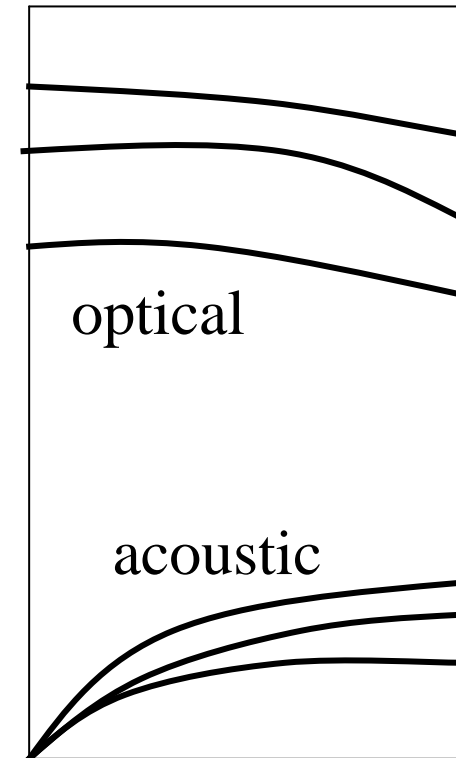


# 上讲回顾：晶格振动的色散关系

- 简谐近似：力与位移成线性关系
- 晶体中每个原子振动是仅差相位的  $N$  种与波矢有关的集体振动  $\rightarrow \omega(q)$ 
  - \* 原子位移以波形式传播  $\rightarrow$  格波
    - # 3支声学：  $q \rightarrow 0$ ，  $\omega$  与  $q$  成线性关系
      - † 振幅方向相同，  $q=0$  时代表质心的振动
    - # 3s-3支光学：  $q \rightarrow 0$ ，  $\omega$  为常数
      - † 振幅方向相反，  $q=0$  时代表质心不动的相向振动
- 存在频率隙，不允许传播



# 本讲目的：引入声子来描写晶格振动

- 简谐振动的特点

- \* 原子位移 $u$ 不独立， $u$ 之间有且仅有相位差别

- \* 但，振动 $\omega(q)$ 独立，即 $\omega(q)$ 之间无耦合

- 本质上是一种独立振动←简谐振动

- 对简谐振动量子化

- 简谐振动的能量是分裂的

- 简谐振动能量量子=声子

目的：与晶格作用←与声子作用

# 第25讲、晶格振动的量子理论

1. 一维单原子链解的讨论
2. 简正坐标：一维情况
3. 简正坐标：三维情况
4. 晶格振动的量子化

→视野拓展→离子晶体的振动

\* 离子晶体长光学波的电磁耦合→色散关系的偏离

# 1、一维单原子链解再讨论

- 简谐势 
$$V^{\text{简谐}} = \sum_n \frac{1}{2} \beta (x_n - x_{n+1})^2$$

- 运动方程

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta (x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

- 尝试解 
$$x_n = A e^{i[qna - \omega(q)t]}$$

- 解，振动模式 
$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

- $q$  的取值为 
$$q = \frac{l}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad l \text{取整数}$$
 不等价有  $N$

$$x_n = Ae^{i[qna - \omega(q)t]}$$

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad q = \frac{l}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad l \text{取整数}$$

**思考：这个解到底表示什么意思？**

# 讨论：从解的形式看

$$x_n = A e^{i[qna - \omega(q)t]}$$

$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad q = \frac{l}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad l \text{取整数}$$

- 位移不独立，与第 $n$ 个原胞有关，
  - \* 如果格矢 $na$ 相差为 $2\pi/q$ 的整数倍时，位移完全相等
- 振动频率 $\omega(q)$ 与第几个原胞(原子)完全无关
- 思考：这是什么意思？
  - \* 这表示所有的原子都同时在做频率为 $\omega$ 的振动，只不过有个相位差！

