积分限？D模型的局限，波长短时，弹性波？
- 在半径为 q_D 的球内，D波矢，D频率，D温度
- 选择 q_D 使 N 个波矢在这个球形区域内

$$\frac{(2\pi)^3}{V} N = \frac{4}{3} \pi q_D^3$$

$$q_D = (6\pi^2 n)^{1/3}$$

n : 单位体积原子数

- 相应的Debye频率为

$$\omega_D = v_p q_D$$

- 高于Debye频率的振动难以激发，对比热的贡献都可被忽略，相应的Debye温度为

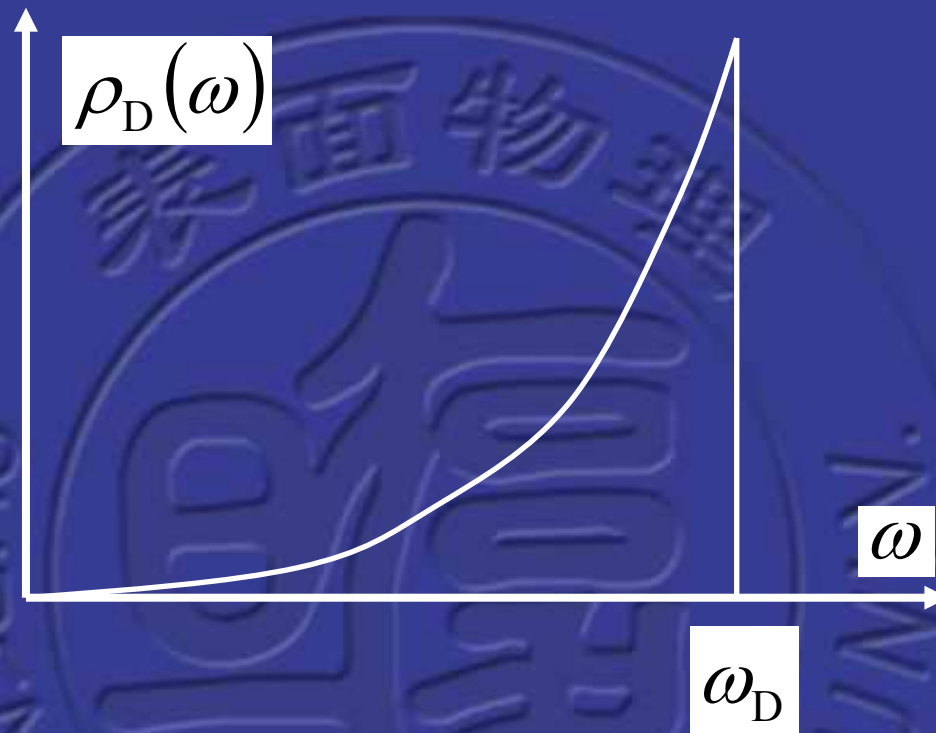
$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_p q_D}{k_B}$$

- 频率密度可以这样得到：将在q空间，球壳q~q+dq之间的振动方式转换成在频率 $\omega \sim \omega + d\omega$ 之间的振动方式（计及三种弹性波）

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

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

考虑到高频振动难以被激发



思考：一维、二维的Debye模型的频率分布函数？

• 于是

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 v_p^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

• 对 T 求导

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

• 作变量变换

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

• 得

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 v_p^3} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3} \int_0^{\omega_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$C_V = \frac{3V}{2\pi^2 v_p^3} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3} \int_0^{\omega_D} \frac{e^x x^4 dx}{e^x - 1}$$

- 并利用积分关系（已假定在极低温下，可将积分上限取为无穷大）

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

- 确定Debye频率

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

$$3N = \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^3} d\omega = \frac{1}{3} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega_D^3}{v_p^3}$$

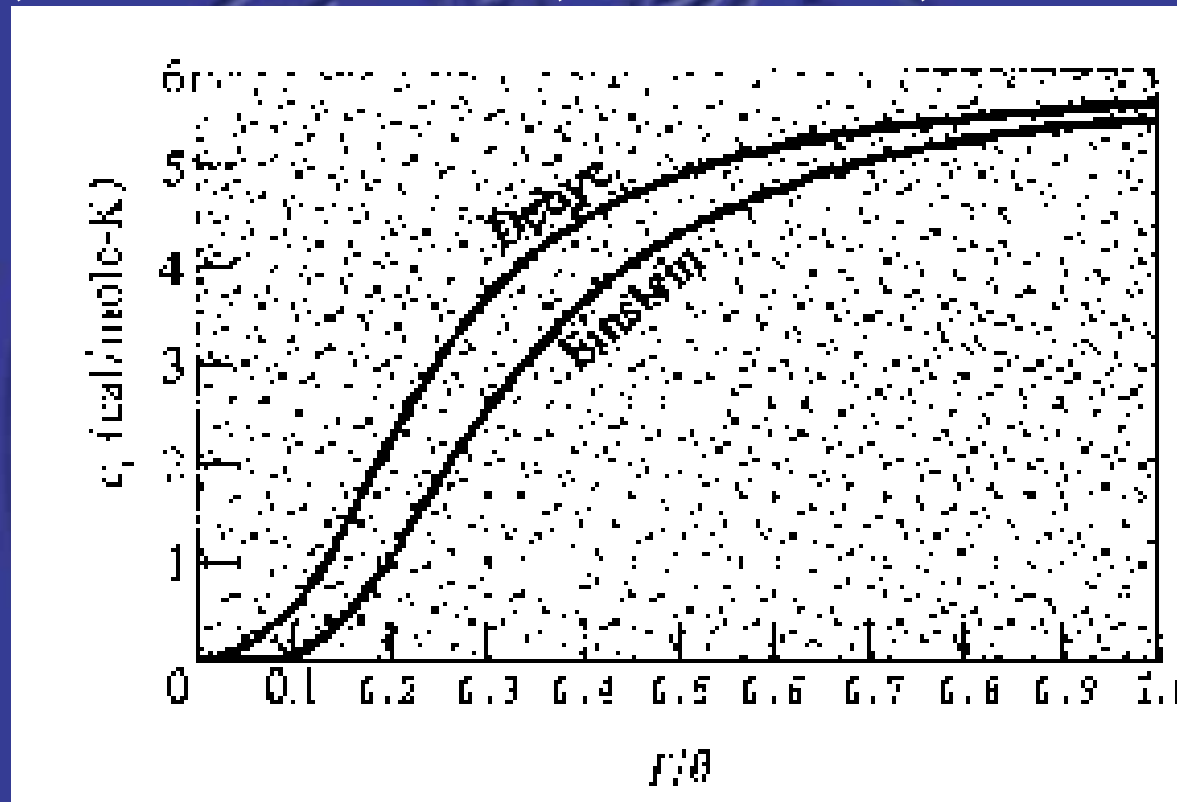
$$\hbar\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 \hbar^3 v_p^3}{V} \right)^{1/3} = k_B \Theta_D$$

