

第三章、晶格振动的红外吸收 和Raman散射

在实际晶体中，原子（离子）实不是处于完全静态的位置。只要有一定的温度，就有一定的热运动能量，原子实就不可能是静止的。存在原子实的运动和存在特定的运动形式，以及存在原子实运动与电子运动相互作用等，在一系列现象得以表现。在晶体中，原子的简谐运动就是晶格振动模，或者说是声子。晶格振动模，或声子可以同各种辐射波相互左右。同光的相互左右之一就是红外吸收、Raman和布里渊散射。

我们不准备细致讲解晶格振动的内容（这是固体物理的内容），但是，为了照顾很多固体物理没有学过的同学，我们做简单介绍。

简谐近似

晶体系统包括原子，我们把他们分为离子实和价电子。电子的贡献主要是能带论和电子输运性质讨论。而离子实部分主要是晶格振动所讨论的内容。

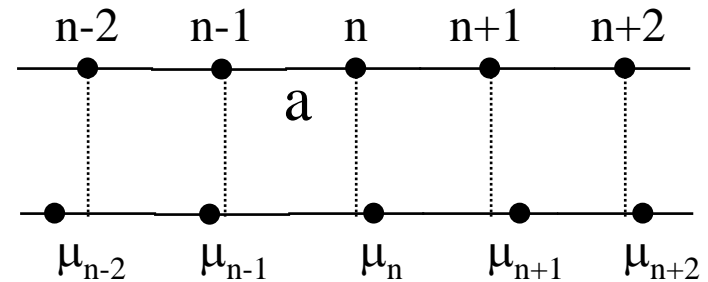
首先，我们把系统中电子部分的运动分离出去后，求解只有离子实运动的方程仍然是非常困难的，因为所有离子的运动都关联在一起，是一个复杂的多体问题。通常的做法是认为离子实偏离平衡位置很小，将离子实之间的相互作用能对这个偏离作级数展开，而且只保留第一个非零项（2次项），这个近似就称为简谐近似（**Harmonic approximation**）。

在简谐近似下，我们实际处理的是晶格振动的低激发态问题，晶格振动由简正模描述，这个简正模就是声子（Phonon）。由此，我们把晶格振动这个多体问题转化为单体问题，即对声子的描述。而非简谐项(Anharmonic term)可以用涉及声子的相互作用来解决。

3.1 一维单原子链的振动

一、运动方程及其解

考虑一由同种原子组成的一维单原子链的振动。设平衡时相邻原子间距为 a （即原胞大小），在 t 时刻第 n 个原子偏离其平衡位置的位移为 μ_n ，如只考虑最近邻原子间的弹性相互作用，有



$$f_n = -\beta(\mu_n - \mu_{n+1}) - \beta(\mu_n - \mu_{n-1}) = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$

其中 β 为弹性恢复力系数。设原子质量为 m ，则第 n 个原子的运动方程为

$$m\ddot{\mu} = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$

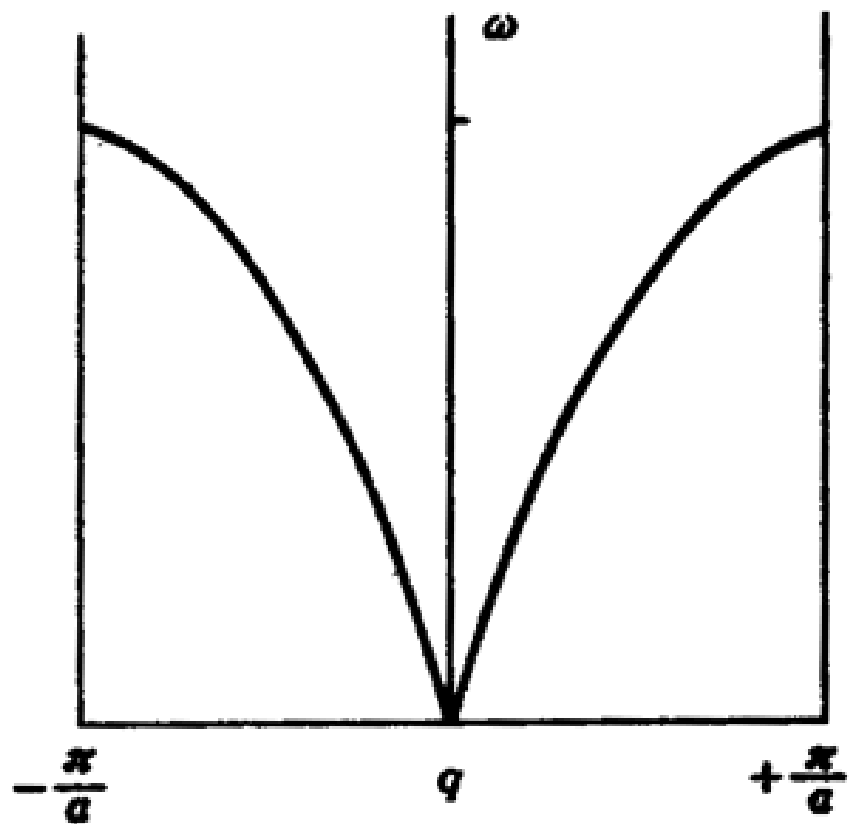
试解 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$ —— 格波方程

其中 q 为波数， na 相当于将原点取在第0个原子的平衡位置时第 n 个原子的平衡位置， ω 和 A 为常数。

$$-m\omega^2 Ae^{i(\omega t - naq)} = \beta \left\{ Ae^{i[\omega t - (n+1)aq]} + Ae^{i[\omega t - (n-1)aq]} - 2Ae^{i(\omega t - naq)} \right\}$$

$$-m\omega^2 = \beta(e^{-iaq} + e^{iaq} - 2) = 2\beta(\cos aq - 1)$$

解得 $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} aq \right|$ —— 色散关系



一维单原子链的 $\omega \sim q$ 关系。这一关系我们称为色散关系

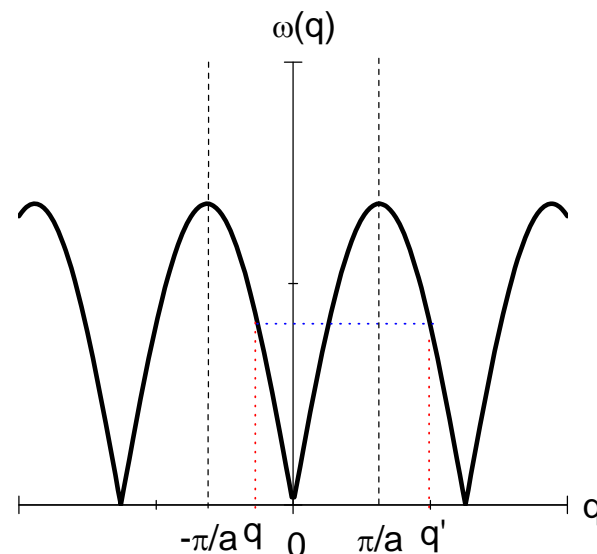
二、格波的简约性质、简约区

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2}aq \right|$$

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a} \text{ —— 简约区}$$

在简约区内， ω 与 q 一一对应，
称为 q 的主值范围。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{格波: } Ae^{i(\omega t - naq)} \\ \text{连续介质弹性波: } Ae^{i(\omega t - xq)} \end{array} \right.$$



格波：晶体中所有原子共同参与的一种频率相同的振动，不同原子间有振动位相差，这种振动以波的形式在整个晶体中传播，称为格波。

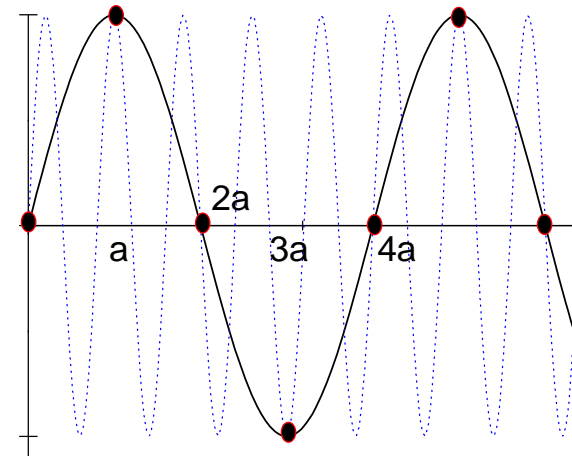
从形式上看，格波与连续介质弹性波完全类似，但连续介质弹性波中 x 是可以连续取值的；而在格波中只能取 na （即原子的位置），这是一系列周期排列的点。由此可知，一个格波解表示所有原子同时做频率为 ω 的振动，不同原子有不同的振动位相，相邻两原子的振动位相差为 aq 。若 aq 改变 2π 的整数倍，这两个格波所描述的所有原子的振动状态完全相同。

