

第三章 晶格振动

- 3.1 晶格振动的经典理论
- 3.2 晶格振动的量子化—声子
- 3.3 固体热容的量子理论
- 3.4 离子晶体的红外光学性质
- 3.5 非简谐效应：晶体的热膨胀和热传导
- 3.6 晶格振动的实验研究

参考黄昆书第三章，**Kittel** 书第四和第五两章

固体的许多性质都可以基于静态模型来理解（即晶体点阵模型），即认为构成固体的原子在空间做严格的周期性排列，在该框架内，我们讨论了X光衍射发生的条件，求出了晶体的结合能，以后还将在此框架内，建立能带论，计算金属大量的平衡性质。然而它只是实际原（离）子构形的一种近似，因为原子或离子是不可能严格的固定在其平衡位置上的，而是在固体温度所控制的能量范围内在平衡位置附近做微振动。只有深入地了解了晶格振动的规律，更多的晶体性质才能得到理解。如：固体热容，热膨胀，热传导，融化，声的传播，电导率，压电现象，某些光学和介电性质，位移性相变，超导现象，晶体和辐射波的相互作用等等。

晶格振动的研究始于固体热容研究，19 世纪初人们就通过

Dulong-Petit 定律
$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B \neq f(T), (\bar{E} = 3N_A k_B T)$$

认识到：**热容量是原子热运动在宏观上的最直接表现**，然而直到20世纪初才由Einstein 利用Plank量子假说解释了固体热容为什么会随温度降低而下降的现象（1907年），从而推动了固体原子振动的研究，1912年玻恩(Born，1954年 Nobel物理学奖获得者)和冯卡门（Von-Karman)发表了论晶体点阵振动的论文，首次使用了周期性边界条件，但他们的研究当时被忽视了，因为同年发表的更为简单的Debye热容理论（弹性波近似）已经可以很好的说明当时的实验结果了，但后来更为精确的测量却表明了Debye模型不足，所以1935年Blakman才重新利用Born和Von-Karman近似讨论晶格振动，发展成现在的晶格动力学理论。**后来黄昆先生在晶格振动研究上成就突出，特别是1954年和Born共同写作的《晶格动力学》一书已成为该领域公认的权威著作。**

我国科学家黄昆院士在晶格振动理论上做出了重要贡献。

黄昆院士简介：（摘录）

1945-1947年，在英国布列斯托（Bristol）大学物理系学习，获哲学博士学位；发表《稀固溶体的X光漫散射》论文，理论上预言“**黄散射**”。

1948-1951年，任英国利物浦大学理论物理系博士后研究员，这期间建立了“**黄方程**”，提出了**声子极化激元**的概念，并与李爱扶（A.Rhys）建立了**多声子跃迁**理论。

1947-1952年，与玻恩教授合著《**晶格动力学**》一书（英国牛津出版社，1954年）。（2006年中文版）

黄昆对晶格动力学和声子物理学的发展做出了卓越的贡献。他的名字与多声子跃迁理论、X光漫散射理论、晶格振动长波唯象方程、二维体系光学声子模联系在一起。他是“极化激元”概念的最早阐述者。

3.1 晶格振动的经典理论

- 一. 一维单原子链的晶格振动
- 二. 一维双原子链的晶格振动
- 三. 三维晶体中原子的振动
- 四. 态密度函数
- 五. 近似条件与使用范围

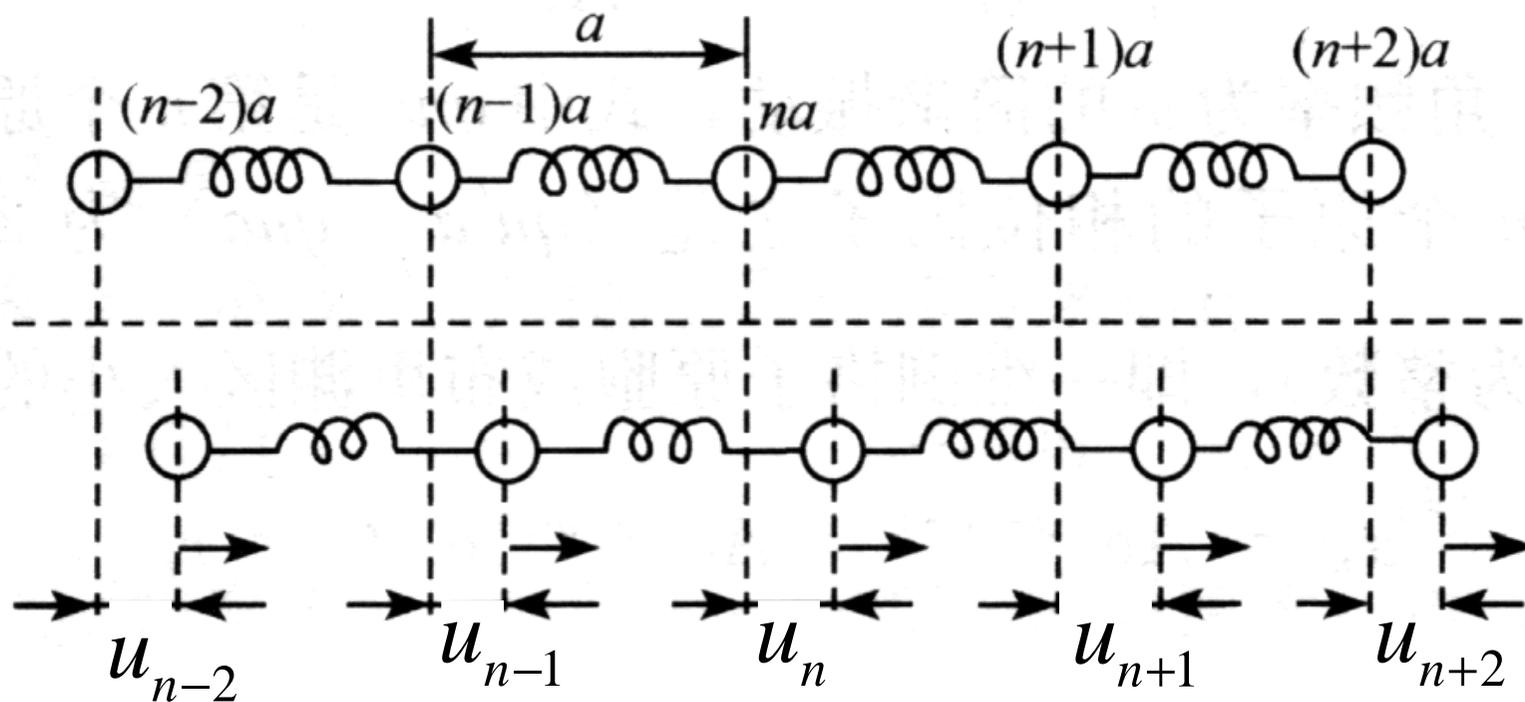
参考：
黄昆书 3.2—3.4节 (p82-103)
3.8节 (p132-137)
Kittel 书 4.1 和 4.2两节

晶格振动虽是一个十分复杂的多粒子问题，但在一定条件下，依然可以在经典范畴求解，**一维原子链的振动就是最典型的例子，它的振动既简单可解，又能较全面地表现出晶格振动的基本特点。**

一. 一维单原子链的振动

运动方程:

考虑 N 个质量为 m 的同种原子组成的一维单原子链的。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 u_n



为了建立起运动方程，我们首先要对原子之间的相互作用力做些讨论，设在平衡时，两原子的相互作用势为 $V(a)$ ，产生相对位移（例如 $d = u_{n+1} - u_n$ ）后势能发生变化是 $V(a + \delta)$ ，将它在平衡位置附近做泰勒展开：

$$V(r) = V(a + d) = V(a) + \left(\frac{dV}{dr} \right)_a d + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a d^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dr^3} \right)_a d^3 + \dots$$

首项是常数，可取为能量零点，由于平衡时势能取极小值，第二项为零，**简谐近似下，我们只取到第三项，即势能展开式中的二阶项（ δ^2 项），而忽略三阶及三阶以上的项，显然，这只适用于微振动，即 δ 值很小的情况。**此时，恢复力：

$$f = -\frac{dV}{dr} = -\left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a d = -bd$$

相当于把相邻原子间的相互作用力看作是正比于相对位移的**弹性恢复力**。

β 称为恢复力常数 $b = -\left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a$

如**只考虑最近邻原子间的相互作用**，第 n 个原子受到的力：

$$f_n = f_1 + f_2 = -b(m_n - m_{n+1}) - b(m_n - m_{n-1}) = b(m_{n+1} + m_{n-1} - 2m_n)$$

于是第 n 个原子的运动方程可写为：

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = b(m_{n+1} + m_{n-1} - 2m_n)$$

一维原子链上的每个原子，忽略边界原子的区别，应有同样的方程，所以它是和原子数目相同的 **N个联立的线性齐次方程**。

方程的解：这样的线性齐次方程应有一个波形式的解：

$$m_{nq} = A e^{i(\omega t - naq)}$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

A 是振幅， ω 是角频率， q 是波数， λ 是波长， naq 是第 n 个原子的位相因子，将试解代入方程求解。

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

$$-m\omega^2 = b \left(e^{-iaq} + e^{iaq} - 2 \right) = 2b (\cos aq - 1) \quad (\text{利用欧拉公式})$$

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

这里 ω 可正可负，我们取正值。丢掉了虚数解，因为晶体稳定性要求 $\omega^2 \geq 0$ ，否则原子位移将随时间增长而趋于无穷。

这个结果与 n 无关，说明 N 个方程都有同样结果，即所有原子都同时以相同的频率 ω 和相同的振幅 A 在振动，但不同的原子间有一个相差，相邻原子间的相差是 qa 。

该结果还表示：只要 ω 和 q 满足上述关系，试解就是联立方程的解。通常把 ω 和 q 的关系称作色散关系。

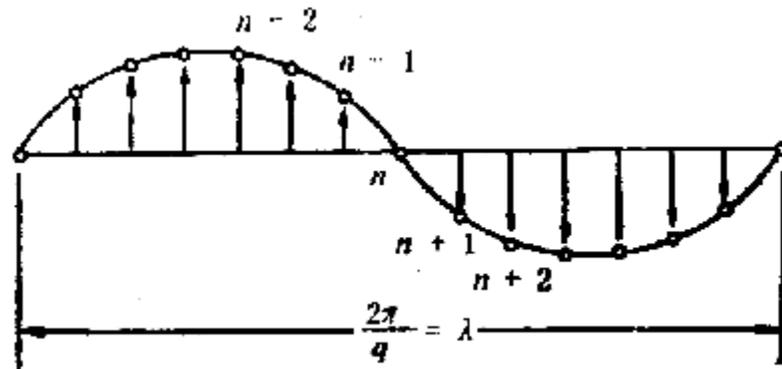
解的物理意义：格波 $m_{nq} = Ae^{i(\omega t - naq)}$

原子振动以波的方式在晶体中传播。当两原子相距 $\frac{2p}{q}$ 的整数倍时，两原子具有相同的振幅和位相。

如： $ma = na + \frac{2p}{q}l, (m, n, l \text{ 都是整数})$ 。

$$\begin{aligned} \text{有： } u_m &= A \exp[i(\omega t - maq)] = A \exp[i(\omega t - naq)] \exp(-i2pl) \\ &= A \exp[i(\omega t - naq)] = u_n \end{aligned}$$

该解表明：**晶体中所有原子共同参与的振动，以波的形式在整个晶体中传播，称为格波。**

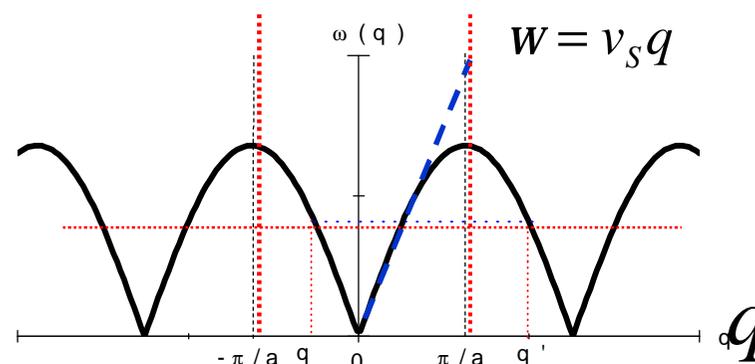


从形式上看，格波与连续介质弹性波完全类似，但连续介质弹性波中的 \mathbf{x} 是可以连续取值的；而在格波中只能取 \mathbf{na} 格点位置这样的孤立值。

连续介质弹性波： $Ae^{i(\omega t - xq)}$

第一布里渊区里的色散关系:

★ 分离原子集体振动形成的格波与连续介质中的弹性波相比，色散关系发生了色散，偏离了线性关系，而且具有周期性和反射对称性



$$w\left(q + \frac{2p}{a}n\right) = w(q)$$

$$W(q) = W(-q) \quad \text{在波矢空间}$$

★ 从解的表达式中可以看出：把 aq 改变 2π 的整数倍后，所有原子的振动实际上没有任何区别，因此有物理意义的 q 取值范围可以限制在第一布里渊区内。

$$-p \leq aq < p \quad \longrightarrow \quad -\frac{p}{a} \leq q < +\frac{p}{a}$$

