晶格振动经典理论

郑奇靖

中国科学技术大学,物理系

zqj@ustc.edu.cn

<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/teaching/>

2025年6月30日

[Ver. 20250630100800]

apple she she she



1 静态晶格模型的缺陷

② 玻恩一奥本海默近似和简谐近似

晶格振动经典理论
 ● 一维单原子链
 ● 一维双原子链

• 三维晶体振动模式

振动模式态密度

added a delated a date

静态晶格模型

- ❀ 静态晶格模型(Static Lattice Model): 假设构成固体的原子在空间上固定不动,且作严格的 周期性排列。固体的许多性质都可以基于静态模型来理解:
 - ☞ 衍射的劳厄方程 ☞ 晶体的结合能 ☞ 能带论
- * 显然、该模型只能是一个近似!
 - W 从量子的角度,即使在 T = 0 K 的情况下,根 📪 从经典的角度讲,原子质量不是无限的、同时 原子间相互作用是有限大小的、只要温度不为 据不确定原理 (Uncertainty principle) 零、原子不可能固定不动。
 - $\Delta x \cdot \Delta p \ge \hbar$ (1)

零温下也有零点振动。

- 固体中的原子在由温度确定的能量范围内,在平衡位置附近做微振动。 12
- 📧 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、 招导现象, 晶体和辐射波的相互作用等等。¹

¹Mermin Book, Chap, 21



● 静态晶格模型的缺陷

2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似

局格振动经典理论
 ● →维单原子链
 ● →维双原子链
 ● 三维晶体振动模式

振动模式态密度

added a delated a date

固体物理中的"万有理论"

❀ 固体物理中的"万有理论"(theory of everything)

 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right) \left| \Phi_{\text{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right) \right\rangle = E_{\text{tot}} \left| \Phi_{\text{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right) \right\rangle$

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \sum_{I=1}^{N_p} \frac{\hat{P}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I,j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_j|}$$

electronic part

nuclear—electron

nuclear part

第 电子数 N_e 和原子核数 N_p 在阿伏伽德罗常
 数 (Avogadro constant) 的量级 (~ 10²³)
 金 数值求解上述方程完全不可能: 计算量随电子数指数增长!

必须要做一些近似!!!

3 Load

玻恩—奥本海默近似

第由于原子核的质量比电子质量大至少三个数量级²,因此在同样的相互作用下,电子运动比原子核的运动快得多,使得电子在每一时刻仿佛运动在静止原子核构成的势场中,而原子核则感受不到电子的具体位置,而只能受到平均作用力,这就是玻恩一奥本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)的基本思想。³







Max Born J. Robert Oppenheimer

图 - 玻恩一奥本海默近似基本思想示意图:灵活的苍蝇(电子)总是能随时跟上笨拙的大象(原子核)的状态;同样,苍蝇也会影响大象的行进路线。

 2 质子和电子质量比: $m_{p}/m_{e} \approx 1836$, 史上最短的文章之一 [Phys. Rev., 82, 554 (1951)] 中提到这个比值跟 6 π^{5} 很接近。 ³也有人把它叫做绝热近似 (adiabatic approximation), 实际上 BO 近似在绝热近似的基础上进一步忽略了电子态之间耦合的对 角项。详情参见 "Ab Initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods", Dominik Marx and Jürg Hutter Ξ

玻恩—奥本海默近似

玻恩——奥本海默近似将原子核和电子的运动分离开来,使之各自独立满足不同的运动方程。为 * 此,把系统的总哈密顿量拆分成两部分:

 $\hat{\mathcal{H}}_{tot}({\mathbf{r}}, {\mathbf{R}}) = \sum_{I}^{N_{p}} \frac{{\mathbf{P}}_{I}^{2}}{2M_{I}} \quad \Leftarrow \quad \text{Nuclear Kinetic Term}$

$$+\underbrace{\frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_{I}Z_{J}e^{2}}{|\mathbf{R}_{I}-\mathbf{R}_{J}|}}_{I,I}-\sum_{i,I}\frac{Z_{I}e^{2}}{|\mathbf{r}_{i}-\mathbf{R}_{I}|}+\sum_{i}^{N_{e}}\frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i}-\mathbf{r}_{j}|}}_{\mathbf{r}_{i}-\mathbf{r}_{j}|}$$
(2)

 $\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})$

式(2)中红色项为原子核动能项,蓝色部分为电子哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})$

Dominik Marx & Jürg Hutter, Cambridge University Press Co.

"Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods"

玻恩—奥本海默近似 & 经典近似

❀ E_n({R}) 称为势能面(Potential Energy Surface, PES),包含了晶体中相互作用的总势能。

NUCLEAR SCHRÖDINGER EQUATION

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\chi_k(\{\mathbf{R}\}) = \left[\sum_{I}^{N_p} \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + E_k(\{\mathbf{R}\})\right]\chi_k(\{\mathbf{R}\})$$

TIME-DEPENDENT SCHRÖDINGER EQUATION

 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \left| \Phi_{\rm tot}(\{{\bf r}\},\{{\bf R}\}) \right\rangle = \mathcal{H}_{\rm tot}(\{{\bf r}\},\{{\bf R}\}) \left| \Phi_{\rm tot}(\{{\bf r}\},\{{\bf R}\}) \right\rangle$

TOTAL WFC

 $\Phi_{\mathsf{tot}}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}; t) \approx \chi_k(\{\mathbf{R}\}; t) \cdot \Psi_k(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$

ELECTRONIC SCHRÖDINGER EQUATION

 $\mathcal{H}_{\mathsf{elec}}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) |\Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})\rangle = E_n(\{\mathbf{R}\}) |\Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})\rangle$

图 - 玻恩—奥本海默近似相关运动方程。

* 更进一步,把原子核当成经典粒子,即所谓的经典近似(classical approximation) :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_n(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I}$$

中国科学技术大学

(3)

글

势能面 (Potential Energy Surface)

☞ 势能面不止一个,且有可能交叉!



图 - 势能面在一维上的投影示意图。

☞ 玻恩—奥本海默近似成立的条件就是不同势能面之间的能量差 $\Delta E \gg k_B T$!

Energy [arb. unit] $\mathbf{5}$ 0 -53 3 $\mathbf{2}$ 21 1 0 0 $\rightarrow 1$ -1-2-2-3 - 3图 - 二维势能面示意图。

势能面 (Potential Energy Surface)

📧 通常,我们只关系<mark>基态的势能面</mark>!考虑晶格振动,只需要关心<mark>能量极值点附近</mark>的势能面!

