

3.5 非简谐效应 (Anharmonicity)

- 一. 简谐近似的不足
- 二. 非简谐下的解
- 三. 绝缘体的热导率
- 四. 晶格状态方程和热膨胀

参考：黄昆书 3.10 3.11 两节
Kittel 8 版 5.2 5.3 两节

一. 简谐近似的不足；非简谐项和热膨胀效应。

在简谐近似下，我们描述了晶体原子的热运动，并以此图像解释了固体热容、离子晶体的光学及介电性质，下一节还将用来解释辐射波和晶体的相互作用问题。

简谐近似下的晶体，每个简正振动模将完全独立于所有其它振动模而传播，并且可以应用叠加原理，这样的晶体我们可称作简谐晶体。但这种简谐晶体的一些性质却和实际晶体完全不同，是我们过于理想化的结果。

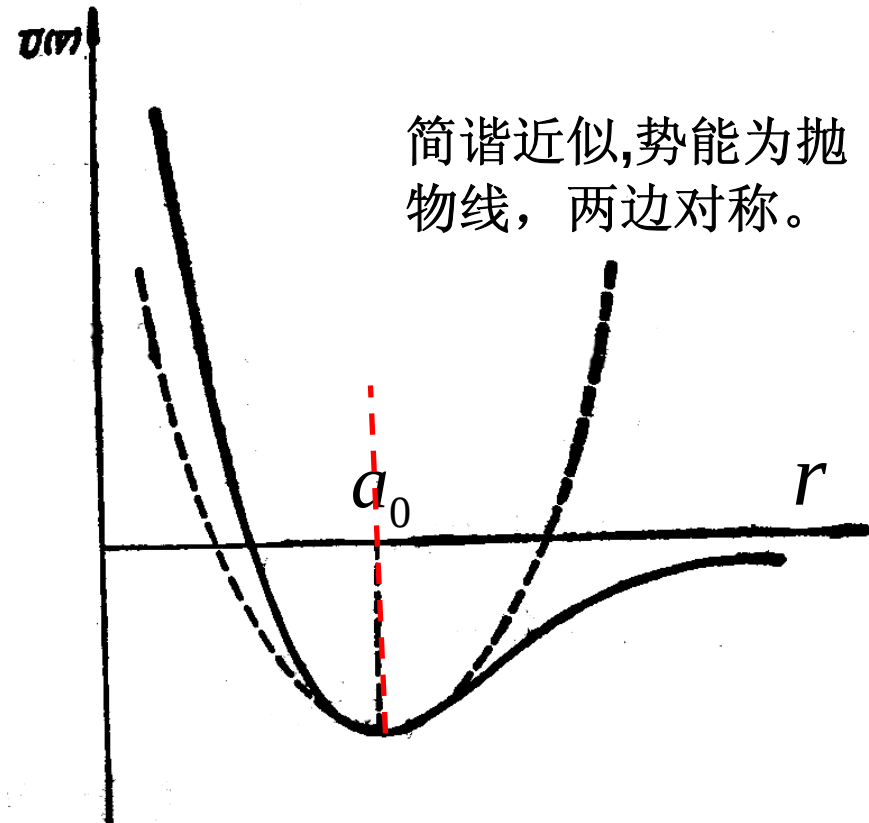
然而在简谐近似下，得出了一些与事实不符合的结论：

1. 没有热膨胀；
2. 力常数和弹性常数不依赖于温度和压力；
3. 高温时热容量是常数；
4. 等容热容和等压热容相等 $C_V = C_P$
5. 声子间不存在相互作用，声子的平均自由程和寿命都是无限的。或说：两个格波之间不发生相互作用，单个格波不衰减或不随时间改变形式。
6. 没有杂质和缺陷的简谐晶体的热导是无限大的。
7. 对完美简谐晶体而言，红外吸收峰，Raman 和 Brillouin 散射峰以及非弹性中子散射峰宽应为零。

以上结论对于实际晶体而言，没有一条是严格成立的。

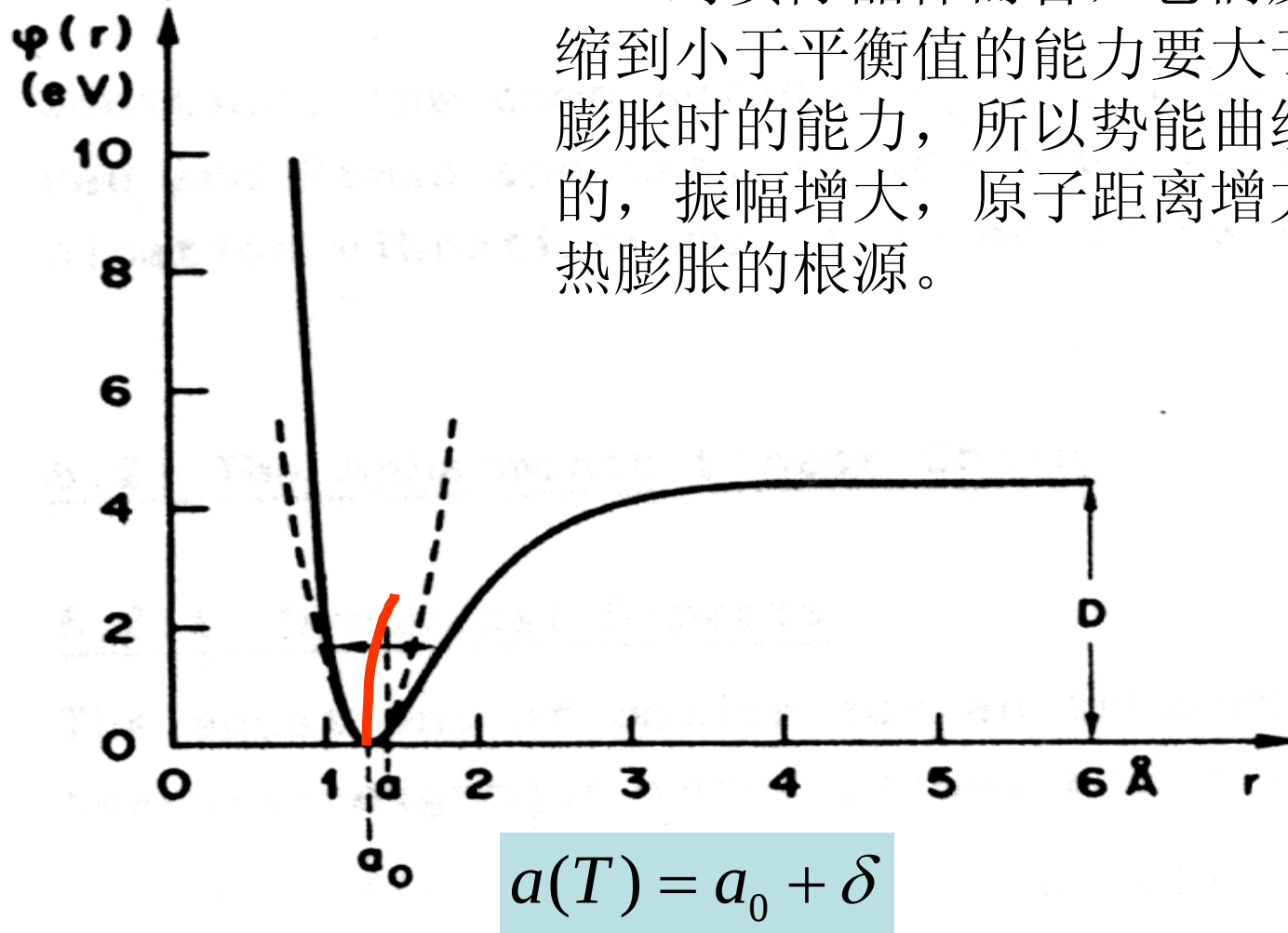
原因是前几节我们在求解原子运动方程时，只考虑了势能展开项中的二次项（简谐项），此时势能曲线是对称的，温度提高，原子振动幅度加大，并未改变其平衡位置，所以不会发生热膨胀。如果考虑到实际势能曲线的非对称性所带来的非简谐项的影响，上面的与实际晶体性质不相符的推论就都不存在了。

