第六节 晶体的比热

本节主要内容：

3.6.1 晶体比热的一般理论

3.6.2 晶体比热的爱因斯坦模型

3.6.3 晶体比热的德拜模型

§3.6　晶体的比热

晶体比热的实验规律

(1)在高温时，晶体的比热为$3Nk_B$（N为晶体中原子的个数，$k_B=1.38\times10^{-23}J\cdot K^{-1}$为玻尔兹曼常量）；

(2)在低温时，晶体的比热按T^3趋于零。

下面分别用经典理论和量子理论来解释晶体比热的规律。

3.6.1　晶体比热的一般理论

晶体的定容比热定义为：

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

$\overline{E}$---晶体的平均内能

$$C_V = C_V^a + C_V^e$$

晶格振动比热　　晶体电子比热

通常情况下，　$C_V^e << C_V^a$　本节只讨论晶格振动比热。

1. 杜隆--珀替定律(经典理论)

根据能量均分定理，每一个自由度的平均能量是k_BT, 若晶体有N个原子，则总自由度为：　$3N$。

$$E = 3Nk_BT \qquad C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B$$

它是一个与温度无关的常数，这一结论称为杜隆--珀替定律。

低温时经典理论不再适用。

2. 晶格振动的量子理论

晶体可以看成是一个热力学系统，在简谐近似下，晶格中原子的热振动可以看成是相互独立的简谐振动。每个谐振子的能量都是量子化的。

第i个谐振子的能量为：
$$\overline{E}_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$$

n_i是频率为ω_i的谐振子的平均声子数：

$$n_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i / k_B T} - 1}$$

第i个谐振子的能量为：
$$\overline{E}_i = \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i / k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_i$$

晶体由N个原子组成，晶体中包含$3N$个简谐振动，总振动能为

$$\overline{E}=\sum_{i=1}^{3N}\overline{E}_i=\sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega_i\right]$$

$$=\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}+\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}\hbar\omega_i=E_{(T)}+E_0$$

$$C_V=\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}=k_B\sum_{i=1}^{3N}\frac{e^{\hbar\omega_i/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1\right)^2}\left(\hbar\omega_i/k_BT\right)^2$$

对于宏观晶体, 原胞数目N很大，波矢q在简约布里渊区中有N个取值，所以波矢q近似为准连续的，频率也是准连续的。

上式可以用积分来表示：

$$\overline{E}=\int_0^{\omega_m}\left[\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega\right]\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$E(T)=\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$E_0=\int_0^{\omega_m}\frac{1}{2}\hbar\omega\ \rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$ 表示在 $\omega\sim\omega+\mathrm{d}\omega$ 间的振动模式数。

$$C_V=\int_0^{\omega_m}k_B\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T}-1\right)^2}\left(\hbar\omega/k_B T\right)^2\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

3. 频率分布函数(模式密度)

(1)定义：单位频率间隔内的振动模式数。

$$\boxed{\rho(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega}}$$

设晶体有N个原子, 则 $\int_0^{\omega_m}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=3N$

其中ω_m是最高频率，又称截止频率。

(2)计算

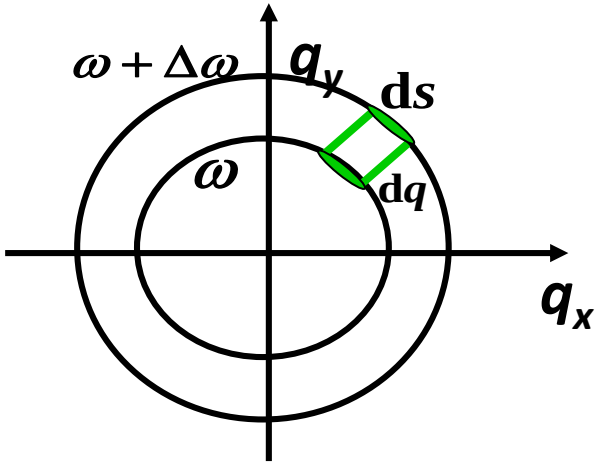
包含在 $\omega\sim\omega+\mathrm{d}\omega$ 内的振动模式数为：$\Delta n=\rho(\omega)\,\mathrm{d}\omega$