э

简谐近似(Harmonic Approximation)

* 对势能面 $E_{tot}({\mathbf{R}})$ 在平衡位置 ${\mathbf{R}}_0$ 处进行泰勒展开

 $E_{tot}(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot}^{0}(\{\mathbf{R}_{0}\}) + \sum_{i} \frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_{i}} \bigg|_{\mathbf{R}_{i} = \mathbf{R}_{i,0}} \mathbf{u}_{i} \quad \Leftarrow$ First-order term, zero at equilibrium. $+\frac{1}{2}\sum_{ij}\mathbf{u}_{i}\left[\frac{\partial^{2}E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial\mathbf{R}_{i}\partial\mathbf{R}_{j}}\right]_{\mathbf{R}_{i}=\mathbf{R}_{i,0}}\mathbf{u}_{j}+\mathcal{O}(\mathbf{u}^{2}) \quad (4)$ \mathbf{a}_{i} **u**_i 代表原子 *i* 偏离平衡位置的位移: $\mathbf{u}_{i} = \mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{i,0}$ 本 平衡时原子受力(总能量对原子坐标一阶导)为零: $\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i}$ = 0 简谐近似(harmonic approximation)在总能量的展开中只保留二阶项,

$$E_{tot}^{harm}(\{\mathbf{R}\}) = E_0(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{u}_i \left[\frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right]_{\substack{\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{i,0} \\ \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{j,0}} \mathbf{u}_j$$

简谐近似下,总能量是位移 u 的二次函数。 B

(5)

一些相互作用势及其简谐近似



图 - (左) 兰纳—琼斯势和(右) Morse 势(蓝实线)以及其简谐近似(红实线)。

- * 显然,简谐近似的好坏取决于原子核位移 |u| 的大小,或者是我们关心的物理现象的能量尺度 (图中红色阴影区)。
 - ☞ 一般原子相互作用强度在几个 eV的量级,而室温 300 K ≈ 26 meV,此时简谐近似是比较合理的。
 ☞ 温度升高,非谐效应 (anharmonicity) 逐渐明显,简谐近似不再成立!

经典谐振子

❀ 经典谐振子,考虑弹簧连接的一个质量为 M 的小球: ...

$$M\frac{\mathrm{d}^{2}x}{\mathrm{d}t^{2}} = F = -kx = -M\omega^{2}x \quad \Leftarrow \quad (\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}) \tag{6}$$



图 - 经典弹簧谐振子示意图。

* 式(6)的通解为: $x(t) = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t}$

谐振子均方位移

* 简谐振动谐振子的均方位移 (u²):



Virial theorem:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \langle T \rangle = \frac{1}{2} E$$

Classical harmonic oscillator:

$$T\rangle = \frac{1}{2}k_BT$$

Quantum harmonic oscillator:

 $E = \left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega$

- 均方位移正比于温度 T,反比于质量 M 和频率 ω 。 *
- 由于零点振动,量子谐振子的均方位移在绝对零度 * 时并不为0

$$\left\langle u^{2}\right\rangle _{Q}\Big|_{T=0}=rac{\hbar}{2M\omega}$$
 (7)

* 当 $T \to \infty$ 时,量子和经典谐振子的均方位移趋于 一致

$$\left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right]\Big|_{T\to\infty} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \tag{8}$$

谐振子振幅与均方位移的关系: $u_{max} = \sqrt{2\langle u^2 \rangle}$



图 – 谐振子均方位移随温度变化曲线,谐振子 质量 $M = 1 \, \text{u}$. 频率 $\omega = 120 \, \text{cm}^{-1}$

bed EL



● 静态晶格模型的缺陷

② 玻恩一奥本海默近似和简谐近似



- 一维单原子链
- 一维双原子链
- 三维晶体振动模式

振动模式态密度

and shall and a shall be



● 静态晶格模型的缺陷

2 玻恩一奧本海默近似和简谐近似



• 一维双原子链 .

一维单原子链

考虑 N 个质量为 M 的同种原子组成的等间距(原子间距为 a)的一维原子链,假设相邻原子间用无质量弹簧(弹性系数为 K)连接,第 j 个原子的位置可以写成:

$$R_j(t) = x_j + u_j(t) \tag{9}$$



其中, x_j 为平衡时第j个原子的位置, $u_j(t)$ 为该原子<mark>偏离平衡位置的位移</mark>。

$$x_j = ja$$
 $(j = 0, 1, ..., N - 1)$ (10)

❀ 第 j 个原子受到 j+1 和 j-1 两个原子对其施加的力、即

$$M\frac{\mathrm{d}^2 u_j(t)}{\mathrm{d}t^2} = K(u_{j+1} - u_j) + K(u_{j-1} - u_j)$$
(11)

边界条件

❀式(11)中有两个特殊点: j = 0 和 j = N,即一维链的两个边界,边界点的取值称为边界条件 (boundary condition) 。假设式(11)的解的形式为: $u_i(t) = A_i e^{-i\omega t}$,代入式(11)

$$-M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} = K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega}$$

$$\Rightarrow \omega^2 A_j = \frac{K}{M} (2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \tag{12}$$

边界条件

* 式(11)中有两个特殊点: j = 0和 j = N,即一维链的两个边界,边界点的取值称为边界条件 (boundary condition)。假设式(11)的解的形式为: $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$,代入式(11)

$$-M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} = K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t}$$

$$\Rightarrow \omega^2 A_j = \frac{K}{M} (2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \tag{12}$$

❀ 零值边界条件 (zero boundary condition, ZBC) :

$$u_0 = u_N = 0 \qquad \Rightarrow \qquad A_0 = A_N = 0; \tag{13}$$

上式实际上是要求解的形式是一个<mark>驻波(standing wave)。</mark>式(12)写成矩阵的形式

$$\underbrace{K}_{M} \underbrace{\begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix}}_{(N-1)\times(N-1)} \underbrace{\begin{bmatrix} A_{1} \\ A_{2} \\ A_{3} \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix}}_{(N-1)\times(N-1)} = \omega^{2} \begin{bmatrix} A_{1} \\ A_{2} \\ A_{3} \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix}$$
(14)

边界条件

* 式(11)中有两个特殊点: j = 0和 j = N,即一维链的两个边界,边界点的取值称为边界条件 (boundary condition)。假设式(11)的解的形式为: $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$,代入式(11)

$$-M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} = K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t}$$

$$\Rightarrow \quad \omega^2 A_j = \frac{K}{M} (2A_j - A_{j+1} - A_{j-1})$$
(12)

❀ 周期性边界条件 (periodic boundary condition, PBC),也称 玻恩–冯·卡门边界条件 (Born-von Karman boundary condition)

-

$$u_n = u_{N+n} \qquad \Rightarrow \qquad A_n = A_{N+n} \tag{15}$$

写成矩阵形式

边界条件的影响

📧 当一维链的长度 N 逐渐增加, 边界条件的影响逐渐减小。



图 - 不同长度 N 的一维单原子链的本征频率:周期性边界条件(横坐标)和零值边界条件(纵轴)。

一般有限大小分子

* 对于一般有限大小的分子,假设分子由 N 个质量为 M_i 的原子组成,在简谐近似下

$$E_{\text{mol}}(\{\mathbf{u}\}) = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{N} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} u_{j\alpha} \left[\begin{array}{c} \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}(\{\mathbf{u}\})}{\partial u_{j\alpha} \partial u_{k\beta}} \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{11}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{11} \partial u_{12}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{11} \partial u_{13}} & \cdots & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{11} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{12} \partial u_{11}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{12}^{2}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{12} \partial u_{13}} & \cdots & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{12} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{11}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{12}^{2}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13}^{2}} & \cdots & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{11}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{12}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13}^{2}} & \cdots & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{12}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13}^{2}} & \cdots & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{13}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{13}} & \cdots & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{13}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13}^{2}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13}^{2}} & \frac{\partial^{2} E_{\text{mol}}}{\partial u_{13} \partial u_{k\beta}} & \cdots \\ \frac{$$

