

3.2 声子：晶格振动的量子化

简谐近似和简正坐标

晶格振动的量子化

声子性质

态密度函数

一、简谐近似和简正坐标

晶格振动是非常典型的多自由度体系。由于质点间的相互作用，多自由度体系的振动使用 Lagrange 或者 Hamiltonian 形式处理比上节中使用的牛顿方程要简单明了。而且采用这两种形式后，做量子化就方便多了。

系统运动参量为：

第 i 个原子位置 $\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i(t)$

速度为 $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{u}}_i$

动量为 $\mathbf{p}_i = M_i \mathbf{v}_i = M_i \dot{\mathbf{u}}_i$ 。

系统动能 $K = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M_i}$

相互作用势能 $V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)$ 。

Hamiltonian

选取自由变量为 \mathbf{u}_i , 和 \mathbf{p}_i , 我们可以写出系统 Hamiltonian

$$H(\{\mathbf{u}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = T + V = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)$$

由此可以得到运动方程

$$\dot{\mathbf{u}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{M_i} \quad \text{速度}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_i} \quad \text{等价于牛顿第二定律}$$

- ☞ 严格说需要以 \mathbf{r}_i 和 $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$ 为自变量写出 Lagrange, 然后做变换, 以 \mathbf{u}_i 为广义坐标, 写出相应的广义动量 \mathbf{p}_i , 最后得到 Hamiltonian。结果和上面表达式相同。

简谐近似下方程求解

由于相互作用势含有两原子坐标的交叉项，这给求解带来了困难。一般情况下这组方程无法求解。由于晶格振动是一个典型的小振动问题， u_i 是小量，我们可以把势能按照 u_i 展开，只留下 u_i 低次方项。如果保留到二次方项，也就是简谐近似，那么可以通过变量替换，引入简振坐标，使得 Hamiltonian 里不带交叉项，从而解出运动方程。得到的结果和我们前面直接求解运动方程完全一样。

在考虑量子效应时，需要把动量和坐标变成算符。我们仍然可以借助简正坐标的方式来求解问题。

一般情况比较复杂，我们还是以一维单原子链为例。

Hamiltonian

在考虑量子效应时，需要把动量和坐标变成算符。在简谐近似和最近邻相互作用下，一维单原子链的 Hamiltonian 变为

$$\hat{H} = \sum_l \frac{\hat{p}_l^2}{2M} + \sum_l \hat{V}_{l+1,l}$$

$$\hat{r}_l = la + \hat{u}_l \quad \hat{p}_l = -i\hbar\partial_{r_l} = -i\hbar\partial_{u_l}$$

$$i\hbar\delta_{lm} = [\hat{u}_l, \hat{p}_m] = [\hat{u}_l, -i\hbar\partial_{u_l}]$$

$$V_{l+1,l} = V(r_{l+1} - r_l) = V(a + \hat{u}_{l+1} - \hat{u}_l) = V(a) + \frac{\beta}{2}(\hat{u}_{l+1} - \hat{u}_l)^2 + \dots$$

$$\hat{H} = \sum_l \frac{\hat{p}_l^2}{2M} + \sum_l \frac{1}{2}\beta(\hat{u}_{l+1} - \hat{u}_l)^2$$

简正坐标

取周期性边界条件

$$\sum_l e^{i(q-q')la} = N\delta_{qq'} \quad \sum_q e^{iq(l-l')a} = N\delta_{ll'} \quad \boxed{\text{正交性: } q, q' \in 1\text{BZ}}$$

$$\hat{Q}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-iqla} \hat{u}_l \quad \hat{P}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{iqla} \hat{p}_l = -i\hbar \partial_{Q_q} \quad \boxed{\text{简正坐标}}$$

$$\hat{u}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{iqla} \hat{Q}_q \quad \hat{p}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{-iqla} \hat{P}_q$$

$$\begin{aligned} [\hat{Q}_q, \hat{P}_{q'}] &= \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'} e^{-iq'l'a} \hat{u}_{l'}, \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{iqla} \hat{p}_l \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{ll'} e^{i(ql-q'l')a} [\hat{u}_{l'}, \hat{p}_l] = \frac{1}{N} \sum_{ll'} e^{i(ql-q'l')a} i\hbar \delta_{ll'} \\ &= \frac{1}{N} \sum_l e^{i(q-q')la} i\hbar = i\hbar \delta_{qq'} \end{aligned}$$