# 这说明什么？

各个原子的振动不是独立的！

# 讨论：位移与格点？ $x_n = Ae^{i[qna - \omega(q)t]}$

$$x_n = Ae^{i[qna - \omega(q)t]}, \quad n \text{ 为整数, 共有 } N \text{ 个原胞}$$

- 不同格点， $n$ ，原子的位移，由Bloch定理决定，仅仅差一个相因子，这说明，各个原子的振动并不是独立的
- 思考：什么意思？
  - \* 晶格振动是一种集体的振动！
- 思考：什么意思？
  - \* 对应某个给定频率，需要 $N$ 个原子互相有关联的位移来描写具有这个频率的集体振动→振动是互相有关的；或，提到某个频率的振动，就得与这 $N$ 个的位移联系起来



# 讨论：再看位移与波矢关系

$$x_n = A e^{i[qna - \omega(q)t]}$$

$$q = \frac{2\pi}{Na} l, \quad -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}, \quad \text{共} N \text{个值, } N \text{原胞数}$$

- 波矢的取值由周期性边界条件决定
  - \* 一个状态 $q$ 对应 $s$ 个频率， $s$ 即自由度，一维单原子， $s=1$ ；...
  - \*  $N$ 是振动状态的数目
  - \* 简谐近似下这些不同的振动状态，互相之间是独立的，没有关系→简谐振动
- 总结一下，晶体原子的振动，简单地说
  - \* 就是关于 $q$ 独立，关于 $x$ 不独立！

那么，各个原子到底怎么振动？或，在任意时刻 $t$ ，各个原子到底处在什么位置？

## 讨论：再看解的形式

$$x_n = Ae^{i[qna-\omega t]}$$

- 实际上，上面只是一个特解，一般解应是它们的迭加，即在任意时刻 $t$ ， $n$ 格点的原子处在

$$x_n = \sum_q A_q(t) e^{iqna} \longleftarrow \text{这个形式?}$$

- 振幅与 $q$ 有关， $A_q(t)$ 中含有 $e^{-i\omega t}$ 
  - \* 即位移是各种不同波矢、不同频率的格波的迭加
- 用这种方法来确定晶体中各个原子的空间坐标随时间的变化，使描写晶格振动变得非常复杂
  - \* 因为各个原子相互之间是关联的

## 为什么会这样？

不同原子的振动是互相关联的，虽然振动状态是独立的，但每个原子位移并不是独立的

# 那有无更简便的方法来描写这种振动

- 有！
  - \* 如果把所有有关联的原子位移用一个整体的位移来描写，即把所有原子的位移以某种形式组合起来，用这种整体位移来描写这个本质上是独立的振动
- 这可能吗？
  - \* 可能，这就是简正坐标
- 为什么？

# 回忆：我们如何处理一维运动？

- 就象我们不会用三维坐标处理一维运动
  - \* 描写一维运动，如随意放置坐标轴，需要三个变量 $x, y, z$ ；当然它们并不独立，会有两个约束条件。但形式上会有三个变量 $x, y, z$ 出现在运动方程中，这样的表示是不方便的
- 不会这样做！并不是不能，而是不为
- 现在的道理是一样的→有可能以与每个原胞有关的变量为坐标轴的 $N$ 维坐标系就可解决这个问题→这即简正坐标。 $N$ 是原胞的总数

## 2、简正坐标：一维情况

- 一维单原子链解的分析

- \* 换个角度，如果晶格振动中各个不同的波矢、不同频率的格波的振幅知道了，振动情况也就完全确定了——因为格波之间没有相互作用

- \* 因此，就没有必要去知道每个原子的空间坐标

- 但是原子之间关联怎么办？看如何关联？

$$V^{\text{简谐}} = \sum_n \frac{1}{2} \beta (x_n - x_{n+1})^2 = \sum_n \frac{1}{2} \beta (x_n^2 + x_{n+1}^2 - \underbrace{2x_n x_{n+1}})$$

- 就是有交叉项！如果能通过变化消除交叉项，就可以分离变量。为此，需要变换基轴 $x$ ，本质上，相当于通过变换使晶格振动的描写简化

# 一维单原子链解的位移

- 用  $x_n$  表示格点  $n$  处原子位移时， $x$  是坐标轴
  - \* 就象一维运动采用三维坐标一样，既然每个原胞中等价原子的振动不是独立的，把它们的位移都表示出来的描写是不方便的
- 我们已经知道，每个振动并不是独立的，因此，可以适当选择坐标轴，使运动的描写能够简化
- 现在的任务是如何选择坐标系，也即如何选取基轴，使势能的表示没有交叉项



