

# 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](mailto:zqj@ustc.edu.cn)

2024 年 4 月 11 日

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩—冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 振动模式态密度

✿ **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**！

☞ 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，**只要温度不为零**，原子不可能固定不动。

☞ 从量子的角度，即使在  $T = 0\text{K}$  的情况下，根据**不确定原理 (Uncertainty principle)**：

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (1)$$

**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**。

☞ 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。<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mermin Book, Chap. 21

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 振动模式态密度

- ✿ 固体物理中的“万有理论” (*theory of everything*)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E \Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$$

$$\sum_i^{N_e} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

electronic part

$$\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

nuclear—electron

$$\sum_I^{N_p} \frac{\hat{\mathbf{P}}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

nuclear part

- ✿ 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 ( $\sim 10^{23}$ )
- ✿ 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!!!

## 玻恩—奥本海默近似

- ✿ 由于原子核的质量比电子质量大**至少三个数量级**，<sup>2</sup> 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—奥本海默近似** (*Born-Oppenheimer approximation*) 的基本思想。<sup>3</sup>



Max Born



J. Robert  
Oppenheimer

# 玻恩—奥本海默近似

✿ 由于原子核的质量比电子质量大至少三个数量级<sup>2</sup>，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—奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation) 的基本思想。<sup>3</sup>

✿ 处理电子时，可以认为原子核固定不动，即电子体系哈密顿量为

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = \sum_i^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2)$$

由此，我们可以得到一系列的电子态及其能量，即

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \Psi_n(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_n(\{\mathbf{R}\}) \Psi_n(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \quad (3)$$

这里的  $E_n(\{\mathbf{R}\})$  就是我们之前提到的势能面 (potential energy surface, PES)，包含了晶体中相互作用的总势能。



Max Born



J. Robert Oppenheimer

<sup>2</sup>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  $6\pi^5$  很接近。

<sup>3</sup>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

# 势能面 (Potential Energy Surface)

势能面不止一个，且有可能交叉！

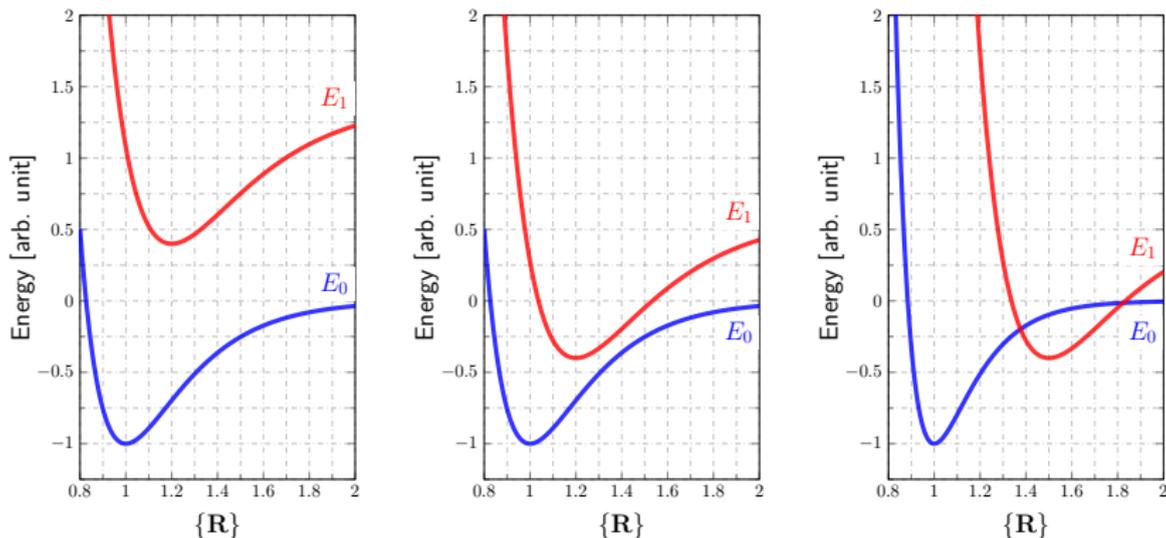


图 - 势能面在一维上的投影示意图。

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  $\Delta E \gg k_B T$  !