因为频率是波矢的函数，所以我们可以在*波矢空间*内求出模式密度的表达式。

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

波矢密度 → 两个等频率面间的体积 → 两个等频率面间的波矢数 → 每一支格波的振动模式数 → 每一支格波的模式密度 $\rho_\alpha(\omega)$ → 晶格总的模式密度 $\rho(\omega)$

$$\Delta n = \rho_\alpha(\omega)\,\mathrm{d}\omega$$



体积元：$\mathbf{d}v = \mathbf{d}s\mathbf{d}q$

$\mathbf{d}q$：两等频面间的垂直距离，

$\mathbf{d}s$：面积元。

体积元包含的波矢数目： $\frac{V_C}{(2\pi)^3}\mathrm{d}s\mathrm{d}q$

$$\Delta n=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\times\left(\text{频率为}\omega\text{和}\omega+\mathrm{d}\omega\text{的等频率面间的体积}\right)$$

$$\Delta n=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}s\mathrm{d}q$$

由梯度定义知： $\mathrm{d}\omega=\left|\nabla_q\omega(q)\right|\mathrm{d}q$

代入上式得 $\Delta n=\left[\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}\right]\mathrm{d}\omega$

$$\rho_\alpha(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{s_\alpha}\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q\omega_\alpha(q)\right|}$$

$$\boxed{\rho(\omega)=\sum_{\alpha=1}^{3n}\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{s_\alpha}\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q\omega_\alpha(q)\right|}}$$

例1：证明由N个质量为m、相距为a的原子组成的一维单原子链的模式密度

$$\rho(\omega)=\frac{2N}{\pi}(\omega_m^2-\omega^2)^{-1/2}$$

证明：（法一）

一维单原子链 $$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{aq}{2}\right|=\omega_m\left|\sin\frac{aq}{2}\right|$$

$$-\frac{\pi}{a} < q \le \frac{\pi}{a}$$ 共有N个值

$$\rho(q) = \frac{N}{2\pi / a} = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi}$$

dq间隔内的振动模式数为: $\frac{L}{2\pi}\mathrm{d}q$

$\omega \sim \omega + \mathrm{d}\omega$ 间隔内的振动模式数为:

$$\Delta n = 2 \times \frac{L}{2\pi}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega}\mathrm{d}\omega$$

（因子2是因为一个ω对应于正负两个波矢q，即一个ω对应两个振动模式。）

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{aq}{2}\right| = \omega_m\left|\sin\frac{aq}{2}\right|$$

$$\nabla\omega_q = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = \omega_m\frac{a}{2}\left|\cos\frac{aq}{2}\right|$$

$$= \omega_m\frac{a}{2}\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)^{1/2} = \frac{a}{2}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{1/2}$$

$$\Delta n = 2\times\frac{L}{2\pi}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega}\mathrm{d}\omega = 2\times\frac{L}{2\pi}\frac{1}{\frac{a}{2}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{1/2}}\mathrm{d}\omega$$

$$= \frac{2L}{\pi a}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{-1/2}\mathrm{d}\omega$$

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{-1/2}$$

（法二）

一维单原子链只有一支格波，且 $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{aq}{2}\right| = \omega_m\left|\sin\frac{aq}{2}\right|$

$$\boxed{\rho(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3n}\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{s_\alpha}\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q\omega_\alpha(q)\right|}}$$

（式中ω_m为截止频率）

对于一维单原子链波矢空间的波矢密度为 $\frac{L}{2\pi}$

$$\nabla\omega_q = \omega_m\frac{a}{2}\left|\cos\frac{aq}{2}\right| = \omega_m\frac{a}{2}\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)^{1/2} = \frac{a}{2}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{1/2}$$