然而非谐项的存在将会给运动方程的求解带来很多的困难，所以我们在讨论非简谐效应时，往往更多的采用定性分析的方法，采用对简谐近似结论修订和补充的方法来适应非简谐的情况。



Morse 给出了双原子分子的势函数的一种表达式：

对实际晶体而言，它们反抗把体积压缩到小于平衡值的能力要大于反抗把体积膨胀时的能力，所以势能曲线是不对称的，振幅增大，原子距离增大，这是发生热膨胀的根源。



见 Peter Bruesch Phonons: Theory and Experiments I P154

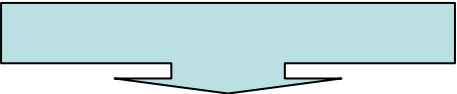
Morse 势能表达式，我们以此为例讨论非简谐效应：

$$u(r) = D \left[1 - e^{-\lambda(r-a_0)} \right]^2$$

D 是离解能， λ 是一个正值常数。

从势能展开项开始讨论：

$$\begin{aligned}
 u(a_0 + \delta) &= \underbrace{u(a_0)}_{\substack{\downarrow \\ \text{常数定义为零}}} + \underbrace{\left(\frac{du}{dr} \right)_{a_0}}_{\substack{\downarrow \\ \text{平衡点微商为零}}} \delta + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{d^2u}{dr^2} \right)_{a_0}}_{\substack{\downarrow \\ \text{简谐项}}} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3u}{dr^3} \right)_{a_0} \delta^3 \\
 &\quad + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4u}{dr^4} \right)_{a_0} \delta^4 + \dots \\
 &= \frac{1}{2} \beta_0 \delta^2 + \frac{1}{6} g_0 \delta^3 + \frac{1}{24} h_0 \delta^4 + \dots
 \end{aligned}$$


 非谐项

β_0, g_0, h_0 都是力常数，可以通过 **Morse**函数的展开式给出。

$$\beta_0 = 2\lambda^2 D > 0$$

$$g_0 = -6\lambda^3 D < 0$$

$$h_0 = 14\lambda^4 D > 0$$

要注意不同书中系数的定义有所不同，并不影响讨论结果。

我们先只取到三次方项：

$$u(a_0 + \delta) \approx \frac{1}{2} \beta_0 \delta^2 + \frac{1}{6} g_0 \delta^3$$

↑
简谐项

↑
非简谐项

按照 Boltzman 统计，处于热平衡时，对平衡态的偏离：

$$\overline{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta e^{-\frac{u}{kT}} d\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}} d\delta} = -\frac{1}{2} \frac{g_0}{\beta_0^2} k_B T$$

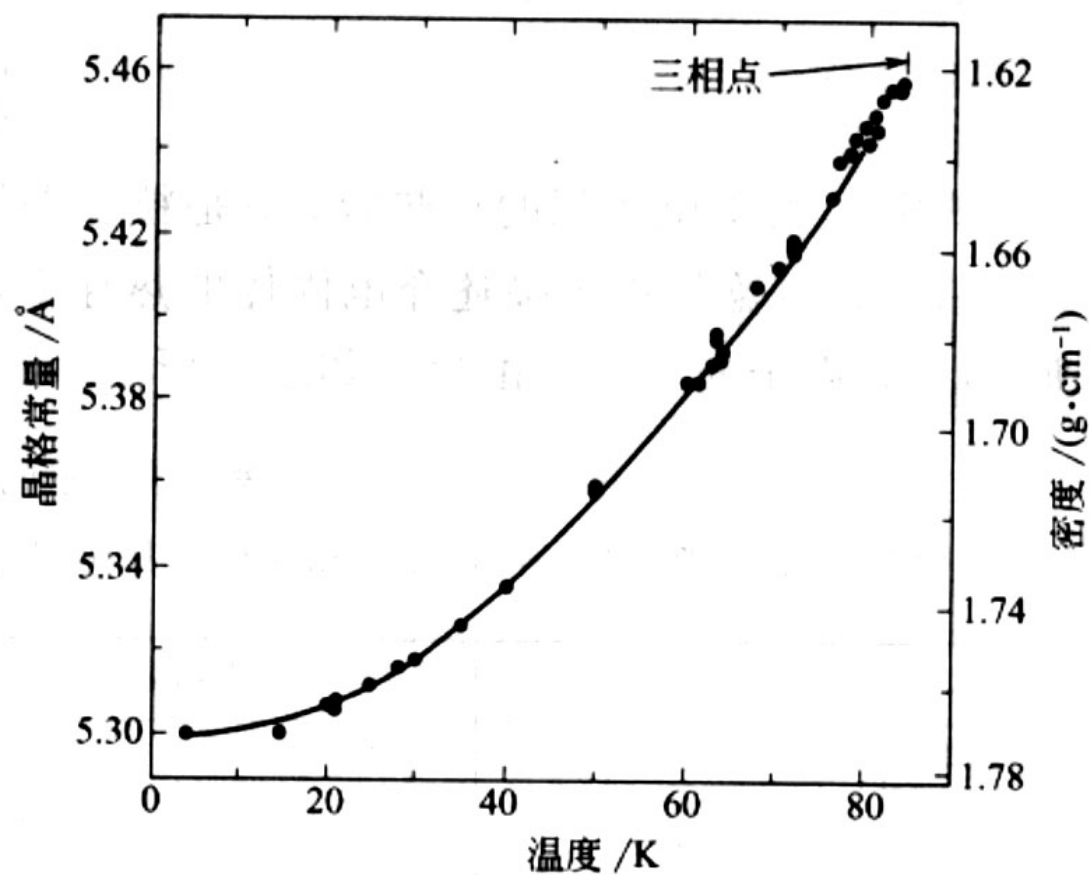
（求解比较繁琐，
需要假定： $g_0 < \beta_0$ ）

显然，不考虑三次方项， $g_0 = 0, \overline{\delta} = 0$ 不会发生热膨胀。

考虑了三次项后即可可以解释热膨胀，此时线膨胀系数是常数：

$$\frac{1}{a_0} \frac{d\overline{\delta}}{dT} = -\frac{g_0 k_B}{2\beta_0^2 a_0} = \text{常数}$$