简正坐标

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_l \frac{\hat{P}_l^\dagger \hat{P}_l}{2M} + \frac{\beta}{2} \sum_l (\hat{u}_{l+1} - \hat{u}_l)^\dagger (\hat{u}_{l+1} - \hat{u}_l) \\ &= \frac{1}{2mN} \sum_{lqq'} e^{iq'la} \hat{P}_{q'}^\dagger e^{-iq'la} \hat{P}_q \quad = N \sum_{qq'} \delta_{qq'} \hat{P}_{q'}^\dagger \hat{P}_q \\ &\quad + \frac{\beta}{2N} \sum_l \left[\sum_{q'} e^{-iq'(l+1)a} \hat{Q}_{q'}^\dagger - \sum_{q'} e^{-iq'la} \hat{Q}_{q'}^\dagger \right] \\ &\quad \times \left[\sum_q e^{iq(l+1)a} \hat{Q}_q - \sum_q e^{iq'la} \hat{Q}_q \right] \\ &= \sum_q \frac{\hat{P}_q^\dagger \hat{P}_q}{2m} + \frac{\beta}{2N} \sum_{qq'} \sum_l e^{-iq'la+iq'la} [e^{-iq'a} - 1][e^{iq'a} - 1] \hat{Q}_{q'}^\dagger \hat{Q}_q \\ &= \sum_q \left[\frac{\hat{P}_q^\dagger \hat{P}_q}{2m} + \frac{1}{2} M \omega_q^2 \hat{Q}_q^\dagger \hat{Q}_q \right] \\ \omega_q^2 &= \frac{\beta}{M} [e^{-iq'a} - 1][e^{iq'a} - 1] = \frac{4\beta}{M} \sin^2 \frac{qa}{2}\end{aligned}$$

正交性

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{R}_n} &= \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{i[(q_1-q'_1)n_1 a_1 + (q_2-q'_2)n_2 a_2 + (q_3-q'_3)n_3 a_3]} \\ &= \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i(q_1-q'_1)n_1 a_1} \times \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i(q_2-q'_2)n_2 a_2} \times \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i(q_3-q'_3)n_3 a_3} \\ &= \frac{1 - e^{iN_1 a_1 (q_1 - q'_1)}}{1 - e^{i(q_1 - q'_1) a_1}} \frac{1 - e^{iN_2 a_2 (q_2 - q'_2)}}{1 - e^{i(q_2 - q'_2) a_2}} \frac{1 - e^{iN_3 a_3 (q_3 - q'_3)}}{1 - e^{i(q_3 - q'_3) a_3}} \\ &= \frac{1 - e^{i(q_1 - q'_1)L_1}}{1 - e^{i(q_1 - q'_1) a_1}} \frac{1 - e^{i(q_2 - q'_2)L_2}}{1 - e^{i(q_2 - q'_2) a_2}} \frac{1 - e^{i(q_3 - q'_3)L_3}}{1 - e^{i(q_3 - q'_3) a_3}}\end{aligned}$$

取周期性边界条件： $q_1 = l_1 2\pi/L_1 \Rightarrow e^{i(q_1 - q'_1)L_1} = e^{i(l_1 - l'_1)2\pi} = 1$ ，因此上式中分子为零。如果分母不为零的话，整个式子为零。如果 $q_1 - q'_1 = 2G_1\pi/a_1$ ，那么分母也为零， $\frac{1 - e^{i(q_1 - q'_1)L_1}}{1 - e^{i(q_1 - q'_1) a_1}} = N_1$ 。

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{R}_n} &= N_1 N_2 N_3 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'+\mathbf{G}} = N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'+\mathbf{G}} \\ &= N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}\end{aligned}$$

当 \mathbf{q}, \mathbf{q}' 在第一布里渊区里

简正模

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_q \left[\frac{\hat{P}_q^\dagger \hat{P}_q}{2M} + \frac{M}{2} \omega_q^2 \hat{Q}_q^\dagger \hat{Q}_q \right]$$

$$[\hat{Q}_q, \hat{P}_{q'}] = i\hbar \delta_{qq'}$$

$$[\hat{Q}_q, \hat{Q}_{q'}] = 0 \quad [\hat{P}_q, \hat{P}_{q'}] = 0$$

Q_q 成为简正坐标。经过变换后的哈密顿量已经不包含交叉项，成为我们所熟知的谐振子哈密顿量之和。也就是说在新的坐标系里，具有相互系统的原子振动可以被描述成没有相互作用的简谐振子的运动，即用简正坐标来描述独立的简谐振动。