# 基轴的选择

$$x_n = \sum_q A_q(t) e^{iqna}$$

- 不能用xyz做基轴，那么用什么做基轴较好？
- 显然，应该是N维的，用 $e^{iqna}$ ，对于不同的q
- 用本征矢 $e^{iqna}$ 做基轴  $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqna}$

- 本征矢 $e^{iqna}$ 本身满足正交归一性，即按q求和，

$$\frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} = \delta_{n,n'}$$

- 或按n求和，  $\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = \delta_{q,q'}$

\* 这个正交归一就是说：按状态求和，只看一个格点就可以了；而按格点求和，只看一个状态就可以了

# 展开

$$x_n(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{iqna}$$

- $Q_q(t)$ 就是简正坐标，该式意义即 $x_n$ 在基矢轴 $e^{iqna}$ 的分量。利用正交条件可以求它的逆变化

$$\frac{1}{N} \sum_n x_n(t) e^{-iq'na} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) \frac{1}{N} \sum_n e^{iqna} e^{-iq'na}$$

$$\sqrt{\frac{m}{N}} \sum_n x_n(t) e^{-iq'na} = \sum_q Q_q(t) \delta_{qq'} = Q_{q'}(t)$$

- 现在看动能和势能在这个基矢轴下能不能表示得简洁些

$$T = \frac{1}{2} \sum_n m \dot{x}_n^2$$

$$V = \frac{\beta}{2} \sum_n (x_{n+1} - x_n)^2 = \frac{\beta}{2} \sum_n (x_{n+1}^2 + x_n^2 - 2x_{n+1}x_n)$$

• 将  $x_n(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{iqna}$  代入  $V = \frac{\beta}{2} \sum_n (x_{n+1}^2 + x_n^2 - 2x_{n+1}x_n)$

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{\beta}{2Nm} \sum_{n,q,q'} Q_q Q_{q'} \\
 &\quad \left[ e^{iq(n+1)a} e^{iq'(n+1)a} - e^{iqna} e^{iq'(n+1)a} + e^{iqna} e^{iq'na} - e^{iq(n+1)a} e^{iq'na} \right] \\
 &= \frac{\beta}{2Nm} \sum_{q,q'} \left\{ Q_q Q_{q'} \left[ e^{i(q+q')a} + 1 - e^{iqa} - e^{iq'a} \right] \sum_n e^{i(q+q')na} \right\} \\
 &= \frac{\beta}{2Nm} \sum_{q,q'} \left\{ Q_q Q_{q'} \left[ e^{i(q+q')a} + 1 - e^{iqa} - e^{iq'a} \right] N \delta_{q,-q'} \right\} \\
 &= \frac{\beta}{2m} \sum_q \left\{ Q_q Q_{-q} \left[ 2 - e^{iqa} - e^{-iqa} \right] \right\} \\
 &= \frac{\beta}{m} \sum_q \left\{ Q_q Q_{-q} \left[ 1 - \cos(qa) \right] \right\} = \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 Q_q Q_{-q}
 \end{aligned}$$

$\omega_q^2 = \frac{2\beta}{m} [1 - \cos(qa)]$

- 同样对动能也可得

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2N} \sum_{n,q,q'} \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} e^{i(q+q')na} = \frac{1}{2N} \sum_{q,q'} \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} \sum_n e^{i(q+q')na} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{q,q'} \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} \delta_{q,-q'} = \frac{1}{2} \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_{-q}
 \end{aligned}$$

- 利用  $Q_{-q} = Q_q^*$

- 最终可得

$$H = \frac{1}{2} \sum_q \left( |\dot{Q}_q|^2 + \omega_q^2 |Q_q|^2 \right)$$

- 其中  $\omega_q^2 = \frac{2\beta}{m} [1 - \cos(qa)]$

$$H = \frac{1}{2} \sum_q \left( |\dot{Q}_q|^2 + \omega_q^2 |Q_q|^2 \right)$$

- 这样过渡到量子力学处理——简谐振子方程

\* 可解得能量  $E(\omega_q) = \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q$