노 사리가 가 좀 나 사리자

3

一般有限大小分子

* 假设解的形式为 $u_{j\alpha} = rac{A_{j\alpha}}{\sqrt{M_j}}e^{-i\omega t}$, 代入运动方程式(19)

$${}^{2}\sqrt{M_{j}}A_{j\alpha}e^{-i\omega t} = -\sum_{k=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{3}C_{j\alpha,k\beta}\frac{A_{k\beta}}{\sqrt{M_{k}}}e^{-i\omega t}$$

$$\omega^{2}A_{j\alpha} = \sum_{k=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{3}\left[\sqrt{\frac{1}{M_{*}M_{k}}}C_{j\alpha,k\beta}\right]A_{k\beta}$$
(20)
(21)



❀ 式(22)共有 3N 个本征值和相应的本征向量,其中有 3 个对应平动模式, 3 个转动模式。对于 一般的非线性分子,共有 3N − 6 个振动模式。

she have have

글

一般有限大小分子



图 - NH3 分子的几种简正模式示意图 [Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, 24, 23340-23349]。

1 and 1 and 1 and 1

э

双原子分子

* 双原子分子的总势能

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} K (x_1 - x_2)^2 \implies C_{11} = C_{22} = K$$

$$C_{12} = C_{21} = -K$$
(23)

$$= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K & -K \\ -K & K \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$
(24)

🐮 假设两个原子质量一样,则本征值方程变成

$$\frac{K}{M} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}$$
(25)

本征值和本征向量分别为:

 ω_1^2

$$= 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}; \qquad \qquad \omega_2^2 = 2\frac{K}{M} \quad \Rightarrow \quad \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}$$
(26)

一维单原子链振动模式

一维原子链的振动模式在空间上也呈现波动。



图 – 通过求解矩阵本征值和本征向量得到的长度 N = 50 的一维单原子链每个原子的振动模式。

固体物理,郑奇靖

中国科学技术大学

一维单原子链

🕷 进一步假设式(11)的解的形式为 4

$$u_j(t) = \frac{A_q}{\sqrt{M}} e^{i(qx_j - \omega t)}$$
(27)

其中 A_q 与原子序号无关。式(27)表示晶体中所有原子以相同频率 ω 共同参与振动,不同原子振动有一个相位差,以波的形式在整个晶体中传播,称为格波。

* 将式(27)代入式(11),

$$M\frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = K(u_{j+1} - u_j) + K(u_{j-1} - u_j) \quad \Leftarrow \quad u_j(t) = \frac{A_q}{\sqrt{M}} e^{i(qx_j - \omega t)}$$

$$\Rightarrow -M\omega^{2}e^{i(qx_{j}-\omega t)} = Ke^{i(qx_{j}-\omega t)} \left[e^{iq(x_{j+1}-x_{j})} - 1 \right] + Ke^{i(qx_{j}-\omega t)} \left[e^{iq(x_{j-1}-x_{j})} - 1 \right]$$

$$\Rightarrow \quad \omega^2 = \frac{K}{M}(2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) = \frac{2K}{M}(1 - \cos qa)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

 4 或者对 $u_j(t)$ 进行傅里叶变换,再利用傅里叶变换的平移性质 $\mathcal{F}[u_{j+1}] = e^{iqa}\mathcal{F}[u_j]$ 。

 \Rightarrow

中国科学技术大学

3

(28)

周期性边界条件



Theodore

von Karman

UN+1

 u_{N+0}

h 1 = load

色散关系

* 式(28)中频率 ω 和动量 q 的关系称为 色散关系 (dispersion)。



图 - 一维单原子链的色散关系 (红实线)。

* 当 $q \rightarrow 0$ 长波 ($\lambda = 2\pi/q$) 极限,色散关系变成与弹性波一样的线性色散,即

$$\omega(q \to 0) = \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \approx \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} q \qquad \Leftarrow \qquad (\lim_{x \to 0} \sin x = x) \tag{32}$$

色散关系

🖙 色散关系 ω(q) 是<mark>倒空间的周期函数</mark>

$$\omega(q) = \omega(q + n\frac{2\pi}{a}) \qquad (n \in \mathbb{N})$$
(33)

🞯 色散关系具有反射对称性,即

$$\omega(q) = \omega(-q) \tag{34}$$



密格波的简约性: q 加上任意倒格矢之后,所有的原子的振动实际上没有任何区别(离散格点而非连续介质),如图所示,这种性质称为格波的简约性。

$q \rightarrow 0$ 弹性体近似

* 当 $q \rightarrow 0$ 时,可以忽略晶格结构,把一维原子链当初弹性体,考虑弹性体的波动方程

$$\rho\ddot{u}_{i} = \sum_{i,k,l=1}^{3} C_{ijkl} \frac{\partial^{2} u_{k}}{\partial x_{j} \partial x_{l}} \xrightarrow{1D} \rho\ddot{u} = Y \frac{\partial^{2} u}{\partial x^{2}}$$
(35)

🖙 Y 是杨氏模量,假设一维原子链的横截面面积为 A

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A}{u/a} = \frac{Ku/A}{u/a} = \frac{Ka}{A}$$

🖙 ρ 为一维原子链的密度

$$\rho = \frac{M}{aA} \tag{37}$$

📧 式(35)的解为

$$u = A e^{i[qx-\omega t]} \quad \Rightarrow \quad \omega = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} q = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} q$$
 (38)

3 DAC

(36)

一维单原子链振动模式



⁶http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/1d/1dphonons.php

相速度和群速度

❀ 格波相速度 (phase velocity) 定义为⁷

$$v_{p} = \frac{\lambda}{T} = \frac{\omega}{q}$$
(39)
II速度是波包中某一单频平面波的相位移动速度。
Abata Abata

群速度代表的是"振幅变化"(或说波包)的传递 图 – 一维单原子链 $q \in (0, \frac{\pi}{a}]$ 格波的群速度。 速度。

I^{III} 长波极限(q→0)下,一维单原子链的色散关系为<mark>线性色散</mark>,相速度和群速度相等

$$\lim_{p \to 0^+} v_p = v_g = \sqrt{Ka^2/M}, \qquad \qquad \lim_{q \to 0^-} v_p = v_g = -\sqrt{Ka^2/M}$$
(42)

☞ 显然,在 q = 0 处,群速度不连续!实际上,q = 0 处对应于一维单原子链的平动。

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

æ

一维单原子链—第 n 近邻

🐮 一维单原子链, 若加上第 n 近邻相互作用, 则第 j 个原子的运动方程变成,

$$M \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = K_1(u_{j+1} - u_j) + K_1(u_{j-1} - u_j) + K_2(u_{j+2} - u_j) + K_2(u_{j-2} - u_j)$$

$$+ K_n(u_{j+n} - u_j) + K_n(u_{j-n} - u_j)$$

¥....