在经典图像下，可以得到相同的方程，简正坐标满足如下方程

$$\ddot{Q}_q(t) = -\omega_q^2 Q_q(t)$$

得到的解为 $Q_q(t) = Q_q(0)e^{i\omega_q t}$ 。

简正模

晶体中原子间的耦合振动，在简谐近似下也可以用 N 个简正坐标下的谐振子运动来描述。由于简正坐标 $Q_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}$ 是各原子位移量的线性组合，所以一个简正振动并不是表示一个原子的振动，而是整个晶体所有原子都参与的运动。

由简正坐标所代表的体系中所有原子一起参与的共同振动常被称作晶体的一个振动模。 Q_q 代表波矢为 q 的振动模式。

N 个原胞，每个原胞 n 个原子的晶体总共有 $3nN$ 种振动模。或说可以用 $3nN$ 种简谐振子的运动来表述。引入简正坐标后，我们可以方便地转入用量子力学的观点来理解晶格振动问题，这才是最为重要的。

二、晶格振动的量子化

经坐标变换后写出体系经典哈密顿量可以直接作为量子力学的出发点，把 P_q 直接用 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_q}$ 代替，写出波动方程：

$$\mathcal{H} = \sum_{q=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \frac{1}{2} M \omega_q^2 Q_q^2 \right]$$

$$E\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \mathcal{H}\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) \quad \text{本征方程}$$

由于这些方程没有交叉项，本征方程可以分离变量，每个简正坐标可以独立求解

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_N) = \psi_1(Q_1)\psi_2(Q_2)\cdots\psi_N(Q_N)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \frac{1}{2} M \omega_q^2 \right] \psi_q(Q_q) = \varepsilon_q \psi_q(Q_q)$$

这是谐振子的本征方程，可以写出本征态和对应的本征能量

$$\varepsilon_{n_q}(q) = (n_q + 1/2) \text{零点能} \hbar\omega_q \quad n_q = 0, 1, 2, \dots$$

平均量子数

温度为 T 时，对于简正模 q ，处于量子数为 n_q 的几率为

$$p(n_q) \propto \exp\{-\varepsilon_{n_q}(q)/(k_B T)\} \propto \exp\{-(n_q + 1/2)\hbar\omega_q/(k_B T)\}$$

$$p(n_q) = \frac{1}{Z_q} \exp\{-\varepsilon_{n_q}(q)/(k_B T)\}$$

Z_q : 配分函数, 归一化因子

$$\bar{n}_q = \sum_{n_q} p(n_q) n_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1}$$

平均量子数

内能

$$U = \sum_q \sum_{n_q=0}^{\infty} p(n_q) \varepsilon_{n_q}(q) = \sum_q (\bar{n}_q + 1/2) \hbar\omega_q$$

- ☞ 系统热力学量 (例如内能) 可以用平均量子数 \bar{n}_q 表示
- ☞ 我们可以换一种看法: 把一种振动模式看成是一种“粒子”, 把量子数看成是这种粒子的个数。这样系统性质由这些“粒子”决定。
- ☞ 简正模 \Rightarrow 声子

声子

显然，一旦找到了简正坐标，就可以直接过渡到量子理论。每一个简正坐标，对应一个谐振子方程，波函数是以简正坐标为变量的谐振子波函数，其能量本征值是量子化的。每个振动模式能量的最小单位 $\hbar\omega_q$ 被称为声子 (Phonon)。这是晶格振动量子理论最重要的结论。

在经典理论中，能量是连续的，量子理论修正了这点。经典理论中原子振动要用集体运动方式描述的观点，相应的色散关系也是正确的。因此，量子理论并没有改变其结论，只是对各模式的能量取值做了量子化。

引入声子后，相同分支，相同波矢但是振幅不同的量子态 [即量子数 n_q 不同，对应能量 $= (n_q + 1/2)\hbar\omega_q$ 也不同] 就可以理解成声子数 n_q 不同的状态。

☞引入声子后，数学描述和原来完全相同，只是对 n_q 的解释不同。但是从格波的描述变成粒子的描述，图像上变得非常直观。

声子

声子概念引入后给我们处理具有强相互作用的原子集体——晶体带来了极大方便，而且生动地反映了晶格振动能量量子化的特点。类似的描述方式和概念是固体物理的一大特征，他们被称作元激发 / elementary excitation。

元激发是固体物理中非常重要的概念。在讨论很多问题时，例如热力学性质、各种输运性质等，我们并不需要了解晶体的结合方式（基态）、结合能量（基态能量），而是关心能量很低时系统对基态的偏离。基态只是提供了元激发生存的背景，决定了元激发的类型和行为，但在考虑这些物理问题的时候可以忽略掉。因此可以大大地简化问题和计算。