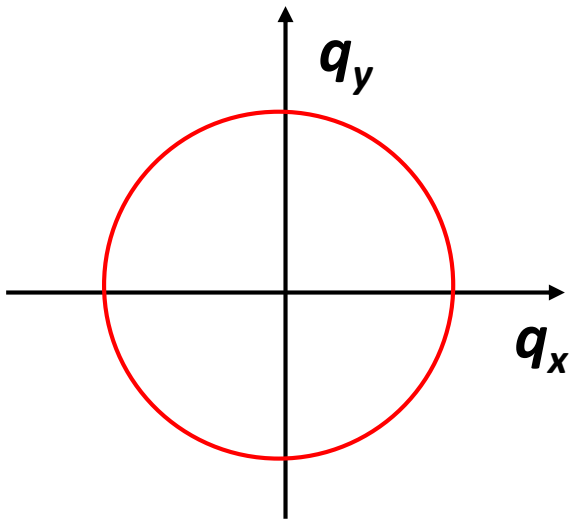
Na

$$\rho(\omega) = \frac{L}{2\pi}\frac{2}{\nabla\omega_q} = \frac{L}{2\pi}\frac{2}{\frac{a}{2}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{1/2}} = \frac{2N}{\pi}\left(\omega_m^2-\omega^2\right)^{-1/2}$$

例2：三维晶体，$\omega_\alpha = cq$ 其中c为常量，求 $\rho_\alpha(\omega)$

解：

$$\boxed{\rho_\alpha(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{s_\alpha}\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q \omega_\alpha(q)\right|}}$$



在波矢空间，等频率面为球面，球半径为q。

$$\nabla\omega_q = c$$

$$\rho_\alpha(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{c} = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{c}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = \frac{V_c}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3}$$

3.6.2 晶体比热的爱因斯坦模型

1. 模型

(1) 晶体中原子的振动是相互独立的；

(2) 所有原子都具有同一频率ω。

设晶体由N个原子组成，因为每个原子可以沿三个方向振动，共有$3N$个频率为ω的振动。

2. 计算

(1) 比热表达式

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N} \overline{E}_i \qquad \overline{E}_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$$

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N}\left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i = 3N\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$= 3N\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$

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

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

$$= 3Nk_B f_E\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) = 3Nk_B f\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$$

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

通常用爱因斯坦温度θ_E代替频率ω，定义为$k_B\,\theta_E=\hbar\omega$，

$$f\left(\frac{\theta_E}{T}\right)=\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2}$$ 爱因斯坦比热函数。

爱因斯坦温度θ_E如何确定呢？

选取合适的θ_E值，使得在比热显著改变的温度范围内，理论曲线与试验数据相当好的符合。

对于大多数固体材料， θ_E在100 ~300k的范围内。

3. 高低温极限讨论

(1) 高温时，当$T \gg \theta_E$时，

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

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

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

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

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

(2) 低温时，当$T \ll \theta_E$时，

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

$$C_V\approx 3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\frac{1}{e^{\theta_E/T}}\qquad e^{\theta_E/T}>>1$$

$$T\to 0, C_V\to 0$$

但C_V比T^3趋于零的速度更快。是什么原因使爱因斯坦模型在低温时不能与实验相吻合呢?

按爱因斯坦温度的定义，爱因斯坦频率ω_E大约为10^{13}Hz，处于远红外光频区，相当于长光学波极限。

具体计算表明，在甚低温度下，格波的频率很低，属于长声学波，也就是说，*在甚低温度下，晶体的比热主要由长声学波决定*。因此爱因斯坦模型在低温时不能与实验相吻合。

3.6.3 晶体比热的德拜模型

1. 模型:

（1）晶体视为连续介质，格波视为弹性波；

（2）有一支纵波两支横波；

（3）晶格振动频率在 $0 \sim \omega_D$ 之间(ω_D为德拜频率)。

2. 计算

(1) 模式密度表达式

由弹性波的色散关系： $\omega = vq$

$$\boxed{\rho_\alpha(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{s_\alpha}\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q \omega_\alpha(q)\right|}} \qquad \nabla\omega_q = v$$

在波矢空间，等频率面是半径为q的球面，

$$\rho_\alpha(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{v} = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{v}\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 = \frac{V_c}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v^3}$$