如果考虑比三次方以上的更高次项，膨胀系数就不再是线性的。实验曲线表明了这点。



见Kittel p89

图 15 固态氮的晶格常量与温度的函数关系

二. 非简谐下的解:

先看一个双原子运动方程:

$$\mu \ddot{\delta} = f(\delta) = -\frac{\partial u}{\partial \delta} = -\beta_0 \delta$$

μ 是两原子的约化质量

$$\ddot{\delta} + \frac{\beta_0}{\mu} \delta - \frac{1}{2} \frac{g_0}{\mu} \delta^2 = 0$$

$$\ddot{\delta} + \omega_0^2 \delta - s \omega_0^2 \delta^2 = 0 \quad (1)$$

$$(2) \quad \begin{cases} \omega_0^2 = \frac{\beta_0}{\mu} \\ s = \frac{g_0}{2\beta_0} < 0 \end{cases}$$

其解的形式为: $\delta = v_0 + A(\cos \omega t + \eta \cos 2\omega t)$ (3)

这里只考虑了 **Fourier** 展开式中的头三项, 所以只有 2ω 项, 如果考虑 δ^3 项, 则会有 3ω 的项。

将(3)式代入(1)求解, 并假定 $sA \ll 1$, 有:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_0 = -\frac{1}{2} s A^2 > 0 \quad \textcircled{4} \\ \omega^2 = \omega_0^2 (1 - s^2 A^2) \quad \textcircled{5} \\ \eta = \frac{sA}{6} \quad \textcircled{6} \end{array} \right.$$

利用③式，并考虑到： $\langle \cos \omega t \rangle = 0, \langle \cos 2\omega t \rangle = 0$

$$\text{有： } a(T) = \langle r \rangle = a_0 + \langle \delta \rangle = a_0 + v_0 = a_0 - \frac{1}{2} s A^2 = a_0 - \frac{1}{4} \frac{g_0}{\beta_0} A^2 \quad \textcircled{7}$$

因为 $g_0 < 0$ ， 所以： $a(T) > a_0$

注意到势能曲线的斜率： $\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_a < \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{a_0}$,

即作用力下降，频率降低，见 ⑤ 式

当系统与热源处于热平衡状态时，双原子的平均振动能：

$$\overline{E} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \simeq \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 A^2 = \frac{\beta_0}{2} A^2 = k_B T$$

$$\therefore A^2 = \frac{2k_B T}{\beta_0}$$

振幅平方与温度成正比

代入⑦式可得：

⑤式可以写成：

$$a(T) = a_0 - \frac{1}{2} \frac{g_0}{\beta_0^2} k_B T$$

$$\omega^2(T) = \omega_0^2 \left(1 - \frac{g_0^2}{2\beta_0^3} k_B T \right)$$

从这个结果中我们得到启发：**描述多原子分子的非简谐运动**

要复杂的多，不仅要有几个基本频率： $\cdots \omega_k \cdots \omega_l \cdots$

还

$$2\omega_k, 3\omega_k \cdots \omega_k \pm \omega_l, 2\omega_k \pm \omega_l \cdots$$

需要包括

考虑非简谐项后一维单原子链运动方程的求解：

$$m\ddot{u}_l = \beta[(u_{l+1} - u_l) - (u_l - u_{l-1})] + \frac{1}{2}g[(u_{l+1} - u_l)^2 - (u_l - u_{l-1})^2] \\ + \frac{1}{6}h[(u_{l+1} - u_l)^3 - (u_l - u_{l-1})^3] + \dots$$

方程求解非常复杂，特别是非谐项比较大时，完全不能用类似简谐近似的方法来表述。但我们在处理弱非简谐情况时，可以把简谐近似下得到的相互独立的简谐振子解作为基础，把非简谐项作为微扰来处理，这就导致声子之间存在着相互作用，会发生碰撞，能量改变且只有有限的寿命。一种频率的声子可以湮灭而产生另一种频率的声子，这样经过一段时间后，各种频率的声子数目就会达到和环境温度相平衡的分布。简单说就是通过非谐项的作用，本来相互独立的谐振子之间发生耦合，即两个声子之间可以发生碰撞而产生第三个声子，或说一个波矢为 $\mathbf{q}_1$ 的声子，吸收一个波矢为 $\mathbf{q}_2$ 的声子，变成一个波矢为 $\mathbf{q}_3$ 的声子。