声子是固体中最重要的元激发之一。凝聚态物理中还有很多类似的元激发：磁性系统中的自旋波；金属里的电子、空穴；超导体里的 Cooper 对等。

三、声子性质

- 声子是晶格振动的能量量子。
- 声子具有能量 $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ ，也具有准动量 $\hbar\mathbf{q}$ ，它的行为类似于电子或光子，具有粒子的性质。
- 传统的观点认为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。

而光子等粒子则被认为是一种真实粒子，它可以在真空中存在。

粒子和准粒子

- 原激发、准粒子的说法是 1930 年代 Landau 提出来的，是为了和当初认识的基本粒子区分开来。
- 准粒子和基本粒子几乎相同，都具有（准）动量、能量，都可以和其它（准）粒子发生相互作用。相互作用满足（准）动量、能量守恒。
- 准粒子和基本粒子最重要的区别是准粒子只能在介质中存在，而基本粒子可以脱离介质在真空中存在。因此传统的固体物理、凝聚态物理学家强调准粒子并不是真实粒子。
- 随着对自然认识加深，物理学家认识到真空不过是另外一种介质。有不少人认为所谓的基本粒子实际上也不是真实的，粒子只是真空中某些场的激发，就象准粒子是介质里的某些场的激发一样。
- 因此从现代场论角度看，准粒子和基本粒子之间的区别并不是那么明显。
不同的是，凝聚态物理可以提供很多“真空”，而我们所处的宇宙的真空只有一种。

粒子和准粒子

- 由于宇宙有一个最低尺度 Planck 尺度 $l_P \sim 10^{-34}\text{m}$, 有些人认为在真空可能也是离散的。如果这种看法是对的话, 准粒子和真实粒子可以说几乎没有任何区别。特别是基本粒子的动量本质上也是准动量, 只不过真空的第一布里渊区很大, 边界 $G \sim \pi/l_P \sim 10^{34}\text{m}^{-1}$, 对应的能量大约在 $\hbar c G \sim 3 \times 10^{27}\text{eV}$ 。目前最强大的加速器可以获得能量 $\sim 10^{12}\text{eV}$, 因此我们能观测到的动量、能量尺度都在真空的 Γ 点附近, 远远无法达到真空的第一布里渊区边界。
- 检验一个东西是否是粒子的标准:
If it looks like a duck, swims like a duck, and quacks like a duck, then it probably is a duck.
- “There are no particles, there are only fields”, A. Hobson, American Journal of Physics **81**, 211 (2013)
- “What is a particle”,
<https://www.quantamagazine.org/what-is-a-particle-20201112/>
- “Particles, fields and future of physics”, Sean Carroll, Fermilab talk

声子性质

- 一种格波即一种振动模式称为一种声子，对于由 N 个原子组成的三维晶体，有 $3N$ 种格波，即有 $3N$ 种声子。当一种振动模式处于其能量为 $(n_q + 1/2)\hbar\omega_q$ 的本征态时，称这种振动模有 n_q 个声子。
- 当电子或光子与晶格振动相互作用时，总是以 $\hbar\omega_q$ 为单元交换能量，若电子交给晶格 $\hbar\omega_q$ 的能量，称为发射一个声子；若电子从晶格获得 $\hbar\omega_q$ 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，声子数目并不守恒。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 个原子组成的晶体，有 $3N$ 个振动模式，即有 $3N$ 种不同的声子。因此，晶格振动的总能量为：
$$E = \sum_{q=1}^{3N} (n_q + 1/2)\hbar\omega_q$$

声子性质

- 引入声子概念后，对于由强相互作用的原子的集体运动状态——晶格振动的每一个格波，便可看作是由数目为 n_q 个能量为 $\hbar\omega_q$ 的理想声子组成，而整个系统则是由众多声子组成的声子气体。引入声子的概念不仅能生动地反映出晶格振动能量量子化的特点，而且在处理与晶格振动有关的问题时，可以更加方便和形象。

以声子语言来描述系统时，我们忽略掉数目众多且由具有非常强相互作用的原子组成的晶体，而考虑少量相互作用很弱的声子气体。这样可以极大的简化问题和计算。

例如：处理晶格振动对电子的散射时，便可以当作电子与声子的碰撞来处理。声子的能量是 $\hbar\omega_q$ ，动量是 $\hbar q$ 。

又例如：热传导可以看成是声子的扩散；热阻是由于声子被散射等等。使许多复杂的物理问题变得如此形象和便于处理是引入声子概念的最大好处。

声子性质

- 但它的动量不是真实动量，因为当波矢增加一个倒格矢量时，不会引起声子频率和原子位移的改变。

$$\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}$$

即从物理上看，他们是等价的，这是晶体结构周期性的反映。但在处理声子同声子、声子同其它粒子之间的相互作用时， $\hbar\mathbf{q}$ 又具有一定的动量性质，所以叫做“准动量”。