- 值得注意：量子化谐振子的频率就是经典简谐振动的频率
- 可以推广到三维的情况
- 上面所说的过渡到量子力学处理还需要证明Q和动量p=dQ/dt满足正则变量对易关系。但Q是复数简正坐标，不能直接变成算符，还需引入线性变换

$$\Theta_q = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_q + Q_{-q})$$

### 3、简正坐标：三维情况

- 定义简正坐标 $Q_n$

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{M_j}} \sum_{n=1}^{3N} a_{jn} Q_n$$

- 通过线性变换消除交叉项，将动能和势能同时简化为简正坐标 $Q_n$ 平方项的和

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} \dot{Q}_n^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} \omega_n^2 Q_n^2$$

- 那么，正则动量为

$$p_n = \frac{\partial(T - V)}{\partial \dot{Q}_n} = \dot{Q}_n$$

- 哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} (p_n^2 + \omega_n^2 Q_n^2)$$

- 从正则方程得到

$$\dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial Q_n} = -\omega_n^2 Q_n \quad \ddot{Q}_n + \omega_n^2 Q_n = 0$$

## 4、晶格振动的量子化

- 将经典哈密顿中的动量写成算符形式

$$p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_n}$$

- 即可得到波动方程

$$\left[ \sum_{n=1}^{3N} \frac{1}{2} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} + \omega_n^2 Q_n^2 \right) \right] \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = E \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N})$$



- 这表示的是一系列无相互作用的简谐振子，可以分离变量，记

$$E = \sum_{l=1}^{3N} \varepsilon_l \quad \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = \prod_{l=1}^{3N} \varphi_{n_l}(Q_l)$$

- 得 
$$\frac{1}{2} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2} + \omega_l^2 Q_l^2 \right) \varphi(Q_l) = \varepsilon_l \varphi(Q_l)$$

- 解为厄密多项式，其本征值为

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

## comments

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{M_j}} \sum_{n=1}^{3N} a_{jn} Q_n$$

• 由

$$Q_n = \sum_j \sqrt{M_j} \tilde{a}_{jn} u_j$$

- 特别注意：一个简正振动并不是表示某一个原子的振动，而是整个晶体所有原子都参与的振动频率相同的振动
- 这种集体振动称为振动模
- 振动能量是分裂的，量子化的！即

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

# 声子

- 这样的量子谐振子的频率就是经典振动的频率
- 这样的量子谐振子称为声子——晶格振动的能量子
- 利用声子的概念处理晶体中相互作用问题就比较简单明了，比如：
  - \* 晶格振动与晶格振动的相互作用；
  - \* 晶格振动与电子的相互作用；
  - \* 晶格振动与光子的相互作用等

# 声子是玻色子，遵从玻色统计

- 声子是描写晶体中所有原子集体振动的量子
  - \* 包含原子周期性排列结构的信息
- 考虑振动能量：以频率  $\omega$  振动，能量是量子化的

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \Rightarrow \varepsilon_n = n \hbar \omega$$

- 半经典处理：声子能量分立，但用经典统计。根据玻尔兹曼统计理论，略去常数项后，在温度为  $T$  时一个频率  $\omega$  的振动模式平均能量为

$$\bar{E}(\omega) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n \hbar \omega \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega \beta}}, \text{ 这里 } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

- 常用的关系

$$\frac{\sum n e^{-n\beta}}{\sum e^{-n\beta}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum e^{-n\beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1-e^{-\beta}} = \frac{1}{e^{\beta}-1}$$

- 由此得到 
$$\bar{E}(\omega) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n \hbar \omega \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega \beta}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega \beta} - 1}$$

- 对  $N$  个原子，每个原子 3 个自由度，共有  $3N$  个振动模式

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

- 如比较  $U = \sum_{i=1}^{3N} n \hbar \omega_i$  得  $n = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i \beta} - 1}$  正是声子能量之和，如果  $n$  是声子占据数

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

- 晶体的热学性质与晶格振动有关的部分由此给出。即玻色分布的地位相当于电子中费米分布
- 声子的能量和准动量分别为  $\hbar\omega_l$      $\hbar\mathbf{q}$
- 第  $l$  支格波的能量为

