3.2 晶格振动的量子化一声子

一.简谐近似和简正坐标 二.晶格振动的量子化 三.声子 参考黄昆书 3.1节(p79-82) 及p88-92 Kittel 书 4.3和4.4 两节

引入简正坐标,用分析力学的方法重新处理晶格振动问题

将分析力学中的哈密顿量过渡到量子力学中 – 谐振子方程

晶格振动的能量量子化 – 声子

分析力学的回顾

牛顿定律 - 质点组运动 - 大量的微分方程组 - 质点组受到约束因而变得非常复杂 拉格朗日 – 分析力学 – 数学分析方法解决力学问题 – 二阶微分方程组/拉格朗日方程 哈密顿 – 将坐标和动量作为独立变量 - 微分方程降为一阶 – 哈密顿正则方程 运用变分法提出哈密顿原理 – 与牛顿定律等价 哈密顿 - 雅科比方程 (Hamilton – Jacobi equation)

分析力学解决问题的基本模式

- 引入广义坐标,减少约束变量
- 写出广义坐标下动能项T和势能项V
- 写出拉格朗日量 L=T-V
- 计算广义动量 $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$
- 计算广义速度
- 计算哈密顿量 $H = \sum_{i} \dot{q}_{i} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{i}} L = \sum_{i} \dot{q}_{i} p_{i} L$
- 利用哈密顿方程得到系统运动方程

$$\dot{p}_{j} = -\frac{\partial H}{\partial q_{j}}$$
$$\dot{q}_{j} = \frac{\partial H}{\partial p_{j}}$$

一. 简谐近似和简正坐标:

从经典力学的观点看,晶格振动是一个典型的小振动问题,由于质点间的相互作用,多自由度体系的振动使用 正则方程处理比上节中使用的牛顿方程要简单明了。本节 采用简正坐标重新处理。(见黄昆书p79-82)

N个原子组成的晶体,平衡位置为 R_n ,偏离平衡位置的 位移矢量为: $u_n(t)$

所以原子的位置表示为: $R_n'(t) = R_n + u_n(t)$

简正坐标



新講員定的双谐振子的哈密顿量:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathsf{qho2}} = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2M} + \frac{1}{2}Kx_1^2 + \frac{1}{2}Kx_2^2 + \frac{1}{2}K(x_2 - x_1)^2 \tag{16}$$

其中势能项可以写成

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} K \begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$
(17)

☞ 对对称矩阵 A,存在正交矩阵 U,使得 $D = U^T A U$ 是一个对角矩阵。

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} K \begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$
(18)

(日) (四) (日) (日) (日)

简正坐标



新講員定的双谐振子的哈密顿量:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathsf{qho2}} = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2M} + \frac{1}{2}Kx_1^2 + \frac{1}{2}Kx_2^2 + \frac{1}{2}K(x_2 - x_1)^2 \tag{16}$$

做变量替换

$$Q_{1} = \frac{\sqrt{2}}{2} [x_{1} + x_{2}] \qquad \Pi_{1} = \frac{\sqrt{2}}{2} [p_{1} + p_{2}]$$

$$Q_{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} [x_{1} - x_{2}] \qquad \Pi_{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} [p_{1} - p_{2}]$$
(19)

则式(16)变成

$$\hat{\mathcal{H}}_{qho2} = \left[\frac{\Pi_1^2}{2M} + \frac{1}{2}KQ_1^2\right] + \left[\frac{\Pi_2^2}{2M} + \frac{1}{2}K_2^3Q_2^2\right]$$
(20)

■ 式(20)描述的是两个独立谐振子之和, Q₁ 和 Q₂ 是所谓的正则坐标 (Normal Coordinate) 或 者简正坐标, Q₁ 反映的是整体的运动, Q₂ 则是相对运动 (质心不动)。

(日) (四) (日) (日) (日)

简正模

🕷 简正模反映的不是某一个原子的振动,而是所有原子都参与的运动。



Asymmetric Stretching Mode







Bending Mode

图 - H₂O 分子的几种简正模式示意图。

☞ 对于有限大小的非线性分子,简正模的数目为 3N-6, N 为原子数目。

< 注 ▶ < 注 ▶ 注 ♪ ○ へ ○ 2024 年 4 月 8 日 13 / 29

< □ > < □ > < □ > < □ > < □ >





动能:

$$T = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2$$

$$V = \sum_{n=1}^{N} \frac{\beta}{2} (u_n - u_{n-1})^2 = \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^{N} (u_n^2 + u_{n-1}^2 - \frac{2u_n u_{n-1}}{2u_n u_{n-1}})^2$$