这就避免了某一频率的格波有很多波长与之对应的问题

这种性质称作格波的简约性。

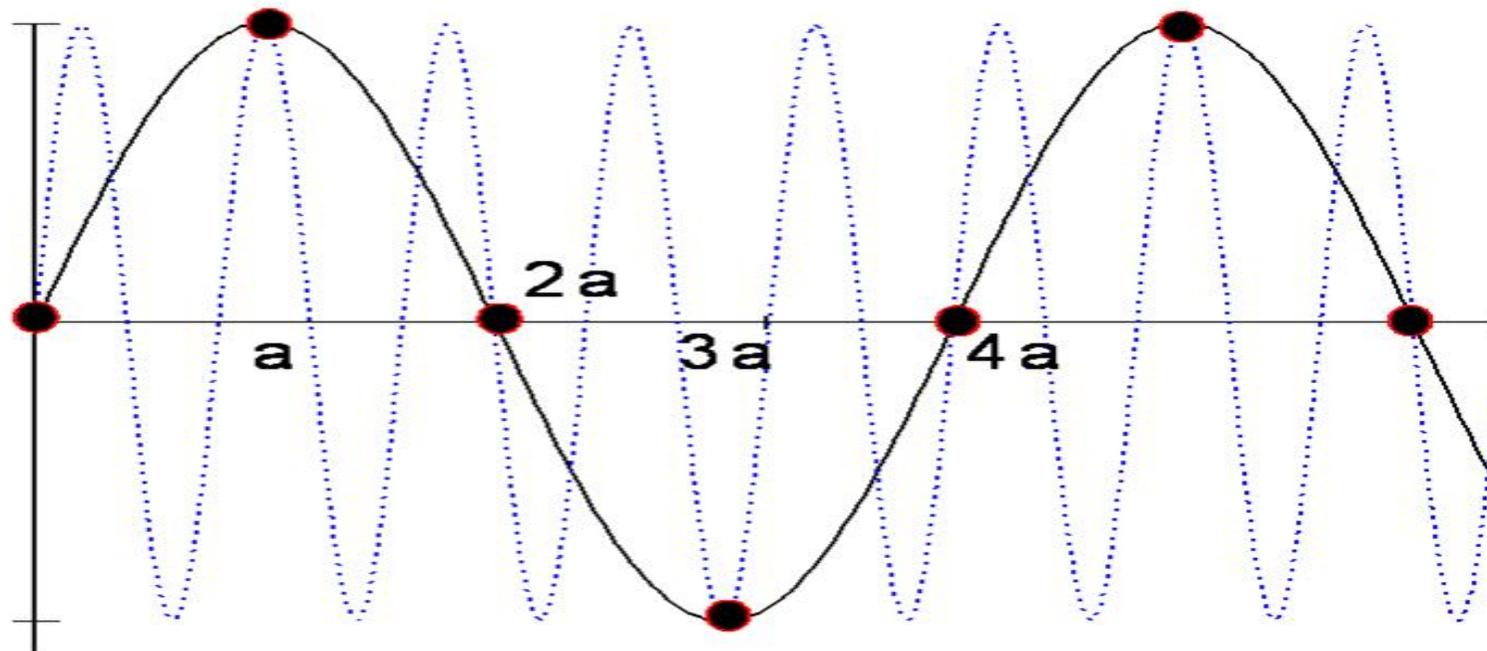
一维单原子链的倒格矢:

$$\left| \mathbf{G}_n \right| = n \frac{2p}{a}$$

$$l_1 = 4a \quad q_1 = \frac{2p}{l_1} = \frac{p}{2a}$$

$$l_2 = \frac{4}{5}a \quad q_2 = \frac{2p}{l_2} = \frac{5p}{2a}$$

参考黄昆书 p85 图



由图明显看出两个不同波长的格波只表示晶体原子的一种振动状态， q 只需要在第一布里渊区内取值即可，这是与连续介质弹性波的重大区别。

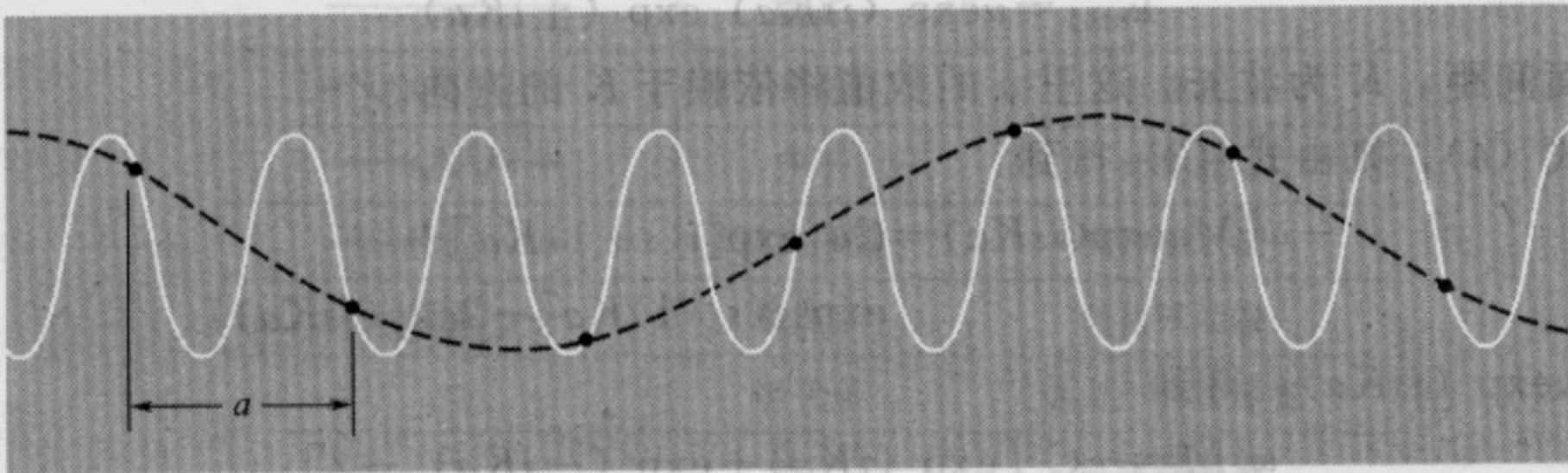


图 5 由实线所代表的波不能给出比虚线更多的信息。为了表示这个运动，只需要大

由白线所代表的波不能给出比黑虚线更多的信息，
为了表示这个运动，只需要大于 $2a$ 的波长。

见Kittel P70 图

周期性边界条件 (Born-Karman 边界条件)

上面求解假定原子链无限长，这是不现实的，确定何种边界条件才既能使运动方程可解，又能使结果符合实际晶体的测量结果呢？**Born-Karman 最早利用周期性边界条件解决了此问题，成为固体理论的一个典范。**

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： $m_{N+n} = m_n$

$$Ae^{i[wt-(N+n)aq]} = Ae^{i(wt-naq)} \quad \text{即：} e^{-iNaq} = 1$$

$\therefore q = \frac{2p}{Na} \cdot n$ $n =$ 任意整数，但考虑到 q 值的取值范围， **n 取值数目是有限的：只有布里渊区内的 N 个整数值。**

$$-\frac{p}{a} \leq \frac{2p}{Na} n < \frac{p}{a}$$

$$\therefore -\frac{N}{2} \leq n < \frac{N}{2}$$

周期性边界条件并没有改变方程解的形式，只是对解提出一定的条件， q 只可取 N 个不同的值，每个 q 对应着一个格波。

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 $\frac{2p}{Na}$ ，

即在 q 轴上，每一个 q 的取值所占的空间为： $\frac{2p}{Na}$

所以， q 值的分布密度（单位长度上的模式数目）：

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

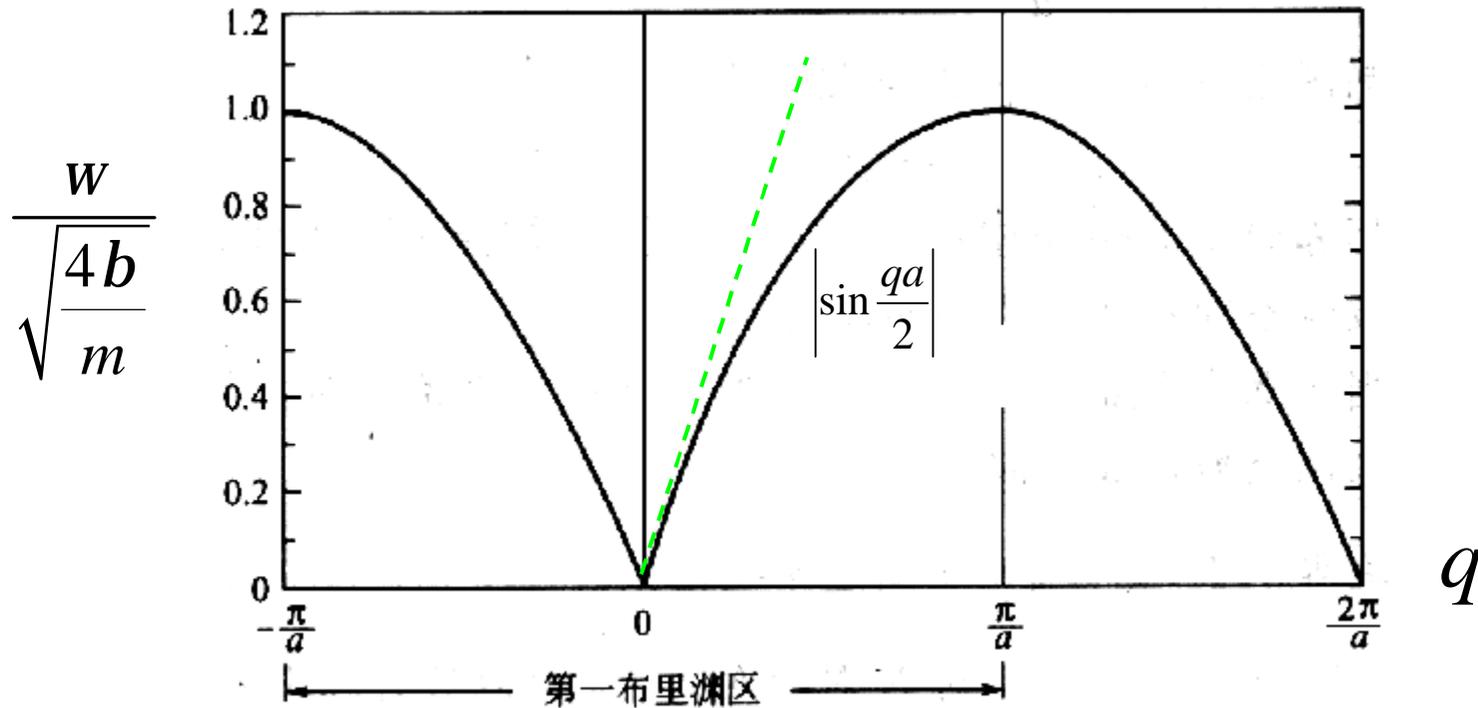
第一布里渊区中波数 q 的取值总数等于晶体链的原胞个数，

即：晶格振动格波的总数 $=N \cdot 1 =$ 晶体链的总自由度数。

$$\frac{2p}{a} r(q) = \frac{2p}{a} \frac{Na}{2p} = N$$

至此，我们可以有把握的说找到了原子链的全部振动模。

一维原子链第一布里渊区内的色散关系：



在长波长极限区，即 $q \rightarrow 0$ 时，格波就是弹性波。

$$\sin \frac{qa}{2} \approx \frac{qa}{2}$$

和弹性波的结果一致。

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{r}} = \sqrt{\frac{ba}{m/a}}$$

$$w = \sqrt{\frac{b}{m}} aq$$



随着 q 的增长, ω 数值逐渐偏离线性关系, 变得平缓, 在布里渊区边界, 格波频率达到极大值。

$$q \rightarrow \pm \frac{p}{a} \quad \omega \rightarrow \omega_{\max} = \sqrt{\frac{4b}{m}}$$

相速和群速:

相速度 v_p 是单色波单位时间内一定的振动位相所传播的距离。群速度 v_q 是平均频率为 ω , 平均波矢为 q 的波包的传播速度, 它是合成波能量和动量的传播速度。