# 势能面 (Potential Energy Surface)

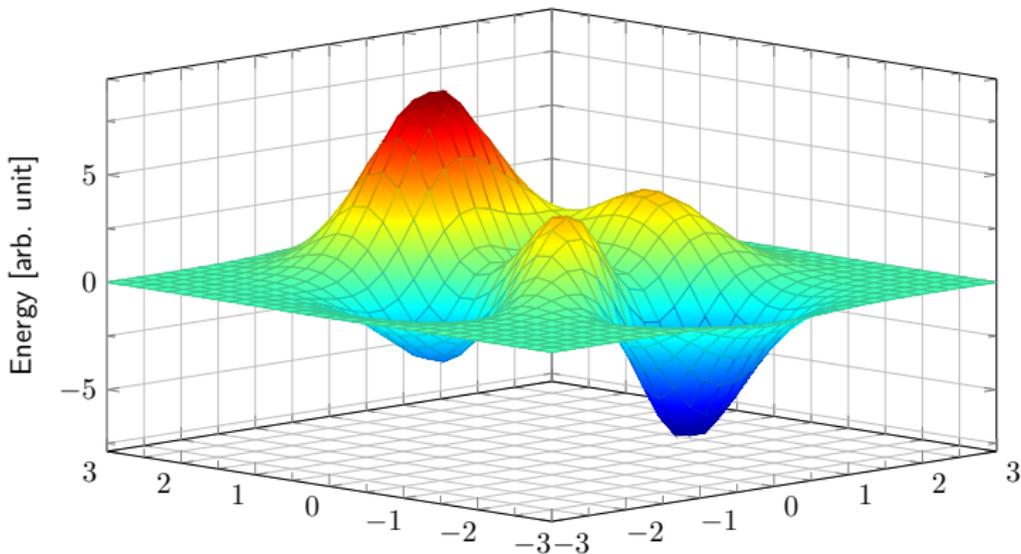


图 - 二维势能面示意图。

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

- 在玻恩奥本海默近似下，整个系统的波函数可以写成<sup>4</sup>

$$\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}; t) = \underbrace{\Psi_n(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})}_{\text{Electronic WFC}} \cdot \underbrace{\Xi(\{\mathbf{R}\}; t)}_{\text{Nuclear WFC}} \quad (4)$$

Total WFC
Electronic WFC
Nuclear WFC

- 其中，原子核波函数  $\Xi(\{\mathbf{R}\}; t)$  满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Xi(\{\mathbf{R}\}; t) = \left[ \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_n(\{\mathbf{R}\}) \right] \Xi(\{\mathbf{R}\}; t) \quad (5)$$

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

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial E_n(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (6)$$

<sup>4</sup>"Ab Initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods", Dominik Marx and Jürg Hutter

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

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot}^0(\{\mathbf{R}_0\}) + \sum_i \left. \frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i} \right|_{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0}} \mathbf{u}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right|_{\substack{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0} \\ \mathbf{R}_j=\mathbf{R}_{j,0}}} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j + \mathcal{O}(\mathbf{u}^2) \quad (7)$$

✿  $\{\mathbf{R}\}$  代表各个原子核的坐标。显然，平衡时原子受力（总能量对原子坐标一阶导）为零，

$$\left. \frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i} \right|_{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0}} = 0 \quad (8)$$

✿  $\mathbf{u}_i$  代表原子  $i$  偏离平衡位置的位移：

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i,0} \quad (9)$$

✿ 简谐近似 (*harmonic approximation*) 在总能量的展开中只保留二阶项，

$$E_{tot}^{harm}(\{\mathbf{R}\}) = E_0(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right|_{\substack{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0} \\ \mathbf{R}_j=\mathbf{R}_{j,0}}} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \quad (10)$$