$$\lambda_1 = 4a, \quad \text{即 } q_1 = 2\pi / \lambda_1 = \pi / 2a;$$

$$\lambda_2 = 4a/5, \quad \text{即 } q_2 = 2\pi / \lambda_2 = 5\pi / 2a$$

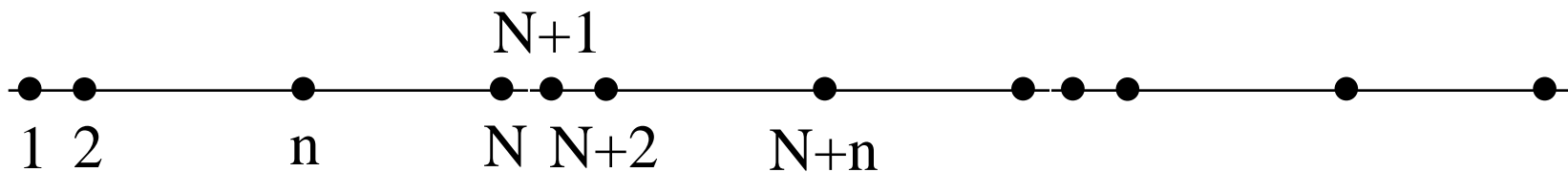
$$q_2 - q_1 = 2\pi/a$$

由图可以看出，由 q_1 和 q_2 所确定的各原子的相对位置是完全相同的，即这两个波数描述同一晶格振动状态。因此，我们只需要 q 的一个有限区间就能把所有的振动完全描述。



三、周期性边界条件（Born-Karman边界条件）

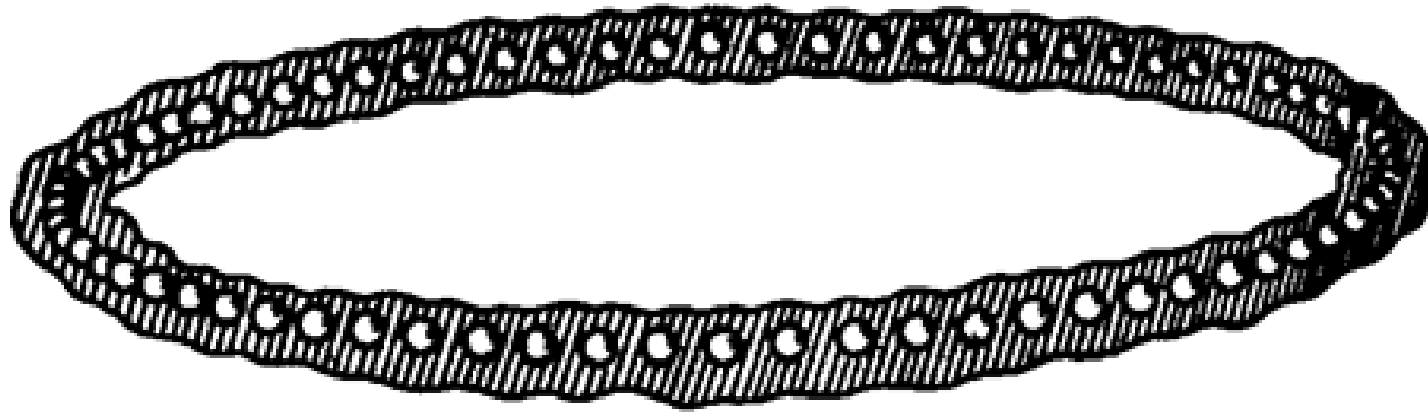
设晶体中原子总数为 N ，晶体链长为 Na ，所谓周期性边界条件就是将一有限长度的晶体链看成无限长晶体链的一个重复单元，即：



$$\mu_{N+n} = \mu_n$$

$$Ae^{i[\omega t - (N+n)nq]} = Ae^{i(\omega t - naq)}$$

$$\text{即： } e^{-iNaq} = 1 \quad \therefore q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h \quad h = \text{整数}$$



一维链的玻恩-卡曼边界条件

我们可以把周期性边界条件看成是，在晶体链长 Na 很大情况下，一条有限长度的晶体链首尾相接形成的边界条件。

这表明，引入周期性边界条件后，波数 q 不能任意取值，只能取分立的值。

在 q 轴上，相邻两个 q 的取值相距 $\frac{2\pi}{Na}$ ，
即在 q 轴上，每一个 q 的取值所占的空间为 $\frac{2\pi}{Na}$

所以， q 的分布密度为：

$$\rho(q) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} \quad L=Na \text{ 为晶体链的长度。}$$

简约区中波数 q 的取值总数 = $\rho(q) \cdot 2\pi/a = (Na/2\pi) \cdot 2\pi/a$
= N = 晶体链的原胞数

晶格振动格波的总数 = $N \cdot 1$ = 晶体链的自由度数。

四、格波的简谐性、声子概念

晶体链的动能：
$$T = \frac{1}{2} \sum_n m \dot{\mu}_n^2$$

晶体链的势能：
$$U = \frac{1}{2} \beta \sum_n (\mu_n - \mu_{n+1})^2$$

∴系统的总机械能：
$$H = \frac{1}{2} \sum_n m \dot{\mu}_n^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_n (\mu_n - \mu_{n+1})^2$$

频率为 ω_j 的特解：
$$\mu_{nj} = A_j e^{i(\omega_j t - naq_j)}$$

方程的一般解为：
$$\mu_n = \sum_j A_j e^{i(\omega_j t - naq_j)} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q(q, t) e^{-inaq}$$

这是 $\mu_n(t)$ 在 q 空间中的Fourier展开式。将上式代入系统总机械能的表达式中，再利用线性变换系数的正交条件：

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

即可将系统的总机械能化为：

$$H = \frac{1}{2} \sum_q \left[\dot{Q}^*(q,t) \dot{Q}(q,t) + \omega^2(q) Q^*(q,t) Q(q,t) \right]$$

运动方程： $\ddot{Q}_j(q,t) + \omega_j^2(q) Q_j(q,t) = 0$

经变换后， $Q(q, t)$ 代表一个新的空间坐标，它已不再是描述某个原子运动的坐标了，而是反映晶体中所有原子整体运动的坐标，称为简正坐标。

一个波数为 q 的格波相当于一个频率为 $\omega(q)$ 的简谐振子，我们将晶体中所有原子共同参与的一种频率相同的正则振动称为一种振动模式。对于由 N 个原子组成的一维单原子链，共有 N 种格波，即有 N 个振动模式，就相当于有 N 个独立的简谐振子。

根据量子力学理论，简谐振子的能量是量子化的，第 j 个振动模式的简谐振子的能量本征值为：

$$E_j = \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j$$

声子的概念:

- 声子是晶格振动的能量量子。
- 声子具有能量 $\hbar\omega_j$ ，也具有准动量 $\hbar q_j$ ，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。所以，声子是一种准粒子。
- 一种格波即一种振动模式称为一种声子，对于由N个原子组成的一维单原子链，有N种格波，即有N种声子。N种声子构成了第一布里渊区准连续的声子色散关系。
- 当一种振动模式处于其能量本征态 n_j 时，称这种振动模有 n_j 个声子。

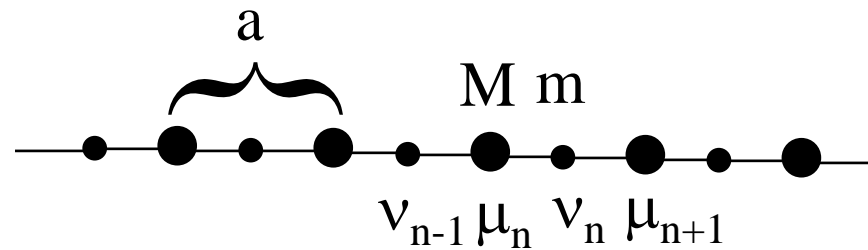
- 当电子或光子与晶格振动相互作用时，总是以 $\hbar\omega_j$ 为单元交换能量，若电子交给晶格 $\hbar\omega_j$ 的能量，称为发射一个声子；若电子从晶格获得 $\hbar\omega_j$ 的能量，则称为吸收一个声子。
- 声子与声子相互作用，或声子与其他粒子（电子或光子）相互作用时，声子数并不守恒。声子可以产生，也可以湮灭。其作用过程遵从能量守恒和准动量守恒。
- 对于由N个原子组成的一维单原子链，有N个振动模式，即有N种不同的声子。因此，晶格振动的总能量为：

$$E = \sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_j$$

3.2 一维双原子链的振动

一、运动方程及其解

考虑一个由P和Q两种原子等距相间排列的



一维双原子链，设晶格常数（即原胞大小）为 a ，平衡时相邻两原子的间距为 $a/2$ ，P、Q两原子的质量分别为 M 和 m （设 $M > m$ ），原子间的力常数为 β 。

在 t 时刻，第 n 个原胞中，P原子的位移为 μ_n ，Q原子的位移为 v_n 。

若只考虑近邻原子间的弹性相互作用，则运动方程为：

$$\begin{cases} M \ddot{\mu}_n = \beta (v_n + v_{n-1} - 2\mu_n) \\ m \ddot{v}_n = \beta (\mu_n + \mu_{n+1} - 2v_n) \end{cases}$$