三维晶格中的声子

三维体系，有 $N = N_1 N_2 N_3$ 个原胞，每个原胞里有 n 个原子，在周期性边界条件下，可以得到简正坐标，

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{ni}(t) &= \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_i + \mathbf{u}_{ni}(t) \quad i = 1, 2, \dots, n \\ \mathbf{u}_{ni} &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{Q}_i(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_i)} \\ \mathbf{q} &= \left(\frac{2\pi l_1}{N_1 a_1}, \frac{2\pi l_2}{N_2 a_2}, \frac{2\pi l_3}{N_3 a_3} \right) \end{aligned}$$

第一布里渊区中有 $N = N_1 N_2 N_3$ 个不同 \mathbf{q} 。每个 \mathbf{q} ，可以得到一个 $3n \times 3n$ 的矩阵， $\mathcal{H}(\mathbf{q})$ 。求其本征方程后得到 $3n$ 支声子，能量分别为 $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q}) = \hbar\omega_\lambda \mathbf{q}$ ， $\lambda = 1, 2, \dots, 3n$ ，是声子分支的指标。其中有三支在长波下 $\omega_\lambda(\mathbf{q}) \rightarrow 0$ ，是声学声子；另外 $3n - 3$ 支光学声子。

声子的统计

- 声子属于玻色子，不受 Pauli 原理的限制，粒子数目不守恒。和光子类似，声子气体服从化学势为零的 Bose-Einstein 统计，在系统处于热力学平衡态时，第 λ 分支，波矢为 \mathbf{q} 的平均声子数 $\bar{n}_{\lambda\mathbf{q}}$ 为

$$\bar{n}_{\lambda\mathbf{q}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1}$$

第 λ 分支、波矢为 \mathbf{q} 的声子平均能量为

$$\bar{\varepsilon}_{\lambda\mathbf{q}} = (\bar{n}_{\lambda\mathbf{q}} + 1/2)\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}} = \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1}$$

- 总能量

$$U = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \bar{\varepsilon}_{\lambda\mathbf{q}} = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}} (\bar{n}_{\lambda\mathbf{q}} + 1/2) = \sum_{\lambda\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{2} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1}$$

☞ 求总能量时涉及对 λ 以及 \mathbf{q} 求和，求和函数只依赖于 $\omega_{\lambda\mathbf{q}}$

四、态密度函数

有很多物理量只依赖于格波/声子的频率 ω ，因此在计算格波/声子的贡献时，可以先求出 ω 附近格波的振动模式数（声子的种类数目），计算物理量时就直接算物理量和振动模式数的乘积的求和（积分）即可。

$$\begin{aligned}\bar{O} &= \sum_{\mathbf{q}} O(\mathbf{q})w(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{q} \rho(\mathbf{q})O(\mathbf{q})w(\mathbf{q}) && \boxed{w \text{ 为某种权重}} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} O[\omega(\mathbf{q})]w[\omega(\mathbf{q})] = \int d\omega g(\omega)O(\omega)w(\omega)\end{aligned}$$

ω — $\omega + d\omega$ 之间态的数目： $g(\omega)d\omega$ ，
态密度： $g(\omega)$ ， ω 附近态的密度

$$\begin{aligned}g(\omega)d\omega &= \sum_{\{\mathbf{q}|\omega \leq \omega(\mathbf{q}) \leq \omega + \Delta\omega\}} 1 \\ g(\omega) &= \sum_{\mathbf{q}} \delta[\omega - \omega(\mathbf{q})]\end{aligned}$$