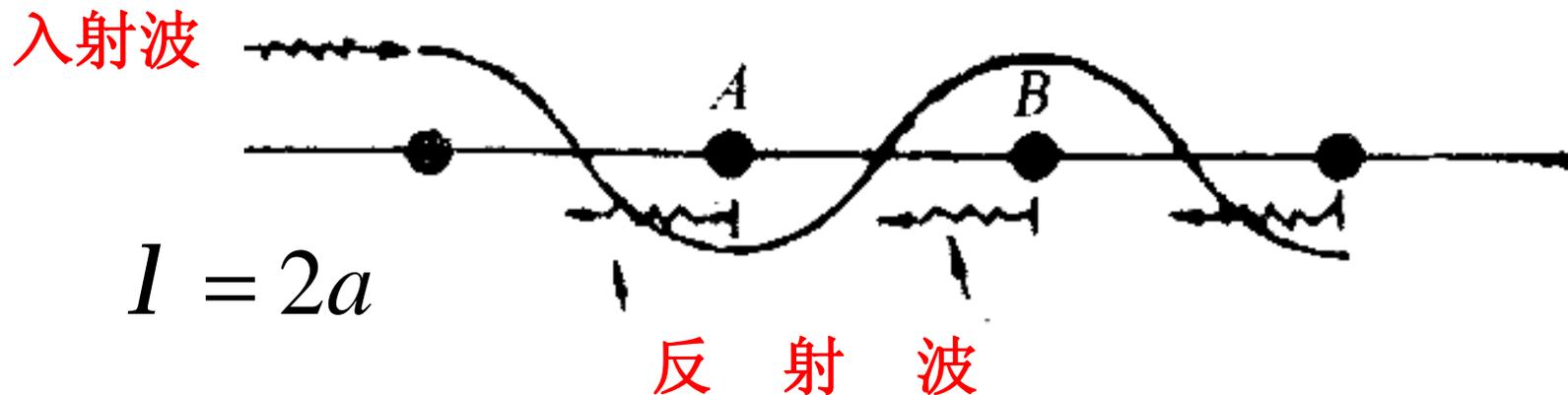
$$v_p = l \cdot f = \frac{\omega}{q}$$

$$v_q = \frac{d\omega}{dq}$$

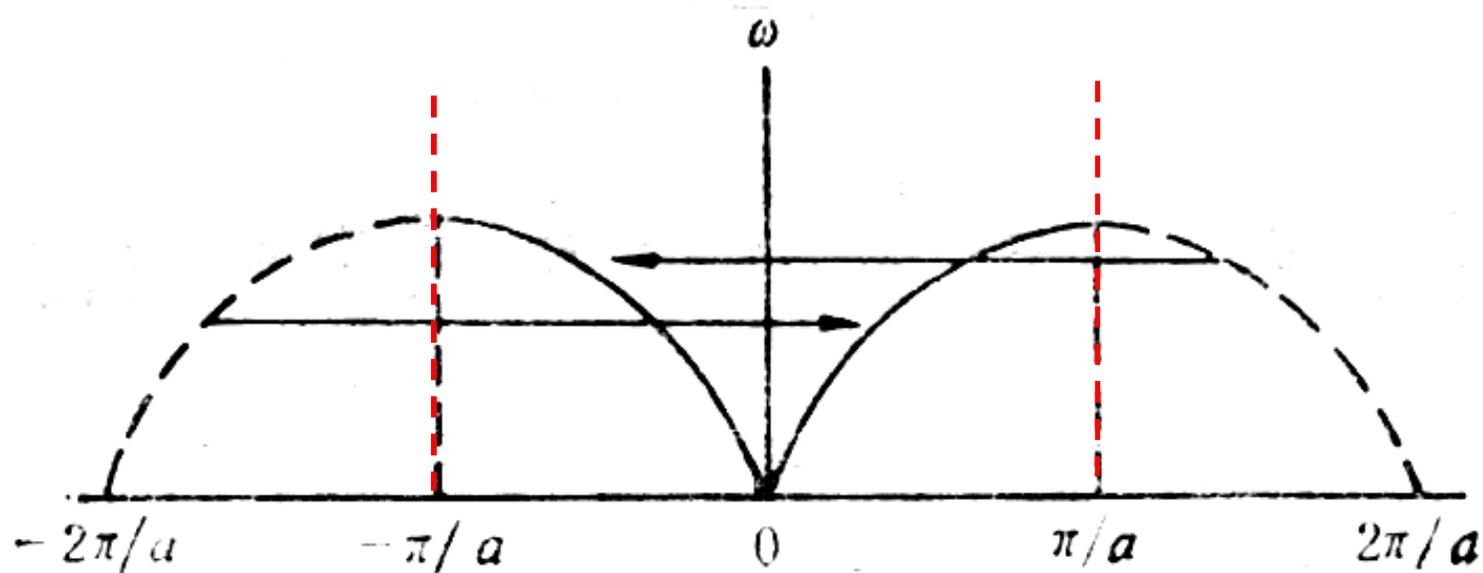
在 $q \rightarrow 0$ 的长波极限下: $v_p = v_q = v_s$ 即声速。

在布里渊区边界处： $q = \pm \frac{p}{a}, l = 2a, v_q = 0$

群速度为零，这是因为此时近邻原子散射的子波与入射波位相相差 π ，由 B 原子反射的子波到达近邻 A 原子处时恰好和 A 原子反射的子波同位相，对所有原子的散射波都满足上述条件，所以当 $q = \frac{p}{a}$ 时，散射子波之间发生相长干涉，结果反射达到最大值，并与入射波相结合，形成驻波，群速度为零。这和 X 射线衍射的 Bragg 条件是一致的，**它们都是由于入射波的波动性和晶格的周期性所产生的结果。**



所以一维单原子就像一个低通滤波器，它只能传播 $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ 的弹性波，高于 ω_{\max} 频率的弹性波被强烈衰减。



该图表明了波矢的等价性，是以移动一个倒格矢量为准。

$$\left| \mathbf{G}_n \right| = n \frac{2\pi}{a}$$

上面求解可以推广到平面点阵，但有纵波和横波之分，它们的原子位移状况是不同的，横波情形可用同样方法求解，也将得到类似结果。

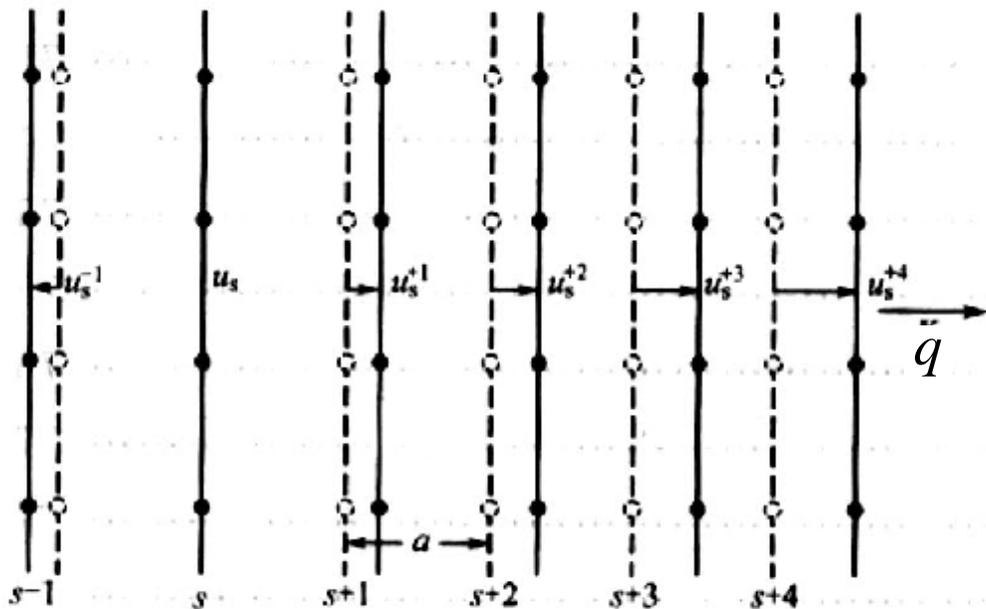


图2 虚线表示原子面的平衡位置；实线表示存在纵波时原子面移动的位置。坐标 u 表征原子面的位移。

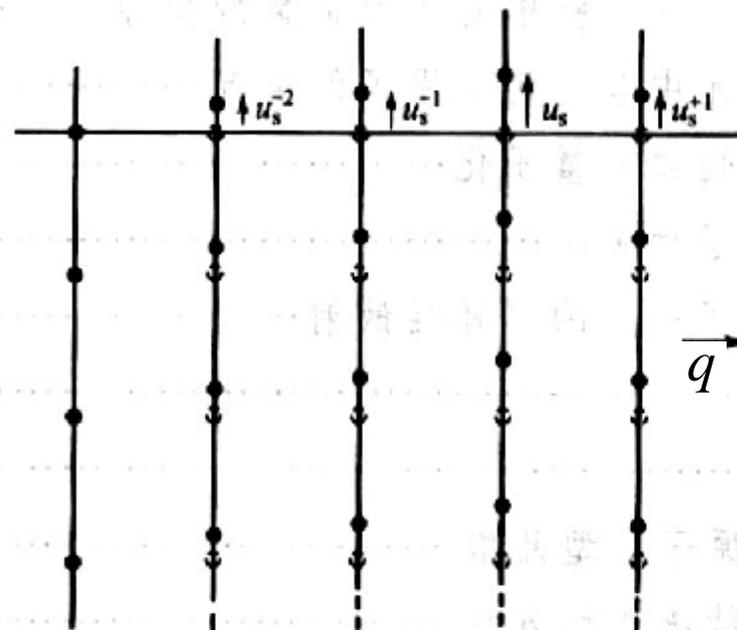


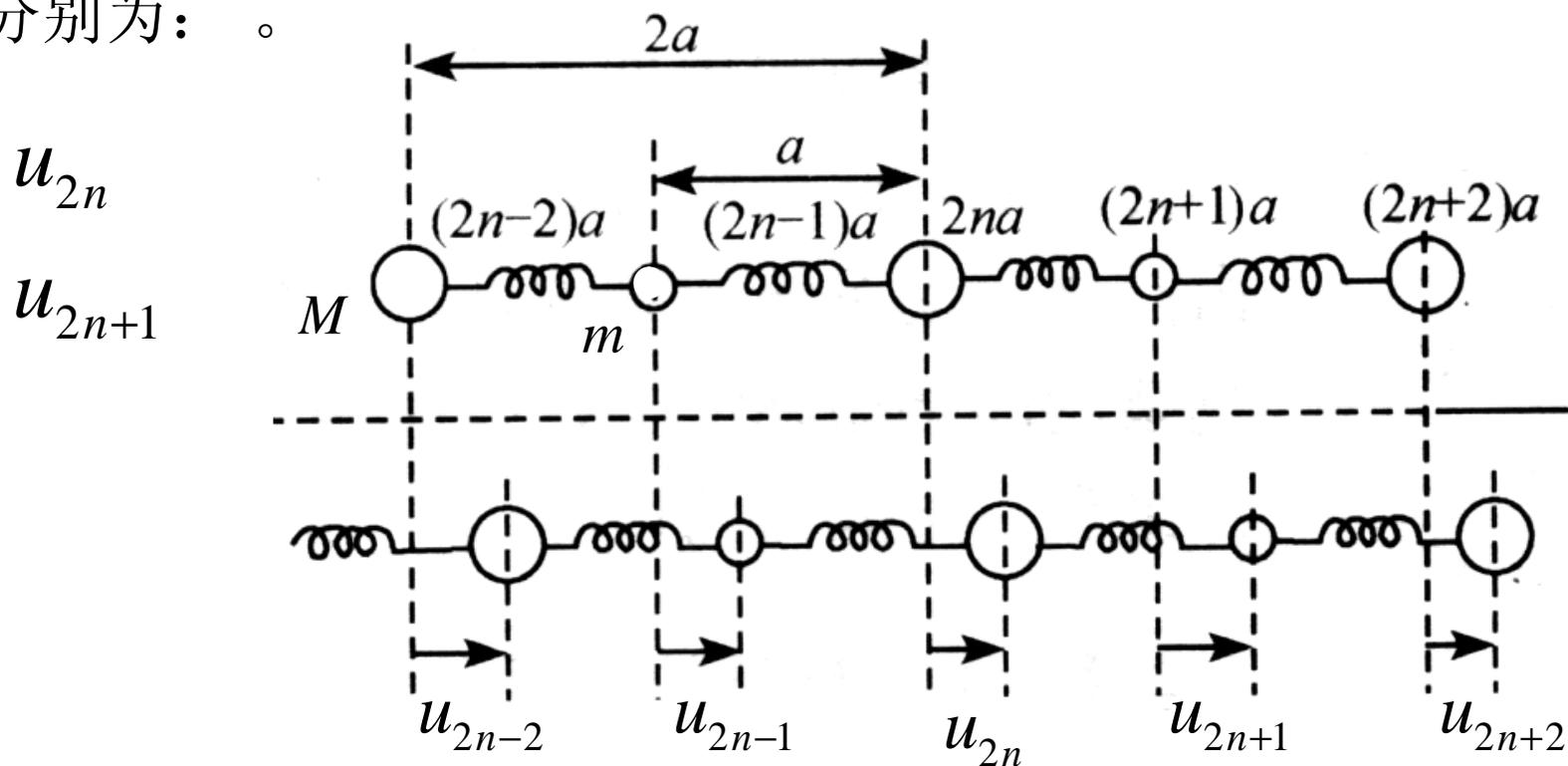
图3 横波通过时发生位移的原子示意图。

见 kittel P68 图

二. 一维双原子链的晶格振动

运动方程及其解:

考虑一个由质量 m 和质量 M 两种原子（设 $M > m$ ）等距相间排列的一维双原子链，设晶格常数为 $2a$ ，平衡时相邻两原子的间距为 a ，原子间的力常数为 β 。在 t 时刻，两种原子的位移分别为：。



若只考虑近邻原子间的弹性相互作用，则运动方程为：

$$\textcircled{1} \begin{cases} M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = b (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \\ m \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = b (u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) \end{cases}$$

试解：

$$\textcircled{2} \begin{cases} u_{2n} = A e^{i(\omega t - 2naq)} \\ u_{2n+1} = B e^{i[\omega t - (2n+1)aq]} \end{cases}$$

代入方程得：

$$\textcircled{3} \begin{cases} (M\omega^2 - 2b)A + 2b \cos(aq)B = 0 \\ 2b \cos(aq)A + (m\omega^2 - 2b)B = 0 \end{cases}$$

有解条件是久期方程为零：

$$\begin{vmatrix} Mw^2 - 2b & 2b \cos(aq) \\ 2b \cos(aq) & mw^2 - 2b \end{vmatrix} \equiv 0$$