(*n*+2)*a*

200

目的: 重新选择正则坐标, 消去交叉项, 使动能项与势能项对角化

$$u_{nq} = Ae^{i(\omega t - naq)}$$



$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \qquad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$$

系统的拉格朗日量为: L = T - V正则动量: $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$

$$H = \sum_{i} \dot{Q}_{i} p_{i} - L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_{i}^{2} + \omega_{i}^{2} Q_{i}^{2})$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2 \right) \qquad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$$

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 的经典谐振子哈密顿量之和,也就是说在新的坐标系里,系 统的原子振动可以被描述成简谐振子的运动,即用简正坐标 来描述独立的简谐振动。

$$\dot{p}_{j} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{j}}$$
$$\dot{Q}_{j} = \frac{\partial H}{\partial p_{j}}$$

应用正则方程得到: $\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0$ $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$

系统振动由 3N个独立的谐振子来表述

任意简正坐标的解:

$$Q_i = A\sin(\omega_i t - \delta)$$

$$U_{n} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{q} Q_{q} e^{-inaq}$$
$$Q_{q} = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_{n=1}^{N} U_{n} e^{inaq}$$

简正坐标 Q_i 是各原子位移量的某种线性组合,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。 晶体中原子间的耦合振动,在简谐近似下也可以 用 **3nN** 个简正坐标下的谐振子运动来描述。由于简正 坐标 **Q**_i 是各原子位移量的某种线性组合,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。

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。

一维单原子链振动模式

☞ 从下图可知,一维单原子链 q = 0 的模式对应于整条链的平动!



图 – 一维单原子链不同波矢 q (波长 $\lambda=2\pi/q$)下的原子的振动模式示意图,<mark>红色</mark>和蓝色箭头分别表 示原子向左和向右移动。⁷

______2023 年 4 月 13 日 18 / 52

⁷http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/1d/1dphonons.php

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,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(-\hbar \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

薛定谔方程:

$$\left[\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2\right)\right] \psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = E\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N})$$

对于其中每一个简正坐标都有:

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right] \varphi(Q_i) = \varepsilon_i \varphi(Q_i)$$

谐振子方程

谐振子的解是大家熟知的: $\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$

独立谐振子能量量子化是量子力学的结论。



谐振子解的三个特征:

- 1、能量量子化(量子力学束缚态的共同特征)
- 2、等间距能级
- 3、基态能量不为0-零点能*ħ*ω

而系统本征态的能量为:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$$

通过经典力学,我们已经获得晶格振动频率ω的色散关系。

量子谐振子

❀ 一维量子谐振子(Quantum Harmonic Oscillator)的哈密顿量

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathsf{qho}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

☞ 量子谐振子的本征值

$$E_n = [n + \frac{1}{2}]\hbar\omega, \quad (n \in \mathbb{N}) \quad \Rightarrow \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

基态能量 E_0 即为零点能 (zero-point energy)。

☞ 量子谐振子的本征波函数¹

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left[\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right]^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right] H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)$$

其中 $H_n(x)$ 是 n 阶厄米多项式²: $H_0(x) = 1, H_1(x) = 2x$ ¹³⁷ 量子谐振子的基态波函数为高斯分布:

$$\psi_0(x) = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right]^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right]$$

¹https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_harmonic_oscillator
²https://en.wikipedia.org/wiki/Hermite_polynomials



中国科学技术大学

2024年4月8日

量子谐振子

❀ 基态概率分布



图 - 量子谐振子势能曲线 (黑色实线), 以及 n = 0 到 n = 7 的波函数、概率分布 (波函数模平方)。

<ロ> <四> <四> <四> <三</p>

二次量子化

* 坐标变换

$$Q = \sqrt{m} x; \qquad \Pi = \frac{1}{\sqrt{m}} p; \qquad (1)$$

则式(3)变成

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathsf{qho}} = \frac{1}{2} \left[\Pi^2 + \omega^2 Q^2 \right] \tag{2}$$

更进一步把 P 和 Q 写成阶梯算符(产生湮灭算符) b^{\dagger} 和 b:

$$Q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} [b + b^{\dagger}] \qquad b = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} [Q + \frac{i}{\omega}\Pi] \qquad (3)$$
$$\Pi = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} [b^{\dagger} - b] \qquad b^{\dagger} = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} [Q - \frac{i}{\omega}\Pi]$$

其中, 玻色子阶梯算符满足对易关系式: $[b, b^{\dagger}] = 1$

☞ 量子谐振子的哈密顿量写成 b[†] 和 b 的形式

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathsf{qho}} = [b^{\dagger}b + \frac{1}{2}]\hbar\omega \tag{4}$$