☞ 简谐近似下，总能量是  $\mathbf{u}$  的二次函数。

# 一些相互作用势及其简谐近似

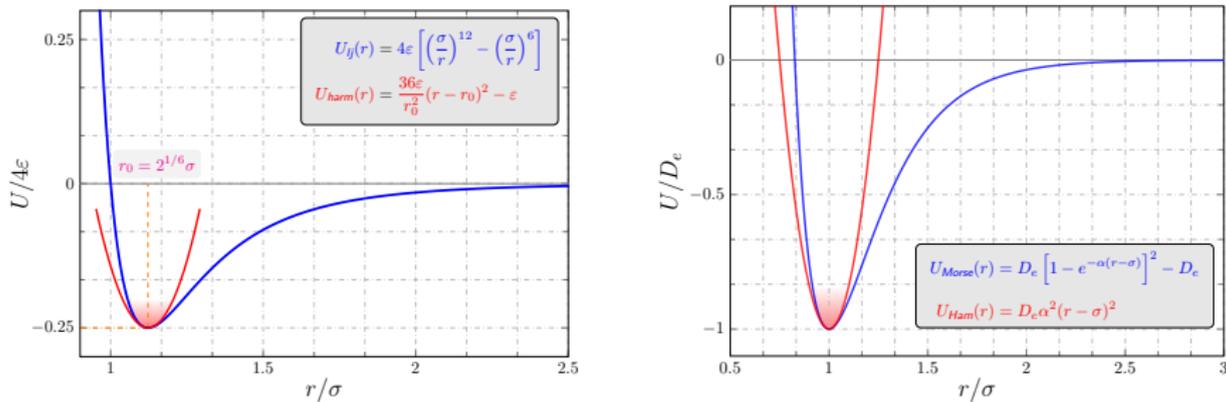


图 - (左) 兰纳—琼斯势和 (右) Morse 势 (蓝实线) 以及其简谐近似 (红实线)。

✿ 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  $300\text{ K} \approx 26\text{ meV}$ ，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：

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = F = -kx = -M\omega^2 x \quad \Leftarrow \quad (\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}) \quad (11)$$

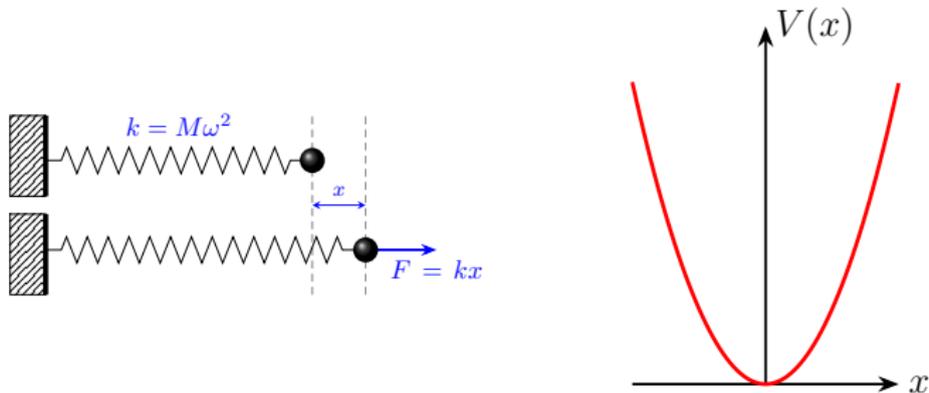


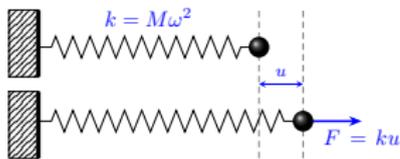
图 - 经典弹簧谐振子示意图。

✿ 式(11)的通解为

$$x(t) = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t} \quad (12)$$

# 谐振子均方位移

✿ 简谐振动谐振子的均方位移  $\langle u^2 \rangle$ :



✿ 均方位移正比于温度  $T$ ，反比于质量  $M$  和频率  $\omega$ 。

✿ 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

$$\langle u^2 \rangle_Q \Big|_{T=0} = \frac{\hbar}{2M\omega} \quad (13)$$

✿ 当  $T \rightarrow \infty$  时，量子和谐经典谐振子的均方位移趋于一致

$$\left[ \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right] \Big|_{T \rightarrow \infty} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (14)$$