声子之间的碰撞要服从能量和准动量守恒：

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

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3$$

Normal process 正常过程

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

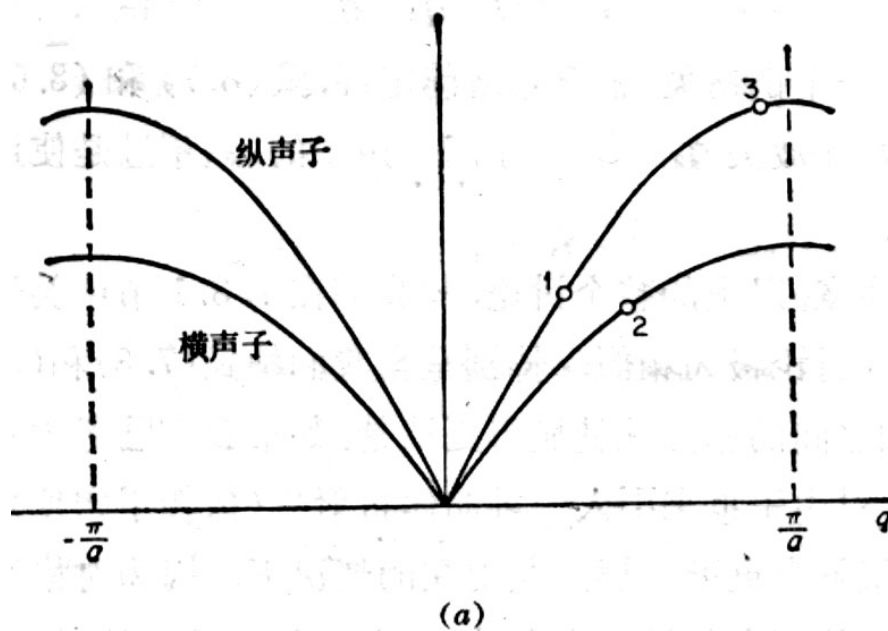
Umklapp process 倒逆过程

这里，波矢 $\vec{q}_3$ 和波矢 $\vec{q}_3 + \vec{G}_l$ 是对
同一声子的，表述了同样一个运动状态。

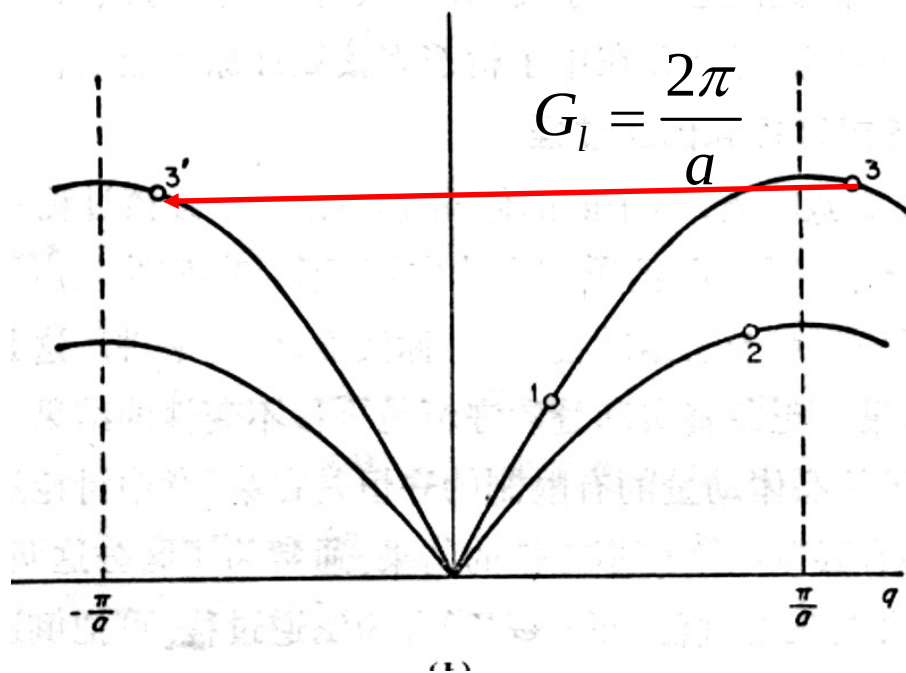
由于波数必须在第一布里渊区内取值，因此动量守恒的要求
会存在两种情况： $\vec{q}_3$ 仍在第一布里渊区内的称正常过程；
新声子的 $\vec{q}$ 值等于第一布里渊区内某个值 $\vec{q}_3$ 加一个倒易矢
量 $\vec{G}_l$ 的称倒逆过程。从下面图中可以清楚的看出倒逆过程
是影响声子传播、降低热传导的主要因素。

正常过程

Normal
Processes

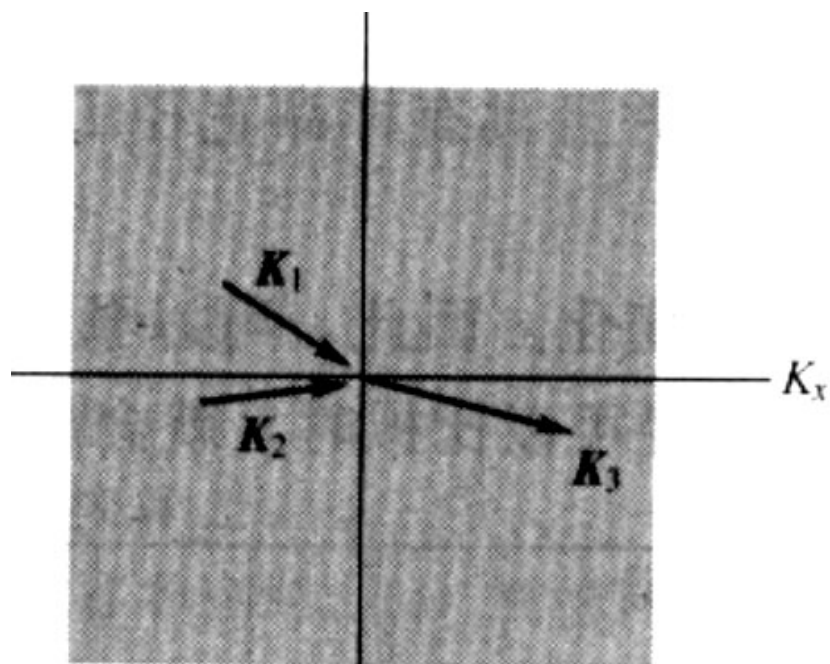


倒逆过程
Umklapp
Processes



二维正方晶格中正常声子碰撞过程

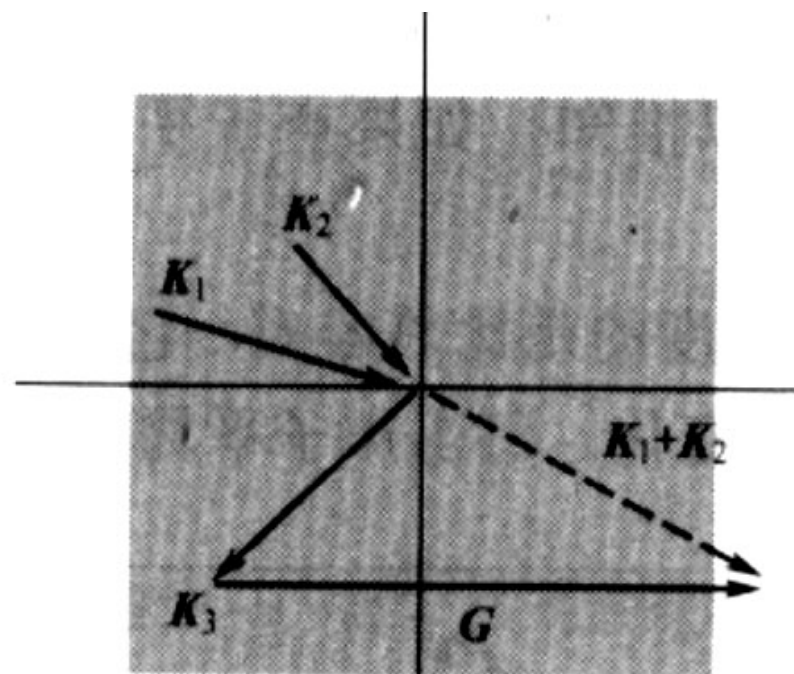
$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$$



(a)

二维正方晶格中倒逆声子碰撞过程

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}_1$$



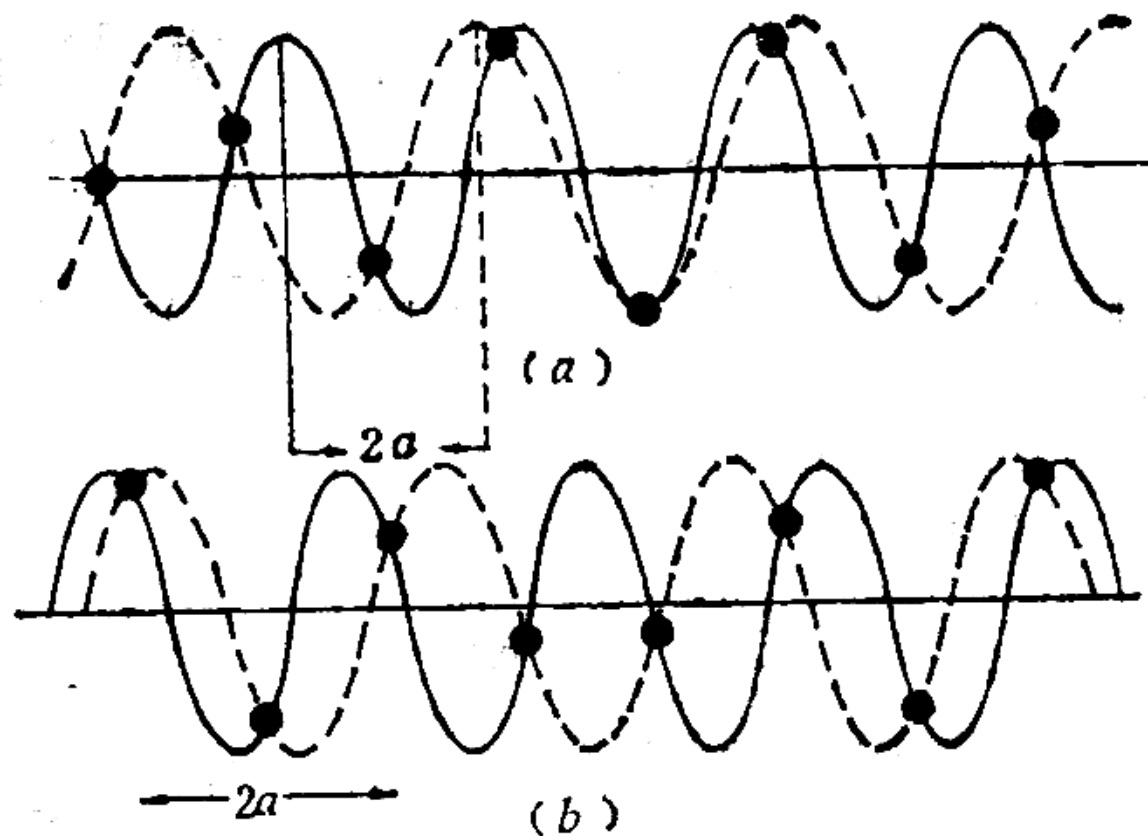
(b)