イロト イ団ト イヨト イヨト

∃ 990

谐振子的基态能量并不为0, 而是大于0:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

这个E₀称为零点能。当温度趋于绝对零度时,晶格振动处于基态,但按照量子力学的观点,作为量子谐振子,它们依然振动着。能量量子化和零点能的存在是量子振子区别于经典振子的两大特点。

所有量子力学体系在他们的基态都仍然存在着波动,这是由他们波动性的本质决定的,量子力学的不确定原理要求所有的粒子即使在基态都具有比他们势阱更高的能量(例如,液氦在常压下任何温度下都不会冻结。)

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 正坐标为宗量的谐振子波函数,其能量本征值是量子化的, 所以把量子力学的基本结论应用到晶格振动上才揭示出了晶 格振动的最基本的特征。

从量子力学的观点看,表征原子集体运动的简谐振子的 能量是量子化的,每个振动模式能量的最小单位 *ħω*,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,能量函数是连续的,量子理论修正了这 个错误,而保留了经典理论中原子振动要用集体运动方式描 述的观点,因而按经典力学求出的色散关系是正确的,量子 理论并没有改变其结论,只是对各模式振幅的取值做了量子 化的规定。 声子概念引入后给我们处理具有强相互作用的原子 集体一一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。这种高度抽象化出概念是固体 物理的一大特征,他们被称作元激发(Elementary excitation)

- ※ 从量子力学的观点看,表征原子集体运动的简谐振动的能量是量子化的,每个振动模式能量的 最小单位 ħωqν 被称为声子(Phonon)。⁴
 - 当某个振动模式处于其量子数为 n_q, 的激发态时, 就称存在 n_q, 个这种声子。
 - ☞ 一种格波对应一种声子,晶体中共有 $3 × N_c × N_a$ 种格波,也就有 $3 × N_c × N_a$ 种声子。

$$\omega_{\mathbf{q},\nu} \quad \Leftarrow \quad \frac{\mathbf{q} \to N_c}{\nu \to 3 \times N_c} \tag{41}$$

- 量子理论并没有改变声子的色散关系 ω_{q,ν},只 是每种声子的能量是量子化的。
- ★ 声子与光子、电子等相互作用时,总是以 ħω_{qν} 为单元交换能量。
- 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。
- 第 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 n_{qν} 个能量为 ħω_{qν} 的理想声子组成,而整个系统则是由多种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。

⁴ 声子的概念是 1932 年由苏联物理学家 Igor Tamm 提出的,Phonon 的希腊词源意为□ 声音" @ ▶ ▲ ミ ▶ ▲ ミ ▶ ミ ∽ <

声子气 V.S. 理想气体

	Ideal Gas	Phonon Gas
Container	A vessel with im- penetrable walls	A crystal, which is the medium that sustains the phonons
Relation between en- ergy and momentum	$E = p^2/2m$	$\omega_ u({f q})$
Collisions	Molecules collide with each other and with walls of vessel	Phonons collide with each other, with surface of crys- tal, and with impurities
Energy conserva- tion in collisions	Yes	Yes
(Crystal) momentum con- servation in collisions	Yes, except at walls	Yes, except at surfaces and in collision with impurities. $T \ll \Theta_D$ so that umklapp process are frozen out.
Number conserva- tion in collisions	Yes	No

图 - 声子气和理想气体的对比。

◆□ > ◆□ > ◆臣 > ◆臣 > ○臣 ○ のへで

声子晶格动量

第 声子具有晶格动量(crystal momentum): ħq。且在散射过程中,准动量守恒(差一个倒格矢G):

$$\hbar \mathbf{q}_1 + \hbar \mathbf{q}_2 = \hbar \mathbf{q}_3 + \hbar \mathbf{G} \tag{42}$$

☞ 声子的晶格动量不是"真实"的动量,因此声子的晶格动量也称为准动量!

We emphasize, however, that the crystal momentum of a phonon is NOT, in general, accompanied by any real momentum of the inonic system. "Crystal momentum" is simply a name for \hbar times the phonon wave vector. The name is intended to suggest that $\hbar k$ frequently plays a role quite similar to that of a momentum...

Since a crystal possesses translational symmetry, it is not surprising that there should be a conservation law rather like momentum conservation; but because this symmetry is only that of a Bravais lattice (as opposed to the full translational symmetry of the empty space), it is not surprising that the conservation law is weaker than momentum conservation.

