

第三章 晶格振动和声子

- 3.1 晶格振动
- 3.2 声子：晶格振动的量子化
- 3.3 固体热容的量子理论
- 3.4 声子相互作用
- 3.5 声子探测
- 3.6 Summary: Part I

3.1 晶格振动

3.1 晶格振动

弹性应变和弹性波

一维原子链的振动

格波

一维双原子链的晶格振动

三维晶格振动

周期性边界条件

Introduction

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：固体的力学性质、热学性质，（包括固体热容，热膨胀，热传导，融化等），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。

最早人们把固体当成是连续介质来处理，研究固体在外界刺激下的形变以及各种波的传播。晶格振动的研究始于 19 世纪初。Cauchy 采用相互作用为中心力的原子模型研究了固体力学性质和弹性波传播，取得了部分成功。

但真正促使晶格振动的研究是从固体热容研究开始的。1819 年 Dulong 和 Petit 发现室温下绝大多数固体元素的比热（同等质量物质的热容和水的比热之比）乘以原子量是常数。用现代人的说法是固体元素的摩尔热容是 $3R$ 。显著的例外是钻石，其室温摩尔热容小于 R 。

随着低温技术的进步，19 世纪末 - 20 世纪初人们发现低温下固体热容量偏离 Dulong-Petit 定律。为了解释这个结果，Einstein 利用 Planck 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）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 Blackman 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。黄昆先生在此基础上系统地研究可晶格振动，取得了突出的成就，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。

一、弹性应变和弹性波

晶体力学和热学性质的研究最早是忽略晶体的原子结构，把固体当成是连续介质来处理，研究固体在外界刺激下的形变以及各种波的传播。但从原子论出发，我们可以更准确地从微观角度来理解晶体的各种性质，包括计算在连续介质理论里人为引入的各种维象系数（例如弹性系数、热容等），以及这些系数之间的关系。

连续介质理论里一个非常重要的概念是形变和应力。固体的形变有线度变化（某个方向的长度变化）和体积变化之分。大多数情况下，体积变化也伴随着形状变化。固体的形变可以由外力引起，也可能是温度所致。

发生形变后会受到原子之间相互作用力的反抗，从而在固体内部产生恢复力，它与作用到物体上的外力相抗衡。当形变小的时候，为弹性形变，即导致形变的力消失或停止后，形变消失、点阵中的粒子可逆地回到初始的平衡位置的情况。当形变大时，发生塑性形变，外力消失时粒子无法回复到平衡位置，形变不会消失。这里只讨论弹性形变情况。

一、弹性应变和弹性波

固体的形变通常用应变（绝对形变与原始值之比）来描述，内部产生的抵抗形变的弹性回复力用应力来描述，描述的是作用到单位面积上的力，量纲和压强相同。在弹性形变时，应力和应变满足 Hooke 定律，二者成线性关系。

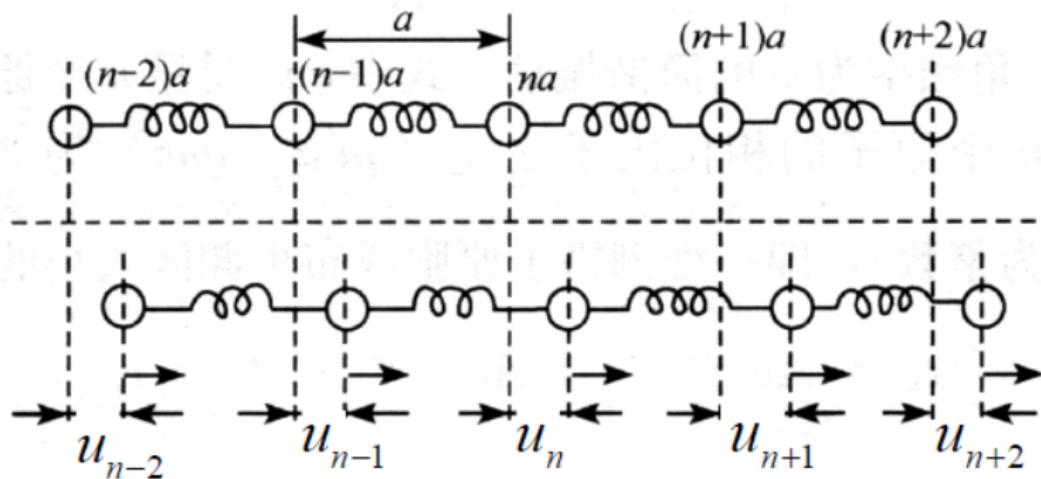
在三维里，应变和应力是对称的 3×3 张量，都有 6 个独立分量。描述二者之间的关系弹性模量是对称的 6×6 张量，有 21 个独立分量。因此在三维里这是一个非常复杂的问题。感兴趣的话可以参看 Kittel 书。我们这里以最简单的只考虑纵向运动的一维原子链为例子。