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

• Virial theorem:

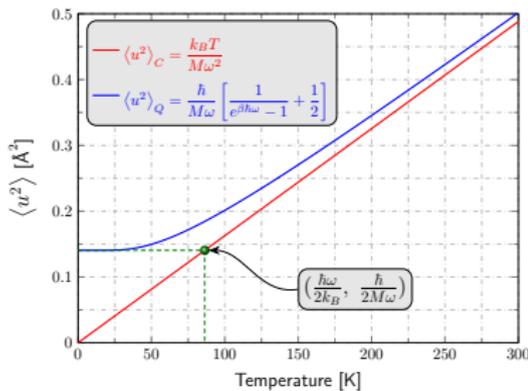
$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \langle T \rangle = \frac{1}{2} E$$

• Classical harmonic oscillator:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

• Quantum harmonic oscillator:

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



图一 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  $\omega = 120 \text{ cm}^{-1}$ 。

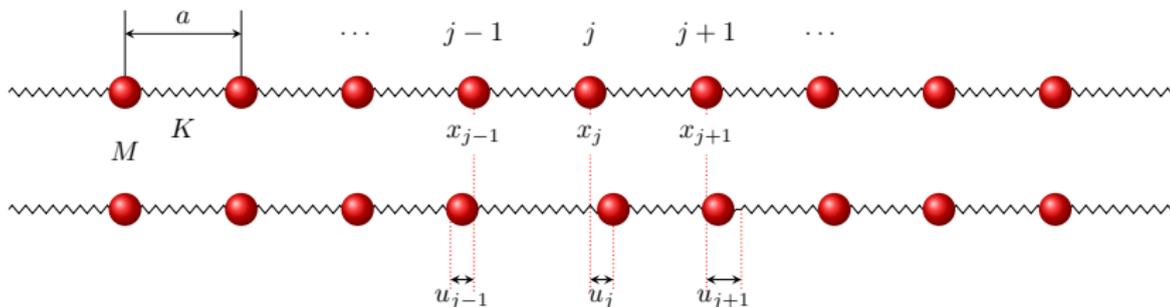
- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 振动模式态密度

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 振动模式态密度

# 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：

$$R_j(t) = x_j + u_j(t) \quad (15)$$



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

$$x_j = ja \quad (j = 0, 1, \dots, N-1) \quad (16)$$

- 第  $j$  个原子受到  $j+1$  和  $j-1$  两个原子对其施加的力，即

$$M \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = K(u_{j+1} - u_j) + K(u_{j-1} - u_j) \quad (17)$$

✿ 式(17)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(17)的解的形式为： $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$ ，代入式(17)

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} &= K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t} \\ \Rightarrow \omega^2 A_j &= \frac{K}{M}(2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \end{aligned} \quad (18)$$

# 边界条件

- ✿ 式(17)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(17)的解的形式为： $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$ ，代入式(17)

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} &= K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t} \\ \Rightarrow \omega^2 A_j &= \frac{K}{M}(2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \end{aligned} \quad (18)$$

- ✿ **零值边界条件** (*zero boundary condition, ZBC*) :

$$u_0 = u_N = 0 \quad \Rightarrow \quad A_0 = A_N = 0; \quad (19)$$

上式实际上是要求解的形式是一个**驻波** (*standing wave*)。式(18)写成矩阵的形式

$$\frac{K}{M} \underbrace{\begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix}}_{(N-1) \times (N-1)} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} \quad (20)$$

# 边界条件

- ✿ 式(17)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(17)的解的形式为： $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$ ，代入式(17)

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} &= K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t} \\ \Rightarrow \omega^2 A_j &= \frac{K}{M}(2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \end{aligned} \quad (18)$$

- ✿ **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*)

$$u_n = u_{N+n} \quad \Rightarrow \quad A_n = A_{N+n} \quad (21)$$

写成矩阵形式

$$\frac{K}{M} \underbrace{\begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ -1 & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix}}_{N \times N} \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} \quad (22)$$