解得：

$$w_{\pm}^2 = \frac{b}{Mm} \left[(M + m) \pm \sqrt{M^2 + m^2 - 4Mm \sin^2 aq} \right]$$

$$= \frac{b(M + m)}{Mm} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm}{(M + m)^2} \sin^2 aq} \right\} \text{-----} \textcircled{4}$$

$$= b \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm b \sqrt{\left(\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{mM} \right)} \text{-----} \textcircled{5}$$

$$= \frac{b}{mM} \left[(m + M) \pm (m^2 + M^2 + 2mM \cos 2qa)^{\frac{1}{2}} \right] \text{-----} \textcircled{6}$$

解的三种表达式④⑤⑥是等价的，下面讨论时可任选其一。

一维双原子链得到了两个解，两种色散关系，它们都是 q 的周期函数，和一维单原子相同的讨论可知， q 取值范围也在第一布里渊区 $(\frac{p}{a})$ 内。此时点阵基矢是 $2a$ ，倒易点阵基矢是 $\frac{p}{a}$

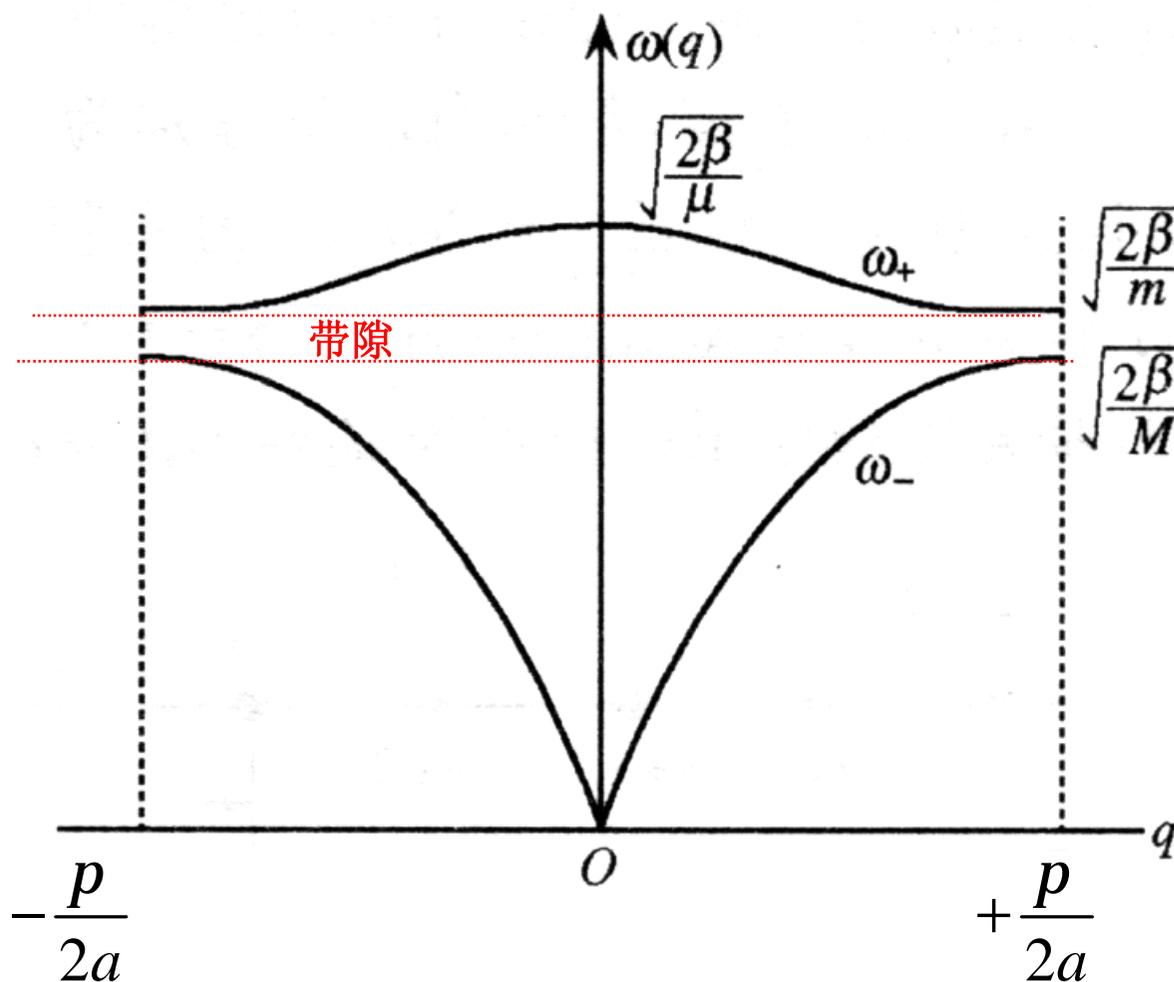
$$-\frac{p}{2a} < q \leq \frac{p}{2a}$$

图中

$$m = \frac{mM}{m+M}$$

称约化质量。

一维双原子链晶体可作带通滤波器



零点和布里渊边界数值的确定：利用④式讨论。

$$q = 0 \quad \sin^2 qa = 0 \quad w_+^2 = b \frac{m+M}{mM} [1+1] = \frac{2b}{mM} = \frac{2b}{m+m}$$

$$w_-^2 = b \frac{m+M}{mM} [1-1] = 0$$

$$q = \frac{p}{2a} \quad \sin^2 qa = 1 \quad w_+^2 = b \frac{m+M}{mM} \left[1 + \frac{M-m}{m+M} \right] = \frac{2b}{m}$$

$$w_-^2 = b \frac{m+M}{mM} \left[1 - \frac{M-m}{m+M} \right] = \frac{2b}{M}$$

结果绘在上图中。

两支格波的物理意义的讨论:

由③-2式可以得到:
$$\frac{B}{A} = -\frac{m\omega^2 - 2b}{2b \cos qa}$$

由色散关系可以看出:
$$\omega_-^2 < \frac{2b}{M} < \frac{2b}{m}$$

由于波数被限制在第一布里渊区内, 故: $\cos qa > 0$

$$\therefore \left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-} = -\frac{m\omega_-^2 - 2b}{2b \cos qa} > 0$$
 相邻原子的振动方向相同

在长波极限 $q = 0, \omega_-^2 = 0$ 有:
$$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-} = 1$$

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。

由③-1式可以得到：
$$\frac{B}{A} = -\frac{Mw^2 - 2b}{2b \cos qa}$$

而从色散关系可以看到：
$$w_+^2 > \frac{2b}{M} \quad \cos qa > 0$$

$$\therefore \left(\frac{B}{A}\right)_{w_+} = -\frac{Mw_+^2 - 2b}{2b \cos qa} < 0$$
 相邻原子的振动方向相反

长波极限下： $q=0$ $w_+^2(0) = \frac{2b}{m}$

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{w_+} = -\frac{Mw_+^2 - 2b}{2b} = -\frac{M}{m}$$

W_+ 是相邻原子的相对运动，振动方向相反。

长波极限下质心不动，我们称作光学支。

ω_+ 称作光学支振动的说明:

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。

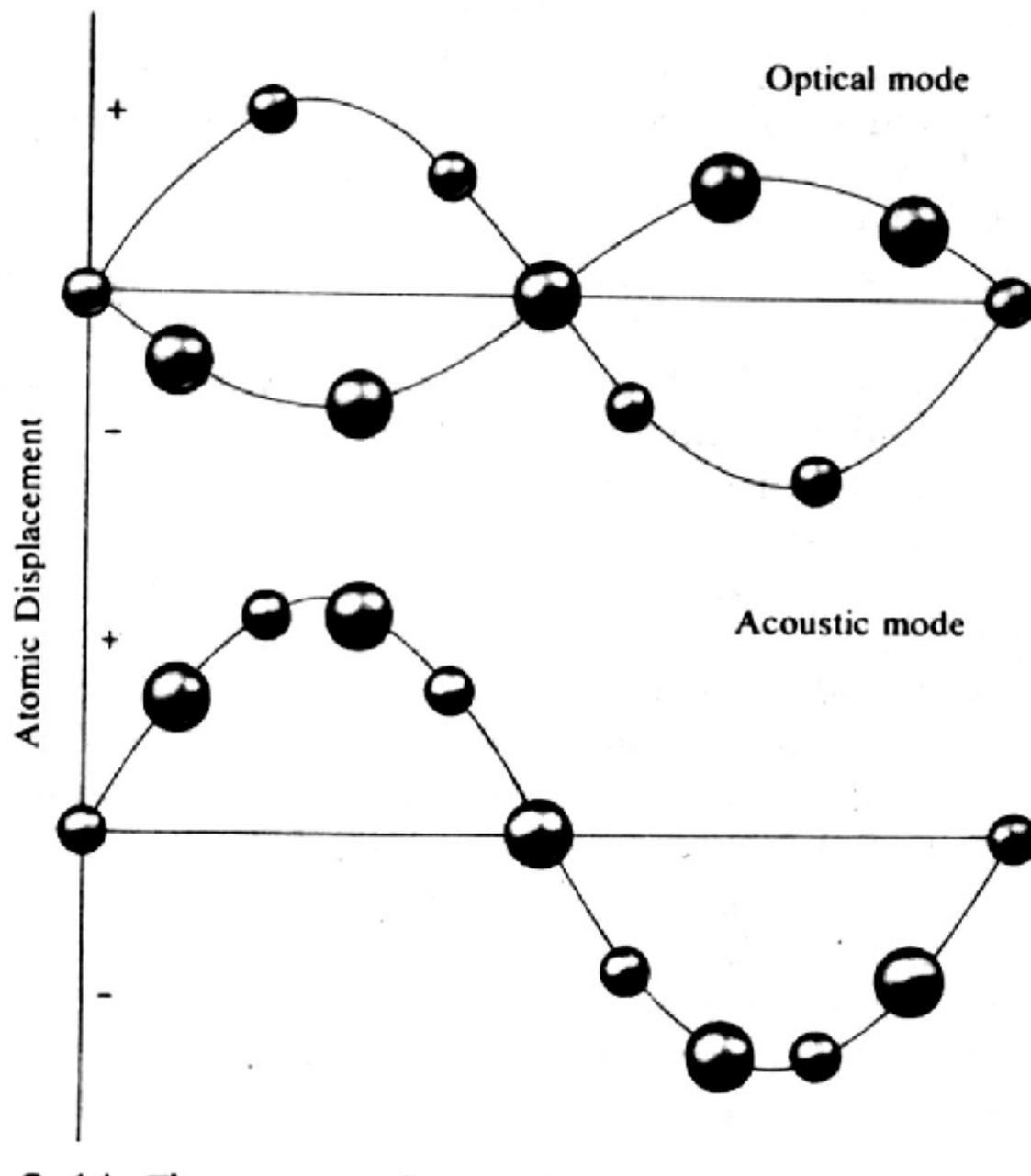
实际晶体的长光学波的 $\omega_+(0) : 10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$

对应远红外的光波，因此**离子晶体的长光学波的共振能够引起远红外光在 $\omega = \omega_+$ 附近的强烈吸收**，正是基于此性质， ω_+ 支被称作光学支。

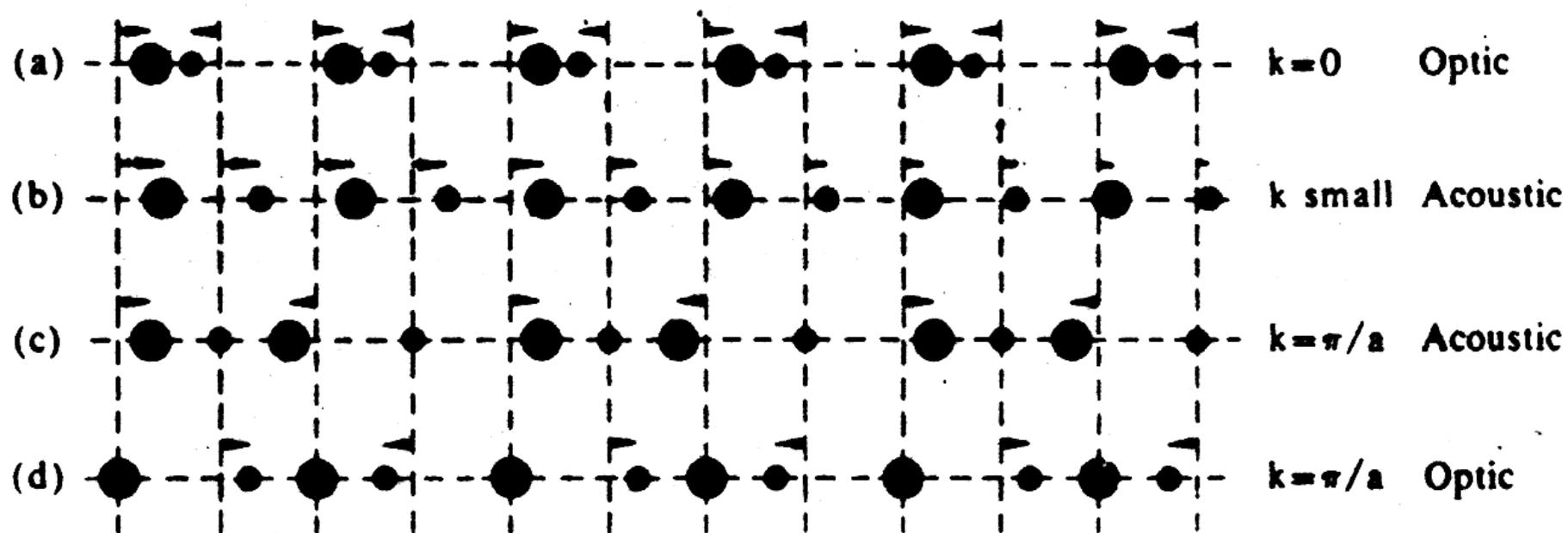
(横波情形)