试解：
$$\begin{cases} \mu_n = A e^{i(\omega t - naq)} \\ v_n = B e^{i\left[\omega t - \left(n + \frac{1}{2}\right)aq\right]} \end{cases}$$

q 的物理意义：沿波的传播方向（即沿 q 的方向）上，单位距离两点间的振动位相差。

代入方程得：
$$\begin{cases} (2\beta - M\omega^2)A - 2\beta \cos\left(\frac{1}{2}aq\right)B = 0 \\ -2\beta \cos\left(\frac{1}{2}aq\right)A + (2\beta - m\omega^2)B = 0 \end{cases}$$

久期方程：
$$\begin{vmatrix} 2\beta - M\omega^2 & -2\beta \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) \\ -2\beta \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) & 2\beta - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

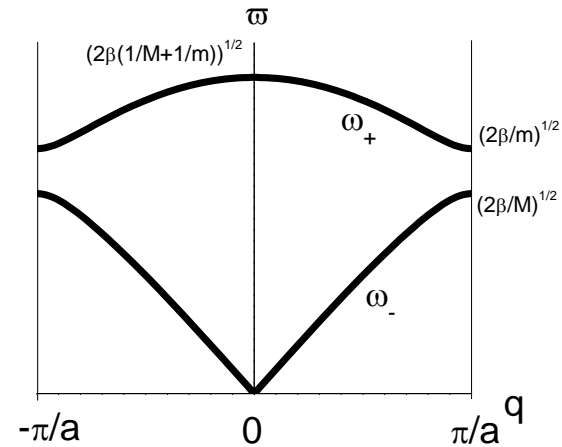
解得

$$\begin{aligned} \omega_{\pm}^2 &= \frac{\beta}{Mm} \left[(M+m) \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(aq)} \right] \\ &= \frac{\beta(M+m)}{Mm} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm}{(M+m)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}aq\right)} \right\} \end{aligned}$$

我们将频率为 ω_+ 的晶格振动称为光学波；频率为 ω_- 的振动称为声学波。

由于 $\cos(aq)$ 以 2π 为周期，所以 ω_{\pm} 是 q 的周期函数，其周期为 $2\pi/a$ 。

简约区：
$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$$



若有一个波数 q' 不在简约区中，我们一定可以在简约区中找到唯一一个 q ，使得 q 和 q' 所描述的晶格振动状态完全相同。这时， q 和 q' 满足：

$$q' - q = \frac{2\pi}{a} \cdot \ell = G_{\ell} \quad G_{\ell} \text{ 为倒格矢}$$

二、光学波和声学波的物理图象

第n个原胞中P、Q两种原子的位移之比

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu_n}{\nu_n} \right)_{\pm} &= \frac{A}{B} e^{i\frac{1}{2}aq} = \frac{2\beta \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) e^{i\frac{1}{2}aq}}{2\beta - M\omega_{\pm}^2} \\ &= \frac{-2m \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) e^{i\frac{1}{2}aq}}{M - m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(aq)}} = R e^{i\theta} \end{aligned}$$

这里R为大于零的实数，反映原胞中P、Q两种原子的振幅比， θ 为两原子位相差。

1. 光学波 (optical branch)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu_n}{v_n} \right)_+ &= \frac{-2m \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) e^{i\frac{1}{2}aq}}{M - m + \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(aq)}} \\ &= \frac{2m \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) e^{i\left(\frac{1}{2}aq + \pi\right)}}{M - m + \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(aq)}} = R_+ e^{i\theta_+} \end{aligned}$$

由于 $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a} \quad \therefore \cos\left(\frac{1}{2}aq\right) \geq 0$

于是，原胞中两种不同原子的振动位相差 $\theta_+ = \frac{1}{2}aq + \pi$

$$\therefore \frac{\pi}{2} \leq \theta_+ \leq \frac{3\pi}{2} \quad \theta_+ \text{在 II、III 象限之间, 属于反位相型。}$$

物理图象：原胞中两种不同原子的振动位相基本上相反，即原胞中的两种原子基本上作相对振动。

当 $q \rightarrow 0$ 时， $\theta_+ \rightarrow \pi$ ，这时原胞中两种原子振动位相完全相反。

$$\left[\left(\begin{array}{c} \mu_n \\ \nu_n \end{array} \right)_+ \right]_{q=0} = -\frac{m}{M}$$

原胞中两种原子的位移与其质量成反比，且运动方向相反，即原胞中两种原子作相对振动，而原胞质心保持不动。

如果原胞内为两个带相反电荷的离子（如离子晶体），那么正负离子的相对振动必然会产生电偶极矩，而这一电偶极矩可以和电磁波发生相互作用。在某种光波的照射下，光波的电场可以激发这种晶格振动，因此，我们称这种振动为光学波或光学支。

当 $q=0$ 时， ω_+ 有极大值：
$$\omega_+(0) = \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)}$$

当 $q=\pi/a$ 时， ω_+ 取极小值：
$$\omega_+\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$$

2. 声学波 (acoustic branch)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu_n}{\nu_n} \right)_- &= \frac{-2m \cos(\frac{1}{2} aq) e^{i\frac{1}{2} aq}}{(M - m) - \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(aq)}} \\ &= \frac{2m \cos(\frac{1}{2} aq) e^{i\frac{1}{2} aq}}{\sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(aq)}} = R_- e^{i\theta_-} \end{aligned}$$

$$\theta_- = \frac{1}{2} aq \quad \text{即:} \quad -\frac{\pi}{2} < \theta_- \leq \frac{\pi}{2}$$

θ_- 在 I、IV 象限, 属于同位相型。

物理图象：原胞中的两种原子的振动位相基本相同，这时，原胞基本上作为一个整体振动，而原胞中两种原子基本上无相对振动。

当 $q \rightarrow 0$ 时，原胞内两种原子的振动位相完全相同。

$$\begin{aligned} q \rightarrow 0 \text{ 时 } \omega_-^2 &= \frac{\beta(M+m)}{Mm} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4Mm}{(M+m)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}aq\right)} \right] \\ &\approx \frac{\beta(M+m)}{Mm} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4Mm}{(M+m)^2} \left(\frac{1}{2}aq\right)^2} \right] \\ &\approx \frac{\beta(M+m)}{Mm} \cdot \frac{2Mm}{(M+m)^2} \left(\frac{1}{2}aq\right)^2 = \frac{2\beta}{M+m} \left(\frac{1}{2}aq\right)^2 \end{aligned}$$

$$\therefore \omega_- \approx \frac{1}{2} a \sqrt{\frac{2\beta}{M+m}} \cdot q$$

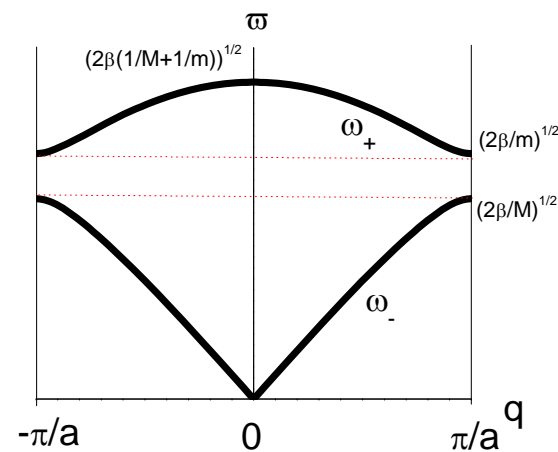
这与连续介质的弹性波 $\omega = vq$ 是一致的。

$$\text{当 } q \rightarrow 0 \text{ 时 } \left[\left(\frac{\mu_n}{v_n} \right)_- \right]_{q \rightarrow 0} = 1$$

这表明，在长波极限下，原胞内两种原子的运动完全一致，振幅和位相均相同，这时的格波非常类似于声波，所以我们将这种晶格振动称为声学波或声学支。事实上，在长波极限下，晶格可以看成连续的弹性介质，格波类似于声波。

当 $q=0$ 时, $\omega_- = 0$; 当 $q = \frac{\pi}{a}$ 时 $\omega_- = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}$

在 $\omega_{-\max}$ 和 $\omega_{+\min}$ 之间存在一个频率“空隙”，这表明 ω 值处于“空隙”的波将强烈衰减，不能在晶体中传播。从能量角度看， $\hbar\omega$ 表示声子的能量。所以频率“空隙”就对应于声子能量的禁带。



三、周期性边界条件

周期性边界条件: $\mu_{N+n} = \mu_n \Rightarrow e^{-iNaq} = 1$

$$q = \frac{Na}{2\pi} \cdot h \quad h = \text{整数}, \quad N \text{ 为晶体链的原胞数。}$$

q 的分布密度: $\rho(q) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} = \text{const.}$

{ 简约区中波数 q 的总数 = $\rho(q) \cdot \frac{2\pi}{a} = N =$ 晶体链的原胞数。
晶格振动格波的总数 = $2N =$ 晶体链的自由度数。