* 把解的形式 $u_j(t) = rac{A_q}{\sqrt{M}} e^{i(qx_j-\omega t)}$ 代入上述式子,则可以得到

$$-M\omega^2 = \sum_{l=1}^n K_l \left[e^{ilqa} + e^{-ilqa} - 2
ight]$$

$$\Rightarrow \quad \omega = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{l=1}^{n} \left[2K_l \left(1 - \cos(lqa) \right) \right]}$$

一维单原子链—第 n 近邻



图 – 考虑了第 N 近邻之后的一维原子链的色散曲线,其中参数设置为 $K_n = K_1/n_o$.

ы

一维单原子链

一维单原子链的总势能

$$E_{ID} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \ |i-k|=1}} \frac{1}{2} K(u_i - u_k)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 E_{ID}}{\partial u_i \partial u_k} \bigg|_{\substack{u_i = 0 \\ u_k = 0}} u_i u_k$$
(43)

其中,

$$\frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_i \partial u_k} \bigg|_{\substack{u_i=0\\u_k=0}} = \begin{cases} 2K, \quad (i=k)\\ -K, \quad (|i-k|=1) \end{cases}$$
(44)

显然, 式(43)是 u 的二次函数。

🐮 因此, 式(11)也可以写成

$$M\frac{\mathrm{d}^2 u_j(t)}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial E_{1D}}{\partial u_j} = -\sum_k \frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_j \partial u_k} \Big|_{\substack{u_j=0\\u_k=0}} u_k(t) \tag{45}$$

ы
傅里叶变换

❀利用傅里叶变换 (Fourier Transform)

$$u_{j}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q} e^{iqx_{j}} \frac{Q_{q}(t)}{\sqrt{M}} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{q} e^{iqx_{j}} \left[\int \mathrm{d}t A(q,\omega) e^{i\omega t} \right]$$
(46)

$$A(q,\omega) = \int \mathrm{d}t \, Q_q(t) \, e^{-i\omega t} = \int \mathrm{d}t \, \left| \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-iqx_j} u_j(t) \right| \, e^{-i\omega t} \tag{47}$$

把式(46)代入下式

$$M\frac{\mathrm{d}^2 u_j(t)}{\mathrm{d}t^2} = -\sum_k \frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_j \partial u_k} \bigg|_{\substack{u_j=0\\u_k=0}} u_k \tag{48}$$

$$-M\omega^2 \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q e^{iqx_j} \int \mathrm{d}t \, A(q,\omega) e^{i\omega t} = -\sum_k \frac{C_{jk}}{\sqrt{NM}} \left[\frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q e^{iqx_k} \int \mathrm{d}t \, A(q,\omega) e^{i\omega t} \right] \tag{49}$$

$$= -\sum_{q} \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{k} \frac{C_{jk} e^{iqx_k}}{\int \mathrm{d}t A(q,\omega) e^{i\omega t}}$$
(50)

$$\Rightarrow \quad \omega^2 = \frac{1}{M} \sum_k C_{jk} e^{iq[x_k - x_j]} \tag{51}$$



● 静态晶格模型的缺陷

② 玻恩一奥本海默近似和简谐近似





• 三维晶体振动模式

振动模式态密度

DAG ELASIAN DAG

一维双原子链

* 考虑一维双原子链: N 个单胞(单胞间距为 a),每个单胞中有两种原子,质量为 M1 和 M2,原子间用无质量弹簧(弹性系数 K)连接,原子在胞内的坐标为 τs,如下图所示:

$$R_{js}(t) = x_j + \tau_s + u_{js}(t); \qquad s = 1, 2$$
(52)



考虑第 j 个胞中的两个原子、仿照一维单原子链写出牛顿方程:

$$M_{1} \frac{d^{2} u_{j1}(t)}{dt^{2}} = K[u_{j2} - u_{j1}] + K[u_{(j-1)2} - u_{j1}]$$

$$= K[u_{j2} + u_{(j-1)2} - 2u_{j1}]$$

$$M_{2} \frac{d^{2} u_{j2}(t)}{dt^{2}} = K[u_{j1} - u_{j2}] + K[u_{(j+1)1} - u_{j2}]$$

$$= K[u_{j1} + u_{(j-1)1} - 2u_{j2}]$$
(54)

一维双原子链

❀ 假设式(53)和式子(54)的解具有如下形式:⁸

$$u_{j1} = \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} e^{i(q\mathbf{x}_j - \omega t)}$$

$$u_{j2} = \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(q\mathbf{x}_j - \omega t)}$$
(55)
(56)

* 将上面的解代入式(53)中:

$$-A_q \sqrt{M_1} \omega^2 e^{i(qx_j - \omega t)} = K \left[\frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(qx_j - \omega t)} + \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(qx_{j-1} - \omega t)} - 2 \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} e^{i(qx_j - \omega t)} \right]$$
$$= K e^{i(qx_j - \omega t)} \left[\frac{B_q}{\sqrt{M_2}} + \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{-iqa} - 2 \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} \right]$$
$$\Rightarrow \frac{2K}{M_1} A_q - \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-iqa}] B_q = \omega^2 A_q$$
(57)

一维双原子链

🗶 同样代入(54)中, 经过整理可以得到以下两组方程

$$\frac{2K}{M_1}A_q - \frac{K}{\sqrt{M_1M_2}}[1 + e^{-iqa}]B_q = \omega^2 A_q$$
(58)

$$-\frac{K}{\sqrt{M_1M_2}}[1+e^{iqa}]A_q + \frac{2K}{M_2}B_q = \omega^2 B_q$$
(59)

写成矩阵的形式

$$\begin{bmatrix} \frac{2K}{M_1} & -\frac{K}{\sqrt{M_1M_2}}[1+e^{-iqa}] \\ -\frac{K}{\sqrt{M_1M_2}}[1+e^{iqa}] & \frac{2K}{M_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_q \\ B_q \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_q \\ B_q \end{bmatrix}$$

第上式是一个 2×2 矩阵本征值方程,对于每一个 q 都有两组本征值和本征向量:

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2}} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa} \right]$$

(61)

(60)

⁸有些推导中指数部分写成 $e^{i[q(x_j+\tau_s)-\omega t]}$,这个只会影响 A_q/B_q 的相位,对结论没什么影响。

中国科学技术大学

固体物理, 郑奇靖

一维双原子链色散关系

$$\omega_{\pm}(q) = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2}} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos q a} \right]$$



9http://staff.ustc.edu.cn/-zqj/posts/Plotly-1D-Diatomic-Chain-Dispersion/

中国科学技术大学

*

固体物理, 郑奇靖

一维双原子链色散关系



10 h tobe

= bad

一维双原子链—两支格波的物理意义

(66)

(67)

$$\begin{bmatrix} \frac{2K}{M_1} - \omega^2 \end{bmatrix} A_q = \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-iqa}] B_q$$
$$\Rightarrow \quad R_{AB} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]}$$
$$= \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_1 \omega^2}$$

$$\begin{split} \left[\frac{2K}{M_2} - \omega^2\right] B_q &= \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{iqa}] A_q \\ \Rightarrow \quad R_{BA} &= \frac{[B_q/\sqrt{M_2}]}{[A_q/\sqrt{M_1}]} \\ &= \frac{K [1 + e^{-iqa}]}{2K - M_2 \omega^2} \end{split}$$