光学支原子
振动模型

声学支原子
振动模型



两种振动模式原子位移更细致的示意图（纵波情形）



周期性边界条件

周期性边界条件: $\mathbf{m}_{N+2n} = \mathbf{m}_{2n} \Rightarrow e^{-i2Naq} = 1$

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

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

第一布里渊区内波数 q 的总数就是晶体链原胞的数目 N 。

$$r(q) \cdot \frac{p}{a} = N \quad \text{每个 } q \text{ 值对应着两个频率, 所以}$$

晶格振动格波的总数 $= 2N =$ 晶体链的自由度数。

三. 三维晶格的振动:

虽然一维晶格振动问题简单可解, 但三维晶格的振动却是一个十分复杂的问题, 幸好一维晶格振动解已经反映出三维晶格振动的基本特点, 因此我们可以把一维求解的方法和结论推广到三维情况。 见黄昆书p97-103

考虑原胞内含有 n 个原子的复式晶格, n 个原子的质量分别为: $m_1, m_2, m_3 \cdots, m_n$

原胞的位置表示为: $\mathbf{R}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$

原胞中各原子的平衡位置记做: $\mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix}, \cdots, \mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$

偏离平衡位置的位移: $\mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix}, \cdots, \mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix},$

一个原胞中原子的运动方程：

$$m_k \ddot{\mathbf{r}}_k^{(l)} = \dots$$

k 代表原胞中的某个原子。 $k = 1, 2, 3, \dots, n$

s 代表原子的三个位移分量。

作用力的表示十分复杂，因为要涉及到上下左右的近邻。

这里我们只作**定性讨论**，就不具体写出了。

它也是一组线性齐次方程，其解应和一维相同：

$$\mathbf{r}_k^{(l)} = \mathbf{u} A_h \exp \left[i(\omega t - \mathbf{R} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \cdot \mathbf{q}) \right]$$

指数函数表示各种原子的振动都具有共同的平面波的形式，

该表达式中 \mathbf{q} 是波矢，代表了传播方向。振幅也是矢量。

$\mathbf{u} A_n (A_{nx}, A_{ny}, A_{nz})$ 表示各原子位移分量的振幅有区别

代入方程后同样可以证明有解条件是 w^2 的一个 $3n$ 次方程式，从而给出了 **3n个解**：

$$w_j (j = 1, 2, 3, \dots, 3n)$$

即3n支色散曲线。分析表明，其中有3支，在 $q \rightarrow 0, w \propto q$,

且原胞内 n 个原子的振幅趋于相同，就是说在长波极限下整个原胞一起移动，所以这三个解类似弹性波，称声学支。另外 $3n-3$ 支的解在长波极限下描述原胞内原子的相对振动，是光学支振动。这和一维计算讨论结果是符合的。

三维结果同样要使用周期性边界条件， q 同样在第一布里渊区内取 N 个（原胞数）值。因此在波矢空间，每个 q 占据的体积是： N 分之一的倒格子体积 Ω^* ：

$$Q \Omega^* = \frac{(2p)^3}{\Omega}$$

即**每个q占据的体积为**：
其倒数是分布密度。

$$\frac{1}{N} \frac{(2p)^3}{\Omega} = \frac{(2p)^3}{V}$$

结论:

N个原胞每个原胞有**n个原子**的三维晶体,

晶体中格波的**支数** = 原胞内的自由度数: **3n**

其中 **3支为声学支** (1支纵波、2支横波)

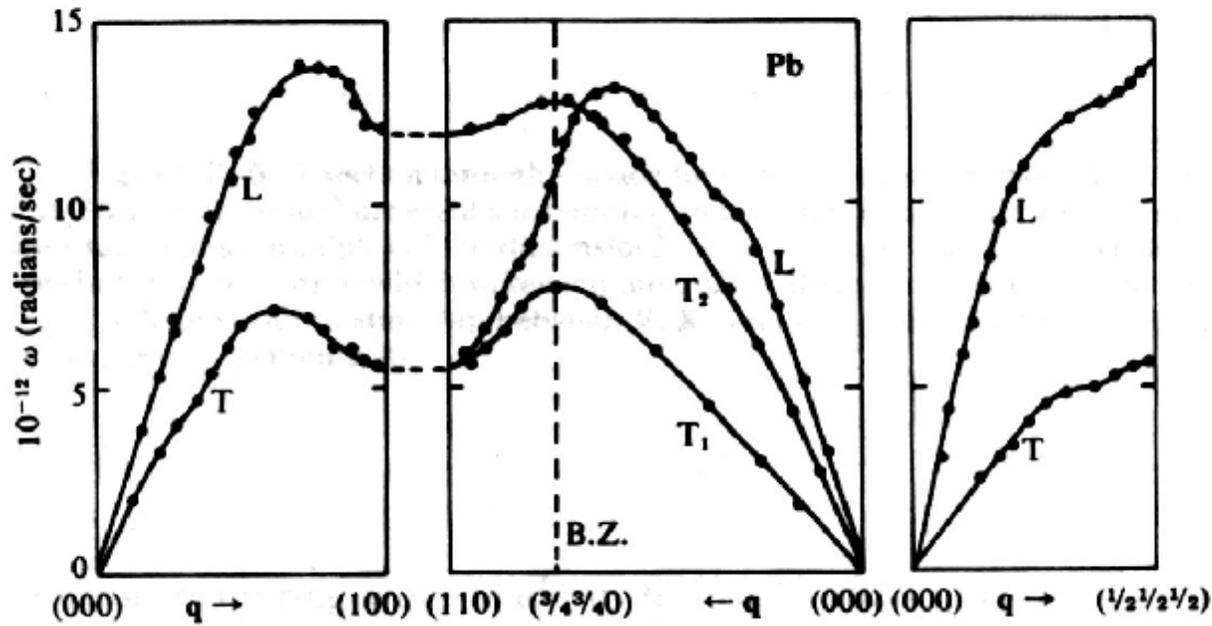
3n-3支为光学支 (也有纵波、横波之分)

晶格振动的**波矢量数** = 晶体的**原胞数 N**

晶格振动的**模式数** = 晶体的**自由度数 3nN**

以上结论是否正确, 只能依据实验结果来判定。

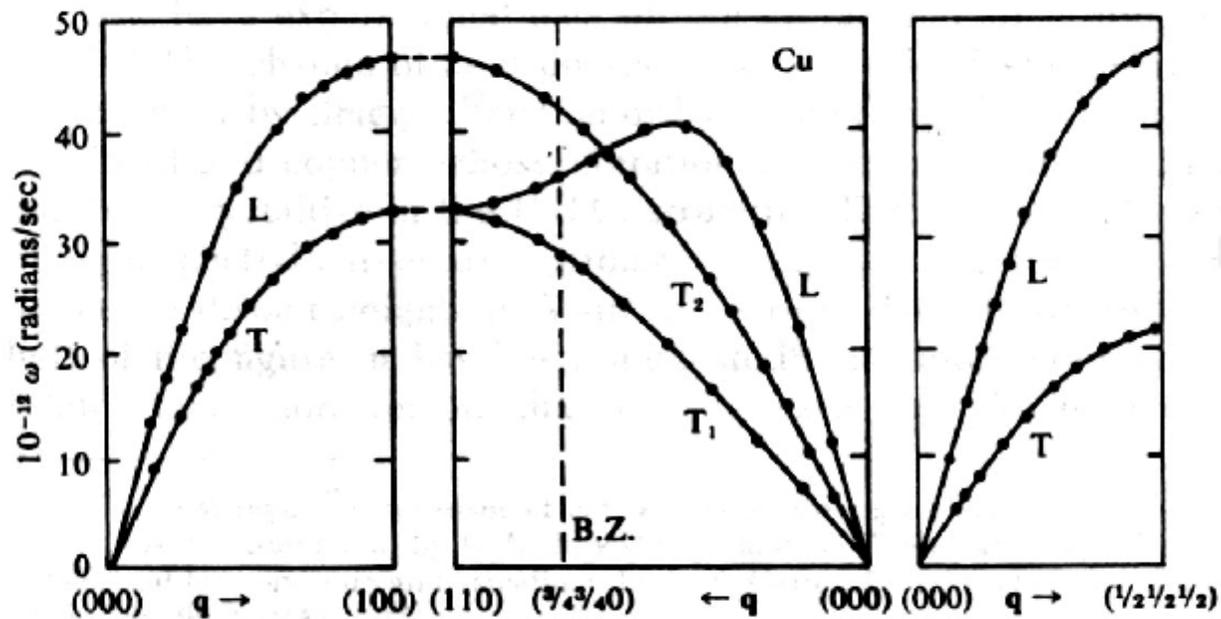
思考 Cu, 金刚石, NaI 晶体应该分别有几支色散关系?