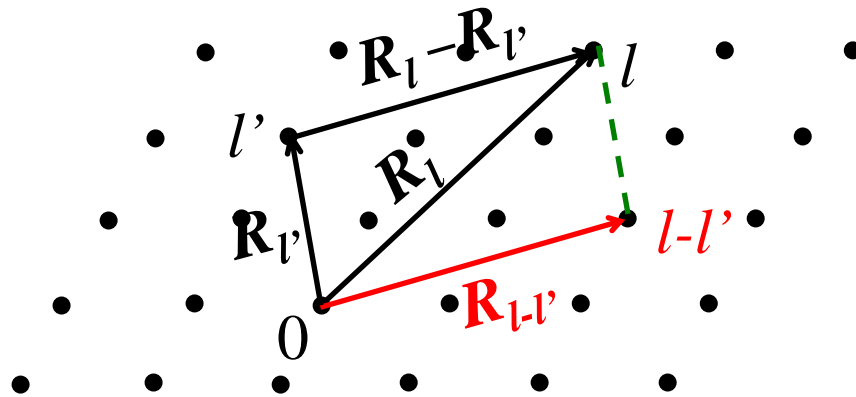
推广：若每个原胞中有 s 个原子，则一维晶格振动每一个 q 对应有一个声学波（对应于原胞的整体振动）和 $s-1$ 个光学波。

晶格振动格波的总数 $=sN=$ 晶体链的自由度数。

3.3 三维晶格振动

一、三维简单晶格的振动

第 l 个原子的位矢： $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$



晶格振动的势能是原子位移的函数，在微小位移的情况下，可将它在平衡位置附近展开为Taylor级数，并取平衡位置为势能原点，在简谐近似下，系统的势能为：

$$U = \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha} \sum_{l',\beta} C_{\alpha\beta}(l, l') \mu_{\alpha}(l) \mu_{\beta}(l')$$

$$\alpha, \beta = 1, 2, 3$$

$$l, l' = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

其中， $\mu_{\alpha}(l)$ 和 $\mu_{\beta}(l')$ 分别是第 l 和第 l' 个原子沿 α 方向和 β 方向的位移。

$$C_{\alpha\beta}(l, l') = \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \mu_\alpha(l) \partial \mu_\beta(l')} \right]_0 = C_{\beta\alpha}(l', l) \quad \text{力常数}$$

第 l 个原子的运动方程为：

$$m\ddot{\mu}_\alpha(l) = -\frac{\partial U}{\partial \mu_\alpha(l)} = -\sum_{l', \beta} C_{\alpha\beta}(l, l') \mu_\beta(l')$$

这里我们考虑了晶体中所有原子的相互作用。

晶体中各力常数之间并不是都是独立的，而必须满足：

$$\sum_{l'} C_{\alpha\beta}(l, l') = 0 \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

另外，由于晶格的周期性，力常数 $C_{\alpha\beta}(l, l')$ 与 l 和 l' 原子的绝对位置无关，只与他们的相对位置 $\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}$ ，若相对位置一样，无论哪两个原子，其力常数均相同。

$$\therefore C_{\alpha\beta}(l, l') = C_{\alpha\beta}(l - l', 0) = C_{\alpha\beta}(l - l')$$

设格波解：
$$\mu_{\alpha}(l) = A_{\alpha} e^{i(\omega t - q \cdot R_l)}$$

带入运动方程，经化简后得：

$$\sum_{\beta} \left(\lambda_{\alpha\beta} - m\omega^2 \delta_{\alpha\beta} \right) A_{\beta} = 0 \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

$$\text{其中, } \lambda_{\alpha\beta} = \sum_{\ell'} C_{\alpha\beta} (\ell - \ell') e^{iq \cdot (R_{\ell} - R_{\ell'})}$$

这是关于 A_1 、 A_2 和 A_3 的线性齐次方程组，有非零解的条件为：

$$\text{久期方程} \quad \begin{vmatrix} \lambda_{11} - m\omega^2 & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} - m\omega^2 & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

这是关于 ω^2 的三次方程，由此可以解出 ω^2 的三个根，即可得 ω 与 \mathbf{q} 的三个关系式，对应于三维情况沿三个方向的振动，即三支声学波：一支纵波，两支横波。

推广：对于复式晶格，若每个原胞中有s个原子，由运动方程可以解得3s个 ω 与 q 的关系式（即色散关系式），对应于3s支格波，其中3支为声学波（一支纵波，两支横波）， $3(s-1)$ 支为光学波。

二、布里渊区

考察 $\omega(q)$ 在 q 空间中的周期性。

设有两个波矢 q 和 q' 所描述的晶格振动状态完全相同，对于第j支格波，有

$$\mu_j(\ell) = A_j e^{i[\omega_j(q)t - q \cdot R_\ell]} = A_j e^{i[\omega_j(q')t - q' \cdot R_\ell]}$$

上式对于任意时刻 t 和任意的格矢 \mathbf{R}_l 都成立，于是有：

$$e^{i[\omega_j(q)t - \omega_j(q')t]} = e^{i(q'-q)R_l}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} e^{i[\omega_j(q') - \omega_j(q)]t} = C = 1 & \omega_j(q') = \omega_j(q) \\ e^{i(q'-q)R_l} = C = 1 & (q' - q) \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi h \end{array} \right.$$

由于 $\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi h$ \mathbf{G}_n 为倒格矢， h 为整数

所以有 $q' - q = \pm \mathbf{G}_n$ ，（由于 \mathbf{R}_l 为任意格矢）

即： $\omega_j(q \pm \mathbf{G}_n) = \omega_j(q)$

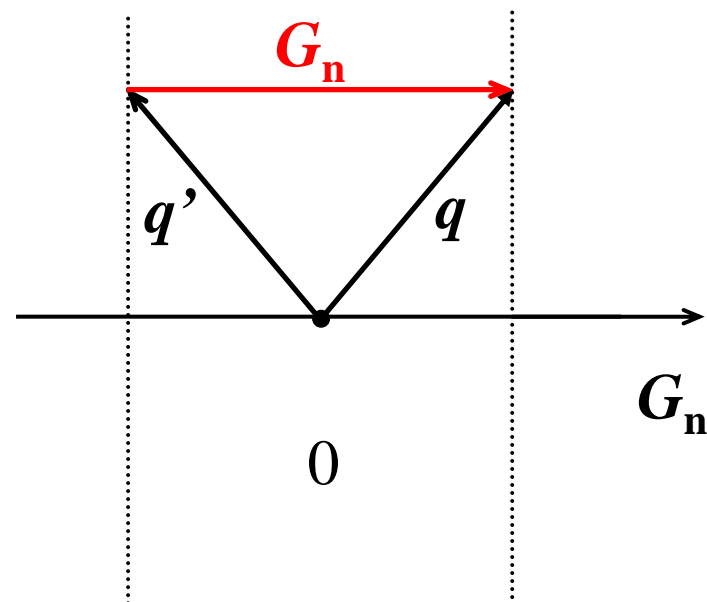
这表明在 \mathbf{q} 空间中， $\omega_j(\mathbf{q})$ 是以倒格矢 \mathbf{G}_n 为周期的周期函数。所以，在三维情况下我们仍可将波矢 \mathbf{q} 限制在简约区或第一布里渊区中。

若将原点取在简约区的中心，那么，在布里渊区边界上周期对于的两点间应满足关系：

$$|\mathbf{q} \pm \mathbf{G}_n| = |\mathbf{q}|$$

$$(\mathbf{q} \pm \mathbf{G}_n)^2 = |\mathbf{q}|^2$$

$$2\mathbf{q} \cdot \mathbf{G}_n \pm |\mathbf{G}_n|^2 = 0$$



$$q \cdot \frac{\mathbf{G}_n}{|\mathbf{G}_n|} = \pm \frac{1}{2} |\mathbf{G}_n| \quad \text{—— 布里渊区边界方程}$$

这表明布里渊区的边界是倒格矢的垂直平面。

三、周期性边界条件

设晶体为一平行六面体，其棱边沿基矢 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 和 \mathbf{a}_3 方向， N_1 、 N_2 和 N_3 分别为晶体沿三个基矢方向的原胞数。那么，晶体的总原胞数为： $N = N_1 N_2 N_3$ 。