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

- 格波的能量是分立的，整数倍地增加     $n_l\hbar\omega_l$
- 最低能量并不是零，称为零点振动能     $\hbar\omega_l / 2$

# 本讲小结

$$V^{\text{简谐}} = \sum_n \frac{1}{2} \beta (x_n - x_{n+1})^2$$

- 运动方程是相互关联的：简谐势能如果用原子位移表示有交叉项
  - \* 每个振动 $q$ 状态(模式)是独立的，位移是关联的
    - 因此，有可能简化这个问题
  - \* 简正坐标：用更简洁地坐标来描写这种物理本质上是独立的晶体中原子的集体振动
  - \* 简谐振子：由于晶体的周期性结构，原子位移并不是独立的，但有可能找到一种坐标系，使哈密顿对角化→独立简谐振子，意即振动与振动之间无耦合
- 对晶格振动中的简谐振子进行量子化→声子
  - \* 这是以后研究晶体热力学性质、描写电子被晶格振动散射，进而研究金属电导的基础

# 新引入的概念

- 晶格振动是一种集体振动——称为格波
  - \* 在简谐近似下，格波就是简谐波，这时格波之间的没有相互作用
- 独立的简谐振动模式——声子——简谐振动的能量量子格波能量  $\rightarrow$  能量量子化  $\rightarrow$  声子
  - \* 如果某种格波  $\omega_l(\mathbf{q})$  被  $n_l$  个声子占据，这种格波的能量就是

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

- \* 声子是遵从玻色统计  $n_l(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_l(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$

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



## 习题

25. 设有一维简单晶格，晶格常数为 $a$ ，原子质量为 $m$ ，在平衡点附近两个原子间相互作用势能可表示成

$$U(r) = U_0 - \left( \eta a + \frac{1}{2} \zeta a^2 \right) r + \frac{1}{2} \eta r^2 + \frac{1}{6} \zeta r^3$$

求色散关系。

## →视野拓展→离子晶体的振动

- 离子晶体振动会有什么特别的问题？
  - \* 离子晶体中，长光学波振动将产生内建电场！
  - \* 这个内建电场作用在离子上，有一个附加的指向平衡位置的恢复力
- 怎么处理？

# 极化产生内建电场

- 正、负离子的相对位移，将导致极化强度矢量

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} Q^* (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)$$

\*  $Q$ 是有效电荷， $\Omega$ 是原胞体积， $\mathbf{u}$ 分别是正负离子的相对位移

- 产生极化波  $\mathbf{P} = \mathbf{P}^0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$
- 根据电动力学，极化将产生内建电场

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P} \omega^2 / c^2 - \mathbf{q}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{P})}{\epsilon_0 (q^2 - \omega^2 / c^2)}$$

**这种内建电场将如何影响晶格振动？**

# 影响作用在原子上附加力

- 作用在离子上的力将变化

$$M_+ \frac{d^2 \mathbf{u}_+}{dt^2} = -\beta(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Q\mathbf{E}$$

$$M_- \frac{d^2 \mathbf{u}_-}{dt^2} = \beta(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) - Q\mathbf{E}$$

$$\mu = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}, \quad \mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$$

$$\mu \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = -\beta \mathbf{u} + Q\mathbf{E}$$

# 如果分横向、纵向振动

- 纵向电场( $\mathbf{q}$ 波矢)  $\mathbf{E}_L = -\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0}$ , 这里 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$ ,  $\mathbf{E}_L$ 与 $\mathbf{P}$ 相反方向

- 横向电场  $\mathbf{E}_T = \frac{\omega^2 \mathbf{P}}{\varepsilon_0 (q^2 - \omega^2 / c^2)}$ , 这里 $\mathbf{P} \perp \mathbf{q}$