可以把倒逆过程看成是：一个声子被布喇格反射、同时伴随着吸收或发射另一个声子。

在任一声子碰撞过程中，没有什么进入或离开晶体，总动量是守恒的，我们认为**动量和声子有关只是对晶体总动量的一种人为分割，是为了方便讨论问题而引入的。一个声子的晶体动量并不是唯一确定的， $\hbar q$ 和 $\hbar(q+G)$ 是同一个声子。**在物理上可以定义的量是一个声子波包所携带的动量，当振动完全简谐时，此动量为零。所以：**晶体动量和真实动量实际上是两个极不相同的概念，上面的等式应看作是**关于波矢的几何干涉条件，而不视为动量守恒定律，才是更为正确的概念。

倒逆过程图示：

见顾书p260



实线表示向右传播的波 ($\lambda < 2a$) ,

虚线表示向左传播的波 ($\lambda > 2a$) ,

三. 绝缘体的热导率（黄昆书 §3-11节p142）

当固体中的温度不均匀时，将会有热能从高温处流向低温处，这种现象称作热传导。实验表明：**单位时间内通过单位面积的热能（称作热流密度）与温度梯度成正比，其比例系数称作热导率。**在简单假定温度 T 只是 x 方向的函数时，有：

$$j_{\theta} = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

负号表示热能传输总是从高温到低温。

固体中，可以通过自由电子传热，也可以通过格波来传热，本节只讨论绝缘体的热导，即**晶格热导：热能以格波群速度在固体中传播。**简谐近似下无杂质、无缺陷的晶体其热导率应该趋于无穷，这与事实不符，在**考虑了格波与晶体边界、杂质原子、缺陷及格波之间的相互作用后，绝缘体的热导率可以得到很好的理解。**

实验公式表明能量传输过程是一个无规的扩散过程，晶格热导和气体分子的热传导有相似之处：当样品内存在温度梯度时，声子的密度分布是不均匀的，高温处声子密度高，低温处声子密度低，因而声子在无规扩散运动的基础上产生了平均的定向运动，即热流的传播方向。因此晶格热传导可以看成是声子扩散运动的结果。可以借用气体热传导的公式来分析：

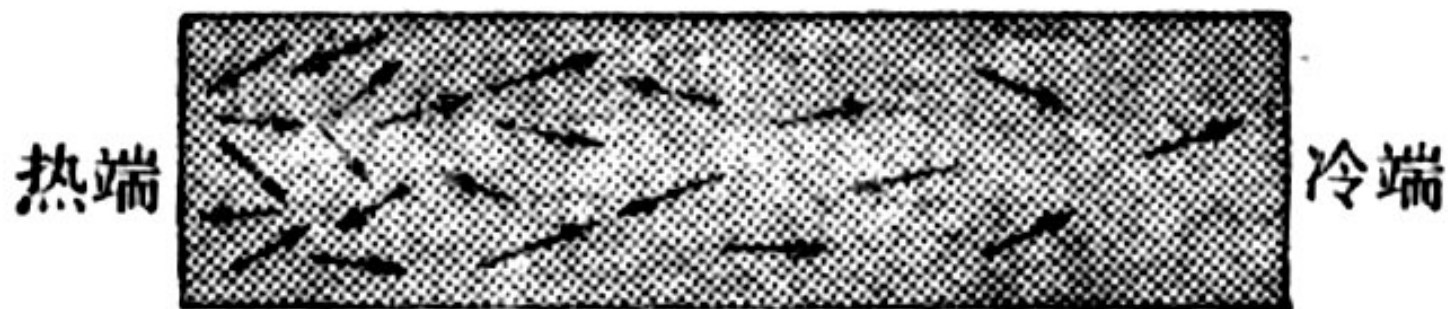
$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

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

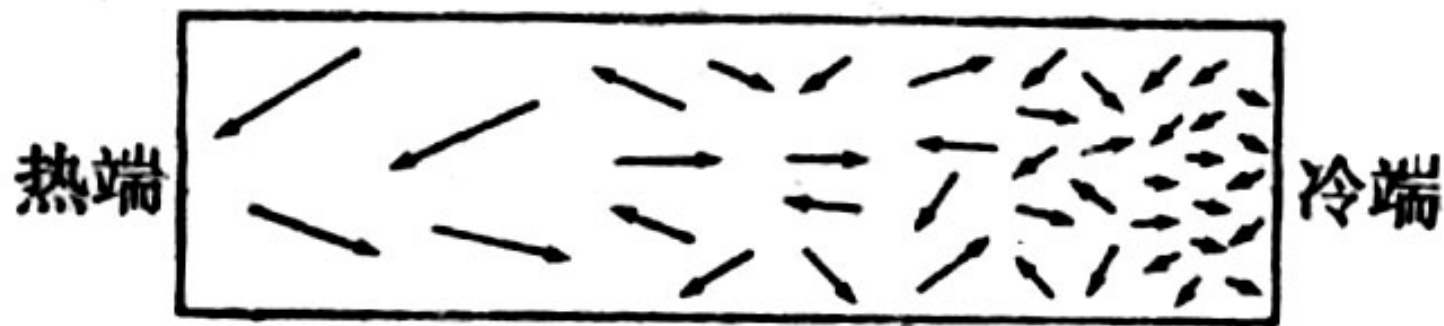
C_V 是单位体积的热容， $\bar{v}_s$ 是声子的平均运动速度。

λ 是声子自由运动的自由程，即声子发生碰撞前，可以自由移动的距离。或说声子两次碰撞之间的平均距离。

声子气体和真实气体的热导过程示意图



(a) 声子气体



(b) 真实气体

热

表 3-2 典型非金属材料的热导率和平均自由程

	$T = 273\text{ K}$		$T = 77\text{ K}$		$T = 20\text{ K}$	
	热导率 κ (w/m·K)	声子平均自由程 λ (m)	热导率 κ (w/m·K)	声子平均自由程 λ (m)	热导率 κ (w/m·K)	声子平均自由程 λ (m)
硅	150	4.3×10^{-8}	1500	2.7×10^{-6}	4200	4.1×10^{-4}
锗	70	3.3×10^{-8}	300	3.3×10^{-7}	1300	4.5×10^{-5}
石英晶体(SiO_2)	14	9.7×10^{-9}	66	1.5×10^{-7}	760	7.5×10^{-5}
CaF_2	11	7.2×10^{-9}	39	1.0×10^{-7}	85	1.0×10^{-5}
NaCl	6.4	6.7×10^{-9}	29	5.0×10^{-8}	45	2.0×10^{-6}
LiF	10	3.3×10^{-9}	150	4.0×10^{-7}	8000	1.2×10^{-3}