周期性边界条件：

对于第j支格波： $\mu_j(\mathbf{R}_\ell) = \mu_j(\mathbf{R}_\ell + N_\alpha \mathbf{a}_\alpha) \quad \alpha = 1, 2, 3$

$$A_j e^{i(\omega_j t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\ell)} = A_j e^{i[\omega_j t - \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\ell + N_\alpha \mathbf{a}_\alpha)]}$$

$$e^{-i\mathbf{q} \cdot N_\alpha \mathbf{a}_\alpha} = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{q} \cdot N_\alpha \mathbf{a}_\alpha = 2\pi h_\alpha \quad h_\alpha = \text{整数}$$

$$\text{令} \quad \mathbf{q} = \eta_1 \mathbf{b}_1 + \eta_2 \mathbf{b}_2 + \eta_3 \mathbf{b}_3$$

$$\begin{aligned} \therefore \mathbf{q} \cdot N_\alpha \mathbf{a}_\alpha &= (\eta_1 \mathbf{b}_1 + \eta_2 \mathbf{b}_2 + \eta_3 \mathbf{b}_3) \cdot N_\alpha \mathbf{a}_\alpha \\ &= 2\pi \eta_\alpha N_\alpha = 2\pi h_\alpha \end{aligned}$$

$$\text{即: } \eta_\alpha = \frac{h_\alpha}{N_\alpha} \quad \alpha=1, 2, 3$$

$$\therefore \mathbf{q} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad h_1, h_2, h_3 = \text{整数}$$

可见，引入周期性边界条件后，波矢 \mathbf{q} 的取值不连续，这些的 \mathbf{q} 取值在 \mathbf{q} 空间中构成一个态空间点阵。

在 \mathbf{q} 空间中，每一个 \mathbf{q} 的取值（状态）所占的空间为：

$$\frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} = \frac{\Omega_b}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{8\pi^3}{v_a} \right) = \frac{8\pi^3}{V}$$

其中， $V = Nv_a =$ 晶体体积

所以，在 \mathbf{q} 空间中，波矢 \mathbf{q} 的分布密度 $\rho(\mathbf{q}) = \frac{V}{8\pi^3} = \text{const.}$