弹性波有1支纵波、2支横波, 共3支格波。所以总的模式密度为：

$$\rho(\omega)=\frac{V_c\omega^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_L^3}+\frac{2}{v_T^3}\right)=\frac{3V_c\omega^2}{2\pi^2 v_p^3}=B\omega^2$$

$$\frac{3}{v_p^3}=\frac{1}{v_L^3}+\frac{2}{v_T^3}$$

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

$$\int_0^{\omega_D}B\omega^2\mathrm{d}\omega=3N$$

$$\frac{1}{3}B\omega_{\mathrm{D}}^3=3N \qquad B=\frac{9N}{\omega_{\mathrm{D}}^3}$$

模式密度为:

$$\boxed{\rho(\omega)=\frac{9N}{\omega_{\mathrm{D}}^3}\omega^2}$$

(2) 比热表达式

$$\overline{E}=\int_0^{\omega_D}\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\rho(\omega)d\omega$$

$$C_V=\int_0^{\omega_m}k_B\frac{e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT}-1\right)^2}\left(\hbar\omega/k_BT\right)^2\rho(\omega)d\omega$$

$$=\frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}k_B\frac{e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT}-1\right)^2}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\omega^2d\omega$$

$$\boxed{x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}}$$

$$=\frac{9N}{\omega_D^3}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^3k_B\int_0^{x_D}\frac{e^x}{\left(e^x-1\right)^2}(x)^2x^2dx$$

$$= \frac{9N}{\omega_{\mathrm{D}}^{3}}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar}\right)^{3} k_{\mathrm{B}}\int_{0}^{x_D}\frac{\mathrm{e}^{x}}{\left(\mathrm{e}^{x}-1\right)^{2}}(x)^{2}x^{2}\mathrm{d}x$$

取 $\theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_B}$ θ_{D}为德拜温度

$$C_V = 9N\left(\frac{T}{\theta_{\mathrm{D}}}\right)^{3} k_{\mathrm{B}}\int_{0}^{\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T}}\frac{\mathrm{e}^{x}}{\left(\mathrm{e}^{x}-1\right)^{2}}x^{4}\mathrm{d}x$$

$$C_V = 3Nk_{\mathrm{B}}f\left(\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T}\right)$$

$f\left(\dfrac{\theta_D}{T}\right)$ ---德拜比热函数

$$f\left(\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_{\mathrm{D}}}\right)^{3}\int_{0}^{\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T}}\frac{\mathrm{e}^{x}}{\left(\mathrm{e}^{x}-1\right)^{2}}x^{4}\mathrm{d}x$$

3. 高低温极限情况讨论

(1) 当$T \gg \theta_D$时，$x \ll 1$，

$$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} x^4 dx$$

$$= 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{1}{\left(e^{x/2} - e^{-x/2}\right)^2} x^4 dx$$

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

$$\approx 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{1}{\left(\frac{x}{2} + \frac{x}{2}\right)^2} x^4 dx$$

$$= 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = 1$$

$$C_V = 3Nk_B f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3Nk_B$$

高温时与实验规律相吻合。

(2) 低温时，当$T \ll \theta_D$时，$\frac{\theta_D}{T} \to \infty$

$$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} x^4 dx = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{4}{15}\pi^4$$

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

由上式看出，在极低温度下，比热与T^3成正比，这个规律称为德拜定律。温度越低，理论与实验吻合的越好。

第七节　晶体的非简谐效应

学习内容:

3.7.1　晶体的状态方程和热膨胀

3.7.2　热膨胀

3.7.3　热传导

§3.7　晶体的非简谐效应

简谐近似：

$$U(R_0+\delta)=U(R_0)+\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0}\delta+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}\delta^2$$

$$=U(R_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}(R-R_0)^2$$

$$f=-\frac{\partial U}{\partial R}\propto(R-R_0)$$

(1)在简谐近似的情况下，晶格原子振动可描述为**3*N***个线性独立的谐振子的迭加，各振子间不发生作用，也不交换能量；

(2) 晶体中某种声子一旦产生，其数目就一直保持不变，既不能把能量传递给其他声子，也不能使自己处于热平衡状态。

用简谐近似理论不能解释晶体的热膨胀和热传导现象。

晶体的非简谐效应：

$$U(R_0+\delta)=U(R_0)+\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0}\delta+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}\delta^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3}\right)_{R_0}\delta^3+\cdots$$