Pb 的振动谱

fcc

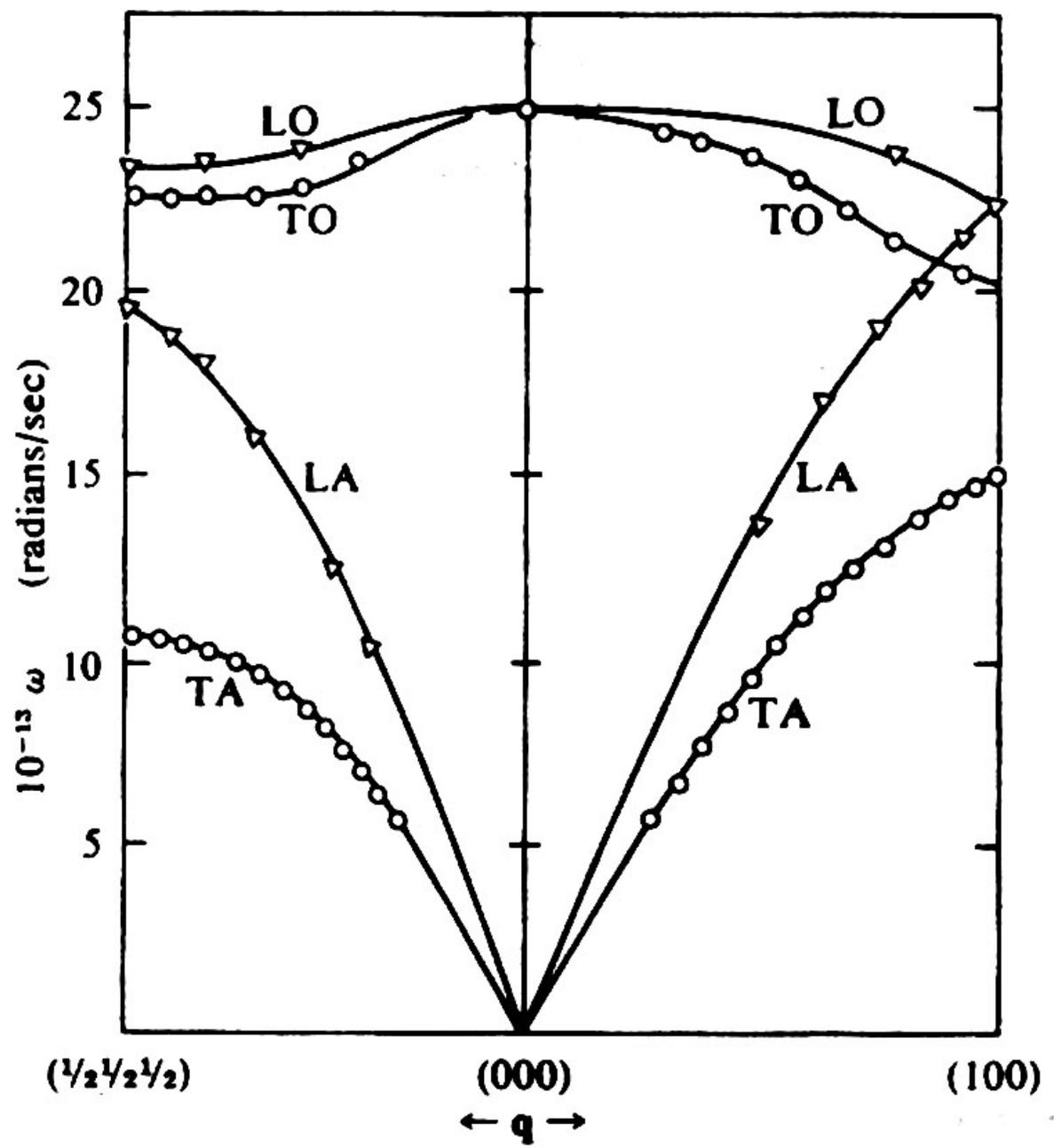
金属Pb 的格波谱
见黄昆书p103



Cu 的振动谱

fcc

见 Blakemore:
Solid State Physics
P96



金刚石的振动谱

见 Blakemore: Solid State Physics P112

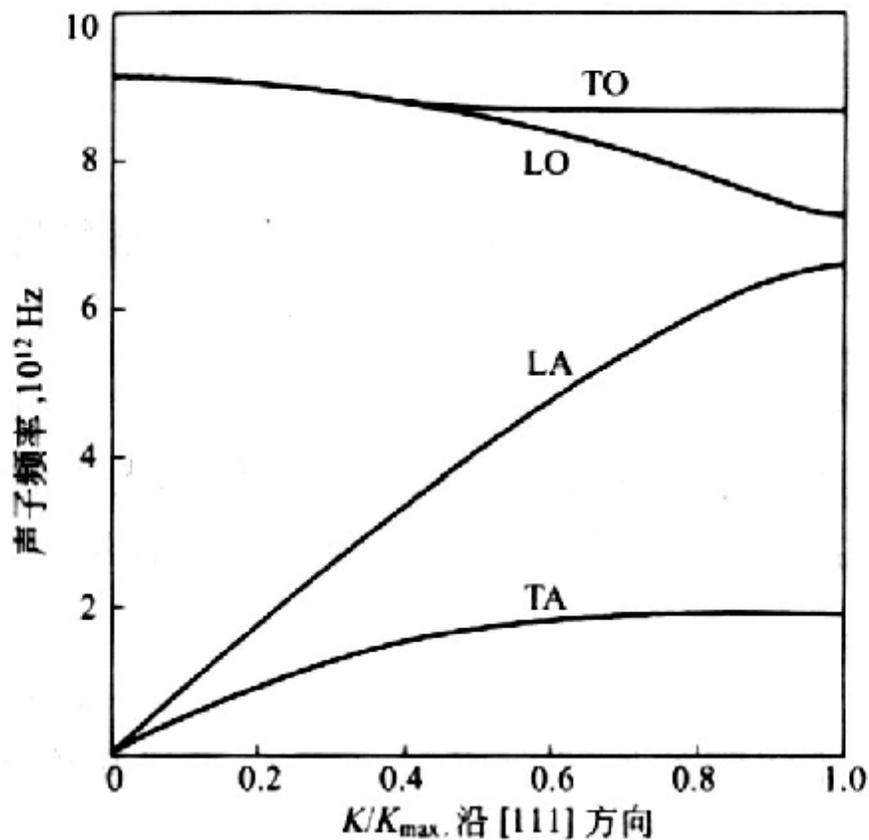


图 8 (a) 在 80K 下沿锗晶体 (111) 方向的声子色散关系。在布里渊区边界处, $K_{\max} = (2\pi/a) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$, 两个 TA 声子支是水平的; 在 $K=0$ 处, LO 支和 TO 支重合; 这也是锗晶体对称性的一个因果反映。这些结果是由 G. Nilsson 和 G. Nelin 利用中子非弹性散射得到的。

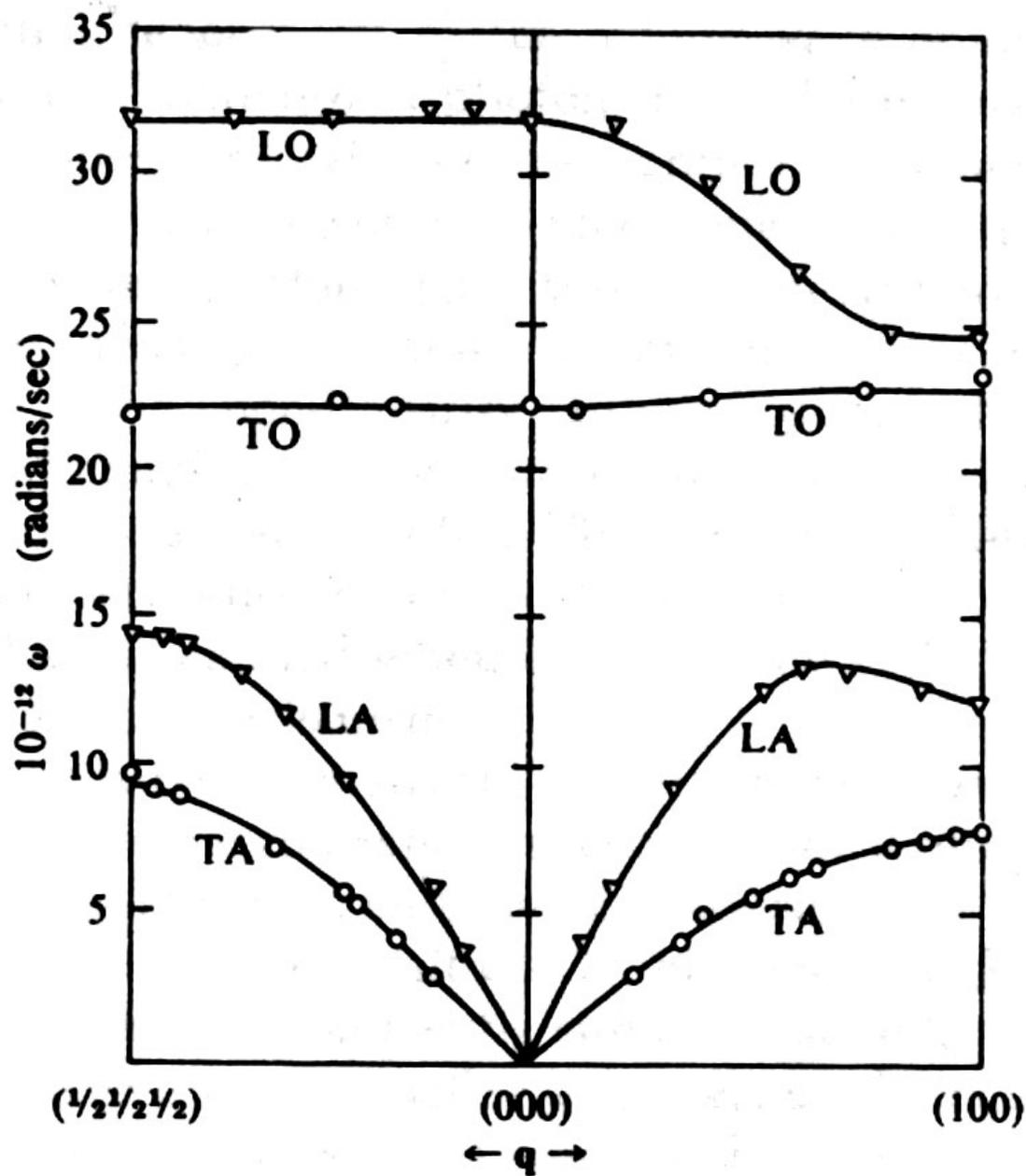
锗的格波谱 见 Kittel p72

硅的格波谱 见黄昆书 p102

GaAs 的格波谱

见黄昆书 p103

NaI 的色散曲线



见 Blakemore: Solid State Physics P111

四. 态密度函数 (Density of States): 参见Kittel 书p83

既然边界条件要求 q 在波矢空间取值是分立的, 就提出一个模式密度问题。

一维情况下的态密度:

一维情形, 我们曾指出: 波矢空间单位长度上的模式

数: $r(q) = \frac{L}{2p}$, 所以 dq 间隔内的模式数为: $\frac{L}{2p} dq$

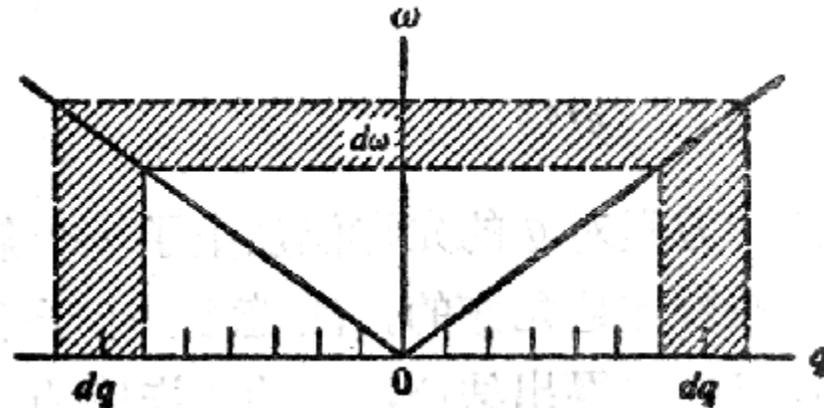
定义: **态密度** $g(\omega)$ **就是单位频率间隔内的状态数。**

$$\text{于是: } g(\omega)d\omega = \frac{L}{2p} dq \quad \therefore g(\omega) = \frac{L}{2p} \cdot \frac{dq}{d\omega}$$

注意到:

$$\omega(q) = \omega(-q)$$

有: $g(\omega) = \frac{L}{p} \frac{dq}{d\omega}$



一维单原子链晶格振动的态密度:

$$\text{因为: } \omega = 2\sqrt{\frac{b}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} a q \right| = \omega_m \left| \sin \frac{1}{2} a q \right|$$

$$\text{所以: } \frac{d\omega}{dq} = \frac{a}{2} \omega_m \cos\left(\frac{qa}{2}\right)$$

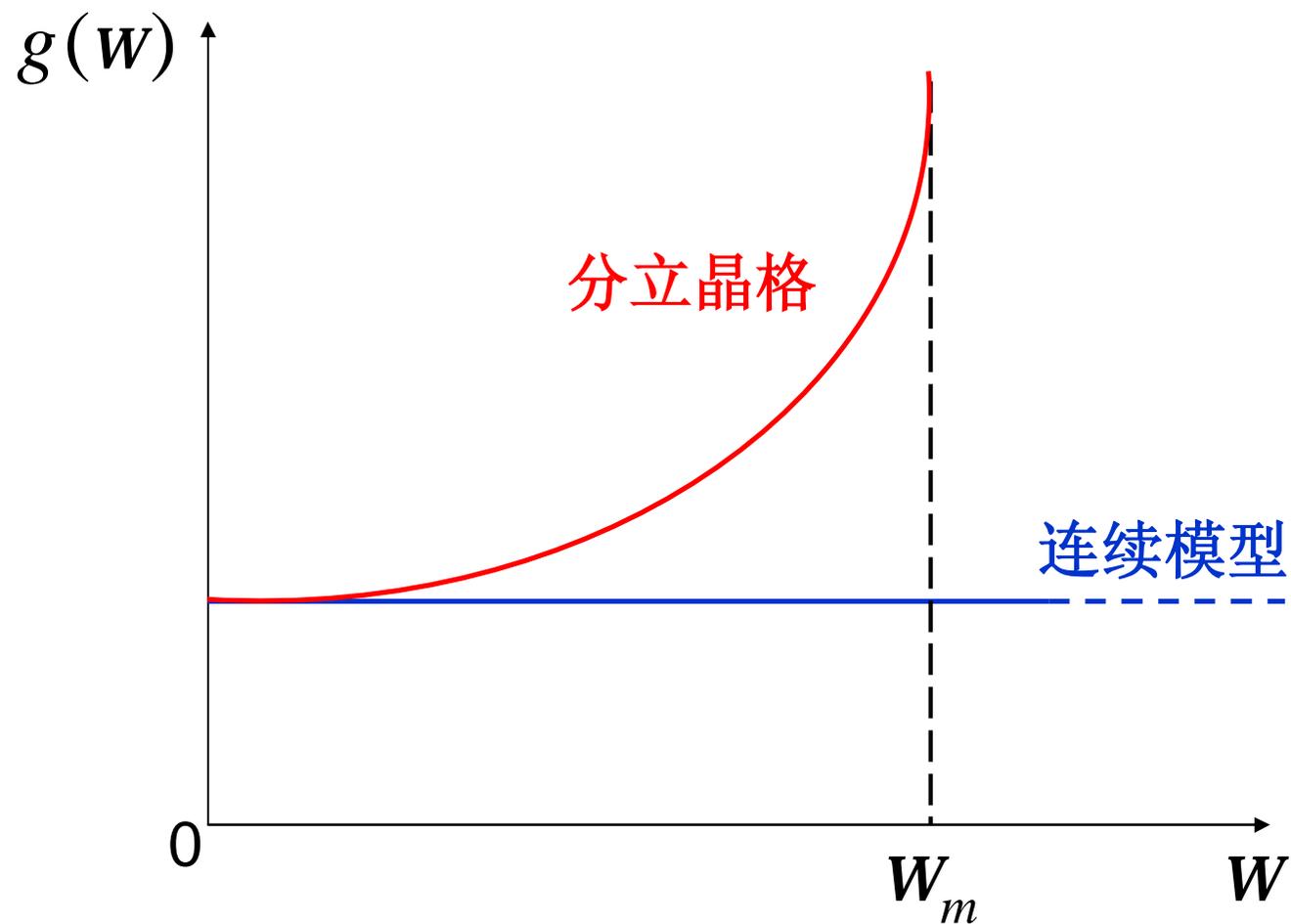
$$g(\omega) = \frac{L}{p} \cdot \frac{dq}{d\omega} = \frac{2N}{p} \left(\omega_m^2 - \omega^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