简约区中波矢 \mathbf{q} 的取值总数 $= \rho(\mathbf{q}) \cdot \Omega_b = N =$ 晶体的原胞数

这一结论与一维情况相同。

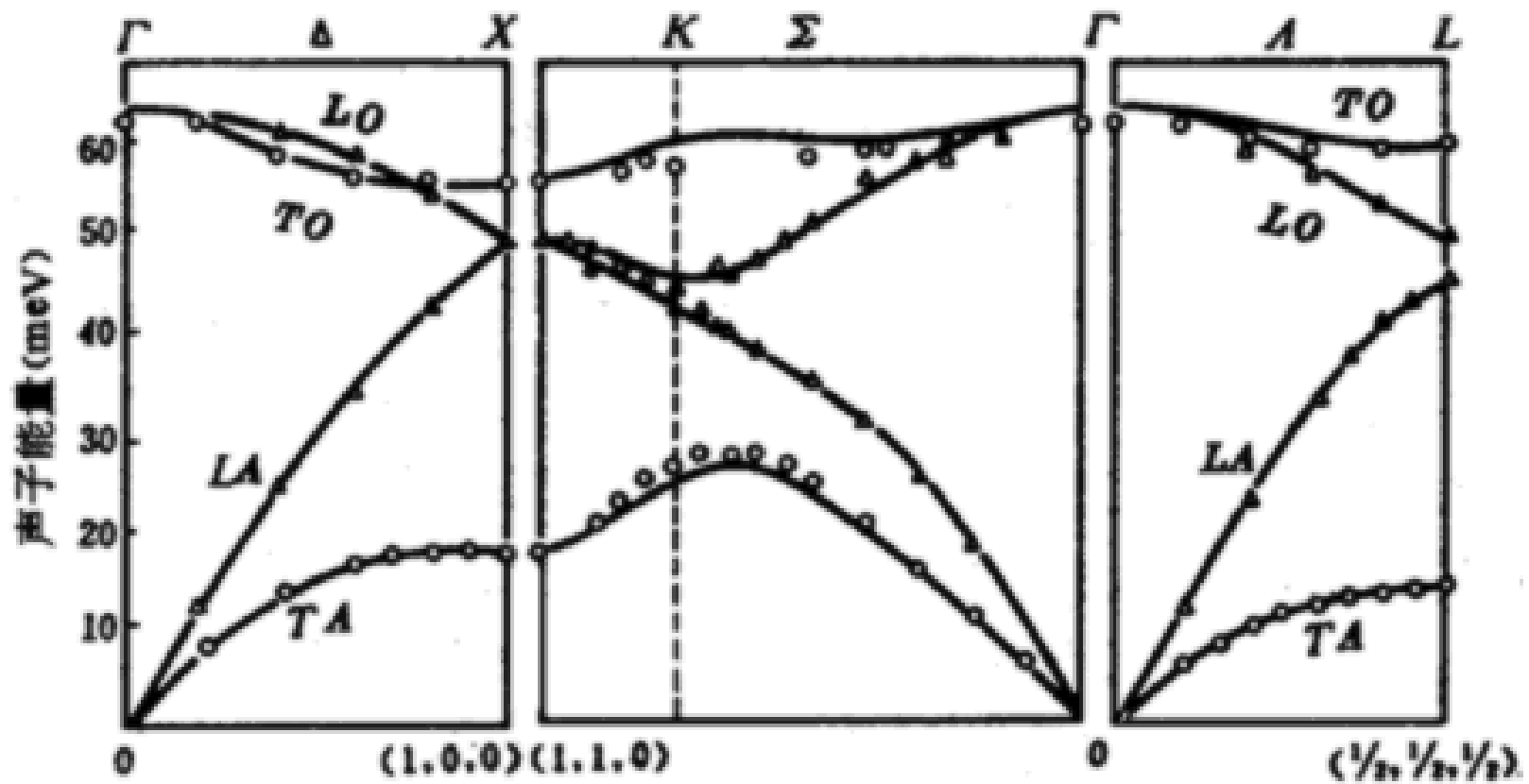
对于简单晶格，每一个 q 的取值对应于三个声学波（1个纵波，2个横波）。

晶格振动格波的总数 $=3N=$ 晶体的自由度数。

对于复式晶格，每一个的取值对应于3个声学波和 $3(s-1)$ 个光学波。

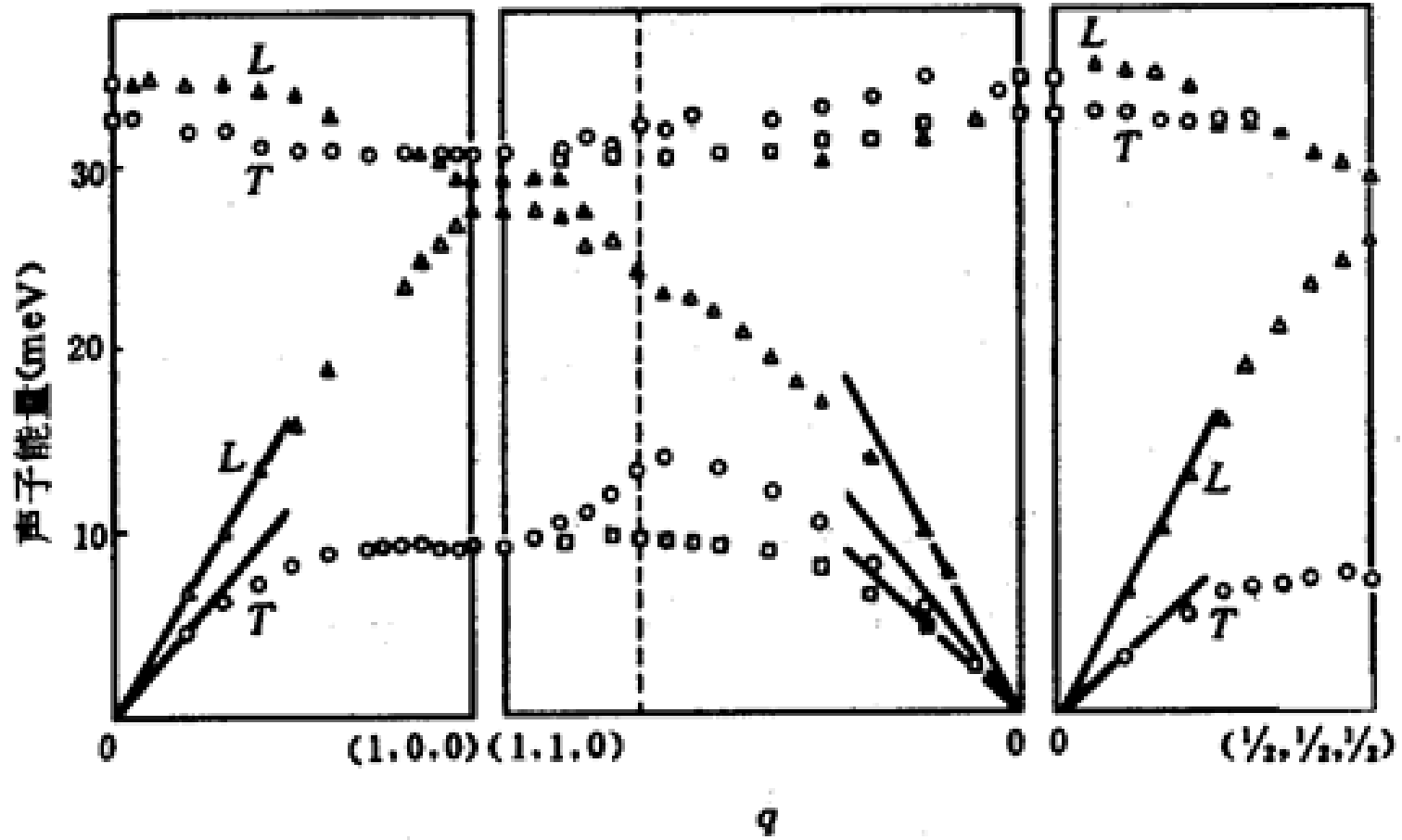
晶格振动格波的总数 $=[3+3(s-1)]N=3sN=$ 晶体的自由度数

{ 晶格振动波矢的总数 = 晶体的原胞数
{ 晶格振动格波的总数 = 晶体的自由度数

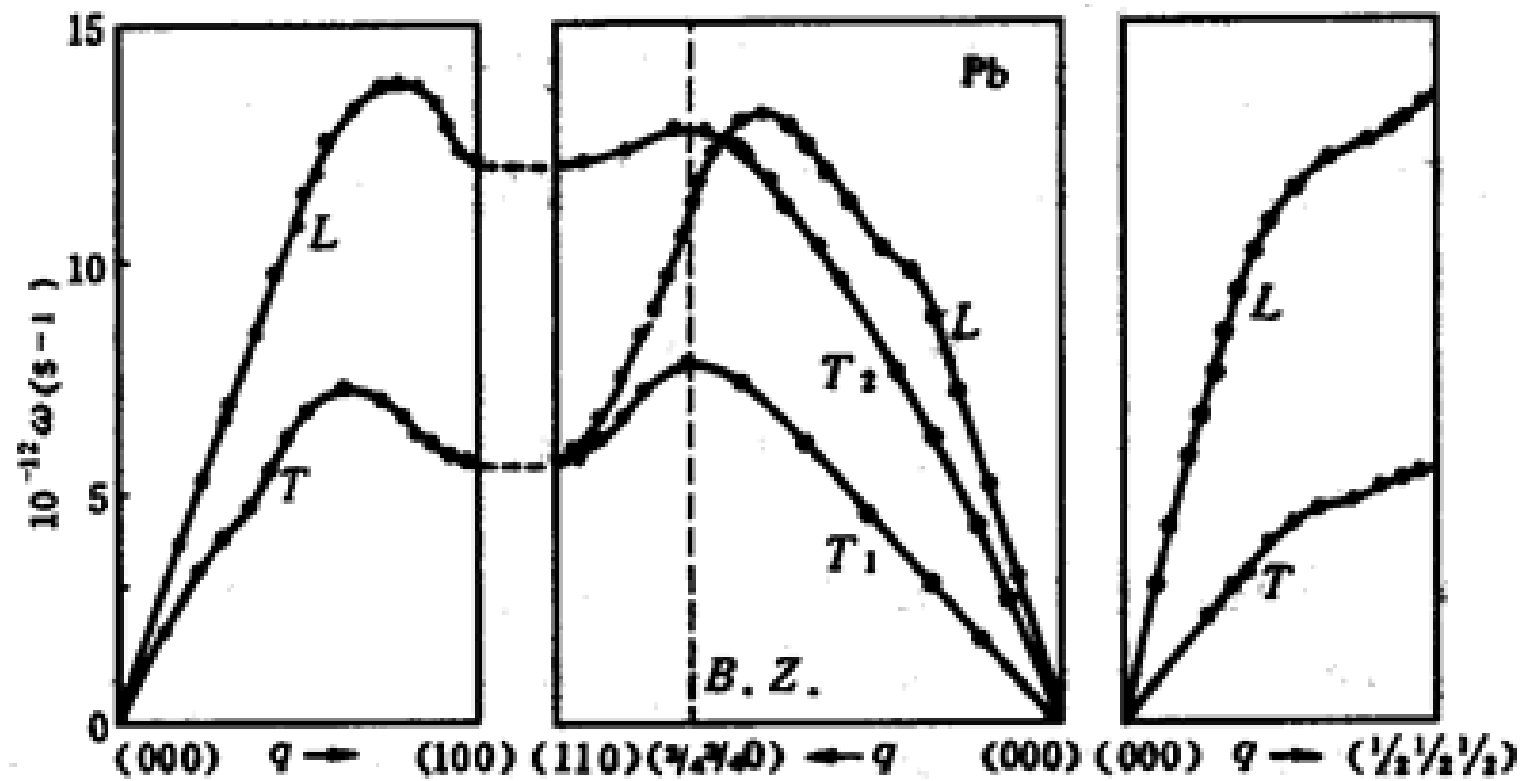


9

Si的声子谱



GaAs的声子谱



Pb的声子谱

3.4 远红外和红外吸收光谱

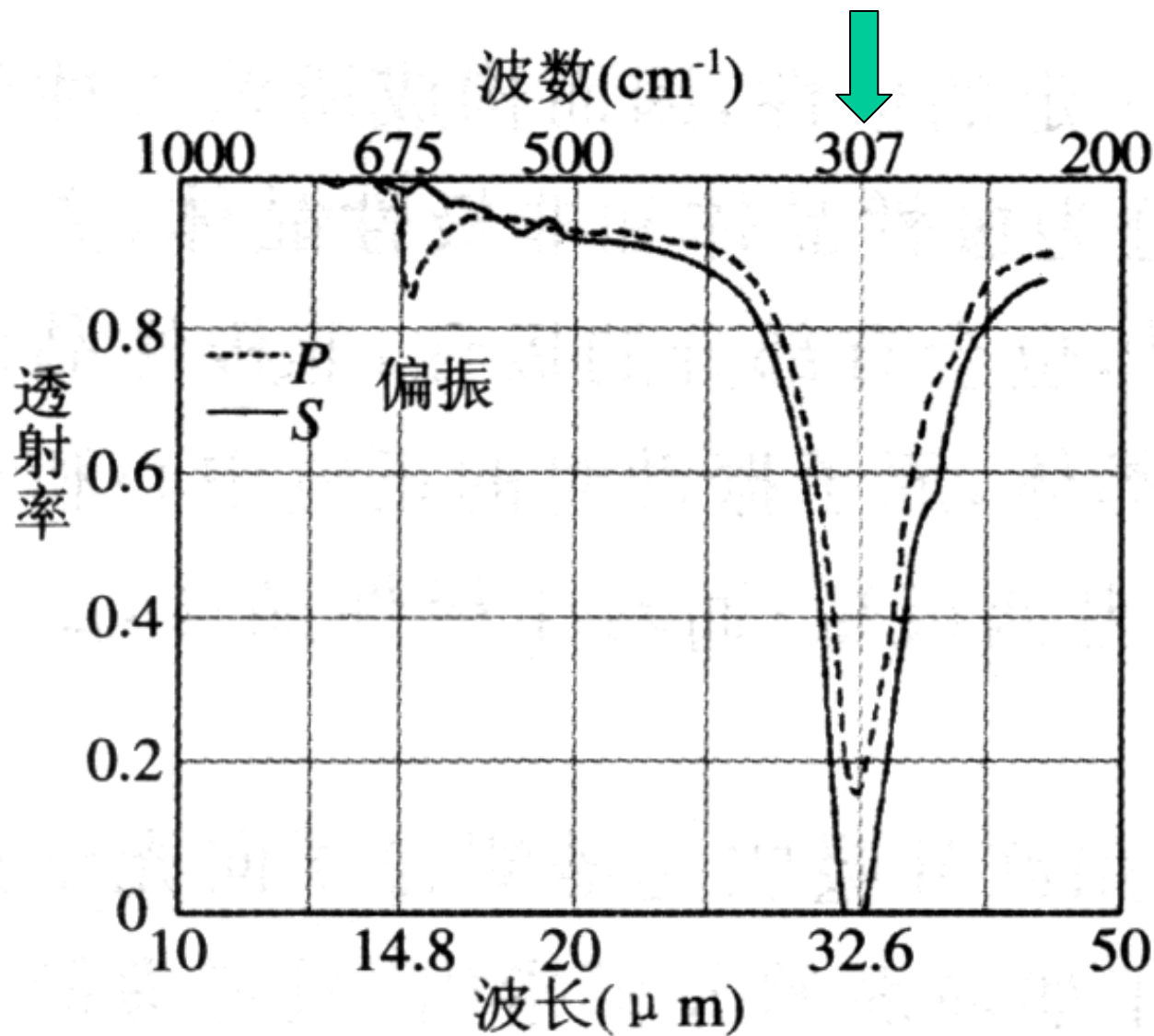
电磁波能量进一步降低是红外和远红外光，它们的能量和晶格振动光学支处于同一量级，因此它们和晶格振动的相互作用就可能变为对入射光的吸收。