一维原子链的是一个非常好的 toy model，它既简单可解，又能较全面地表现出晶格运动的基本特点。从这里得到的概念可以很容易应用于高维结果。

我们暂时只考虑经典问题，不考虑量子效应。

二、一维单原子链的振动

- N 个质量为 M 的原子在直线上排成原子链，平衡时等间隔 a 排列，相邻原子距离为 a ，第 n 个粒子处在 $x_n = na$ 。



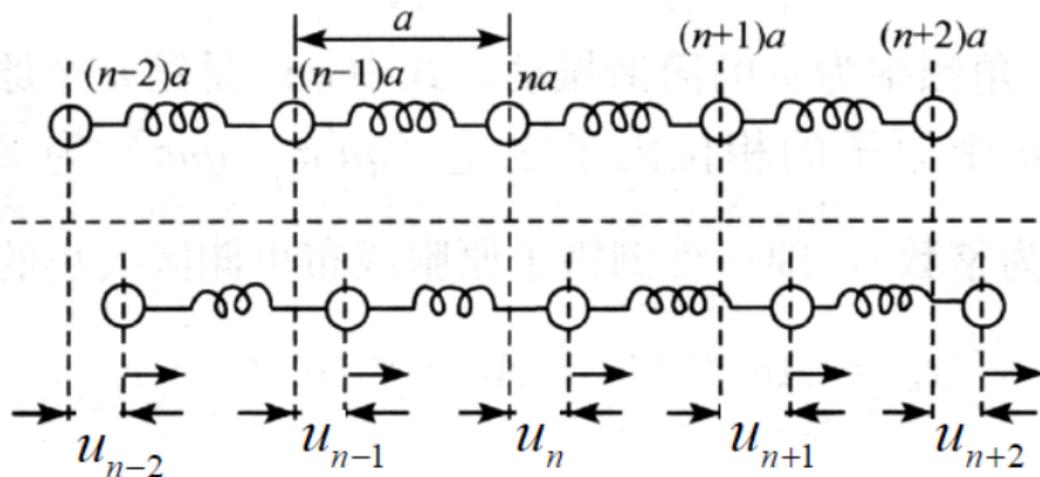
二、一维单原子链的振动

● 形变 \Rightarrow 原子偏离平衡位置: $x_n \rightarrow x'_n = x_n + u_n$

$$x_m = x_n + \Delta x \rightarrow x'_m = x_m + u_m = x_m + \Delta x + u_m$$

$$\Delta x' = x'_m - x'_n = x_m + u_m - x_n - u_n = \Delta x + \Delta u = \left(1 + \frac{\Delta u}{\Delta x}\right) \Delta x$$

$$= (1 + e) \Delta x \quad e = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad \text{应变}$$

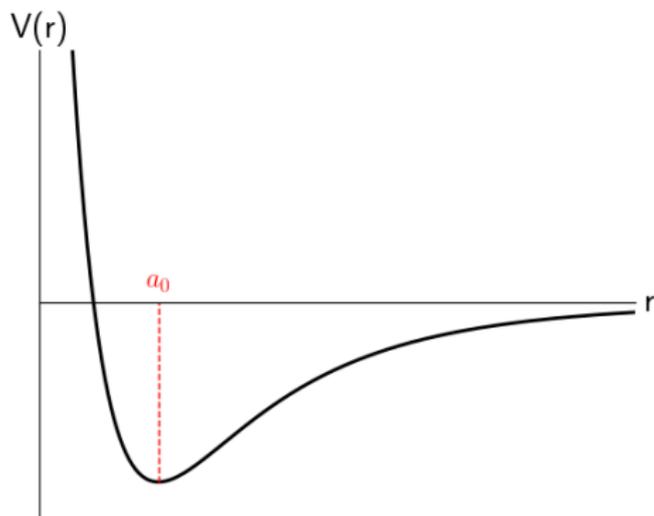


原子间相互作用

- 只考虑最近邻原子之间的相互作用，距离为 r 时，相邻两个粒子之间的作用势

$$V(r) = V(a) + V'(a)(r - a) + \frac{\beta}{2}(r - a)^2 - \frac{\gamma}{3!}(r - a)^3 + \dots$$

- 平衡时每个粒子受力为零， $\Rightarrow V'(r = a) = 0 \Rightarrow$ 上式 $(r - a)$ 的一阶项为零。



Hooke 定律

考虑均匀形变情况，即假设每个原子相对形变都相同 $x'_{n+1} - x'_n = a + u$ ，那么在内部的原子左右受力相同，净力为零，原子可以保持静止状态。左边邻居对原子的作用力为

$$f = -\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{u} = -\frac{\partial V}{\partial u} = -\beta u = -\beta a \frac{u}{a} = -\beta a e = -Y e$$

☞ 这就是 Hooke 定律。其中 $e = \frac{u}{a}$ 是应变； $Y = \beta a$ 是杨氏模量。

把这个原子链当成弹簧，那么形变之后总长度变化 $\Delta L = Nu$ ，

$$F = -\beta u = -\frac{\beta a}{Na} Nu = -\frac{Y}{L} \Delta L = -K \Delta L$$

☞ 这里我们从微观模型出发，推导出宏观的弹性定律，并得到唯象参数。

晶格运动方程

如果每个原子相对形变不同，那么原子感受到的力不为零，就会运动起来。假设 t 时刻，第 n 个原子处于 $x'_n = x_n + u_n(t) = na + u_n(t)$ 。只考虑最近邻原子的相互作用，那么该原子受到的力为

$$f_n = -\beta(u_n - u_{n-1}) - \beta(u_n - u_{n+1}) = \beta(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n)$$

由 Newton 第二定律，这个原子的运动方程为

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = M \frac{d^2 x'_n}{dt^2} = f_n = \beta(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n)$$

弹性波近似

原子在平衡位置附近振动时，会以波的形式传播出去。当波长很长时， u_n 随位置变化不大，可以用连续介质近似，

$$x_n \rightarrow x'_n = x_n + u_n \Rightarrow x'(t) = x + u(x, t) \quad \text{连续化}$$

$$f_n = \beta(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n) \quad n \text{ 原子受力}$$

$$\Rightarrow \beta[u(x-a) + u(x+a) - 2u(x)] = \beta a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad \text{保留到二阶项}$$

带入运动方程可以得到弹性波波动方程

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{M}{\beta a^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

$$\Rightarrow v_s = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}} = \sqrt{\frac{\beta a}{M/a}} = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad \text{声速, } \rho = \frac{M}{a}: \text{质量密度}$$

弹性波色散关系

弹性波波动方程具有平面波解。单色波， q ， ω

$$u(x, t) = u_q e^{i(qx - \omega t)}$$

其中 u_q 为振幅， ω 为角频率， q 为波矢，它和波长 λ 之间的关系为 $|q| = 2\pi/\lambda$ 。

带入波动方程，可以得到色散关系

$$\omega^2 = v_s^2 q^2 \quad \Rightarrow \quad \omega = v_s |q|$$

真实运动是这些弹性波的叠加，

$$u(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dq u_q e^{i(qx - \omega t)}$$

在线性区 u_q 由初始条件以及边界条件决定。例如固定边界时，只有在 $q = q_n = 2n\pi/L$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 时 u_q 才不为零。此时弹性波是各种驻波的叠加。