注意：室温下这些晶体中声子的平均自由程只有几十个纳米，即几百个原子间距内就会发生碰撞。所以不难理解晶体热导率的数值有限。

虽然我们可以借用上述公式讨论晶格热导问题，但像所有扩散问题一样，其影响因素是极其复杂的，有固体物理书戏称“所涉及的因素几乎和确定天气情况一样多”。

影响平均自由程的主要因素：

和声子平均数目成反比：声子数目越大，碰撞几率越高。

$$T \gg T_D, \bar{n}(q) \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega}, \quad \text{高温下 } \lambda \text{ 和温度成反比。}$$

$$T \ll T_D, \lambda \propto e^{\frac{T_D}{\alpha T}} \quad \text{低温下 } \lambda \text{ 随 } T \text{ 下降指数增长}$$

$\alpha = 2 - 3$ 之间的数字

低温下平均自由程迅速增长的原因是因为 **U** 过程决定着 λ ，但能参与 **U** 过程的高 **q** 声子随温度下降迅速减少所致。

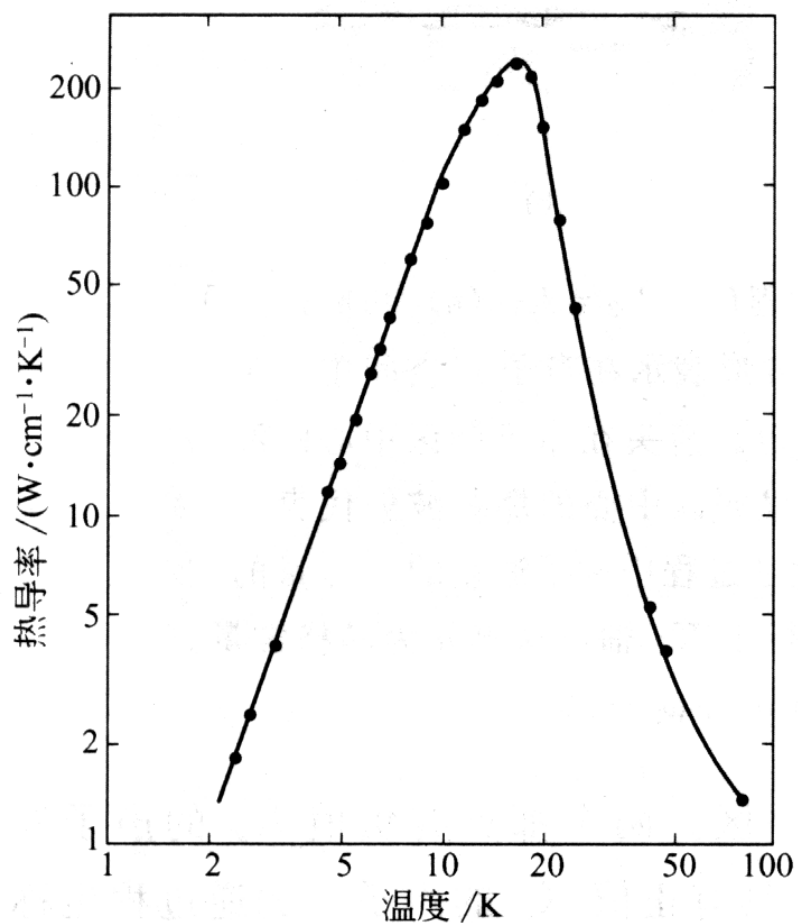
晶体尺寸、不均匀性、杂质和缺陷也都影响平均自由程，成为影响晶体热导率的因素，晶体尺寸越小、杂质和缺陷越多，声子被散射的几率越大，热导率越小。

晶体热容也是温度的函数，高温下接近一个不变的常数，低温下与温度成三次方关系： $C_V \propto T^3$

所以，**绝缘体的热导率随温度变化，高温部分主要取决于声子随温度的变化， $T \downarrow, n \downarrow, \lambda \uparrow, \kappa \uparrow$**

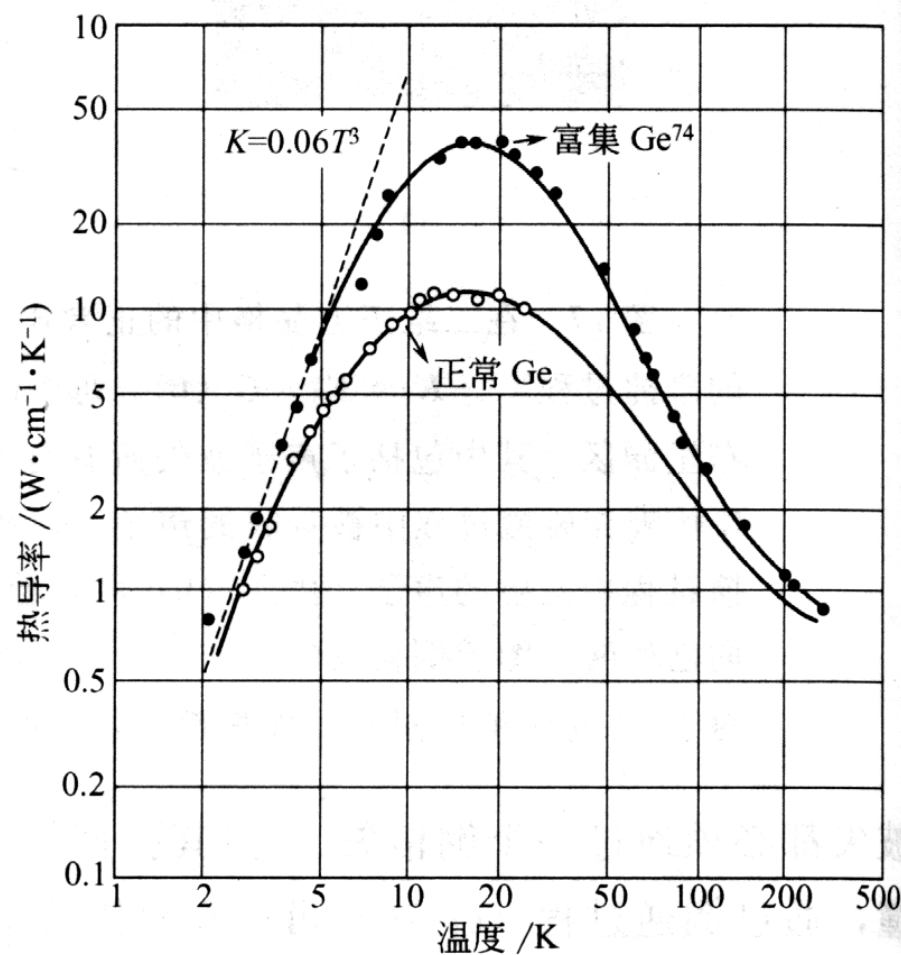
λ 的增大受限于晶体尺寸，温度下降带来的声子数目变化不再影响热导率 κ 的提高。