- 得到平均能量与 T^4 成正比，比热与 T^3 成正比

$$U = \frac{3\pi^4 Nk_B T^4}{5\Theta_D^3}$$

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

- 用Debye近似和Einstein近似得到的比热与温度的关系，引自J. de Launay, Solid State Physics, Vol.2, Academic Press, New York, 1956.



- 很明显，Einstein温度—比热关系在极低温度时，过快地趋于零，而Debye关系较好

→视野拓展→Debye近似的低温极限

- 因为在极低温下，只有长波激发才是主要的
 - * 而对于长波，晶格可被看作是连续介质——弹性波
 - * 所以，Debye近似在低温下，看起来应该严格成立
- 但是，随低温技术发展，实验显示出偏差
 - * 如果Debye理论精确成立，Debye温度与温度无关
 - * 但按实际测量得到的 $C_V \sim T$ 曲线拟合Debye温度，Debye温度与温度有关，或者说，Debye温度取作常数， $C_V \sim T$ 曲线与实际测量有偏差
- 在低温极限Debye近似在理论上是严格正确的
 - * 让Debye温度与温度有关还没有找到好的理由，虽然迄今为止这方面的努力一直都没有停止过，但到目前为止，仍然没有答案！

- Debye温度在晶格振动理论中起的作用与Fermi温度在电子理论中的作用相似，即量子与经典的分界线，但Debye温度为 10^2K 量级，Fermi温度 10^5K 量级
- 如果原胞内不止一个原子，那么晶体总的比热应该是声学支格波与光学支格波的共同贡献
- 前面的近似图象中，光学支格波也可以用Debye近似考虑
- Einstein近似：考虑光学支格波对比热的贡献

本讲要点

- 晶格振动(声子)平均能量

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1}$$

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

- 频率分布函数的Debye模型，弹性波，3个方向一样，适合声学支

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

- 频率分布函数的Einstein模型，常数，适合光学支

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

新引入概念

- 声子态密度——频率分布函数
- 频率和波矢的关系的两个模型

- * Debye模型

- # Debye波矢：类似电子费米波矢

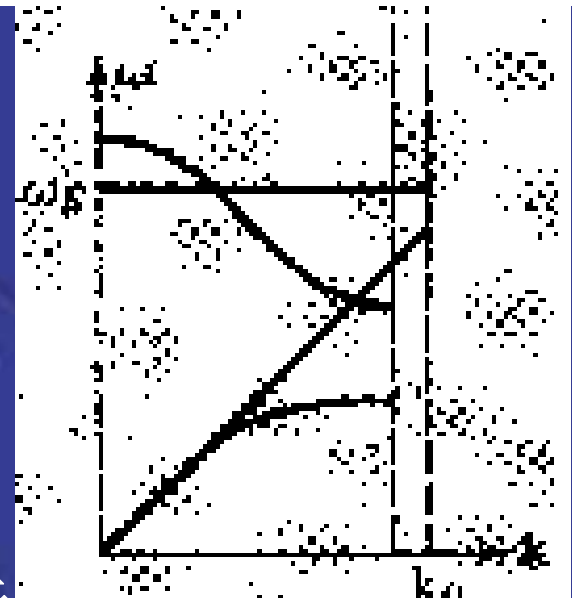
- # Debye频率：由Debye波矢定义，等于声速乘以Debye波矢，高于此频率的振动对内能进而对比热的贡献可被忽略，对比费米能级之于电子

- # Debye温度：按Debye频率定义

- * Einstein模型

- # Einstein频率、Einstein温度

- # 一般需要根据实验和理论的对比来确定



思考题

- 一维、二维的Debye模型的频率分布函数？

习题

26. (书中第5.4题)对于原子间距为 a ，有 N 个原子组成的一维单原子链，在德拜近似下，

- a) 计算晶格振动频谱；
- b) 证明在低温极限下，比热正比于温度 T 。

要能够独立完成，熟记所有细节。

课堂讨论题

- 声子能不能用来描写分子振动，为什么？