微扰项

微扰项 ⟹ 声子间有相互作用 ⟹ 能量交换 ⟹ 系统达到热平衡

两个声子通过非简谐项的作用，而产生第三个声子。这可以看成是两个声子的相互碰撞，最后产生第三个声子。

3.7.1 晶体的状态方程和热膨胀

1. 晶体的状态方程

由热力学知，压强P、熵S、定容比热C_V和自由能F之间的关系为：

$$\left.\begin{aligned} F &= U - TS \\ \mathrm{d}F &= -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \\ P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \end{aligned}\right\}$$

自由能$F(T，V)$是最基本的物理量,求出$F(T，V)$，其他热力学量或性质就可以由热力学关系导出。

晶格自由能 $\begin{cases} F_1 = U(V) & T=0\text{时晶格的结合能} \\ F_2 & \text{由晶格振动决定} \end{cases}$

由统计物理知道：

$$F_2 = -k_B T \ln Z$$

Z是晶格振动的配分函数。

若能求出晶格振动的配分函数，即可求得热振动自由能。

频率为ω_i的格波，配分函数为：

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

忽略晶格之间的相互作用能，总配分函数为：

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

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

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

由于非线性振动，格波频率ω_i也是宏观量V的函数，所以

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$
\begin{aligned}
P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\
&= -\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T - \sum_i \left[\frac{1}{2}\hbar + \frac{\hbar \mathrm{e}^{-\hbar\omega_i/k_\mathrm{B}T}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega_i/k_\mathrm{B}T}}\right]\frac{\mathrm{d}\omega_i}{\mathrm{d}V} \\
&= -\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T - \sum_i \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_i/k_\mathrm{B}T}-1}\right]\frac{\mathrm{d}\ln\omega_i}{\mathrm{d}V} \\
&= -\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T - \sum_i \overline{E}_i \frac{\mathrm{d}\ln\omega_i}{\mathrm{d}V} \\
&= -\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T - \frac{1}{V}\sum_i \overline{E}_i \frac{\mathrm{d}\ln\omega_i}{\mathrm{d}\ln V},
\end{aligned}
$$

$$P=-\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T-\frac{1}{V}\sum_i \overline{E}_i\frac{\mathrm{d}\ln\omega_i}{\mathrm{d}\ln V},$$

式中 $\overline{E}_i=\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_i/k_\mathrm{B}T}-1}\right)\hbar\omega_i$

表示频率为ω_i的格波在温度T时的平均能量，而

$$-\frac{\mathrm{d}\ln\omega_i}{\mathrm{d}\ln V}=\gamma,$$

γ是与晶格的非线性振动有关与ω_i无关的常数，称γ为格林艾森数。

$$P=-\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T+\frac{1}{V}\sum_i \overline{E}_i\gamma=-\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T+\gamma\frac{\overline{E}}{V},$$

$$P=-\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T+\gamma\frac{\overline{E}}{V},$$ 晶体的状态方程(格林艾森方程)

$\overline{E}=\sum_i \overline{E}_i$ 为晶格振动总能量。

2. 由状态方程讨论晶体的热膨胀

对于大多数固体，体积的变化不大，因此可将 $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}$ 在晶体的平衡体积V_0附近展开:

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}=\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_{V_0}+(V-V_0)\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0}+\cdots$$

$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_{V_0}=0,$ 若只取一次方项，则

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}=\frac{V-V_0}{V_0}V_0\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0}=K\frac{V-V_0}{V_0}$$

$$P=-\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_T+\gamma\frac{\overline{E}}{V}=-K\frac{V-V_0}{V_0}+\gamma\frac{\overline{E}}{V}$$