当一维链的长度  $N$  逐渐增加，边界条件的影响逐渐减小。

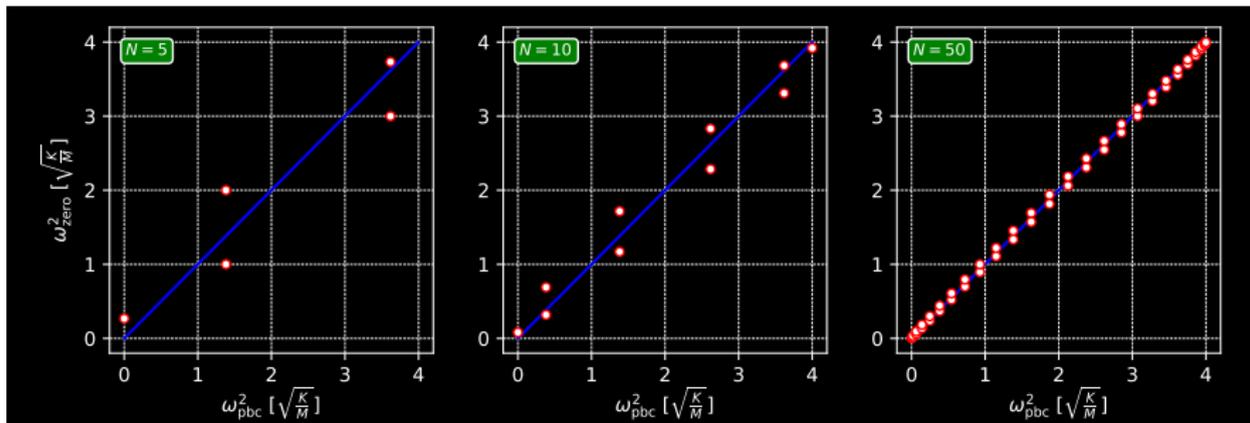


图 - 不同长度  $N$  的一维单原子链的本征频率：周期性边界条件（横坐标）和零值边界条件（纵轴）。

# 一维单原子链振动模式

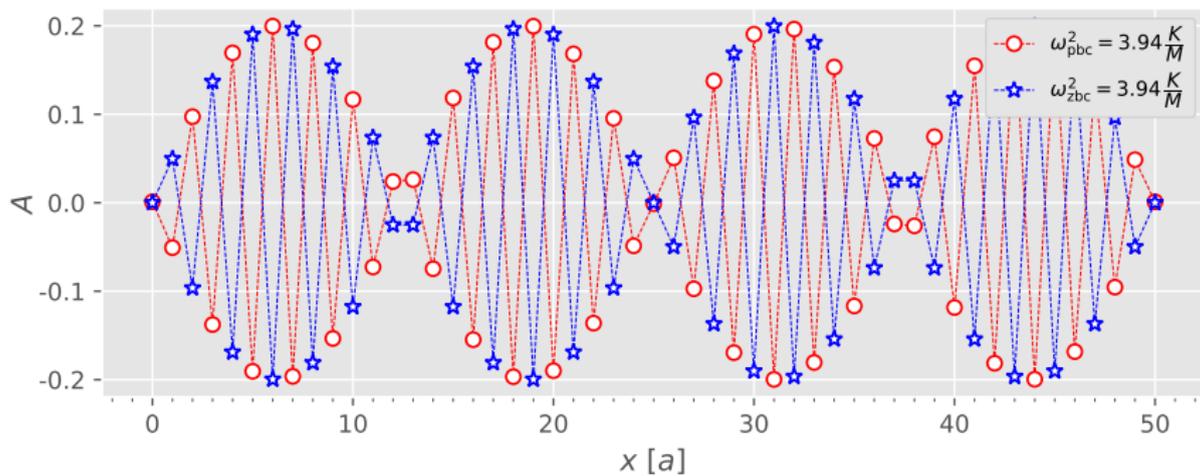


图 - 通过求解矩阵本征值和本征向量得到的长度  $N = 50$  的一维单原子链每个原子的振动模式。

✿ 进一步假设式(17)的解的形式为<sup>5</sup>

$$u_j(t) = \frac{A_q}{\sqrt{M}} e^{i(qx_j - \omega t)} \quad (23)$$

其中  $A_q$  与原子序号无关。式(23)表示晶体中所有原子以相同频率  $\omega$  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(23)代入式(17)，