一维单原子链的格波/声子态密度

一维情况，在周期性边界条件下

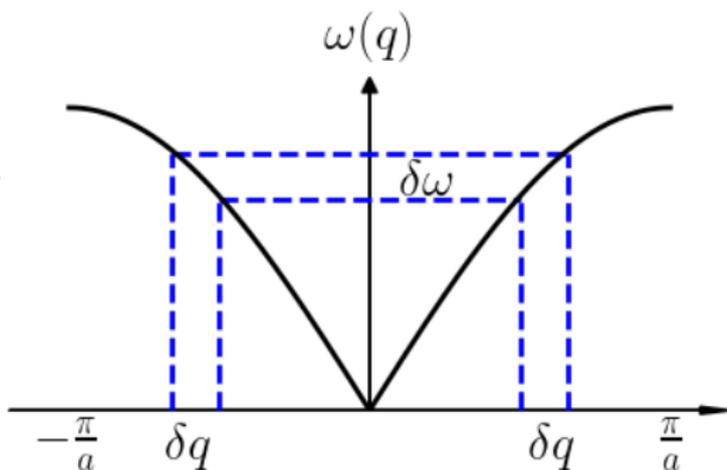
$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right| = \omega_m \left| \sin \frac{aq}{2} \right|$$

$$g(\omega)d\omega = \sum_{q|\omega < \omega(q) < \omega+d\omega} 1 = \int_{\omega < \omega(q) < \omega+d\omega} \rho(q)dq$$

$$= \int_{\omega < \omega(q) < \omega+d\omega} \frac{L}{2\pi} dq = 2 \frac{L}{2\pi} dq$$

正负 q 各有一个

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{L}{\pi} \left| \frac{dq}{d\omega} \right| = \frac{L}{\pi} \frac{1}{|d\omega/dq|} \\ &= \frac{L}{\pi} \frac{1}{\omega_m (a/2) |\cos(qa/2)|} \\ &= \frac{2L}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \\ &= \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \end{aligned}$$



一维单原子链的格波/声子态密度

态密度

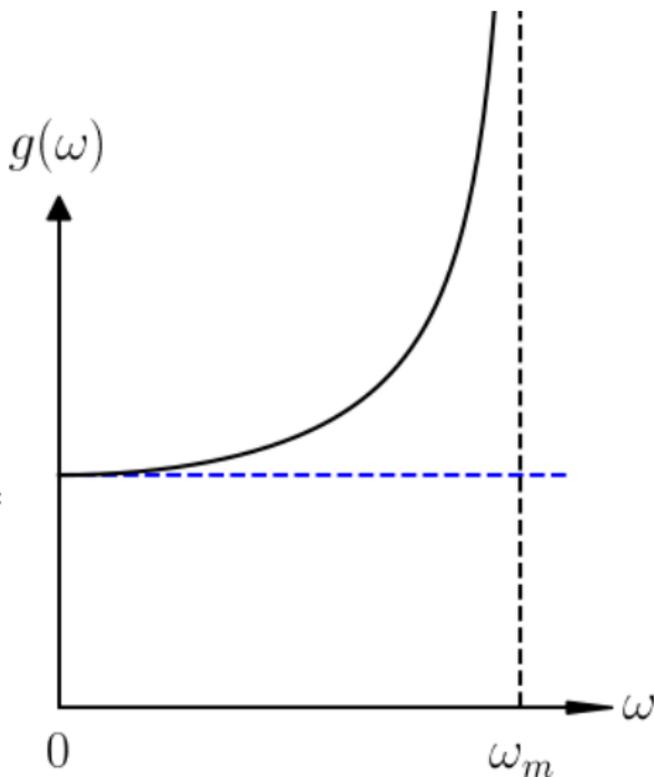
$$g(\omega) = \frac{2L}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}$$

$$\begin{aligned} g(\omega \Rightarrow 0) &= \frac{2L}{a\pi\omega_m} \\ &= \frac{2L}{a\pi 2\sqrt{\beta/M}} = \frac{L}{v_s\pi} \end{aligned}$$

长波下的态密度和弹性波 $\omega(q) = v_s q$ 得到结果一样。但是波长有限时，二者就有区别了。

在 $\omega \rightarrow \omega_m$ 时，
 $g(\omega) \propto 1/\sqrt{\omega_m - \omega} \rightarrow \infty$ 。

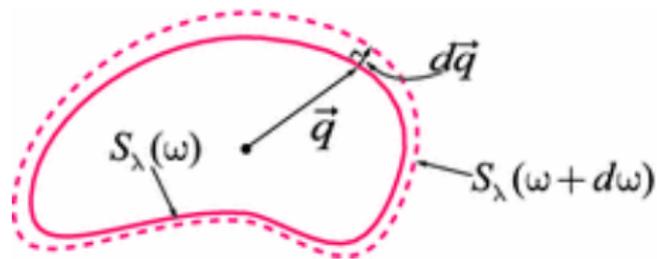
在高对称点附近， $|d\omega/dq| \rightarrow 0$ ，一维的格波/声子态密度发散 \Rightarrow van Hove 奇点。