晶格波动方程

现在我们不考虑弹性波近似，考虑每个原子的运动。第 n 个原子的运动方程为

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n)$$

忽略边界和内部原子的区别，一维原子链上的每个原子具有相同的运动方程。有 N 个原子时，我们得到 N 个联立的线性齐次方程。这组方程有一个类似于弹性波的解

$$u_{nq}(t) = A_q e^{i(qna - \omega t)}$$

把这个解带到格点运动方程里，可以得到

$$-M\omega^2 A_q e^{i(qna - \omega t)} = \beta \left\{ A_q e^{i[q(n-1)a - \omega t]} + A_q e^{i[q(n+1)a - \omega t]} - 2A_q e^{i(qna - \omega t)} \right\} \Rightarrow$$

$$-M\omega^2 = \beta [e^{-iqa} + e^{iqa} - 2] = -2\beta(1 - \cos qa) = -4\beta \sin^2 \frac{qa}{2}$$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = \frac{2v_s}{a} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

色散关系

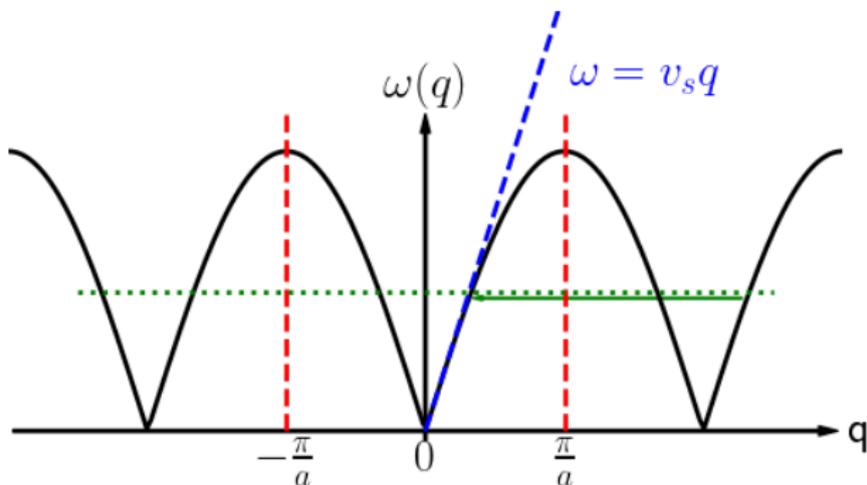
格波

晶格波动方程的一个解

$$u_n(t) = A_q e^{i(qna - \omega t)} \quad \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

- 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。
- 所有原子都同时以相同的频率 ω 和相同的振幅 A_q 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 。
- 格波与连续介质弹性波 ($u(x,t) = u_q e^{i(qx - \omega t)}$) 解的形式相同，但连续介质弹性波中的 x 是可以连续取值的；而在格波只有在孤立的格点 ($x=na$) 上才有值。
- 和弹性波一样，真实运动是各种 q 的格波的叠加，允许的 q 以及 A_q 有边界条件以及初始条件决定。

色散关系

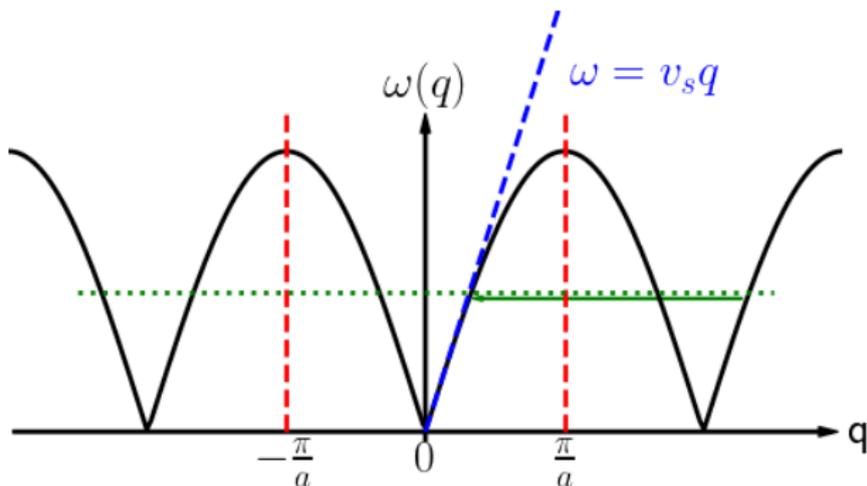


- 格波和弹性波的色散关系在长波极限下相同
($|q| = 2\pi/\lambda \rightarrow 0 \Leftrightarrow \lambda \rightarrow \infty$)

$$\omega_{\text{弹性波}}(q) = v_s |q|$$

$$\begin{aligned}\omega_{\text{格波}}(q) &= 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \frac{qa}{2} \right| \\ &= \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}} |q| = v_s |q|\end{aligned}$$

色散关系



- 随着 $|q|$ 的增长，格波的 ω 数值逐渐偏离线性关系，变得平缓，在第一布里渊区边界，格波频率达到极大值。

$$q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a} \quad \omega \rightarrow \omega_{max} = \omega\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$$

布里渊区

$$u_n(t) = A_q e^{i(qna - \omega t)}$$

- 色散关系具有周期性

$$\omega(q) = \omega\left(q + l \frac{2\pi}{a}\right) = \omega(q + G_l)$$

$$G_l = l \frac{2\pi}{a}$$

一维单原子链的倒格矢

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

- 格波的简约性

格波解也具有周期性: $e^{i(q+G_l)na} = e^{iqna+i2ln\pi} = e^{iqna}$

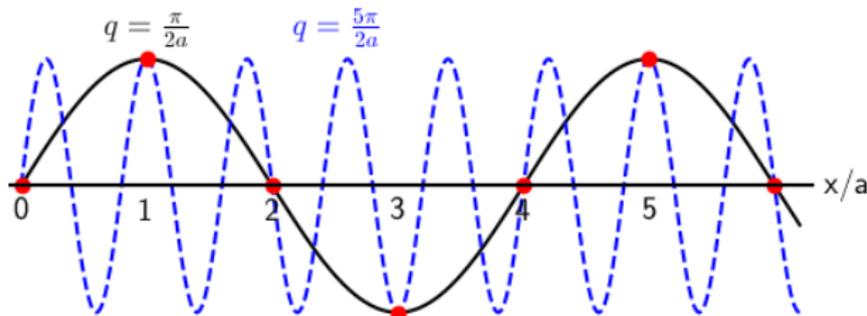
把 q 改变 $2\pi/a$ 的整数倍后, 所有原子的振动实际上没有任何区别。因此 q (对应波长 $\lambda = 2\pi/q$) 和 $q + G_l$ (对应波长 $\lambda = 2\pi/(q + G_l)$) 描述相同的运动。这种性质称为格波的简约性。