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(qx_j - \omega t)} &= Ke^{i(qx_j - \omega t)} \left[ e^{iq(x_{j+1} - x_j)} - 1 \right] \\ &\quad + Ke^{i(qx_j - \omega t)} \left[ e^{iq(x_{j-1} - x_j)} - 1 \right] \\ \omega^2 &= \frac{K}{M} (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) \\ &= \frac{2K}{M} (1 - \cos qa) \\ \Rightarrow \quad \omega &= \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \end{aligned} \quad (24)$$

<sup>5</sup>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  $\mathcal{F}[u_{j+1}] = e^{iqa} \mathcal{F}[u_j]$ 。

# 周期性边界条件

❁ 玻恩-冯·卡门边界条件 (*Born-von Karman boundary condition*) 规定

$$u_n = u_{N+n} \quad (25)$$

上式对(23)式中的  $q$  的取值有要求：<sup>6</sup>

$$e^{iqNa} = 1 \quad (26)$$

$$\Rightarrow q = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (27)$$

其中,  $b = \frac{2\pi}{a}$  即一维链的倒格矢基矢。

❁ 此外, 我们还可以把  $q$  限制在一维链的第一布里渊区中, 即

$$q \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \quad (28)$$

因为  $q + b$  不影响式 (23) 的形式。

❁ 式(27)表明, 相邻  $q$  值间距  $\frac{1}{N} \frac{2\pi}{a}$ , 因此第一布里渊区中共有  $N$  个  $q$  的取值。当然, 实际晶体可以认为  $N \rightarrow \infty$ , 因此  $q$  的取值是准连续的。

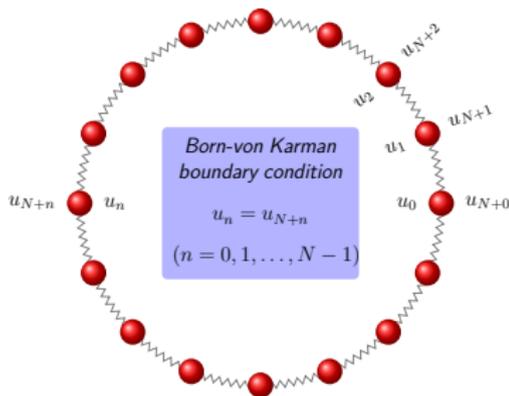


图 - 玻恩-冯·卡门边界条件, 也即周期性边界条件示意图。<sup>7</sup>

<sup>6</sup>当然, 零值边界条件对  $q$  的取值也有规定, 参见 Kittel 书第五章内容。

<sup>7</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Born%E2%80%93von\\_Karman\\_boundary\\_condition](https://en.wikipedia.org/wiki/Born%E2%80%93von_Karman_boundary_condition)