• 根据式(58)和(59),一维双原子链两个原子的振幅比值为

$$R_{AB} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_1\omega^2}$$
$$R_{BA} = \frac{[B_q/\sqrt{M_2}]}{[A_q/\sqrt{M_1}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_2\omega^2}$$

book shale has here and

一维双原子链—两支格波的物理意义

* 根据式(58)和(59),一维双原子链两个原子的振幅比值为

$$R_{AB} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_1\omega^2}$$
(66)
$$R_{BA} = \frac{[B_q/\sqrt{M_2}]}{[A_q/\sqrt{M_1}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_2\omega^2}$$
(67)

* 假设 $M_1 > M_2$,则低频的一支格波的频率范围为 $\omega_- \in [0, \sqrt{\frac{2K}{M_1}}]$:

q = 0 时, $R_{AB} = 1$, 即原胞内两个原子振幅和方向
一致。实际上这个对应于整条链的平动!

本 布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{a}$, $\omega_{-} = \sqrt{\frac{2K}{M_{1}}}$, $R_{BA} = 0$, 即 原子不动, 振幅为 0。



ы

一维双原子链一两支格波的物理意义

• 根据式(58)和(59),一维双原子链两个原子的振幅比值为

$$R_{AB} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_1\omega^2}$$
(66)
$$R_{BA} = \frac{[B_q/\sqrt{M_2}]}{[A_q/\sqrt{M_1}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_2\omega^2}$$
(67)

* 假设 $M_1 > M_2$, 则高频的一支格波的频率范围为 $\omega_+ \in [\sqrt{\frac{2K}{M_2}}, \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}]$

🙇 q=0时,

$$R_{BA} = \frac{2K}{2K - 2K(M_1 + M_2)/M_1} = -\frac{M_1}{M_2} \quad (68)$$

即原胞内两个原子振动方向相反,且振幅反比于质量 (单胞中的质心不变),因此我们把高频的这支振动称 为光学支(optical branch)。

「 布里渊区边界
$$q=rac{\pi}{a}, \omega_+=\sqrt{rac{2K}{M_2}}, \ R_{AB}=0, \$$
即 A
原子不动,振幅为 0。



ω

q

 $\frac{\pi}{a}$

长波极限

* 在长波极限 $q \rightarrow 0$ 下,低频的一支格波

$$\omega_{-}^{2} = \frac{K(M_{1} + M_{2})}{M_{1}M_{2}} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4M_{1}M_{2}}{(M_{1} + M_{2})^{2}} \sin^{2}\frac{qa}{2}} \right]$$

$$\lim_{x \to 0} \sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x \implies \approx \frac{K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \left[1 - \left[1 - \frac{1}{2} \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{qa}{2}\right] \right]$$

$$\lim_{x \to 0} \sin x \approx x \Rightarrow \quad \approx \frac{Ka^2}{2(M_1 + M_2)}q^2 \tag{69}$$

$$\Rightarrow \lim_{q \to 0} \omega_{-} = \sqrt{\frac{Ka^2}{2(M_1 + M_2)}}q \tag{70}$$

Φ 在长波近似下, ω- 格波与弹性波有着相同的线性色散,所以我们将这种晶格振动称为声学波或 声学支(acoustic branch)。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 弹性波。

光学支和声学支

第 光学支振动模式原胞中的两个向相反的方向振动,在离子晶体中,带不同电荷的离子会产生电 偶极矩、从而可以和电磁波发生相互作用、光学支命名由此而来。



滤波特性

* 当频率 ω 处在由色散关系确定的频率范围之外时, 色散关系 $\omega(q)$ 在实数波矢 q 范围内无解, 需要引入复数波矢: $k = q + i\kappa$



🛛 🖪 – 一维单原子链可视为低通滤波器,而一维双原子链可视为带阻滤波器(抑制带隙频率)。

* 由此,波动的解变成: $u_i \propto e^{-\kappa j a} e^{i q j a - \omega t}$, 在空间上呈指数衰减,无法传播。

中国科学技术大学

固体物理,郑奇靖

= Dad

一维原子链受迫振动

🗠 原子间的弹性耦合(弹簧)对快速变化的位移(高频振动)响应滞后,形成截止频率。



图 – 一维原子链 (N = 200) 受迫振动示意图:处在中间位置的原子以 $\omega = n\omega_0 = n\sqrt{\frac{K}{M}}$ 的频率振动,图 中画出了 t = 30 a.u. 时原子链中每个原子的振幅。¹⁰

对于一维双原子链,轻原子倾向于高频振动,重原子倾向于低频振动。带隙频率范围内的振动 无法协调两种原子的运动,导致能量无法通过晶格传递。

¹⁰动图参见: http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/assets/courseware/ssp/figs/ldchain_forced_vibrationK_8.git

局域振动模式



boolet delate to the

局域振动模式

 M_1

 M_0



K



图 - 长度 N = 100 的一维单原子链,采用周期性边界条件,不同杂质原子质量求解得到的频谱。

局域振动模式

 M_1

图 - 掺杂一维单原子链,正常和杂质原子质量为 M_0 和 M_1 ,假设相互作用强度不变(同位素)。

 M_0

K



图 – 长度 N=100 的一维单原子链,采用周期性边界条件, $M_1=0.75M_0$ 时的频谱(左)和局域振动模(右)。



● 静态晶格模型的缺陷

2 玻恩一奧本海默近似和简谐近似



• 三维晶体振动模式



三维晶体振动模式

三维晶体的原子坐标可以写成如下形式:

$$\mathbf{R}_{s}^{L}(t) = \mathbf{x}^{L} + \boldsymbol{\tau}_{s} + \mathbf{u}_{s}^{L}(t) \qquad \begin{cases} L = 1, \dots, N_{d} \\ s = 1, \dots, N_{a} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad R^L_{s\alpha}(t) = x^L_{\alpha} + \tau_{s\alpha} + u^L_{s\alpha}(t) \quad (\alpha = x, y, z)$$

* \mathbf{x}^L 是第 L 个原胞的坐标:

$$\mathbf{x}^L = \sum_{i=1}^3 L_i \mathbf{a}_i$$

N_c 是原胞的数目。

τ_s 是平衡时原子在原胞内的坐标, N_a 是每
 个原胞内原子的数目。

* u^L_s 是第 L 个胞中第 s 个原子偏离平衡位置 的位移。

э

(71)

三维晶体运动方程

🐮 在简谐近似下,总能量可以写成:

$$E_{tot}^{harm}(\{\mathbf{R}\}) = E_0(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{L,J=1}^{N_c} \sum_{s,t=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} \bigg|_{\substack{u_{s\alpha}^L \to 0\\ u_{t\beta}^L = 0}} u_{s\alpha}^L u_{t\beta}^J$$
(72)