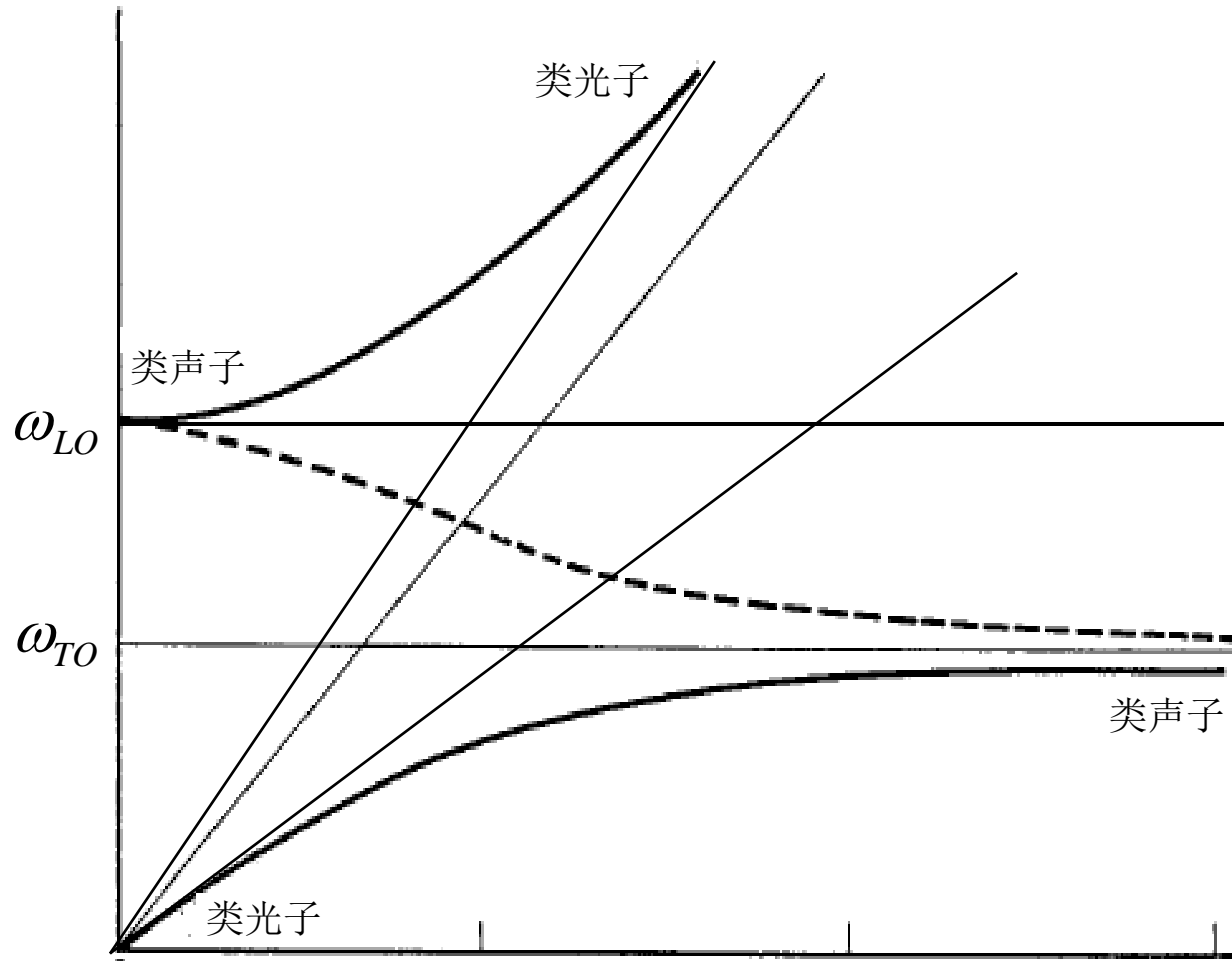
- 横向伴随电磁场, 而纵向就只有电场,

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\omega} \mathbf{q} \times \mathbf{E}$$

- 由于电磁场存在, 外电磁波与晶格振动的横模之间发生耦合, 从而改变传播性质

# 极化色散关系，类声子(直线)，类光子(斜线)

- 细实线表示没有电磁耦合时的声子、光子色散关系
- $\omega > cq$  区域，极化电场  $E$  与位移  $u$  相反，使恢复力增加频率增加；反之亦然
- 耦合产生频率隙



# 课堂讨论题

- 如右图的振动的频谱关系，是光学支态密度大还是声学支态密度大？一维的情况如何？高维的呢？为什么？