其中K是体积弹性模量。

热膨胀是在不施加压力的情况下，体积随温度的变化。上式两边对温度T求导得：

$$K\frac{1}{V_0}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\gamma\frac{V\dfrac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}T}-\overline{E}\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}}{V^2}=\gamma\frac{C_V}{V}-\gamma\frac{\overline{E}}{V^2}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

上式等号右边第二项是非常小的量可略去，所以

$$K\alpha = \gamma \frac{C_V}{V}$$，其中$\alpha = \frac{1}{V_0}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$是膨胀系数。

$$\boxed{\alpha = \frac{\gamma}{VK} C_V}$$

格林艾森定律

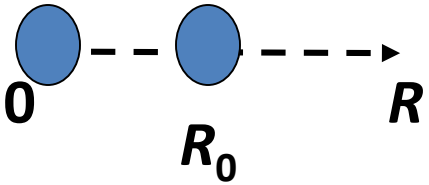
（1）热膨胀系数与格林艾森数成正比。对于简谐近似，γ=0，无热膨胀现象。热膨胀是非简谐效应，α可作为检验非简谐效应大小的尺度，同样γ也可用作检验非简谐效应的尺度。实验测定，对大多数晶体，γ值一般在1～3范围内。

（2）热膨胀与热振动成正比，所以热膨胀系数α与晶体热容量成正比。

3.7.2 热膨胀

热膨胀：在不施加压力的情况下，晶体体积随温度变化的现象称为热膨胀。

1. 物理图象

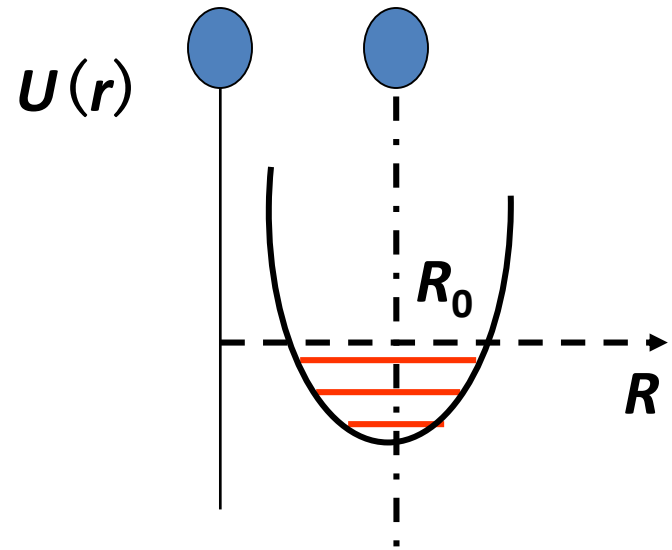


假设有两个原子，一个在原点固定不动，另一个在平衡位置R_0附近作振动，离开平衡位置的位移用δ表示，势能在平衡位置附近展开：

$$U(R_0+\delta)=U(R_0)+\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0}}_{=0}\delta+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}\delta^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3}\right)_{R_0}\delta^3+\cdots$$

$$U(R_0+\delta)=U(R_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}\delta^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3}\right)_{R_0}\delta^3+\cdots$$

（1）简谐近似



$$U(R_0+\delta)=U(R_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}\delta^2$$

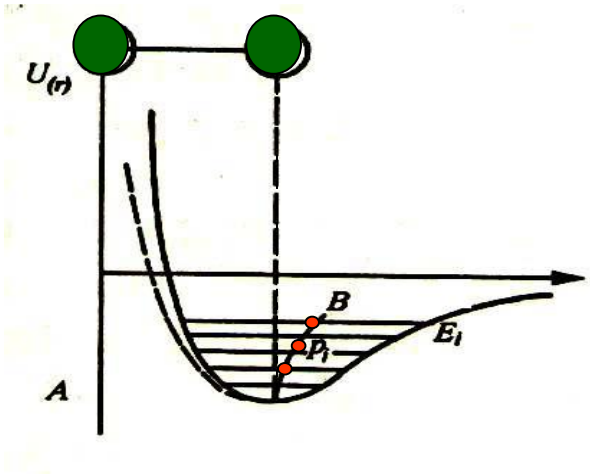
$$T\uparrow \Rightarrow A\uparrow, \bar{r}=r_0$$