* 对第 L 个胞内的第 s 个原子的位移的第 α 个分量 $u_{s\alpha}^{L}$ 写出牛顿方程

$$M_s \frac{\mathrm{d}^2 u_{s\alpha}^L(t)}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial E_{tot}^{harm}}{\partial u_{s\alpha}^L} = -\sum_{Jt\beta} \frac{\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J}}{\frac{\partial u_{t\alpha}^L}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J}} u_{t\beta}^J = -\sum_{Jt\beta} C_{s\alpha,t\beta}^{L,J} u_{t\beta}^J$$
(73)

🕷 同之前一维链的一样,假设解的形式为

$$u_{s\alpha}^{L} = \frac{\chi_{s\alpha}}{\sqrt{M_s}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}^{L}} e^{-i\omega t}$$
(74)

把式(74)代入(73)中,我们可以得到

$$\omega^{2}(\mathbf{q})\chi_{s\alpha} = \sum_{t=1}^{N_{a}} \sum_{\beta=1}^{3} \left[\sum_{J} \frac{1}{\sqrt{M_{s}M_{t}}} \frac{\partial^{2}E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^{L} \partial u_{t\beta}^{J}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{x}^{J}-\mathbf{x}^{L})} \right] \chi_{t\beta} = \sum_{t\beta} D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q})\chi_{t\beta}$$
(75)

显然上式是一个 $N \times N$ 的方程组, $N = 3N_a$ 。

三维晶体运动方程

🐮 式(75)写成矩阵的形式



上式中 $D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q})$ 矩阵称为动力学矩阵 (dynamical matrix), 矩阵元为

 $D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{I} \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{x}^J - \mathbf{x}^L)} \xrightarrow{\mathbf{\Psi} \mathbf{\mathcal{R}} \mathbf{\pi} \mathbf{\mathfrak{B}} \mathbf{\mathfrak{T}} \mathbf{\mathfrak{B}}} \sum_{I} \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^0 \partial u_{t\beta}^J} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}^J}$ (77)

无量纲向量 $\chi_{t\beta}(\mathbf{q})$ 称为振动模式极化矢量 (*polarization vector*) , 表征每个原子的振动方向。

☞ 对于给定的 q,上面的本征值方程都有 3N_a 个解,也即我们可以得到3N_a 支振动模式。

📧 这 3Na 支模式中: 3 支是声学支, 其余3Na – 3 支是光学支。

☞ 玻恩–冯·卡门条件限制 q 个数为 N_c ,因此总的振动模式数为 $3N_a \times N_c$ 。

(76)

极化矢量

🌃 极化矢量是晶格的周期函数:

$$u^L_{slpha}(t) = rac{\chi^
u_{slpha}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_s}} \ e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}_L} \ e^{-i\omega_{\mathbf{q}
u} t}$$

即,格波是周期性的极化矢量乘上一个平面波的形式。

🗶 极化矢量满足正交归一:

$$\sum_{s\alpha} \chi_{s\alpha}^{\nu *}(\boldsymbol{q}) \, \chi_{s\alpha}^{\nu}(\boldsymbol{q}) = \delta_{\nu\nu}; \qquad \sum_{\nu} \chi_{s\alpha}^{\nu *}(\boldsymbol{q}) \, \chi_{t\beta}^{\nu}(\boldsymbol{q}) = \delta_{st} \, \delta_{\alpha\beta}$$

🕷 极化矢量与振幅之间的关系:

$$A_{s\alpha}^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \eta_{s\alpha}^{\nu}(q)$$

第 沿布里渊区某些高对称的路径,格波可以区分横波和纵波。

 $q \parallel \chi(q)$ Longitudinal Wave

 $q \perp \chi(q)$ Transverse Wave

ы

金红石 TiO2 的振动谱



图 - 金红石 TiO₂ 结构(右)及其振动谱(左)。可以看到,并不是所有点都可以严格定义横波和纵波。¹¹

¹¹http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/Phonopy-Rutile-Ti02/

三维玻恩-冯·卡门边界条件

寒 三维情况,格波解的形式为

$$u_{s\alpha}^{j}(t) = \frac{A_{s\alpha}}{\sqrt{M_{s}}} e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_{j}-\omega\,t]}$$
(78)

❀ 在三维情况下, 玻恩-冯·卡门(周期性)边界条件要求:

$$\begin{split} u_{s\alpha}^{j}(\mathbf{x}_{j}+N_{1}\mathbf{a}_{1}) &= u_{s\alpha}^{j}(\mathbf{x}_{j}) \\ u_{s\alpha}^{j}(\mathbf{x}_{j}+N_{2}\mathbf{a}_{2}) &= u_{s\alpha}^{j}(\mathbf{x}_{j}) \\ u_{s\alpha}^{j}(\mathbf{x}_{j}+N_{3}\mathbf{a}_{3}) &= u_{s\alpha}^{j}(\mathbf{x}_{j}) \end{split}$$

其中 a_i 为正格子基矢, $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ 是总的单胞数目。从上式我们可以得到

$$e^{iN_j\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad N_j\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_j = 2n_j\pi, \qquad \begin{pmatrix} n \in \mathbb{N} \\ j = 1, 2, 3 \end{pmatrix}$$

🕷 因此,q 的取值可以用<mark>倒格子基矢 b</mark>i展开:

$$\mathbf{q} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$
(80)

☞ 每一个 q 占据体积 $\frac{\Omega}{N}$,其中 Ω 是布里渊区的体积,布里渊区共有 N 个 q 的取值。实际晶体 $N \to \infty$,因此 q 是准连续的。

中国科学技术大学

(79)

三维晶体的振动谱

- 金刚石和硅的原胞中有2个原子,因此总共有3×2=6支振动模式,其中3支是声学支,3支是光学支。
- ⑦ C和 Si 的原子序号分别是 6 和 14,因此 $\sqrt{M_{Si}/M_C} \approx 1.53$,而金刚石和硅的振动频率峰值相差 $\sim 40/15 \approx 2.67$ 倍,不能简单用质量差来解释,显然金刚石的中的相互作用强度比硅的强!



☞ 晶格振动动图: https://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/phonon.html

¹²https://github.com/phonopy/phonopy/tree/develop/example

金(Au)的晶格振动色散谱

🕷 金(Au)是<mark>立方晶系</mark>(面心立方),原胞只有一<mark>个原子</mark>,因此金只有三支声学支振动模式。



『 沿〈110〉方向三支弾性波: $\omega_L = \sqrt{\frac{C_{11+C_{12}+2C_{44}}}{\rho}} q, \quad \omega_{T_1} = \sqrt{\frac{C_{11-C_{12}}}{\rho}} q, \quad \omega_{T_2} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} q$

二维材料晶格振动色散关系



图 – 石墨烯 (Graphene) 晶格振动色散曲线,其中有三支 声学支: LA、TA和 ZA。注意,在长波极限 $q \rightarrow 0$ 下, LA/TA 是线性色散,而ZA 是抛物线形色散。色散曲线由 hiPhive 算例得到。 二维材料的特殊性:在严格二 维体系中,面外方向的原子运 动不受相邻层的约束(如三维 层状材料),导致弯曲刚度成为 主导因素。此外,石墨烯的原 子层厚度趋近于零,进一步强 化了薄板模型的适用性。

Δ LA/TA 模式: 面内振动由面内 弹性模量(如杨氏模量、剪切 模量)主导,恢复力与位移的 一阶梯度(应变)相关,运动 方程为二阶导数,色散关系为 线性: ω ∝ q

✓ ZA模式:弯曲振动需克服曲率 变化,恢复力与位移的二阶梯 度(曲率)相关,方程含四阶导 数,从而得到二次色散:ω ∝ q²

虚频

* 振动谱中的<mark>虚频 ($\omega^2 < 0$)</mark> 往往对应着不稳定的结构!