如是一维弹性波: $\omega = v_s q$

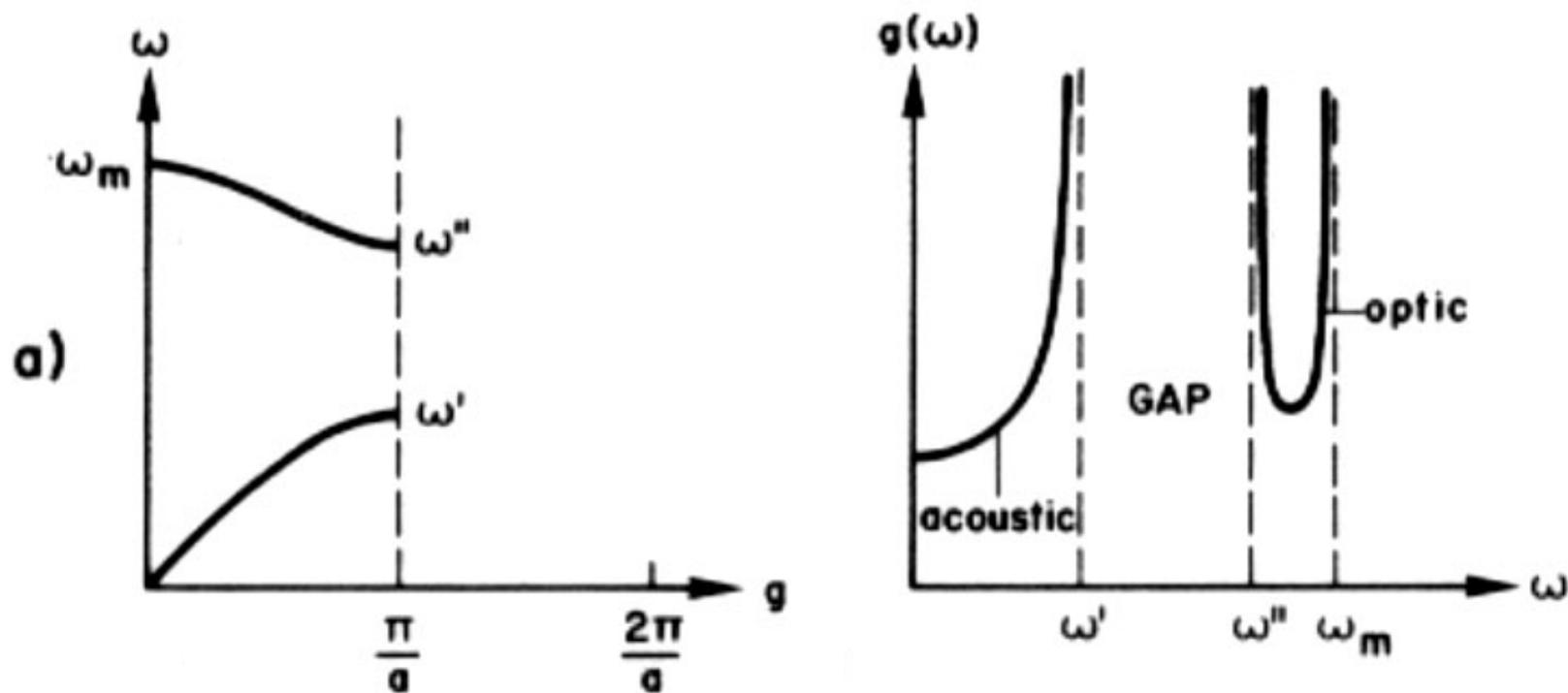
$$g(\omega) = \frac{1}{v_s} \cdot \frac{L}{p}$$

显然, 格波和弹性波是不同的。

分立晶格和连续模型的区别： $W > W_m, g(W) = 0$



同样方法也可以得到一维双原子链晶格振动的态密度，
它们共同的特点是：在布里渊区边界， $g(\omega) \rightarrow \infty$



三维情况下的态密度:

设一边长为 L 的立方体, 体积 $V = L^3$ 包含有 N^3 个原胞,

于是每个 q 值在波矢空间占据的体积是: $\left(\frac{2p}{L}\right)^3$

半径为 q 的球体积内的模式数目为: $\frac{4p}{3} q^3 \cdot \left(\frac{L}{2p}\right)^3 = \frac{V}{6p^2} q^3$

$q \rightarrow q + dq$ 球壳内的模式数: $\frac{V}{2p^2} q^2 dq$

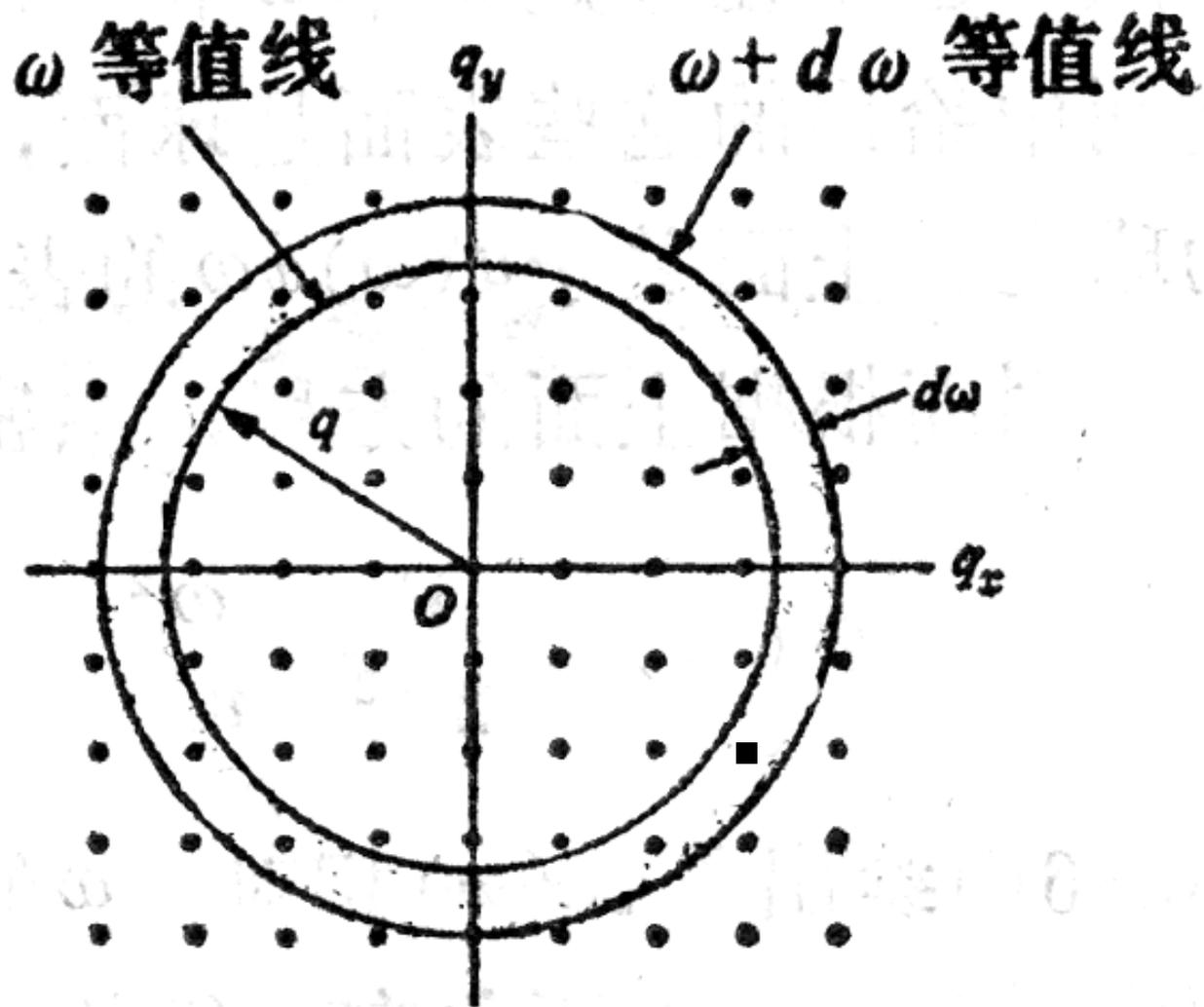
于是: $w \rightarrow w + dw$ 频率间隔内的模式数为:

$$g_j(w)dw = \frac{V}{2p^2} q^2 dq$$

$$g_j(w) = \frac{V}{2p^2} q^2 \cdot \frac{dq}{dw}$$

对一支色散关系而言:

在三维空间中传播的波的 q 的允许值及等频线示意图。

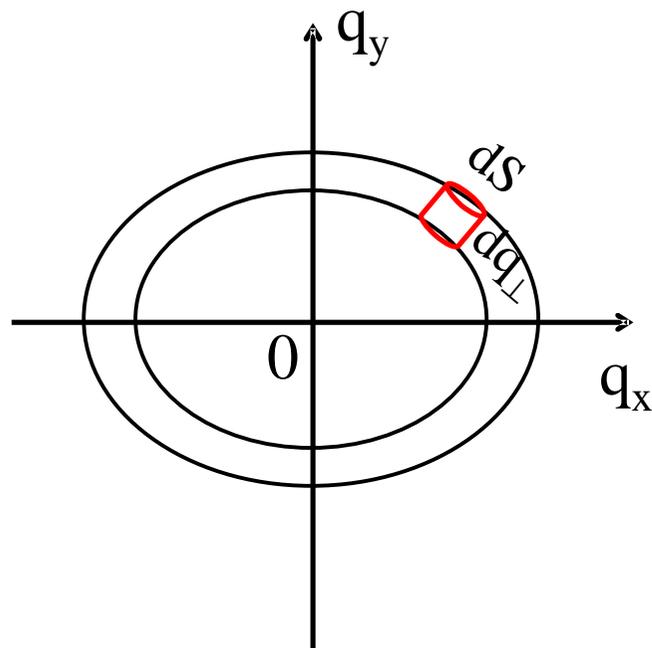


态密度 $g(\omega)$ 公式

在 q 空间中，处在 $\omega - \omega + d\omega$ 两等能面之间的振动模式数为（只考虑其中第 j 支格波）

$$\begin{aligned} g_j(\omega) d\omega &= \int_{\text{壳层}} r(\mathbf{q}) dt_{\mathbf{q}} \\ &= \frac{V}{8\pi^3} \int dS dq_{\perp} \end{aligned}$$

而由于 $dq_{\perp} \cdot |\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j| = d\omega$



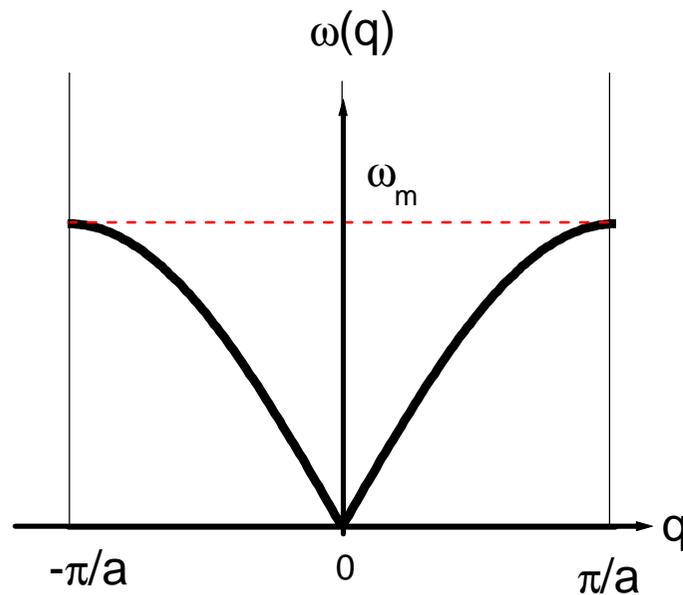
$|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q})|$ 表示沿等频率面的法线方向 $\omega_j(\mathbf{q})$ 的变化率因此:

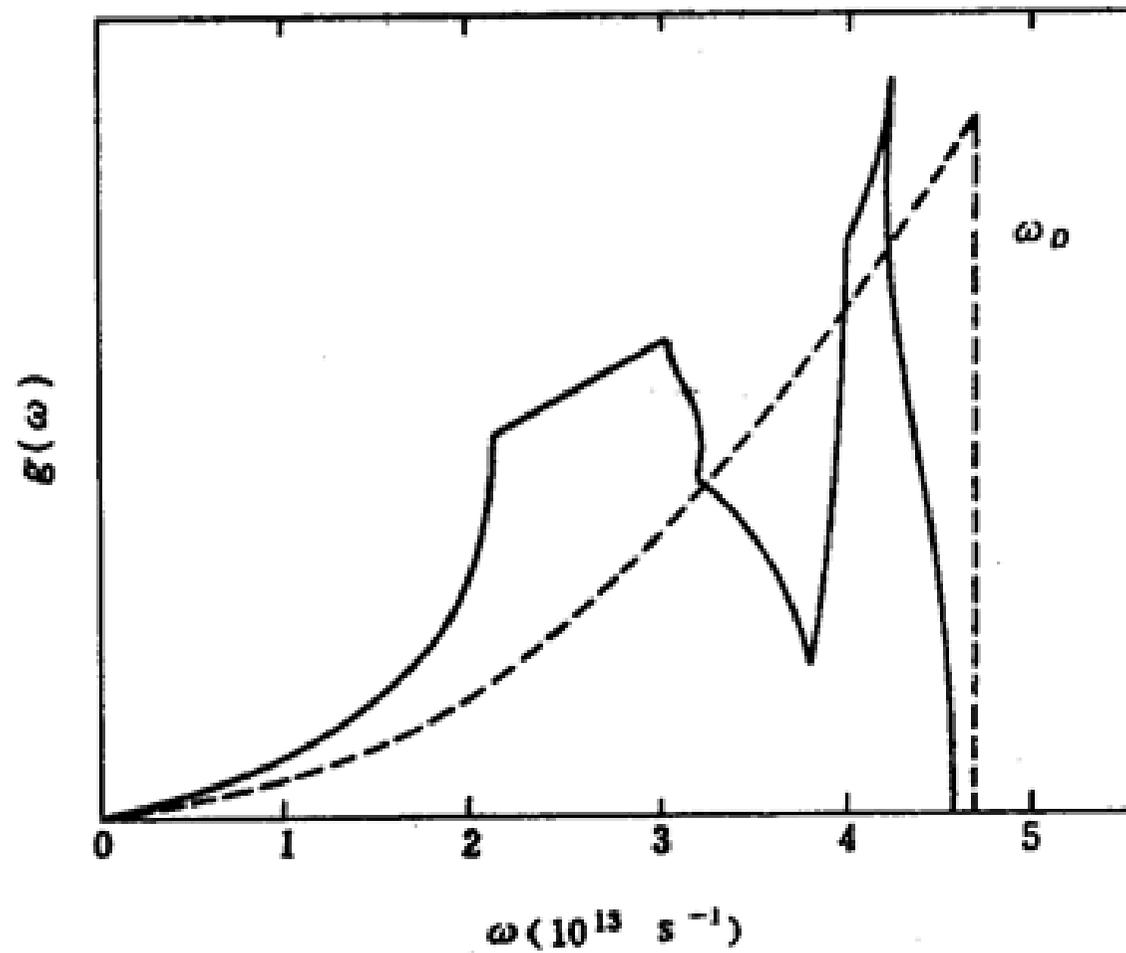
$$g_j = \frac{V}{8p^3} \oiint \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q})|}$$

