



3.2 晶格振动的量子化理论

为什么要量子化晶格振动？

1. 晶格的零点振动
2. 晶体的低温性质：热容，电导 …
3. 描述超导等量子效应



利用简正坐标作量子化

原子振动的本征解（第 q 个格波引起的第 n 个原子的振动）：

$$u_{nq} = A_q e^{i(\omega_q t - naq)}$$

原子总位移为所有格波的叠加：

$$u_n = \sum_q u_{nq} = \sum_q A_q e^{i(\omega_q t - naq)}$$

引入简正坐标 $Q(q) = \sqrt{Nm} A_q e^{i\omega_q t}$

$$\longrightarrow u_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q(q) e^{-inaq}$$



系统的动能:

$$T = \frac{m}{2} \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2$$

$$= \frac{1}{2} m \cdot \frac{1}{Nm} \sum_n \left(\sum_q \dot{Q}(q) e^{-inaq} \right) \left(\sum_{q'} \dot{Q}(q') e^{-inaq'} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{qq'} \dot{Q}(q) \dot{Q}(q') \left(\frac{1}{N} \sum_n e^{-ina(q+q')} \right)$$

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{-ina(q+q')} = \delta(q+q')$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{qq'} \dot{Q}(q) \dot{Q}(-q')$$

$$Q(-q) = Q^*(q)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) = \frac{1}{2} \sum_q |\dot{Q}(q)|^2$$



系统的势能:

$$\begin{aligned} U &= \frac{\beta}{2} \sum_n (u_n - u_{n-1})^2 \\ &= \frac{\beta}{2} \sum_n \frac{1}{Nm} \left[\sum_q Q(q) e^{-inaq} (1 - e^{iaq}) \right] \left[\sum_{q'} Q(q') e^{-inaq'} (1 - e^{iaq'}) \right] \\ &= \frac{\beta}{2m} \sum_{qq'} Q(q) (1 - e^{iaq}) Q(q') (1 - e^{iaq'}) \left[\frac{1}{N} \sum_n e^{ina(q+q')} \right] \\ &= \frac{\beta}{2m} \sum_q Q(q) (1 - e^{iaq}) Q(-q) (1 - e^{-iaq}) \left[\frac{1}{N} \sum_n e^{-ina(q+q')} = \delta(q+q') \right] \\ &= \sum_q Q(q) Q^*(q) \frac{\beta}{2m} [2 - 2 \cos aq] = \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 |Q(q)|^2 \end{aligned}$$



系统的哈密顿量：

$$H = \frac{1}{2} \sum_q |\dot{Q}(q)|^2 + \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 |Q(q)|^2$$

无交叉项，Why?
因为我们使用了本征
振动模

N个独立振子的方程

$$\frac{d\dot{Q}(q)}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q(q)}$$

哈密顿正则方程

$$\ddot{Q}(q) + \omega_q^2 Q(q) = 0 \quad q = n \frac{2\pi}{Na}$$

这里的简正模式就是我们前面得到的本征模式，是全体晶格都参与得振动模式。



量子化方程：

$$\left[\sum_q \frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \omega_q^2 Q_q^2 \right) \right] \Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = E \Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$$

以上方程实际上是N个独立振子的方程

$$\left[\frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \omega_q^2 Q_q^2 \right) \right] \psi(Q_q) = \varepsilon_q \psi(Q_q)$$



$$\varepsilon_q = \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q$$

$$n_q = 0$$

零点振动



系统的本征能量：

$$E = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q$$

ω_q 已由经典理论得到

本征态

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \prod_q \psi_{n_q}(Q_q)$$

晶格振动的能级是量子化的，能量的激发单元是 $\hbar \omega_q$

我们把量子化以后的格波叫声子



从量子力学的观点看，表征原子集体运动的简谐振子的能量是量子化的，每个振动模式能量的最小单位被称为声子（Phonon）。这是晶格振动量子理论最重要的结论。在经典理论中，能量是连续的，量子理论修正了这点。经典理论中原子振动要用集体运动方式描述的观点，相应的色散关系也是正确的。因此，量子理论并没有改变其结论，只是对各模式振幅的取值做了量子化的规定。



声子：

1. **声子**是晶格格波的量子，它的能量等于 $\hbar\omega_q$ 。一个格波（一种振动模）称为一种声子。当这种振动模处于

$\left(n_q + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q$ 本征态时，称为有 n_q 个声子。

2. 电子或光子与晶格相互作用，交换能量以 $\hbar\omega_q$ 为单位。若电子从晶格获得 $\hbar\omega_q$ 能量称为**吸收一个声子**，反之称为**放出一个声子**。声子与声子相互作用，或声子与其他粒子（电子或光子）相互作用时，声子数目并不守恒。声子可以产生，也可以湮灭。其作用过程遵从能量守恒和准动量守恒。



3. 声子具有能量，也具有准动量，它的行为类似于电子或光子，具有粒子的性质。但声子与电子或光子是有本质区别的，声子只是反映晶体原子集体运动状态的激发单元，它不能脱离固体而单独存在，它并不是一种真实的粒子。我们将这种具有粒子性质，但又不是真实物理实体的概念称为**准粒子**。声子是一种准粒子。