- 第一布里渊区

为了避免某一频率的格波有很多波矢 / 波长与之对应的问题, 我们可以把 q 取值范围限制在第一布里渊区内。

$$-\frac{\pi}{a} \leq q < \frac{\pi}{a}$$

格波的简约性



- 上图是 $t = \pi/(2\omega)$ 时 $q_1 = \frac{\pi}{2a}$ ($\lambda_1 = 4a$) 和 $q_2 = q_1 + G_1 = \frac{5\pi}{2a}$ ($\lambda_2 = 4a/5$) 的连续介质弹性波 (实线和虚线) 和格波 (圆点) 位移的实部
- 对于连续介质弹性波, 位移在所有点都有定义, 因此这两个波矢对应两种不同的振动。但是对于格波而言, 只有在离散的格点上才能定义位移, 这两个波矢给出了完全相同的振动, 我们无法区分这两个波矢。对于格波而言, $q \Leftrightarrow q + G_1$ 。这是格波与连续介质弹性波的重大区别。为了简化问题, 在处理格波时可以把波矢取值限制在第一布里渊区内。

群速度和相速度

相速度 v_p 是单色波位相传播速度。

群速度 v_g 是中心频率为 ω ，中心波矢为 q 的波包中心的传播速度，它是合成波能量和动量的传播速度。

- 弹性波里的相速度和群速度相等，都是 v_s
- 在第一布里渊区中心 (Γ 点)，格波的相速度和群速度也都是 v_s

$$v_p(q) = \omega/q = \frac{2}{q} \sqrt{\frac{\beta}{M}} \sin \frac{qa}{2} = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}} \frac{\sin qa/2}{qa/2} = v_s \frac{\sin qa/2}{qa/2}$$

$$v_g(q) = \frac{\partial \omega}{\partial q} = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}} \cos qa/2 = v_s \cos qa/2$$

$$v_s = v_g(q \rightarrow 0) = v_p(q \rightarrow 0)$$

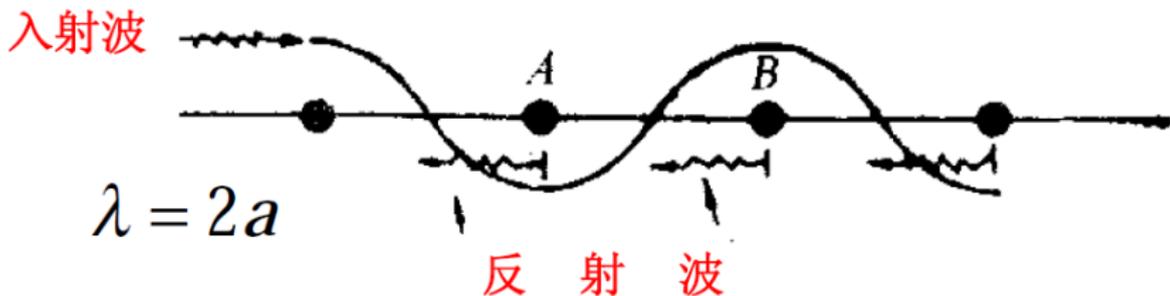
群速度和相速度

- 在第一布里渊区边界格波的群速度为零。

$$q = \pm \frac{\pi}{a}, \quad \lambda = 2a, \quad v_g = v_s a \cos \frac{\pi}{2} = 0。$$

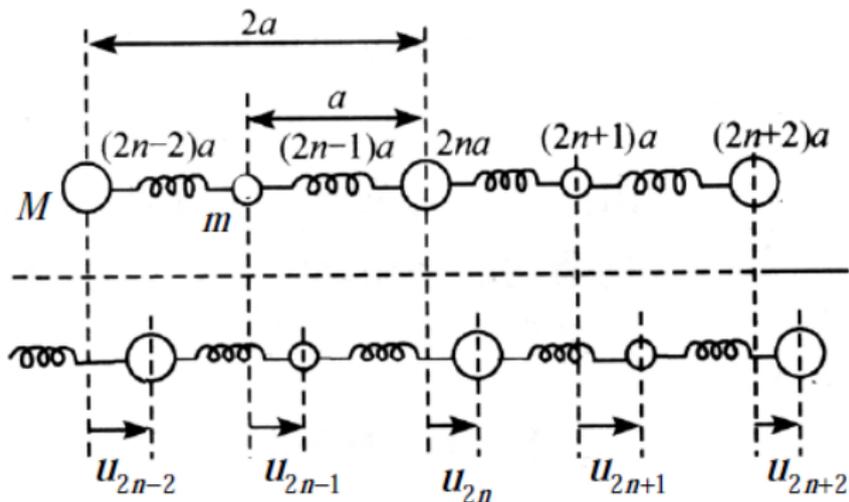
这可以借助波在晶格里受到的散射来理解。

当波长 $\lambda = 2a$ 的波入射时，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，也同样显示了布里渊区边界的特征。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。



三、一维双原子链的晶格振动

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 u_{2n} 和 u_{2n+1} 。



一维双原子链的晶格振动方程

只考虑近邻原子间的弹性相互作用，则运动方程为：

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

取方程的解为

$$u_{2n}(t) = A_q e^{i(q2na - \omega t)} \quad u_{2n+1}(t) = B_q e^{i[q(2n+1)a - \omega t]}$$

这种解仍然是具有平面波形式，但是两种原子的振幅不同。带入运动方程得到

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_q &= \beta(B_q \cos qa - 2A_q) \\ -m\omega^2 B_q &= \beta(A_q \cos qa - 2B_q) \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} (M\omega^2 - 2\beta)A_q + 2\beta \cos qa B_q &= 0 \\ (m\omega^2 - 2\beta)B_q + 2\beta \cos qa A_q &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} M\omega^2 - 2\beta & 2\beta \cos qa \\ 2\beta \cos qa & m\omega^2 - 2\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_q \\ B_q \end{pmatrix} = 0$$