三维格波/声子的态密度

第 λ 支格波/声子, $\omega = \omega_\lambda(\mathbf{q})$ 。

$$g_\lambda(\omega)d\omega = \sum_{\mathbf{q}|\omega < \omega_\lambda(\mathbf{q}) < \omega + d\omega} 1$$



$$= \int_{\omega < \omega_\lambda(\mathbf{q}) < \omega + d\omega} \rho(\mathbf{q}) d^3 \mathbf{q} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega < \omega_\lambda(\mathbf{q}) < \omega + d\omega} d^3 \mathbf{q}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega < \omega_\lambda(\mathbf{q}) < \omega + d\omega} dS_\lambda dq_\perp \quad \boxed{dq_\perp |\nabla_{\mathbf{q}} \omega_\lambda(\mathbf{q})| = d\omega}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega < \omega_j(\mathbf{q}) < \omega + d\omega} \frac{dS_\lambda d\omega}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_\lambda(\mathbf{q})|}$$

$$= d\omega \times \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_{\omega_j(\mathbf{q}) = \omega} \frac{dS_\lambda}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_\lambda(\mathbf{q})|}$$

$$g_\lambda(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_{\omega_\lambda(\mathbf{q}) = \omega} \frac{dS_\lambda}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_\lambda(\mathbf{q})|}$$

$$g(\omega) = \sum_\lambda g_\lambda(\omega) \quad \boxed{\text{总态密度}}$$

各向同性

$$\omega_\lambda(\mathbf{q}) = \omega_\lambda(q) \quad dS_\lambda = q^2 \sin \theta d\theta d\phi = q^2 d\Omega$$

$$\begin{aligned} g_\lambda(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_{\omega_\lambda(\mathbf{q})=\omega} \frac{q^2 d\Omega}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_\lambda(\mathbf{q})|} = \frac{V}{8\pi^3} \times 4\pi \frac{q^2}{|d\omega_\lambda(q)/dq|} \Big|_{\omega_\lambda(q)=\omega} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{|d\omega_\lambda(q)/dq|} \Big|_{\omega_\lambda(q)=\omega} \end{aligned}$$

弹性波近似下的态密度：

$$\omega(q) = v_s q$$

$$g_D(\omega) = 3 \boxed{\text{三支声学声子}} \times \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_s} \Big|_{v_s q = \omega} = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}$$

态密度性质

- 每一支声子代表 N 个运动模式

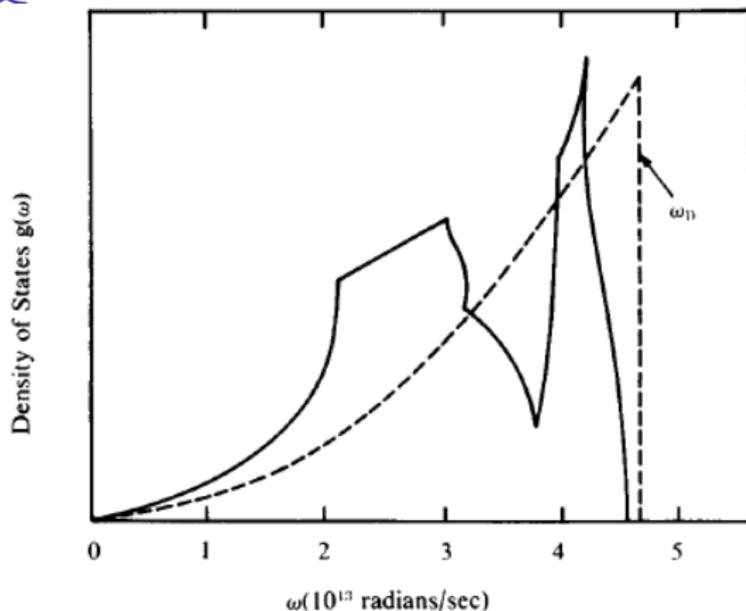
$$\begin{aligned}\int g_{\lambda}(\omega)d\omega &= \int d\omega \sum_{\mathbf{q}} \delta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{q})] \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \int d\omega \delta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{q})] = \sum_{\mathbf{q}} 1 \\ &= N\end{aligned}$$