图 – 虚频 ($\omega^2 < 0$) 对应的势能面示意图。

中国科学技术大学

固体物理, 郑奇靖

10 h tobe

E.





图 – 简谐近似(左)、及考虑非简谐效应(右,T = 300 K)立方相 SiTiO₃ 的振动谱,数据来自 ALAMODE 算例。¹³

13 https://alamode.readthedocs.io/en/latest/tutorial_pages/sto_scph.html





图 – 简谐近似 (左)、及考虑非简谐效应 (右,T = 300 K) 立方相 SiTiO₃ 的振动谱,数据来自 ALAMODE 算例。¹³

¹³https://alamode.readthedocs.io/en/latest/tutorial_pages/sto_scph.html

力常数 (Force Constant)

* 能量对位移的二阶导 $C^{0,J}_{s\alpha,t\beta}$ 也称为力常数 (force constant)

$$\sum_{s\alpha,t\beta}^{0,J} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{s\alpha}^0 \partial u_{t\beta}^J} = -\frac{\partial F_{s\alpha}^0}{\partial u_{t\beta}^J}$$

$$\approx \frac{F_{s\alpha}^0 (u_{t\beta}^J = 0) - F_{s\alpha}^0 (u_{t\beta}^J = \Delta u)}{\Delta u}$$
(81)
(81)

* 式(81)和(82)的表明力常数的意义是:第 J 个原胞内的第 t 个原子往 β 方向移动 Δu 的距离之后,力常数 $C_{s\alpha,t\beta}^{0,J}$ 等于第 0 个原胞中的第 s 个原子的 α 分量的力的变化除以偏移量 Δu 。



一维单原子链的力常数

- $* 一维单原子链的力常数 <math>C^{0,J}_{s\alpha,t\beta}$, 可以简写成 $C^{0,J}$:
 - J = 0, 即移动第 0 个原子, 检查第 0 个原子 J = 1, 即移动第 1 个原子, 检查第 0 个原子 的力的变化 的力的变化



❀ 一维单原子链的动力学矩阵是个 1×1 矩阵, 即标量

$$D(q) = \sum_{J=-1,0,1} C^{0,J} e^{iq \cdot x^J} = 2K e^{iq \cdot 0} - K e^{iqa} - K e^{-iqa}$$
(85)

二维简单晶格力常数

- * 二维简单正方晶格 (晶格常数 a),考虑最近邻 K_1 和次近邻 K_2 相互作 用,力常数可以写成 $C^{0,(J,K)}_{\alpha,\beta}$
- (J, K) = (0,0), α = β = x: 即沿 x 方向移动 (0,0) 原子, 检查第 (0,0) 原子的 x 分量力的变化

 $C_{x,x}^{0,(0,0)} = 2K_1 + 2K_2$ (86)

* $(J,K) = (1,0), \alpha = \beta = x$: 即沿 x 方向移动 (1,0) 原子,检查 (0,0) 原子的 x 分量力的变化

$$C_{x,x}^{0,(1,0)} = -K_1 \tag{87}$$

 (J, K) = (0, 1), α = β = x: 沿 x 方向移动 (1, 0) 原子, (0, 0) 处受力为 0 (剪切应变), 因此 此时力常数为 0.

$$C_{x,x}^{0,(0,1)} = 0$$
 (88)

* $(J, K) = (1, 1), \alpha = \beta = x$: 沿 x 方向移动 (1, 1) 原子, 检查 (0, 0) 处 x 分量受力:

$$C_{x,x}^{0,(1,1)} = \frac{0 - \frac{\sqrt{2}}{2}K_2 \cdot (\frac{\sqrt{2}}{2}\Delta u)}{\Delta u} = -\frac{K_2}{2}$$
(89)

5 Load

二维简单正方晶格动力学矩阵

☞ 相应的动力学矩阵元 D_{x,x}(q_x, q_y)

$$D_{x,x}(q_x, q_y) = \sum_{J,K} C_{x,x}^{0,(J,K)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_{J,K}}$$

$$= C_{x,x}^{0,(0,0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{0}} + C_{x,x}^{0,(1,0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} + C_{x,x}^{0,(-1,0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1}$$

$$+ C_{x,x}^{0,(1,1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2]} + C_{x,x}^{0,(-1,1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2]}$$

$$= 2K_1 + 2K_2 + C_{x,x}^{0,(1,-1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2]} + C_{x,x}^{0,(-1,-1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[-\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2]}$$

$$= -K_1 \Rightarrow = 2K_1 + 2K_2 - K_1 [e^{iq_xa} + e^{-iq_xa}]$$

$$= -K_2/2 - K_1 [e^{iq_xa+iq_ya} + e^{-iq_xa+iq_ya} + e^{iq_xa-iq_ya} + e^{-iq_xa-iq_ya}]$$

$$= 2K_1 [1 - \cos(q_xa)] + 2K_2 [1 - \cos(q_xa)\cos(q_ya)]$$

第二维简单正方晶格的动力学矩阵 D_{α,β}(q)

$$D_{\alpha,\beta}(q) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} 2K_1[1 - \cos(q_x a)] & 2K_2 \sin(q_x a) \sin(q_y a) \\ +2K_2[1 - \cos(q_x a) \cos(q_y a)] & 2K_1[1 - \cos(q_y a)] \\ 2K_2 \sin(q_x a) \sin(q_y a) & +2K_2[1 - \cos(q_x a) \cos(q_y a)] \end{bmatrix}$$

(90)

 $C^{0,(0,0)}_{x,x} \ C^{0,(1,0)}_{x,x} \ C^{0,(1,1)}_{x,x}$

二维简单正方晶格的色散曲线



э



- 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩一奧本海默近似和简谐近似

●──维单原子链〕 • 维双原子键
 一
 一
 "
 二
 维晶体振动模式




态密度

* 态密度 (density of states, DOS) 定义为单位能量(频率)中的状态的数目。假设有一系列的频率 $\omega_j(j=1,...,N)$,则态密度 $\rho(\omega)$ 可以写成

$$p(\omega) = \sum_{j=1}^{N} \delta(\omega - \omega_j)$$

 \mathbf{B} – 两能级态密度示意图,通常用高斯函数或者洛伦兹函数代替 δ 函数。

* 在频率区间 $[\omega_{min}, \omega]$ 的态的数目 $n(\omega)$ 可以写成

$$n(\omega) = \int_{\omega_{min}}^{\omega} \rho(x) \, \mathrm{d}x$$

显然,我们可以得到两者的关系

$$p(\omega) = \frac{\partial n(\omega)}{\partial \omega} = \lim_{\Delta \omega \to 0} \frac{\Delta n}{\Delta \omega}$$
(93)