写成矩阵形式

双原子链里的格波

从矩阵形式容易看出有非零解的条件是其行列式为零

$$0 = \begin{vmatrix} M\omega^2 - 2\beta & 2\beta \cos qa \\ 2\beta \cos qa & m\omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} = (M\omega^2 - 2\beta)(m\omega^2 - 2\beta) - (2\beta \cos qa)^2$$
$$= Mm \left[\omega^4 - 2\beta \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \omega^2 + \frac{(2\beta)^2}{Mm} (1 - \cos^2 qa) \right]$$

$$0 = \omega^4 - \frac{2\beta}{\mu} \omega^2 + \frac{(2\beta)^2 \sin^2 qa}{Mm}$$

$$\text{约化质量: } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\beta}{\mu} \pm \sqrt{\frac{\beta^2}{\mu^2} - \frac{4\beta^2 \sin^2 qa}{Mm}}$$

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}$$

$$\frac{A_q^{\pm}}{B_q^{\pm}} = \frac{2\beta \cos qa}{2\beta - M\omega_{\pm}^2(q)} = \frac{2\beta - m\omega_{\pm}^2(q)}{2\beta \cos qa}$$

两种原子振幅比

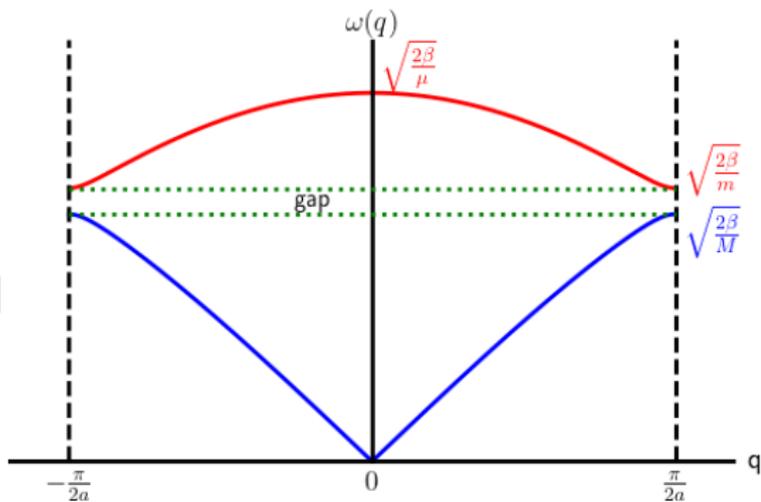
一维双原子链得到了两个解，两种色散关系，它们都是 q 的周期函数，和一维单原子相同的讨论可知， q 取值范围也在第一布里渊区 $(-\frac{\pi}{2a} \leq q < \frac{\pi}{2a})$ 内。此时点阵基矢是 $2a$ ，倒易点阵基矢是 $G = \frac{\pi}{a}$ 。

色散关系

- 在第一布里渊区中心,
 $q \approx 0$

$$\omega_-(q) = \sqrt{\frac{2\beta}{M+m}} |\sin qa|$$

$$\frac{A^-(q)}{B^-(q)} \approx 1$$

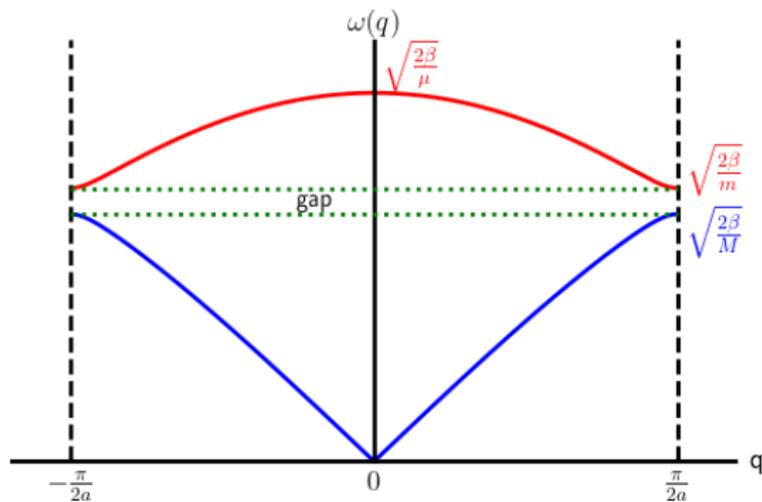


$$\begin{aligned} \omega_-(q \sim 0) &= \sqrt{\frac{\beta}{\mu}} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\mu^2 \sin^2 qa}{Mm}} \right]^{1/2} \approx \sqrt{\frac{\beta}{\mu}} \left[\frac{2\mu^2 \sin^2 qa}{Mm} \right]^{1/2} \\ &= \sqrt{\frac{2\mu\beta}{Mm}} |\sin qa| = \sqrt{\frac{2\beta}{M+m}} |\sin qa| \\ \frac{A_-(q)}{B_-(q)} &= \frac{2\beta \cos qa}{2\beta - M\omega_-^2(q)} = \frac{\cos qa}{1 - [M/(M+m)] \sin^2 qa} = 1 + O((qa)^2) \end{aligned}$$

色散关系

- 在第一布里渊区中心,
 $q \approx 0$

$$\omega_+(q) = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$$
$$\frac{A^+(q)}{B^+(q)} \approx -\frac{m}{M}$$



$$\omega_+(q \sim 0) = \sqrt{\frac{\beta}{\mu} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\mu^2 \sin^2 qa}{Mm}} \right]^{1/2}} = \sqrt{\frac{\beta}{\mu} \left[2 - 2\frac{\mu^2 \sin^2 qa}{Mm} \right]^{1/2}}$$
$$\approx \sqrt{\frac{2\beta}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{2(M+m)} \sin^2 qa \right)}$$

$$\frac{A_+(q)}{B_+(q)} = \frac{2\beta \cos qa}{2\beta - M\omega_+^2(q)} = \frac{1}{1 - M/\mu} + O(qa)^2 \approx -\frac{m}{M}$$