红外吸收一般发生在极性晶体中，是横光学支（TO）声子的吸收，它测出的是 $\omega = \omega_{\text{TO}}$

红外吸收谱的宽度与阻尼系数有关，吸收谱的宽度可以用来衡量阻尼作用的大小。

纵向光学声子 ω_{LO} 一般不参加一级红外吸收过程，这是因为光的横波性，光只能和横光学声子发生耦合。

在研究晶体光学支振动上，红外吸收和喇曼散射光谱相互补充、相辅相成。



吸收发生在TO声子处， 307 cm^{-1}

NaCl晶体的吸收峰： 162 cm^{-1}

上述结果和3.4节中的理论计算值很接近。

LiF 晶体的红外吸收谱^[8.6]

3.5 极化激元（Polariton）

声子分为横向声子和纵向声子，光学声子同样分为横向光学声子和纵向光学声子。考虑到光波是横向电磁波，横向光学声子可以同光波耦合。

共振之下，声子-光子耦合会改变传播特性，并产生一个禁带。这一禁带出现的原因同晶格周期性完全无关。耦合之后，既没有纯声子也没有纯光子，生成了一个新的原激发，极化激元（Polariton，又称电磁耦子）。

耦合的条件是声子和光子的波矢和频率都很接近，这要求在 k 很小的区域。

光子的电场E和TO声子的介电极化强度P之间的耦合由电磁波方程描述：

$$c^2 K^2 E = \omega^2 (E + 4\pi P)$$

在小波矢情况下，TO声子频率 ω_T 不依赖于K，而极化强度正比于正负离子之间的相对位移。因此，极化强度的运动方程同一个振子的运动方程相似，可以写为：

$$-\omega^2 P + \omega_T^2 P = (Nq^2 / M) E$$

其中，N为单位体积内的离子对数，q为有效电荷，M为约化质量，而 $P = Nqu$ 。为简化，忽略电子的贡献。上面两个方程有解的条件是相应的久期方程等于零，既：

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - c^2 K^2 & 4\pi\omega^2 \\ Nq^2 / M & \omega^2 - \omega_T^2 \end{vmatrix} = 0$$

由上式给出Polariton的色散关系。在 $\mathbf{K}=0$ 处有两个根， $\omega=0$ 为光子，对于Polariton有：

$$\omega^2 = \omega_T^2 + 4\pi Nq^2 / M$$

ω_T 不存在耦合时TO声子频率。

由前面公式可得体系的介电常数：

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi P / E = 1 + \frac{4\pi Nq^2 / M}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

对于 $\omega=0$ 至红外波段，我们有另一个关系式：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{4\pi Nq^2 / M}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

对于静态介电常数，令 $\omega=0$ 有：

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{4\pi Nq^2}{M\omega_T^2}$$

结合上述结果，有：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

或者：

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega_T^2 \varepsilon(0) - \omega^2 \varepsilon(\infty)}{\omega_T^2 - \omega^2} = \varepsilon(\infty) \left(\frac{\omega_T^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)$$

$\varepsilon(\omega)$ 的零点定义了纵光学声子的频率 ω_L 。

由此，我们可得到：

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$

这就是离子晶体的LST关系。表达了离子晶体纵光学声子和横光学声子之间的关系。

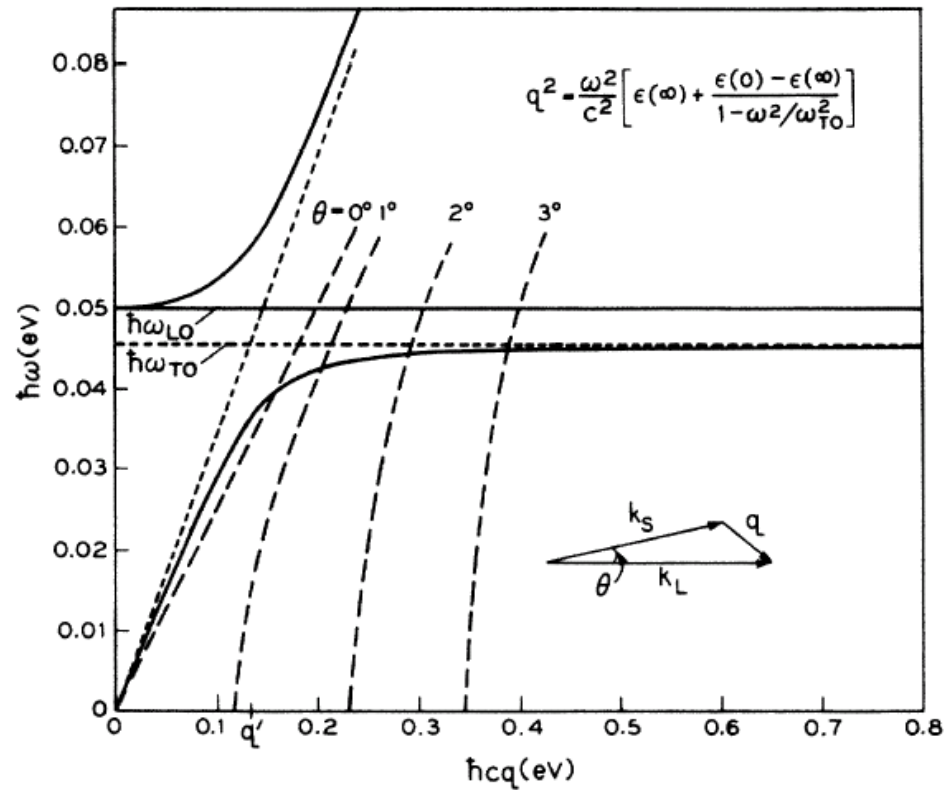


FIG. 1. The dispersion curves of the uncoupled phonons and photons are shown by the short-dashed lines, and those of the LO phonons and the polaritons by solid lines. The equation of the polariton lines is indicated. The long-dashed curves indicate the values of energy and wave vector which kinematically are possible at each angle θ . θ is defined by the vector triangle. \vec{k}_L and \vec{k}_S are the wave vectors of the laser light and the Stokes shifted light, respectively. q is the wave vector of the scattered polariton.

GaP中观察到的
Polariton.

Phys. Rev. Lett.,15,
964(1965)