- 总运动模式数为 $3nN$

$$\int g(\omega)d\omega = \sum_{\lambda} \int g_{\lambda}(\omega)d\omega = 3nN$$

Cu 的格波/声子态密度

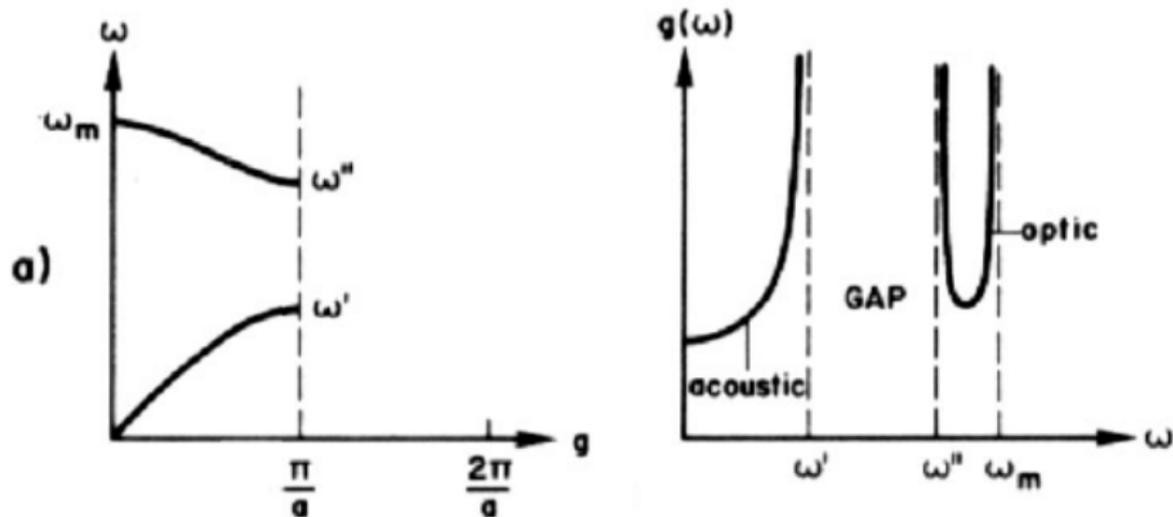
Cu 的格波/声子态密度。实线是从实验数据测量结果得到的，虚线是弹性波近似的结果。



同样在高对称点 $|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\lambda}(\mathbf{q})| = 0$ ，出现 van Hove 奇点。在三维下由于涉及等能面积分，奇异性降低，态密度本身不发散，但是导数发散。

$$g_{\lambda}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_{\omega_{\lambda}(\mathbf{q})=\omega} \frac{dS_{\lambda}}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\lambda}(\mathbf{q})|}$$

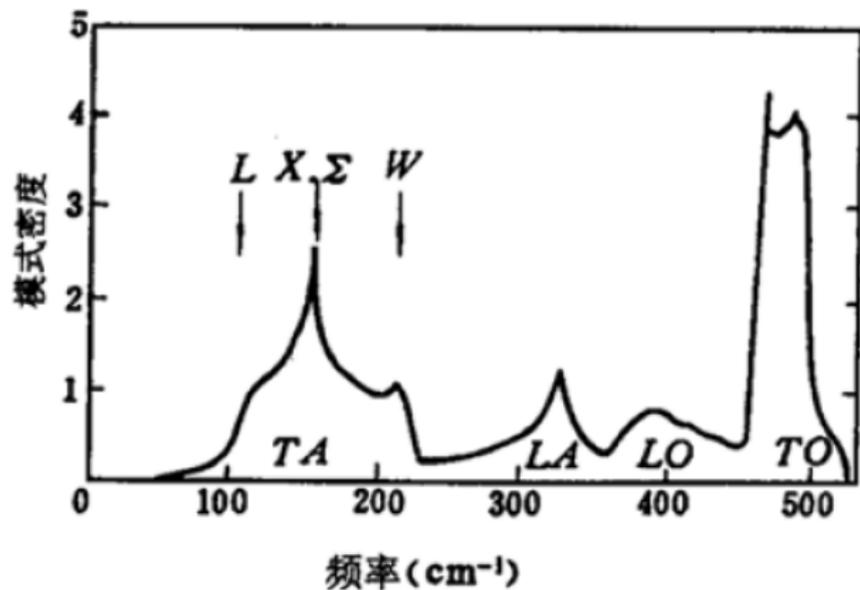
一维双原子链的格波/声子态密度



同样方法也可以得到一维双原子链格波/声子的态密度。

- 分为两个分支：声学支和光学支。对于我们研究的双原子链存在带隙，两个态密度曲线不交叠。
- 存在 van Hove 奇点：在布里渊区边界， $g(\omega) \rightarrow \infty$

Si 的格波/声子态密度



- 大体上可以区分声学支和光学支
- 高对称点上存在 van Hove 奇点