声学支格波和光学支格波

在第一布里渊区中心

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_-(q) = \sqrt{\frac{2\beta}{M+m}} |\sin qa| \rightarrow 0 \\ \frac{A^-(q)}{B^-(q)} \simeq 1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_+(q) = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}} + O(qa)^2 \rightarrow 0 \\ \frac{A^+(q)}{B^+(q)} \simeq -\frac{m}{M} \end{array} \right.$$

- 声学支

双原子链中有一支格波，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，可以看成是原胞整体运动的结果。这种运动和质量为 $M+m$ 、晶格常数为 $2a$ 的单原子链几乎一样。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。

- 光学支

长波极限下，另外一支格波的两个原子频率相同，但是相位相反，因此两个原子相对运动，原胞质心几乎保持不动（质心振幅 $\propto MA_q^+ + mB_q^+ \simeq 0$ ），我们称作光学支。

光学支格波

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随时间与空间变化的电偶极矩，而这一电偶极矩可以和电磁波发生相互作用。在光的照射下，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 $\omega_+(0) \sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ ，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 $\omega = \omega_+(0)$ 附近的强烈吸收。

布里渊区边界

在第一布里渊区边界, $q = \pm\pi/(2a)$, $\sin^2 qa = 1$,

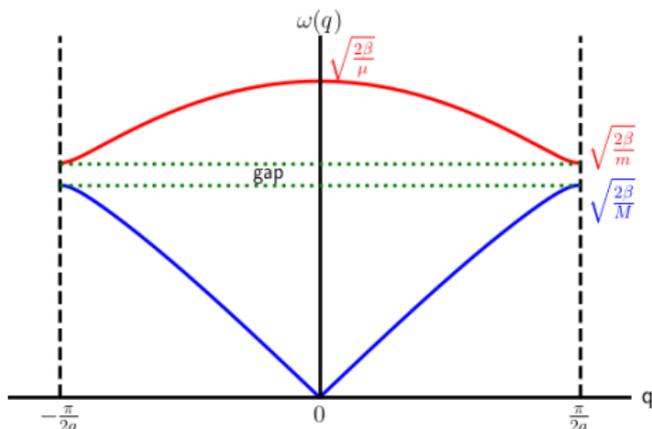
$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\beta}{\mu} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{Mm}} \right]^{1/2}} = \sqrt{\frac{\beta}{\mu} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm}{(M+m)^2}} \right]^{1/2}}$$

$$= \sqrt{\frac{\beta}{\mu} \left[1 \pm \frac{M-m}{M+m} \right]^{1/2}}$$

$$\omega_{-}(\pm \frac{\pi}{2a}) = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}$$

$$\omega_{+}(\pm \frac{\pi}{2a}) = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$$

$$\frac{A_{\pm}^{\pm}}{B_{\pm}^{\pm}} = \frac{2\beta \cos qa}{2\beta - M\omega_{\pm}^2(q)} = \frac{2\beta - m\omega_{\pm}^2(q)}{2\beta \cos qa}$$



存在一个带隙, 格波频率不能在 $\sqrt{2\beta/M} < \omega < \sqrt{2\beta/m}$ 之间。

$\frac{A_{+}}{B_{+}}|_{q=\pm\frac{\pi}{2a}} = 0$: 重原子不动; $\frac{B_{-}}{A_{-}}|_{q=\pm\frac{\pi}{2a}} = 0$: 轻原子不动。

四、三维晶格振动

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。

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： $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ ；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： $\mathbf{R}_{l1}, \mathbf{R}_{l2}, \dots, \mathbf{R}_{li}, \dots, \mathbf{R}_{ln}$ ， i 为原胞中原子的指标。

偏离平衡位置的位移： $\mathbf{u}_{l1}, \mathbf{u}_{l2}, \dots, \mathbf{u}_{li}, \dots, \mathbf{u}_{ln}$ 。这些量都是有三个分量的矢量。

一个原子的运动方程为： $m_i \frac{d^2 \mathbf{u}_{li}}{dt^2} = \mathbf{f}_{li}$ 。

作用力 \mathbf{f}_{li} 表达式十分复杂，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。

三维晶格振动

三维中的运动方程也是一组线性齐次方程，其解应和一维一样可以用平面波表示：

$$\mathbf{u}_{li} = \mathbf{A}_i(\mathbf{q})e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{li}-\omega(\mathbf{q})t]} \quad (1)$$

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。 $\mathbf{A}_i(\mathbf{q})$ 表示各原子位移分量的振幅有区别，共有 $3n$ 个分量。

代入运动方程后同样得到 $3n$ 个齐次线性方程，方程有解的条件是其矩阵的行列式为零。由此得到色散关系 $\omega = \omega_\lambda(\mathbf{q})$ 和振幅 $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_{\lambda i}(\mathbf{q})$ ， $\lambda = 1, 2, \dots, 3n$ ，共有 $3n$ 支解。也就是说有 $3n$ 支不同的格波。

三维晶格振动

分析表明，其中有 3 支，在 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ 时， $\omega(\mathbf{q}) \propto |\mathbf{q}|$ ，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。

☞ 在这里，我们求解出来存在声学支格波，在场论里我们可以看到声学支格波的存在是对称破缺的后果。

在一维里，振动的方向和波的传播方向都在原子链方向上，二者是平行的。这种波称为纵波。在三维里，振动方向可以和波的传播方向（也就是波矢方向）相互垂直。这种波称为横波。三支声学波里有一支为纵波，两支为横波（三维里有两个独立的垂直于波矢的方向）。