# 色散关系

❁ 式(24)中频率  $\omega$  和动量  $q$  的关系称为 **色散关系 (dispersion)**。

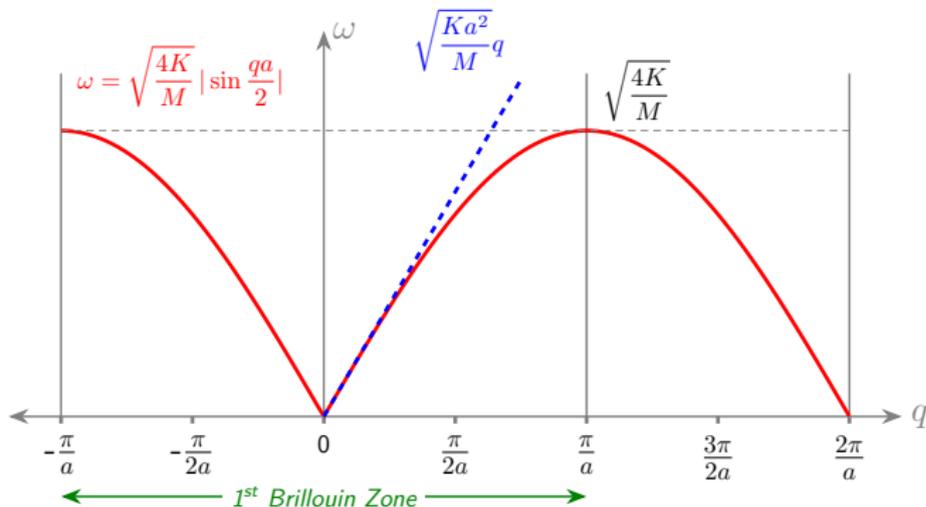


图 - 一维单原子链的色散关系 (红实线)。

❁ 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

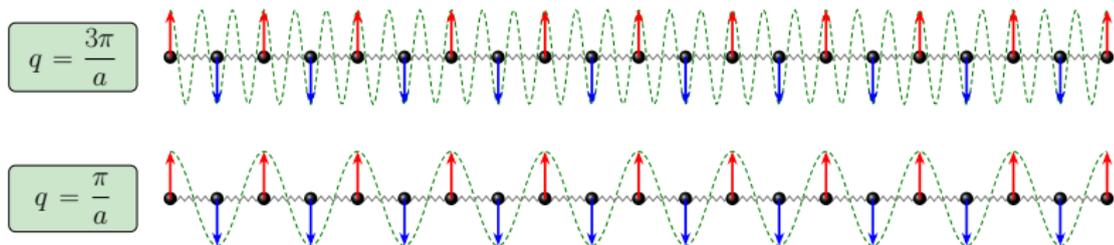
$$\omega(q \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} q \quad \Leftarrow \quad (\lim_{x \rightarrow 0} \sin x = x) \quad (29)$$

色散关系  $\omega(q)$  是倒空间的周期函数

$$\omega(q) = \omega\left(q + n\frac{2\pi}{a}\right) \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (30)$$

色散关系具有反射对称性，即

$$\omega(q) = \omega(-q) \quad (31)$$



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。

✿ 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

$$\rho \ddot{u}_i = \sum_{j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \xrightarrow{1D} \rho \ddot{u} = Y \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (32)$$

✿  $Y$  是杨氏模量，假设一维原子链的横截面面积为  $A$

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A}{u/a} = \frac{Ku/A}{u/a} = \frac{Ka}{A} \quad (33)$$

✿  $\rho$  为一维原子链的密度

$$\rho = \frac{M}{aA} \quad (34)$$

✿ 式(32)的解为

$$u = Ae^{i[qx - \omega t]} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} q = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} q \quad (35)$$