引入声子的概念不仅能简化对晶格振动的描述，更能反映晶格集体运动的量子本质。



4. 声子气体不受Pauli 原理的限制，粒子数目不守恒，故属于玻色子系统，服从Bose-Einstein 统计，当系统处于热平衡状态时，平率为 ω_q 的格波的平均声子数由波色统计给出：

$$\bar{n}_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/kT} - 1}$$

$$T \rightarrow 0 \quad \bar{n}_q \approx e^{-\hbar\omega_q/kT}$$

$$kT \gg \hbar\omega_q \quad \bar{n}_q \approx kT / \hbar\omega_q$$

作业：画出能量为5 meV , 10 meV 和 20 meV 的平均声子数与温度的关系。



3.3 晶格振动的热容

固体的热容：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad \bar{E} \text{ 是固体的平均内能}$$

包含晶格振动的贡献和电子热运动的贡献。这里先讨论晶格的热容。

晶格振动热容的经典理论：根据经典统计理论的能量均分定理，每个简谐振动的平均能量是 kT 。若固体中有 N 个原子，则有 $3N$ 个简谐振动模，总的平均能量为 $\bar{E} = 3NkT$

热容为 $C_V = 3Nk$



杜隆-珀蒂定律

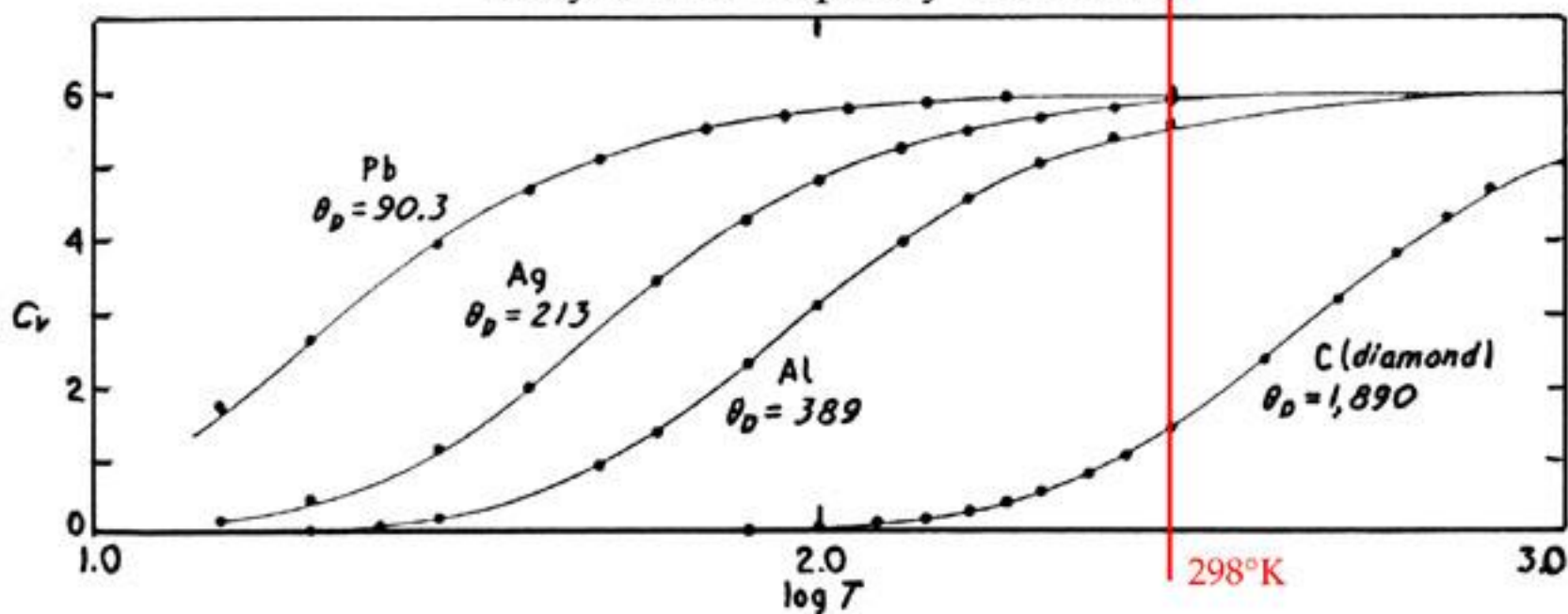
杜隆-珀蒂 (Dulong-Petit) 1819 年发现大多数固体常温下的摩尔热容量差不多都等于一个与材料和温度无关的常数值 (25 J/mol.K)，这个结果就称为Dulong-Petit定律。尽管杜隆-珀蒂定律形式极为简单，但它多数晶体在高温下 (300K以上) 热容的描述仍是十分精确的。

晶格振动热容的经典理论：根据经典统计理论的能量均分定理，每个简谐振动的平均能量是 kT 。若固体中有 N 个原子，则有 $3N$ 个简谐振动模，总的平均能量为 $\bar{E} = 3NkT$

热容为 $C_V = 3Nk$



Debye Heat-Capacity Function



Lewis & Randall, *Thermodynamics*, Revised by Pitzer & Brewer, 2nd Edition, McGraw-Hill, 1961, p. 56.