低温部分热容随温度急剧下降决定了热导率随温度明显下降。杂质和缺陷的无规分布，会给声子散射带来更多机会，使热导率下降。

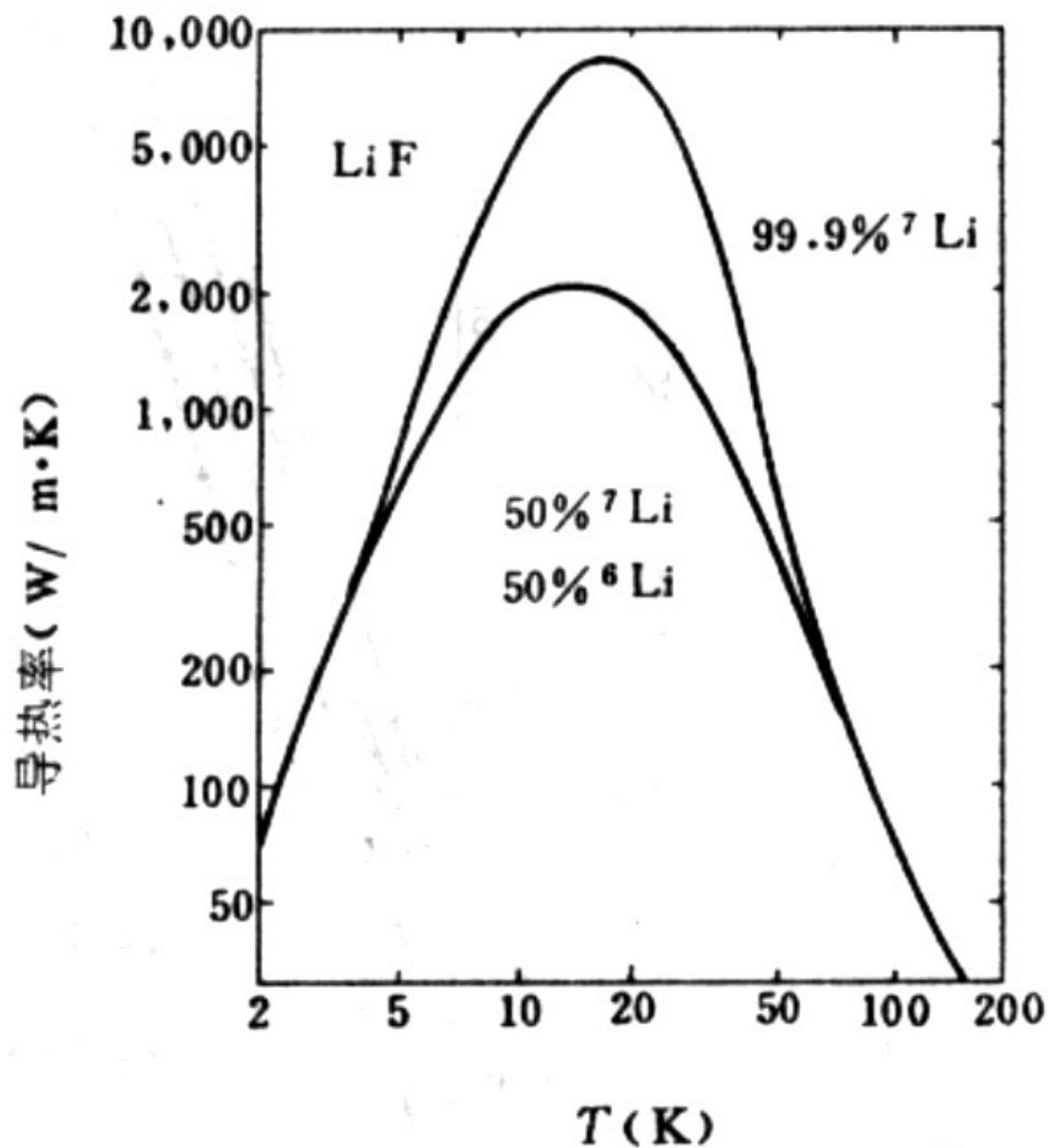


高纯度NaF晶体热导率曲线，完全符合上述分析。

见 Kittel 8版 p94



锗晶体同位素效应对热导率的影响，富集样品中含有96%的Ge⁷⁴，而天然样品含有不足40%的Ge⁷⁴，所以前者热导率大于后者。



LiF 晶体中同位素效应对热导率的影响，与锗晶体同位素效应对热导率的影响结果是一致的。

见黄昆书p148

图 3-32 热导与杂质

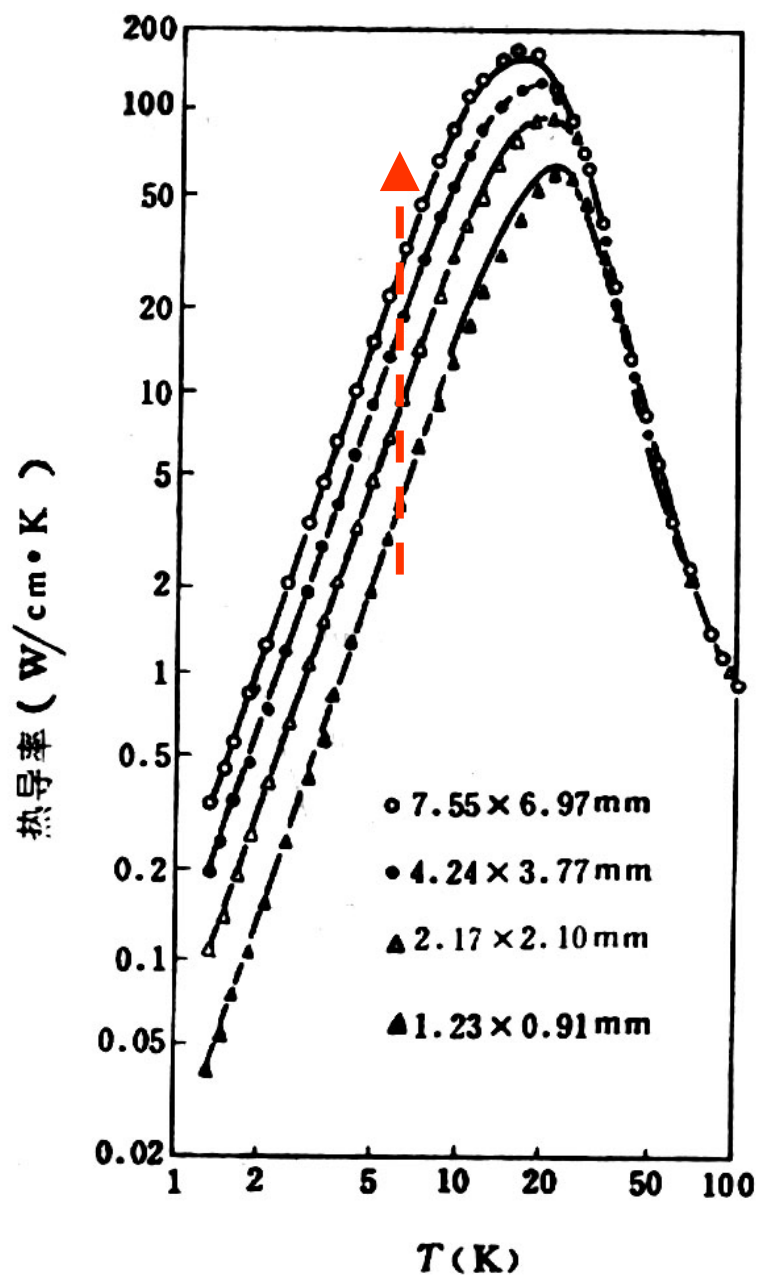


图 3-31 热导与样品尺寸之间的关系

LiF 晶体不同尺寸样品热导温度关系图。

见黄昆 书p146 图3-31

四条曲线既反映了样品尺寸对热导率的影响，也整体反映了热容以及声子数目对热导率的影响。

原子无序分布给热导率带来的影响：

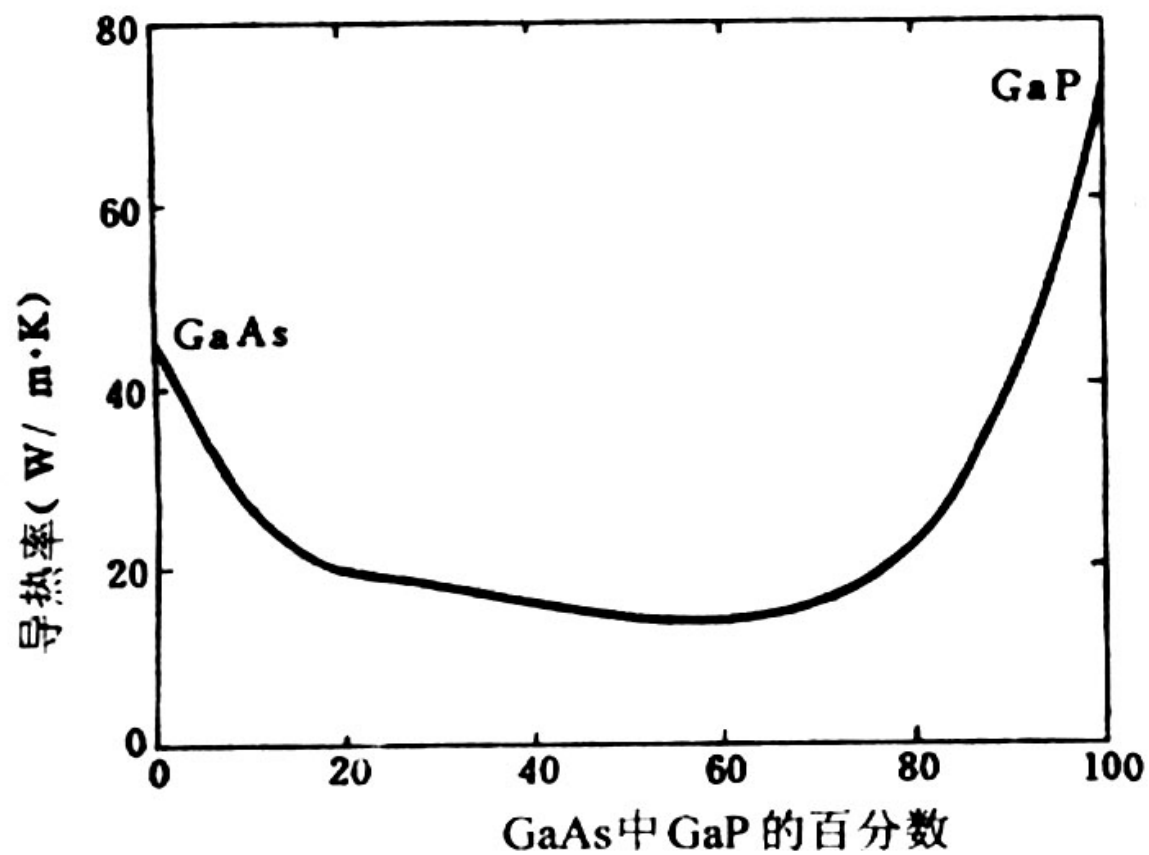


图 3-33 合金的热导

见黄昆书 p148.

四. 晶格状态方程和热膨胀:

热膨胀也可以通过热力学方法来处理。固体状态方程是有用的工具。我们先推出晶体的状态方程: (黄昆书p137)

自由能 ① $\because F = U - TS, \therefore dF = dU - TdS - SdT$

$$\because dS = \frac{dQ}{T}, dU = dQ + dA, dA = -pdV$$

② $\therefore dF = -pdV - SdT$

③ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

晶体自由能： $F_{ph} = U_l + U_{ph} - TS$

前一项是晶格能，第二项是晶格振动能。

所以：

$$p = - \left(\frac{\partial F_{ph}}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

统计物理给出：

$$F_{ph} = -k_B T \ln Z \quad (5)$$

Z 是晶体的总配分函数，

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i e^{-\frac{U_l + E_i}{k_B T}} = e^{-\frac{U_l}{k_B T}} \sum_i e^{-(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i / k_B T} \\ &= e^{-\frac{U_l}{k_B T}} \prod_i e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_i / k_B T} \left[\sum_i e^{-n_i \hbar\omega / k_B