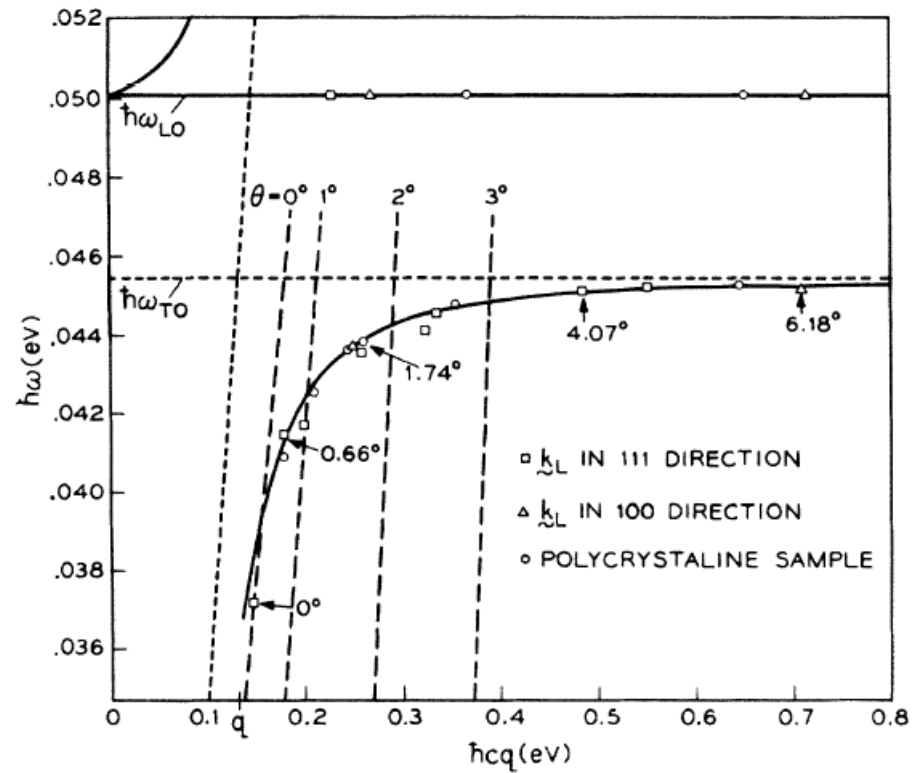
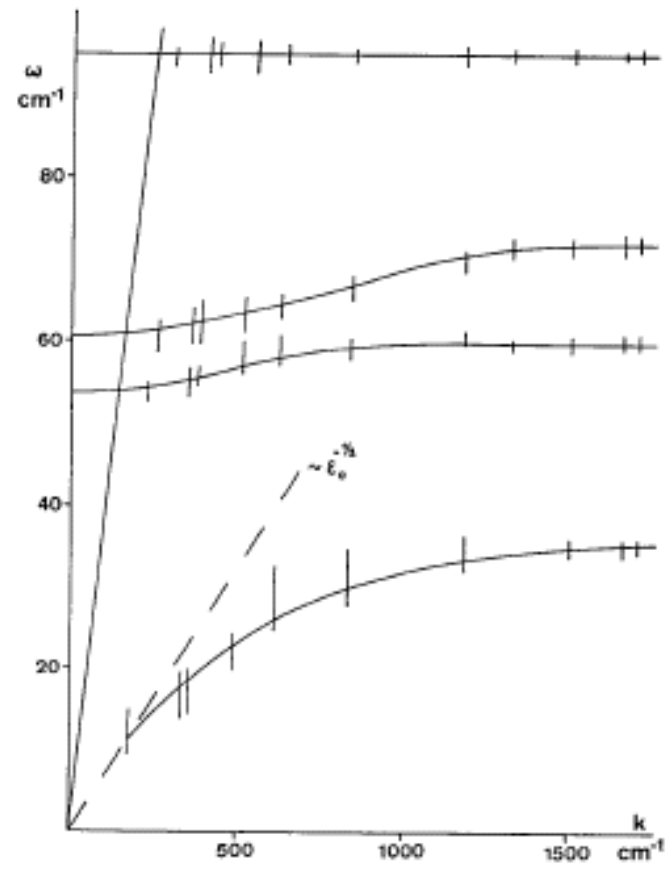
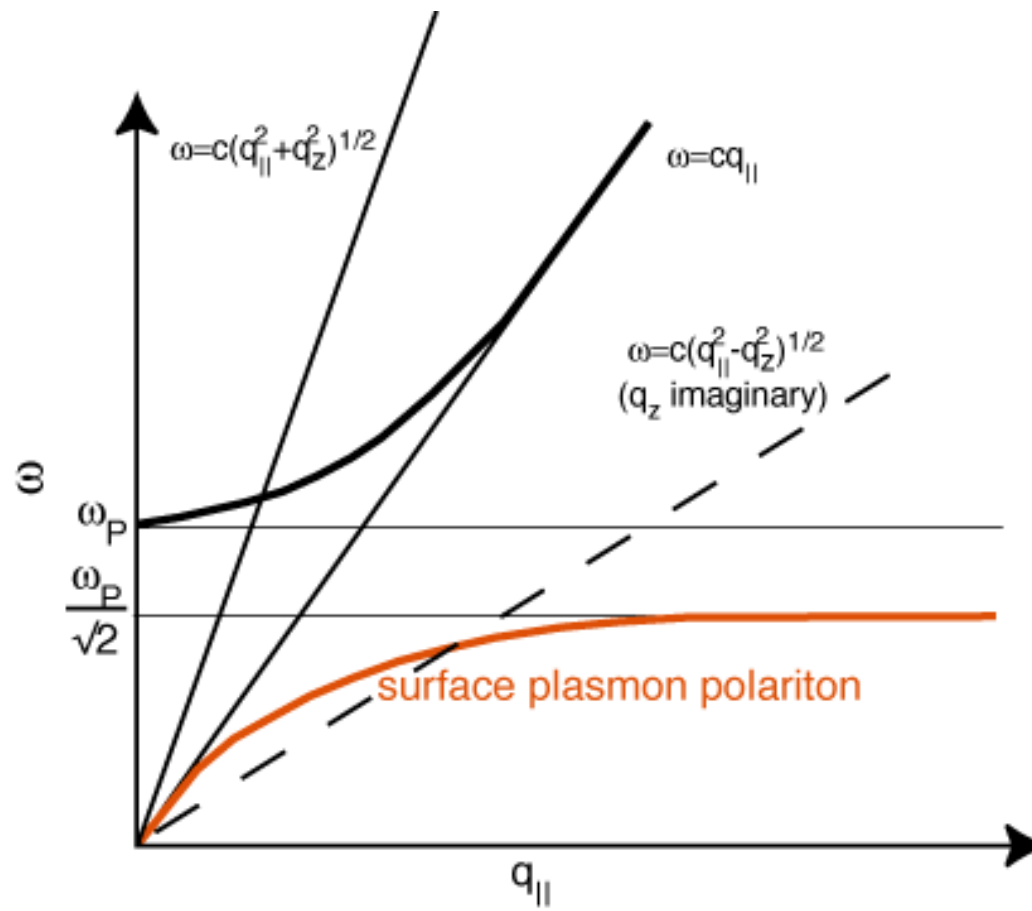


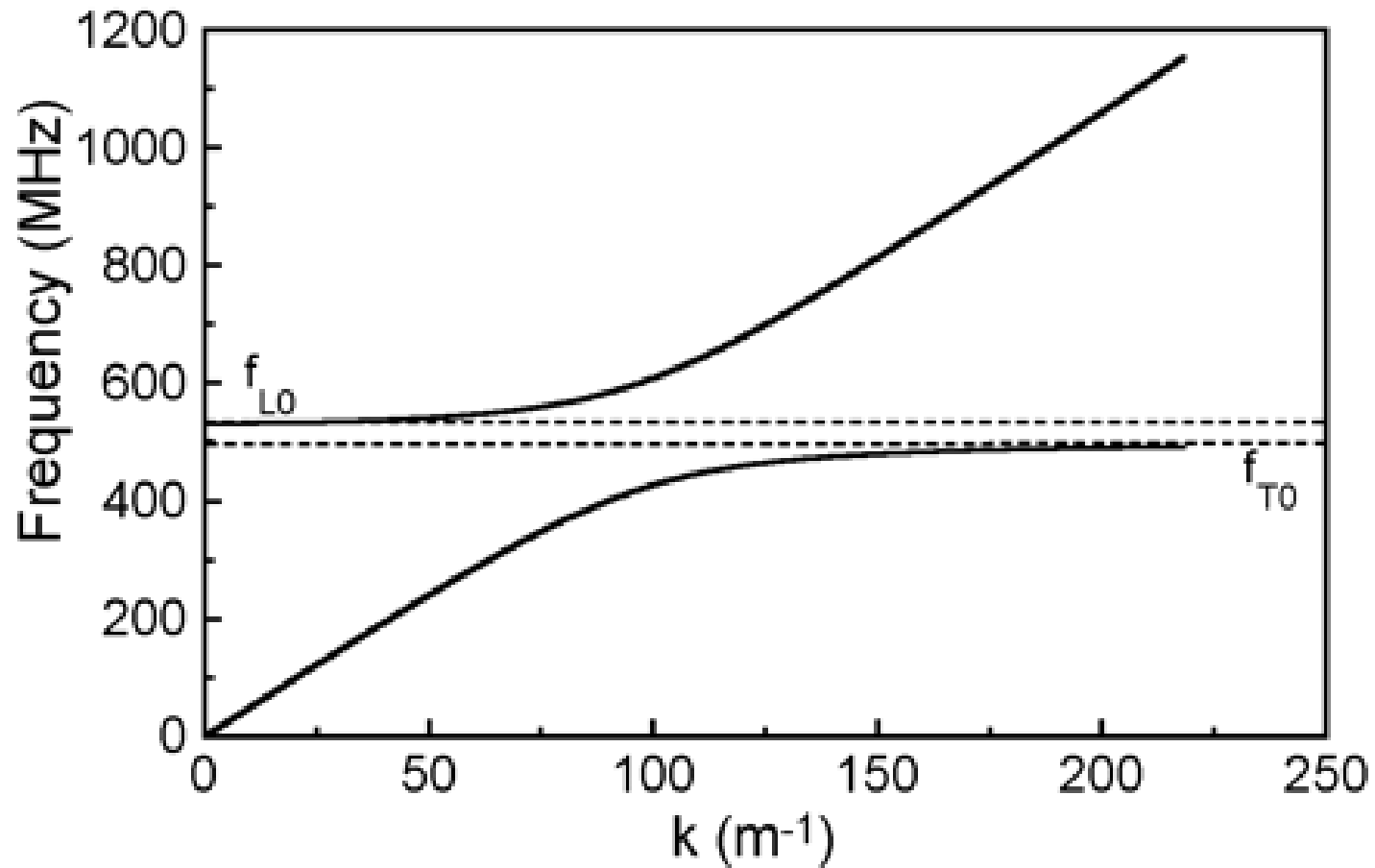
FIG. 2. A plot of the observed energies and wave vectors of the polaritons and of the LO phonons; the theoretical dispersion curves are shown by the solid lines. The dispersion curves for the uncoupled photons and phonons are shown by short-dashed lines. The values of energies and wave vectors which are kinematically possible at angle θ are shown by long-dashed lines. Some of the experimental angles θ are indicated next to the data points.



Polariton dispersion curve of triclinic WO_3 .



Dispersion of a surface plasmon polariton



The calculated polariton dispersion curve of an ITPC (Ionic-Type Phononic Crystal) with the period of $7.2 \mu\text{m}$ without consideration of damping. There is a frequency gap between f_{L0} and f_{T0} where no EM waves are permitted to propagate in the sample. **Lu et al, Science, 284, 1822(1999)**