(92)

(91)

格波态密度

❀ 格波振动频率 ωνq 不仅取决于振动模式 ν, 还取决于布里渊区的波矢 q:

$$egin{aligned} \phi(\omega) &= rac{1}{NV} \sum_{
u} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} \delta(\omega - \omega_{
u \mathbf{q}}) \end{aligned}$$

🕷 因为 q 是准连续的,因此对 q 的求和写成积分的形式:

$$\frac{1}{\sqrt{1}}\sum_{\mathbf{q}\in BZ} \Rightarrow \frac{1}{N\Delta \mathbf{q}}\sum_{\mathbf{q}\in BZ}\Delta \mathbf{q} \Rightarrow \frac{1}{\Omega}\int_{BZ} d\mathbf{q} = \frac{V}{(2\pi)^D}\int_{BZ} d\mathbf{q}$$
(95)

其中 D 是体系的维度, Ω 是<mark>布里渊区体积</mark>。

第 结合式(95)和式(94)¹⁵

$$(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \int_{BZ} \delta(\omega - \omega_{\nu \mathbf{q}}) \, \mathrm{d}\mathbf{q}$$
(96)
$$= \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \oint_{\omega_{\nu \mathbf{q}} = \omega} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\nu \mathbf{q}}|} \, \mathrm{d}S$$
(97)

从式(96)到(97)利用了 δ 函数的特性,式(97)中面积分的范围是在 $\omega_{\nu q} = \omega$ 的等值面上。 ¹⁴显然,同种晶体体积越大,原子越多,态越多,态密度也越大,因此我们这里考虑单位体积的态密度。 ¹⁵https://en.wikipedia.org/wiki/Density_of_states

中国科学技术大学

2025 年 6 月 30 日

(94)

范霍夫奇点 (von Hove singularity)

* 式(96)是布里渊区积分的一种,一般采用特殊点方法¹⁶、四面体方法等进行积分。¹⁷
 * 根据态密度面积分公式(97)

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \oint_{\omega \nu q = \omega} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\nu \mathbf{q}}|} \,\mathrm{d}S \tag{98}$$

在 $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}}=0$ 的地方,态密度表现出某些奇异性,因此称 $\omega_{\nu\mathbf{q}}$ 梯度为零的点为<mark>范霍夫奇点</mark>。



¹⁶ "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).

¹⁷http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/LinearTetrahedronMethod/

中国科学技术大学

❀ 假设我们有线性色散关系

 $\omega = v_g q$



🕷 假设我们有线性色散关系

 $\omega = v_g q$

❀ 一维情况, D = 1

$$\rho_{1D}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \delta(\varepsilon - \omega) \,\mathrm{d}q$$

$$= \frac{1}{2\pi} \oint_{\omega = \varepsilon} \frac{1}{v_g} \,\mathrm{d}S$$
(101)

等值面就是一维布里渊区的两个点,因此

$$\rho_{1D}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi v_g} \tag{102}$$

☞ 一维线性色散的态密度是常数!

ster a state of the state

글

🕷 假设我们有线性色散关系

 $\omega = v_q q$

* 二维情况, D=2

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \delta(\varepsilon - \omega) \, \mathrm{d}\mathbf{q}$$
(103)
$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \oint_{\omega = \varepsilon} \frac{1}{v_g} \, \mathrm{d}S$$
(104)

等值面是二维布里渊区的一个圆,"面积"是圆的周长: 2πq

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{2\pi q}{(2\pi)^2 v_g} = \frac{1}{2\pi v_g} \frac{\varepsilon}{v_g} = \frac{\varepsilon}{2\pi v_g^2}$$
(105)

글

69 / 75

1 and 1 and 1 and 1

 $\omega = v_q q$

🐮 假设我们有线性色散关系

❀ 三维情况, D=3

$$(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \omega) \,\mathrm{d}\mathbf{q}$$
(106)
$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \oint_{\omega = \varepsilon} \frac{1}{v_g} \,\mathrm{d}S$$
(107)

等值面是三维布里渊区的一个球面,面积为: $4\pi q^2$ $\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{4\pi q^2}{(2\pi)^3 v_q} = \frac{1}{2\pi^2 v_q} \frac{\varepsilon^2}{v_q^2} = \frac{\varepsilon^2}{2\pi^2 v_q^3}$

P3D

🐮 三维情况应该有三支振动模式,因此上式应该×3。

(108)

🕷 假设我们有线性色散关系

6 $\rho_{1D} =$ πv_a $\rho_{2D} =$ 5 $2\pi v^2$ DOS [arb. unit] ρ_{3D} 4 3 2 0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 0 1 Frequency [arb. unit] 图 - 1D、2D 和 3D 线性色散的态密度示意图。

 $\omega = v_q q$

10 h 10 h

₹

抛物线型色散态密度



抛物线型色散态密度

* 假设色散关系为抛物线型色散 (parabolic dispersion)



图 - 1D、2D 和 3D 抛物线型色散的态密度示意图。

一维原子链态密度

一维单原子链的色散关系

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4K}{M}} |\sin\frac{qa}{2}| = \omega_{\max} |\sin\frac{qa}{2}|$$
(113)

因此,我们可以写出态密度

$$\begin{aligned} p(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi} \oint_{\omega(q)=\varepsilon} \frac{1}{2\omega_{\max}|\cos\frac{qa}{2}|} \,\mathrm{d}S \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{2}{a} \times 2 \times \frac{1}{\omega_{\max}|\cos\frac{qa}{2}|} \bigg|_{\omega(q)=\varepsilon} \end{aligned} \tag{114}$$

上面的 2 是因为一维链色散在布里渊区的等值面是两个点。又从式(113)可以得到:

$$\omega_{\max}|\cos\frac{qa}{2}| = \omega_{\max}\sqrt{1 - \sin^2\frac{qa}{2}} = \sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}$$
(115)

最后我们可以得到一维单原子链的态密度:

f

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \varepsilon^2}}$$
(116)

一维单原子链色散关系和态密度

☞ 在 q → 0 线性色散区,一维单原子链的态密度接近常数!



「『 在布里渊区边界 $q=rac{\pi}{a}$, 范霍夫奇点 $(
abla\omega=0)$ 处的态密度发散。

3 bad

一维双原子链的态密度

* 同理可以从一维双原子链的色散关系

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2}} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa} \right]$$

推出一维双原子链的态密度公式 *

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{a\pi} \frac{|\frac{2\varepsilon^2}{\omega_0^2} - 1|\varepsilon}{\mu\sqrt{1 - \left[\frac{2(M_1 + M_2)^2}{M_1M_2} \left[\frac{\varepsilon^4}{\omega_0^4} - \frac{\varepsilon^2}{\omega_0^2}\right] + 1\right]^2}}$$
(118)

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \qquad \omega_0 = \sqrt{\frac{2K}{\mu}}$$
(119)

10 La

其中

글

(117)

一维双原子链的态密度



18 http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/table/dos2m.html

10 h tobe

글