高温下热容趋于常数，但在低温下趋于零。

杜隆-珀蒂定律在高温下与实验符合得很好，但在低温下完全失效！



Einstein 模型 (1907)

1907年Einstein用量子论解释了固体热容随温度下降的事实，这是1905年Einstein首次用量子论解释光电效应后，量子论的又一巨大成功。Einstein保留了原子热振动可以用谐振子描述的观点，但放弃了能量均分的经典观念，而假定其能量是量子化的。

将晶体振动看成 $3N$ 个独立的简谐振动。各振子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon}_i = \left(\bar{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

$$\left(\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} \right)$$



Einstein进一步假设晶体中所有原子都以同一频率 ω_0 在振动。因而在一定温度下，由N个原子组成的晶体的总振动能为：

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{\varepsilon}_i = 3N \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \right)$$

比热容为：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/kT}}{\left(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1 \right)^2}$$

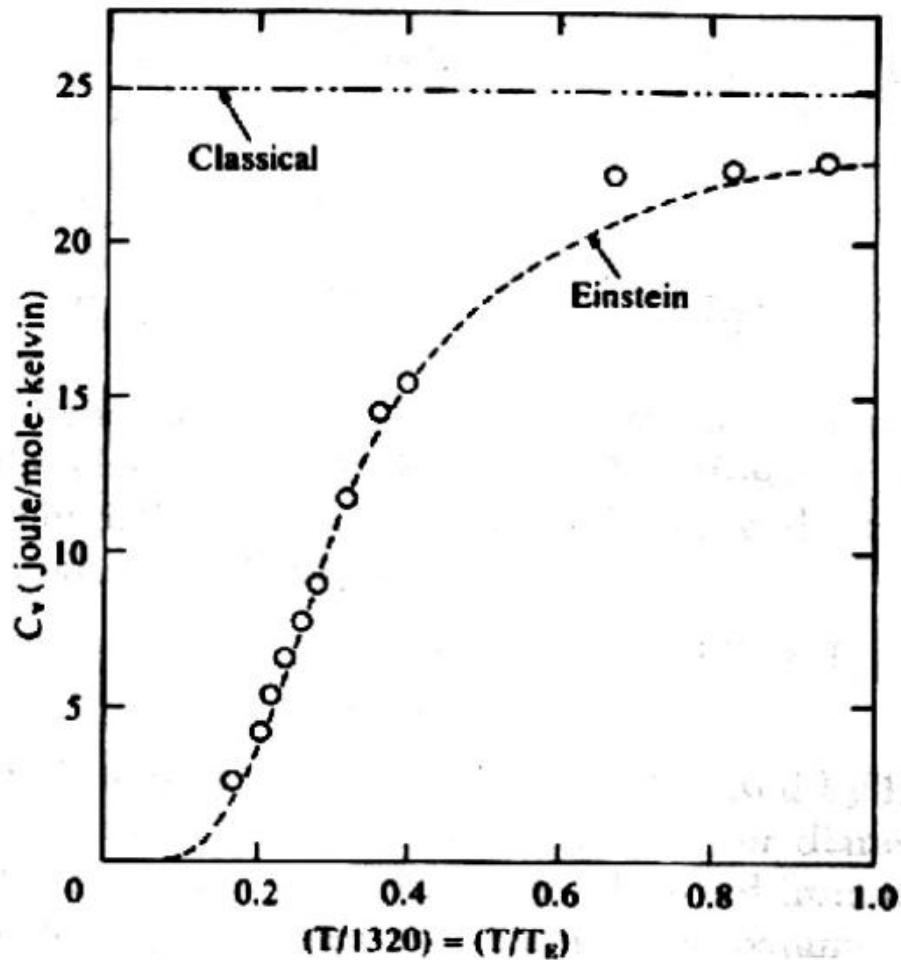
定义Einstein温度

$$T_E = \frac{\hbar\omega_0}{k}$$



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

T_E 可以通过拟合实验得到



金刚石的热容 ($T_E=1320K$)

高温下 ($T \gg T_E$) C_V 趋向经典结果

温度下降时, C_V 减小

低温下 ($T \ll T_E$) C_V 趋向于0。



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

1. 高温下 $T \gg T_E$, $kT \gg \hbar\omega_0$ $e^{T_E/T} \approx 1 + T_E/T$

$$C_V \approx 3Nk \quad (\text{杜隆-珀蒂定律})$$

高温下，有很多声子被激发。平均声子数随温度增加近似连续变化量子效应不显著



2. 低温下 $T \ll T_E, \hbar\omega_0 \gg kT \quad e^{T_E/T} \gg 1$

$$C_V \approx 3Nk \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}$$

热容随温度下降而下降，当温度趋于零时，热容 C_V 也趋于零。这是因为低温下，温度不足以激发一个声子。声子被冻住了。但更精细的实验结果表明，当温度很低时， $C_V \propto T^3$ ，这说明Einstein理论假定单一频率是过分简单了。因此才促使Born等人开始了晶格振动的仔细研究，给出频率表达式。