T} \right] \\ &= e^{-\frac{U_l}{k_B T}} \prod_i e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_i / k_B T} \left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_i / k_B T}} \right] \end{aligned}$$

使用求和公式：

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$$

代入⑤式，有：

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

代入④式，有：

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

晶格振动平均能量 $\bar{E}$

$$p = -\frac{dU_l}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V} \quad \text{⑥}$$

Gruneishen近似状态方程

该式包含了各振动频率对 V 的依赖关系，比较复杂，**Gruneishen**提出一个近似，上式得到简化。并进一步假定参数 γ 对所有振动相同

Gruneishen常数

$$\gamma = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V}$$

由于一般情况下， $V \uparrow, \omega \downarrow$

所以 $\gamma > 0$

使用该状态方程讨论晶体热膨胀问题：

在没有外界压力时，即 $p=0$ 时：

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

膨胀较小时，可以展开：

$$\frac{dU_l}{dV} = \left(\frac{dU_l}{dV} \right)_{V_0} + \left(\frac{d^2U_l}{dV^2} \right)_{V_0} (V - V_0) + \dots$$

$$\text{有：} \left(\frac{d^2U_l}{dV^2} \right)_{V_0} (V - V_0) \approx \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

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

体膨胀系数为：

$$\alpha = \frac{\Delta V / V}{\Delta T} = \frac{\gamma}{K} \frac{C_V}{V}$$

这里 K 是体弹性模量(见第二章)。

该式称作 **Gruneisen**定律，它表示温度变化时，热膨胀系数近似和热容量成比例，在很多材料的测量中都证实存在这种关系，实验确定的 γ 值在1—2之间。