两原子间距不变，无热膨胀现象

（2）非简谐效应

$$U(R_0+\delta)=U(R_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}\delta^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3}\right)_{R_0}\delta^3$$

$$T\uparrow \Rightarrow A\uparrow, \bar{r} = r_0 + \delta$$



两原子间距增大，有热膨胀现象。

2. 理论计算

由玻尔兹曼统计，原子离开平衡位置的平均位移

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

$$U(R_0+\delta) = U(R_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0} \delta^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3}\right)_{R_0} \delta^3$$

取$U(R_0)=0$，　令$\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}=c$，　$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3}\right)_{R_0}=-g$

$U(R_0+\delta)=c\delta^2-g\delta^3$　（c、g均为正常数。）

(1) 简谐近似：

$$U(R_0+\delta)=c\delta^2$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta e^{-u/k_B T}d\delta\approx\int_{-\infty}^{\infty}\delta e^{-c\delta^2/k_B T}d\delta=0$$

是δ的奇函数

$\bar{\delta}=0$　在简谐近似下无热膨胀现象。

(2) 非简谐效应:

$$\boxed{\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta \mathrm{e}^{-u/k_{\mathrm{B}}T} \mathrm{d}\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-u/k_{\mathrm{B}}T} \mathrm{d}\delta}}$$

$$U(R_0 + \delta) = c\delta^2 - g\delta^3$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta \mathrm{e}^{-u/k_{\mathrm{B}}T} \mathrm{d}\delta \approx \int_{-\infty}^{\infty} \delta \mathrm{e}^{-(c\delta^2 - g\delta^3)/k_{\mathrm{B}}T} \mathrm{d}\delta$$

$$= \frac{g}{k_{\mathrm{B}}T} \left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{c} \right)^{5/2} \left(\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-(c\delta^2 - g\delta^3)/k_{\mathrm{B}}T} \mathrm{d}\delta = \left(\frac{\pi k_{\mathrm{B}}T}{c} \right)^{1/2}$$

$$\bar{\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} k_{\mathrm{B}}T$$

在非简谐效应下，有热膨胀现象。

$$\boxed{\bar{\delta} = \frac{3}{4}\frac{g}{c^2}k_{\mathrm{B}}T}$$

线膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{R_0}\frac{\mathrm{d}\bar{\delta}}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{4}\frac{g}{c^2 R_0}k_{\mathrm{B}}$$