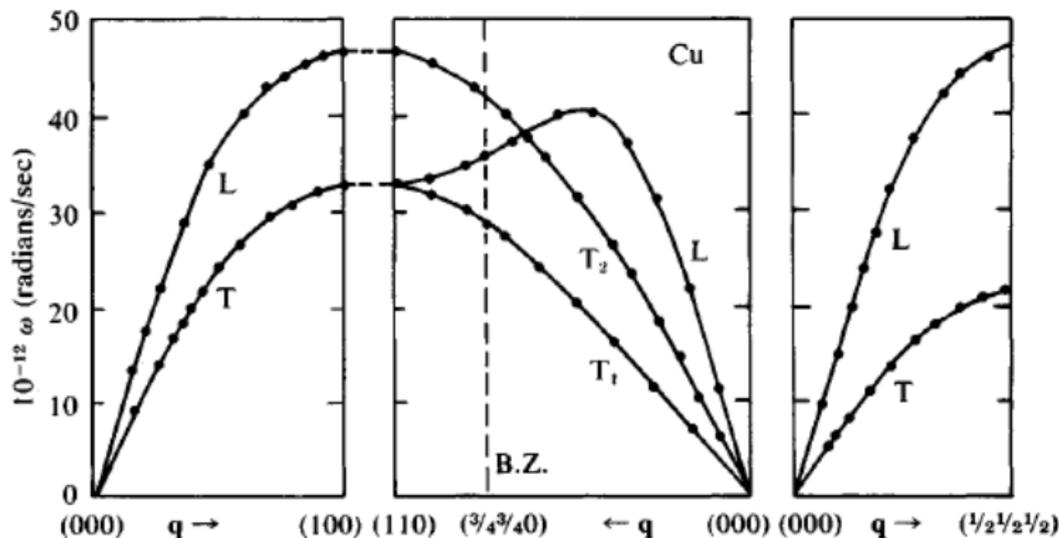
另外 $3n - 3$ 支的解在长波极限下描述原胞内原子的相对振动，是光学支振动。这和一维计算讨论结果是符合的。

$3n-3$ 支光学支振动同样也有纵波和横波的区别， $n - 1$ 支为纵波， $2(n - 1)$ 支为横波。

例子：Cu 晶体里的格波

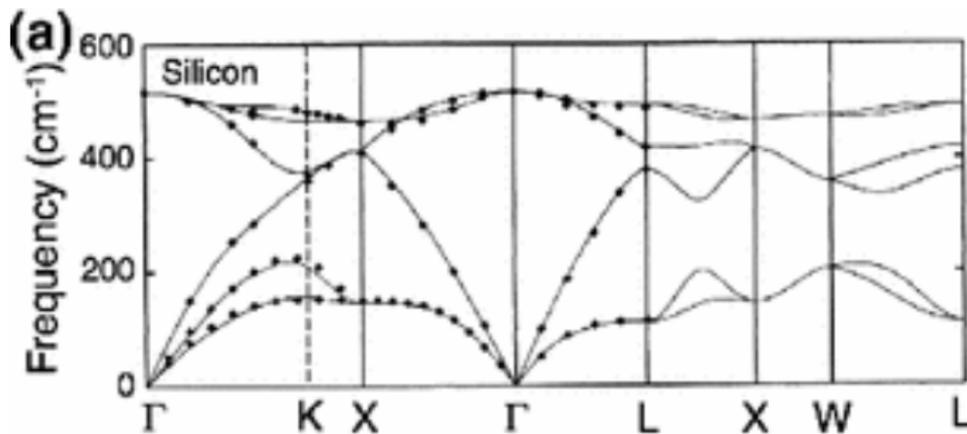
Cu, FCC 结构, 每个原胞里一个原子。只有三支声学格波, 其中一支是纵声学格波 (振动方向平行于波矢), 两支是横声学格波 (振动方向垂直于波矢)。这二者声速不同。

三维中我们无法把色散关系完全表示出来, 一般沿某些倒空间中对称度比较高的特殊线画出来。



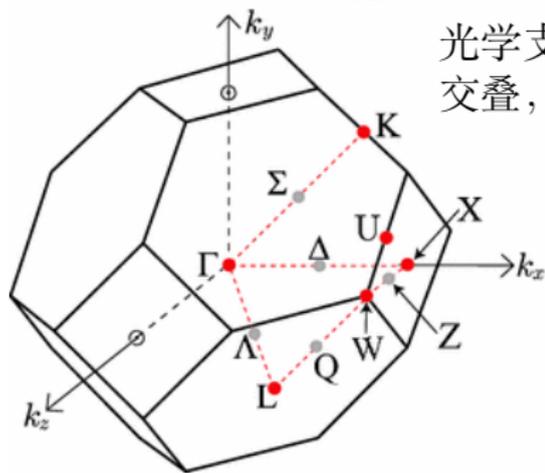
Blakemore Fig2.4

例子：Si 晶体里的格波



Si 是金刚石结构，格子也是FCC，每个原胞里两个原子。有三支声学格波，三支光学格波。同样是一支纵声（光）学格波，两支横声（光）学格波。

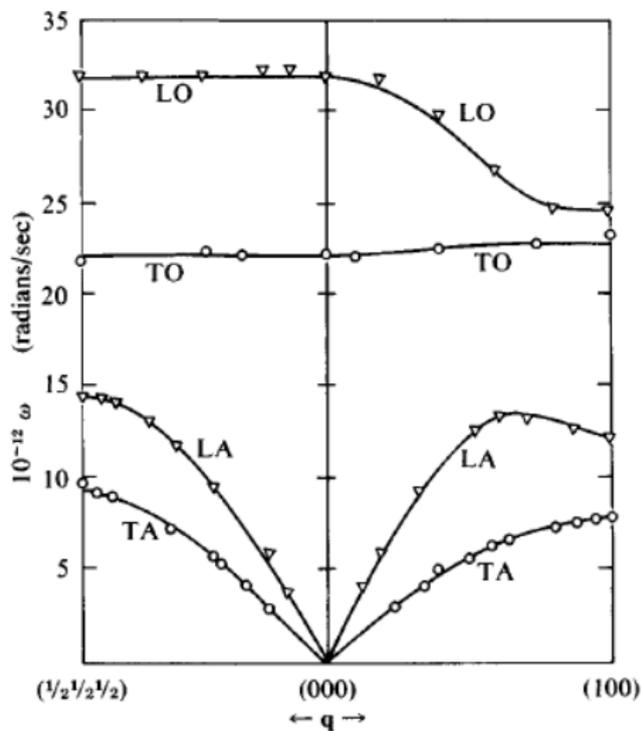
光学支和声学支频率存在交叠，没有带隙。



FCC 第一 BZ 里的高对称点和线。中心点： Γ ；六边形中心： L ；四边形中心： X ；六边形和六边形边界中点： K ；六边形和四边形边界中点： U ；顶点： W 。