-Ashcroft/Mermin Book, Chap. 24

(日) (四) (日) (日) (日)

2024年4月8日

21/29

声子角动量

🐮 声子还带有角动量! ⁵类比电子的轨道角动量,2014 年牛谦提出声子角动量定义为 ⁶

$$\mathcal{J}^{\mathsf{ph}} = \sum_{L} \sum_{s} \sqrt{M_s} \, \mathbf{u}_{Ls} \times \sqrt{M_s} \, \dot{\mathbf{u}}_{Ls} \tag{43}$$

其中, L 指标对单胞求和, s 指标对单胞内原子求和。

📨 每一个模式的声子的角动量为

$$\ell_{\mathbf{q}\nu} = -i\hbar \sum_{s} \epsilon^*_{s,\mathbf{q}\nu} \times \epsilon_{s,\mathbf{q}\nu} \tag{44}$$

其中, $\epsilon_{s,\mathbf{q}
u}$ 是声子的极化矢量 (polarizaton vector)。

📨 声子对总角动量的贡献为

$$\mathcal{J}^{\mathsf{ph}} = \sum_{\mathbf{q}\nu} \left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \ell_{\mathbf{q}\nu} \tag{45}$$

☞ T = 0 K 时声子不仅有零点振动,还存在零点角动量(zero-point angular momentum)。

⁵http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/Angular-Momentum-in-Solids/

⁶Niu et al., "Angular Momentum of Phonons and the Einstein-de Haas Effect", Phys. Rev. Lett., 112, 085503 (2014) 🤄 🔊 🔍

- 第 声子是一种元激发 (elementary excitation), 集体激发 (collective excitation)或者准粒子 (quasiparticle)。
- 「認定、法本子的概念是 1930 年代由朗道提出来,为了和基本粒子区别开来。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。



图 - 准粒子概念示意图:"准马"。

※凝聚态物理中还有很多种准粒子⁷:空穴(hole)、极化子(polaron)、库珀对(Cooper pair)、磁子(Magnon)、激子(exciton)、斯格明子(skyrmion)、马约拉纳费米子(Majorana fermion)....

⁷https://en.wikipedia.org/wiki/Quasiparticle

(日) (四) (日) (日) (日)

元激发(准粒子)

有相互作用的多粒子体系的低能激发态,可以看成是一些独立的基本激发单元的集合,它们具有确定的能量,有时还有确定的动量.

元激发使一个复杂的多体系统简化成接近于理想气体的 准粒子系统. 元激发不是简单的数学简化, 可以在实验上被观 测,理论上进行推导.

实验:中子非弹性散射, Brillouin散射, Raman散射 理论:量子场论方法(Green函数, Feynman图和Dyson方法)

元激发: ①元激发能谱; ②满足的统计规律; ③散射机理

声子是固体中重要的元激发。

各种各样准粒子



э.

イロト イヨト イヨト イヨト

元激发分类

集体激发 (多为Bose型):

(1)离子-离子相互作用引起的晶格振动--声子(phonon); (2)磁性材料中的自旋-自旋相互作用引起的自旋波--磁振子 (magnon);

(3)金属中电子气相互作用引起的等离子体集体振荡--等离子 激元(plasmaron);

(4)光子和光学模声子耦合一极化激元(polariton)

个别激发 (多为Fermi型):

(1)正常金属中相互作用的电子,变换成屏蔽电子或准电子,其 有效质量增大(quasi-electron);

(2)离子晶体中的电子或空穴在运动时带着周围极化场一起运动而形成的极化子(polaron);

(3)半导体中的电子和空穴对,激子(electron-hole pair)

电子-声子耦合典型例子: cooper对的产生

A model of Cooper pair attraction



A passing electron attracts the lattice, causing a slight ripple toward its path.



Another electron passing in the opposite direction is attracted to that displacement.

The theory describes superconductivity as a microscopic effect caused by a condensation of pairs of electrons into a boson-like state. 声子是典型的波色子系统,服从 Bose-Einstein 统计,当系 统处于热平衡状态时,频率为ω_i的格波的平均声子数由波 色-爱因斯坦统计给出:

频率为wi的声子的平均声子数:

$$\frac{\overline{n}_i}{e} = \frac{1}{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} - 1}$$

其平均能量:

$$\overline{\varepsilon}_i = \left(\frac{-n_i}{n_i} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$$





习题

1、黄昆书3.7 设三维晶格的光学振动在q=0附近的长波极限有:

$$\omega(q) = \omega_0 - Aq^2$$

求证, 晶格振动态密度为:

$$f(\omega) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{1}{A^{3/2}} (\omega_0 - \omega)^{1/2}, \omega < \omega_0$$
$$= 0, \omega > \omega_0$$

2、黄昆书3.11 一维复式格子m=5×1.67×10⁻²⁴g, M/m=4, β=1.5×N/m,求: (1)光学波 ω^o_{max}, ω^o_{min}, 声学波 ω^A_{max}

(2)相应声子能量是多少电子伏
 (3)在300K时的平均声子数
 (4)与ω^o_{max}相对应的电磁波波长在什么波段