显然，在简谐近似下，g=0，α=0。

当势能只保留到3次方项时，线膨胀系数与温度无关。

若保留更高次项，则线膨胀系数与温度有关。

3.7.3 热传导

当晶体中温度不均匀时，将会有热能从高温处流向低温处，直至各处温度相等达到新的热平衡，这种现象称为热传导。

$$j = -\kappa \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

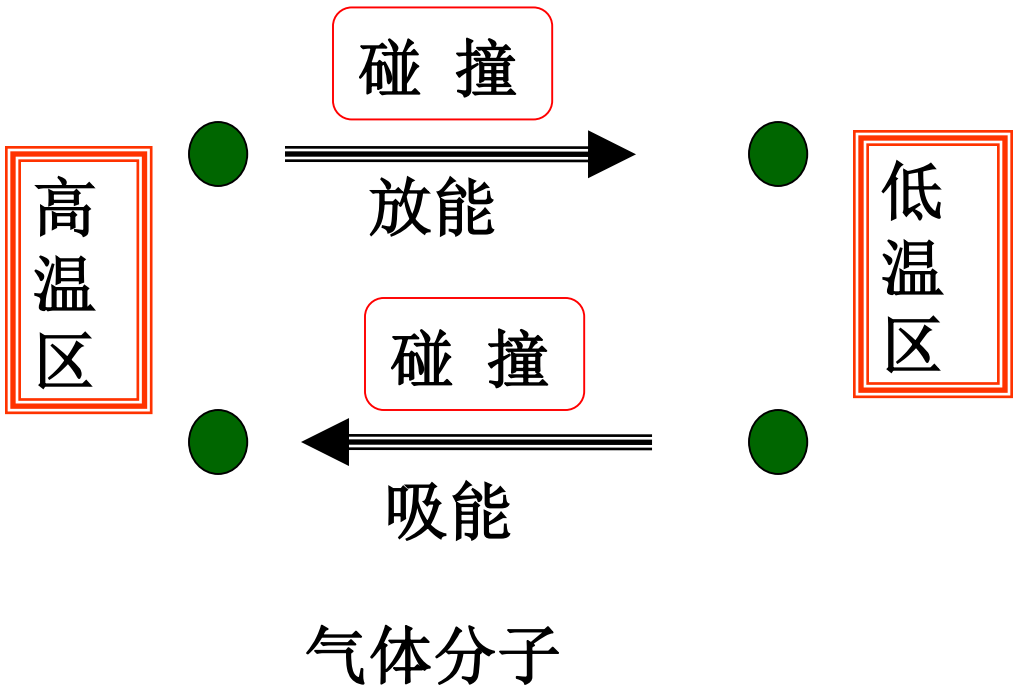
κ(为正值)为热传导系数或热导率。

负号表明热能传输总是从高温区流向低温区。

晶体热传导
- 电子热导　电子运动导热(金属)
- 晶格热导　格波的传播导热(绝缘体、半导体)

1. 微观解释

(1)气体热传导



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

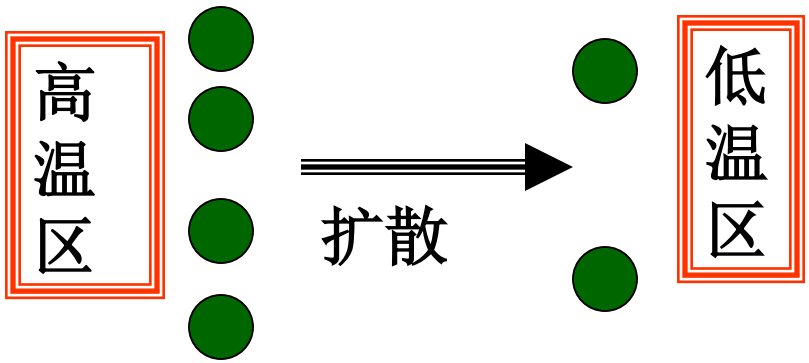
C_V单位体积热容

λ---平均自由程

$\bar{v}$ 热运动平均速度

(2) 晶格热传导

晶格热振动看成是“声子气体”，$\bar{n} = \dfrac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$



声子数密度大

声子数密度小

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

C_V单位体积热容

λ---声子自由程

$\bar{v}$ 声子平均速度（常取固体中声速）

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

C_V单位体积热容， λ---声子自由程， $\bar{v}$声子平均速度(常取固体中声速)。

2. 讨论κ与 T的关系

$\bar{v}$ 基本与温度无关，C_V和λ与温度密切相关

1) 高温时，$T \gg \theta_D$ $\quad C_V = 3Nk_B$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1} \approx \frac{1}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

$$T \uparrow \rightarrow \bar{n} \uparrow \rightarrow \lambda \downarrow \qquad \lambda \propto \frac{1}{T} \qquad \kappa \propto \frac{1}{T}$$

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

(2) 低温时，$T \ll \theta_D$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1} \approx e^{-\hbar\omega / k_B T} = e^{-A/T}$$

$$\lambda \propto e^{A/T}, \quad C_V \propto T^3, \quad \kappa \propto T^3 e^{A/T},$$

$T \to 0$, $\kappa \to \infty$ 实际上热导系数并不会趋向无穷大。

因为在实际晶体中存在杂质和缺陷，声子的平均自由程不会非常大。对于完整的晶体，$\lambda = D$ （D为晶体线度）。

低温时：$\boxed{\kappa \propto T^3}$