NaCl 的晶格振动

NaCl, FCC 结构, 每个原胞里两个离子。有三支声学格波, 三支光学格波。同样是一支纵声 (光) 学格波, 两支横声 (光) 学格波。



Blakemore Fig2.12

五、周期性边界条件

u_q 由初始条件和边界条件确定。取定边界条件后，我们常常发现只有一些 q 上 u_q 非零。或者说，只有一些特殊的波矢才允许存在。这些允许的波矢依赖于系统的边界条件。固体物理里最常采用的是所谓的周期性边界条件。这是 1912 年 Born 和 von Kármán 引入的。我们还是以简单的一维单原子链为例子来说明。所谓周期性边界条件就是将长度为 $L = Na$ 的晶体链看成无限长晶体链的一个重复单元，即 $x_l = la$ 的原子振动和 $L + x_l = (N+1)a$ 处的原子振动完全相同。对于波矢为 q 的格波，

$$\begin{aligned}\mu_l &= A_q e^{iqla - i\omega t} = \mu_{N+l} = A_q e^{iq(N+l)a - i\omega t} \\ \Rightarrow e^{iqNa} &= e^{i2n\pi} = 1 \quad \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{Na}\end{aligned}$$

n 可以取任意整数。考虑到 q 可以限制在第一布里渊区里，因此 n 有一定的取值范围，

$$-\frac{\pi}{a} \leq q = \frac{2n\pi}{Na} < \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad -\frac{N}{2} \leq n < \frac{N}{2}$$

因此 q 的可能取值有 N 个。

运动模式数

格波解是描述晶体里所有原子一起参与的集体振动。第一布里渊区里的一个波矢 \mathbf{q} 代表一种独立的集体运动模式。这里的“独立”指的是不同的 \mathbf{q} 代表的运动之间是线性无关的。晶体里所有可能的原子振动都可以用这些允许的格波解线性叠加表示出来。因此允许的 \mathbf{q} 的数目就是所有可能的独立的集体运动模式数。

但是我们也可以从单个原子的个体运动来看待晶体里的原子运动，把所有原子的个体运动综合起来，就得到了晶体里所有原子的运动。从个体出发，每个原子独立的运动方式数目（即运动自由度）和空间维度 d 相同，一维的系统里，每个原子有一个独立运动；三维里，有三个独立运动。有 N 个原子的晶体里，就有 Nd 个独立的运动方式，或者说 Nd 个运动自由度。

在描述同一个系统运动的时候，从个体运动角度和从集体运动角度应该给出完全相同的结果。因此这二者独立运动方式的数目也应该相等。这样我们就可以得到一个结论：

d 维空间里，有 N 个原子的晶体里有 Nd 个允许的格波波矢 \mathbf{q} 。

周期性边界条件

引入周期性边界条件后，波数 q 取值非常简单，是在倒空间中均匀分布的点。一维里，相邻两个 q 的取值相距 $\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$ 。

$L = Na$ ，晶体的长度。

即在 q 轴上，每一个 q 的取值所占的空间为： $\frac{2\pi}{L}$ 。所以， q 值的分布密度（单位长度上的模式数目）：

$$\rho(q) = \frac{L}{2\pi}$$

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。

在求各种物理量时，要涉及对 q 的求和。 $N \sim 10^{23}$ ， q 非常密集：对 q 求和可以化为积分 $q_i \text{---} q_i + \Delta q$ 之间 q 的数目为 $\rho(q_i)\Delta q$

$$\sum_q f(q) \approx \sum_{q_i} \rho(q_i)\Delta q f(q_i) \approx \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq \rho(q) f(q) = L \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dq}{2\pi} f(q)$$

$$\frac{1}{L} \sum_q f(q) \Rightarrow \int_{1BZ} \frac{dq}{2\pi} f(q)$$

三维体系里的周期性边界条件

三维结果同样要使用周期性边界条件， \mathbf{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 \mathbf{q} 占据的体积是： N 分之一的倒格子体积 $\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ ，即每个 \mathbf{q} 占据的体积为： $\frac{\Omega^*}{N} = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ ，其倒数 $\rho(\mathbf{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3}$ 是分布密度。

对 \mathbf{q} 求和 \Rightarrow 积分

$$\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) = \int_{1BZ} d^3q \rho(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) = V \int_{1BZ} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} f(\mathbf{q})$$
$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) = \int_{1BZ} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} f(\mathbf{q})$$

不同边界条件的比较

- 采用周期性边界条件之后，得到的格波为行波，波矢为 \mathbf{q} 。每个格点振幅相同，最大程度地保留了晶格平移不变性。允许的波数间隔是 $\Delta q = 2\pi/L$ 。
- 还有一种常用的边界条件称为开放性边界条件，即要求在边界上波的振幅为零。用这种边界条件得到的是驻波解，即波矢为 \mathbf{q} 和 $-\mathbf{q}$ 两个格波的叠加。对一维原子链来说，允许的波数间隔也是 $\Delta q = 2\pi/L$ 。详细可见 Blakemore 书。
- 一般情况下，系统内部贡献远远大于系统表面贡献。因此系统的形状和采用的边界条件对最终的物理量计算没有影响。Debye 最早的时候利用开放性边界条件计算圆柱体里晶格振动对热容的贡献，计算非常复杂。BvK 用周期性边界条件计算正方体系统，计算非常简单，得到的比热容和 Debye 的结果完全一样。
- 1914 年 Weyl 证明了在热力学极限下，物理量不依赖于边界条件。因此我们在做计算的时候可以采用最简单，最直观的边界条件。

不同边界条件的比较

- 采用周期性边界条件之后，等价于我们把有限大的晶体变成一个环状的晶体。而环状晶体具有严格的平移不变性，因此计算时可以充分利用平移不变性，得到的解具有单个波矢 \mathbf{q} 的平面波的形式，极大简化计算量。
- 除了计算简单之外，还有一个优势：格波为波矢为 \mathbf{q} 的平面波 \Rightarrow 量子化后（准）动量为 $\hbar\mathbf{q}$ ，很大程度上可以当成自由粒子，物理图像非常简单。
- ☞ 具有周期性边界条件的方形系统成为固体物理（凝聚态物理）里最常用的一种系统。

Temporary page!

\LaTeX was unable to guess the total number of pages correctly. As there was some unprocessed data that should have been added to the final page this extra page has been added to receive it.

If you rerun the document (without altering it) this surplus page will go away, because \LaTeX now knows how many pages to expect for the document.