如果有一支晶格振动的色散关系已知, 即可根据上式计算 $g(\omega)$ 。

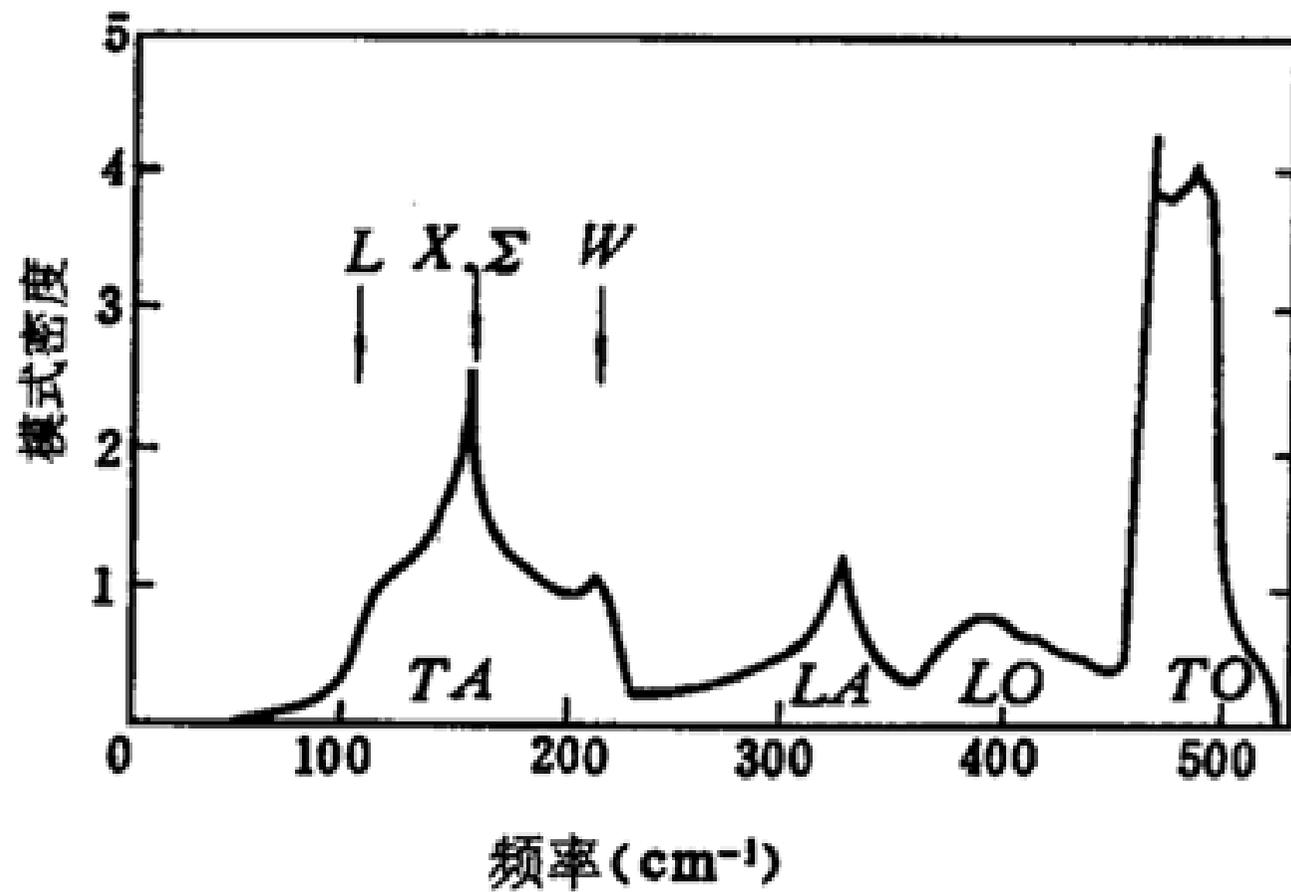
例: 求一维单原子链的模式密度

$$\begin{aligned} g(\omega)d\omega &= r(q) \cdot 2dq \\ &= 2 \cdot \frac{L}{2p} \cdot \left| \frac{dq}{d\omega} \right| d\omega \end{aligned}$$





实际（Cu）晶格振动模式密度（声子态密度）与Debye模型下态密度的比较

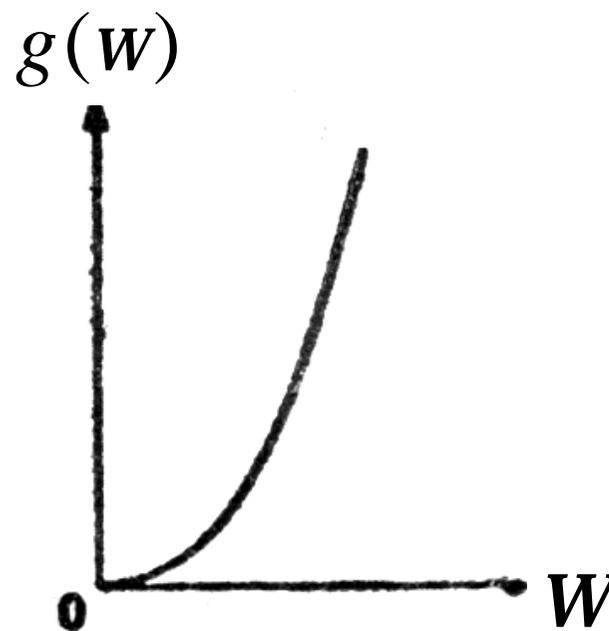


Si晶格振动模式密度。注意同Cu的模式密度的区别。

弹性波近似下的态密度:

$$W = v_s q \quad g(W) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{W^2}{v_s^3}$$

态密度曲线呈抛物线
变化是弹性波的标志。



在实际计算弹性波态密度时，要注意晶体的弹性波速度是方向的函数，例如立方晶系有： $v_{\mathbf{p}}, v_{\perp}$ 之分。

公式中声速应是几种声速的平均值，考虑到每个q支对应 3 支色散关系，弹性波的态密度函数应表示为：

$$g(W) = \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{W^2}{v_s^3}$$

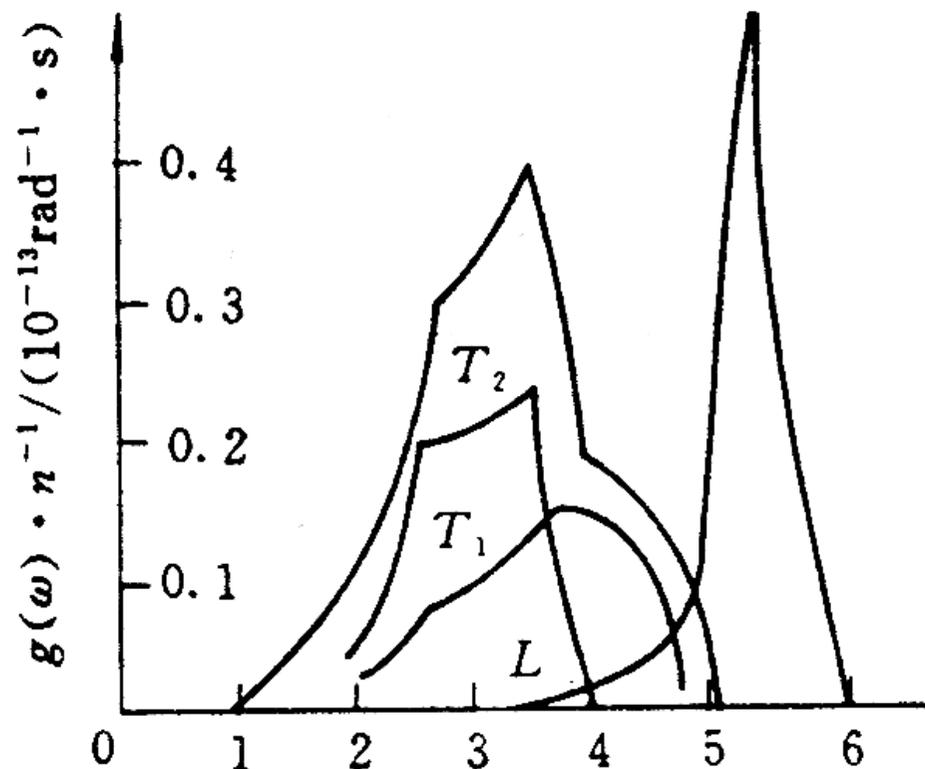
实际晶体的态密度:

晶体的态密度函数原则上可以从理论上通过上述公式计算, 先求出每支色散曲线相应的态密度: $g_j(\omega)$

每个原胞有 n 个原子的晶体的总的态密度函数是:

$$g(\omega) = \sum_j^{3n} g_j(\omega)$$

右图是金属 Al 的晶格振动态密度合成图, 总态密度是两支横波和一支纵波的叠加。



五. 近似条件与使用范围:

在经典力学的范畴内，通过对粒子运动方程的讨论，我们对格波进行了描述，得到很多很多新鲜的概念和图像，今后我们将不断地应用这些概念去理解晶体性质，特别是辐射波和晶体的相互作用等。但我们必须记住上面推导中使用了许多近似条件，因而也限制了结果的使用范围。这是我们必须注意到的。

最近邻近似:

只考虑了最近邻作用，有时为了拟和实验曲线，还必须考虑次级或更多级的紧邻作用。

简谐近似:

体系的势能函数只保留至二次方项，称为简谐近似，是我们能够求解问题的关键，即便是必须考虑了三次以上的非谐项，也只能通过修订简谐近似的结果来处理。

玻恩-卡门周期性边界条件:

或者说Born-Karman近似，使用该近似最初是为了便于求解有限体积下的原子运动方程，避免由于边界原子的差异给联立方程求解带来的困难。但使用该边界条件推出的结论却完全得到了实验结果的证实，这充分表明了使用该周期性边界条件的合理性。

至目前为止，尚未找到其它边界条件可以获得与实验更加符合的结果，所以周期性边界条件成为我们处理的晶格振动唯一选项。

绝热近似:

上面的讨论中，我们把原子当作没有结构的质点来处理，唯一的属性是具有质量 m ，显然这是一种近似。原子是由原子核和核外电子组成的，在大多数场合，我们只需要把自由电子突出出来，而把其它电子和原子核看成刚性连在一起的离子实来处理，这种**把自由电子和离子实分开处理的方法称为绝热近似**。在绝热近似下，我们可以把离子实当作质点来单独处理，而认为自由电子的运动不会影响到离子实的振动状态。但严格说来，离子运动会引起电子云的畸变，而电子的运动也会影响到离子振动，所以离子的运动必须和电子的运动一起考虑。然而离子比电子质量重 10^3-10^5 倍，而运动速度 (10^3) 又比电子运动速度 (10^6) 慢几千倍，所以目前讨论离子的运动时，可以近似的认为电子能很快适应离子位置的变化，在离子运动的任何一个瞬间，电子都处于基态；当以后讨论自由电子的运动时，我们也可以认为离子是静止不动的，电子在一个静止的离子构成的周期势场中运动。

本节小结:

由于原子之间存在着相互作用，任何一个原子对其平衡位置的任何偏离都将以波的形式传遍整个晶体，在简谐近似下，任何运动都可以看成是许多简谐平面波的线性叠加，可以证明一个有 N 个原胞，每个原胞有 n 个原子的晶体，最多可存在着 $3nN$ 种振动模式的平面波（以 ω 和 q 数值和偏振状态为特征）。

特别需要指出：

本节给出格波解都是运动方程的特解，按照微分方程理论，任一原子的通解应是这 $3nN$ 个特解即 $3nN$ 个独立模式的叠加。即晶体中原子的任何运动都可以分解为它所允许的简谐波的叠加。

通过 3.2 节的进一步讨论，第 n 个原子在 t 时刻的位移应该表示为：

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

其中 Q_q 是简正坐标，它表述的是整个晶体所有原子都参与的集体运动。