# 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**！

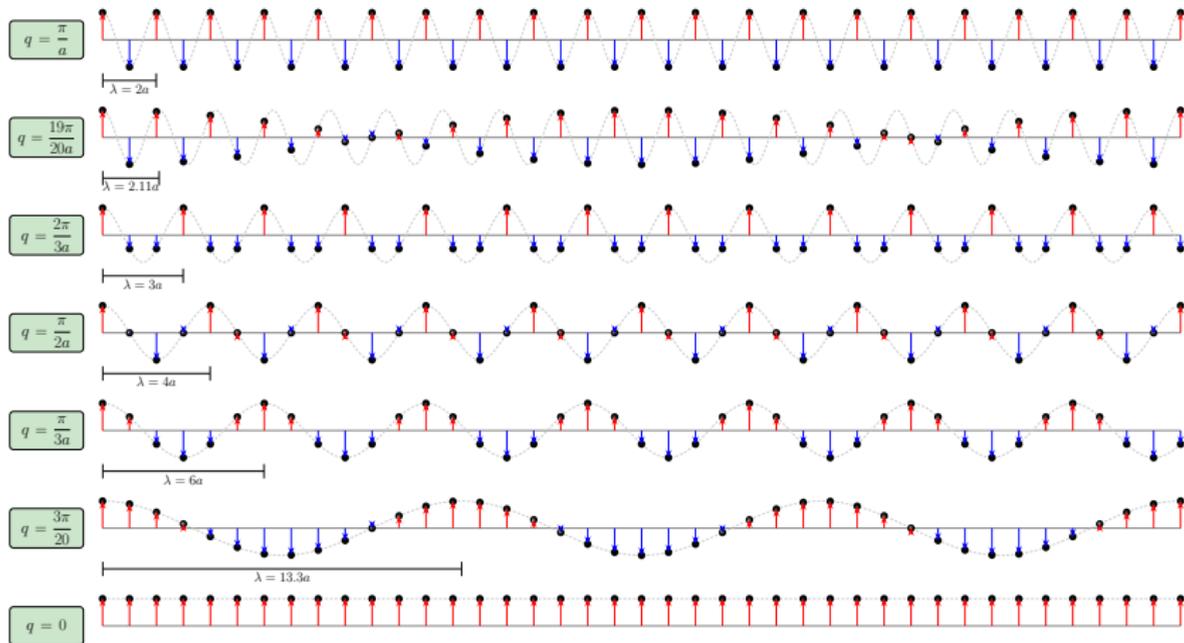


图 — 一维单原子链不同波矢  $q$  (波长  $\lambda = 2\pi/q$ ) 下的原子的振动模式示意图，红色和蓝色箭头分别表示原子向左和向右移动。<sup>8</sup>

<sup>8</sup><http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/1d/1dphonons.php>

✿ 格波相速度 (phase velocity) 定义为<sup>9</sup>

$$v_p = \frac{\lambda}{T} = \frac{\omega}{q} \quad (36)$$

相速度是波包中某一单频平面波的相移动速度。

✿ 格波群速度 (group velocity) 定义为

$$\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{q}} \omega \quad (37)$$

上式的  $\nabla_{\mathbf{k}}$  为  $q$  空间的梯度。一维情况，上式变成

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q} \quad (38)$$

群速度代表的是“振幅变化”(或说波包)的传递速度。

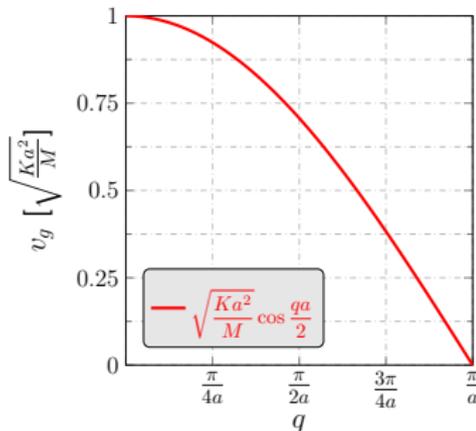


图 - 一维单原子链  $q \in (0, \frac{\pi}{a}]$  格波的群速度。

☞ 长波极限 ( $q \rightarrow 0$ ) 下，一维单原子链的色散关系为线性色散，相速度和群速度相等

$$\lim_{q \rightarrow 0^+} v_p = v_g = \sqrt{Ka^2/M}, \quad \lim_{q \rightarrow 0^-} v_p = v_g = -\sqrt{Ka^2/M} \quad (39)$$

☞ 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。

<sup>9</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Phase\\_velocity](https://en.wikipedia.org/wiki/Phase_velocity)

✿ 一维单原子链的总势能

$$E_{1D} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ |i-k|=1}} \frac{1}{2} K(u_i - u_k)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_i \partial u_k} \Bigg|_{\substack{u_i=0 \\ u_k=0}} u_i u_k \quad (40)$$

其中,

$$\frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_i \partial u_k} \Bigg|_{\substack{u_i=0 \\ u_k=0}} = \begin{cases} 2K, & (i = k) \\ -K, & (|i - k| = 1) \end{cases} \quad (41)$$

显然, 式(40)是  $u$  的二次函数。

✿ 因此, 式(17)也可以写成

$$M \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = - \frac{\partial E_{1D}}{\partial u_j} = - \sum_k \frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_j \partial u_k} \Bigg|_{\substack{u_j=0 \\ u_k=0}} u_k(t) \quad (42)$$

✿ 利用傅里叶变换 (Fourier Transform)

$$u_j(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{iqx_j} \frac{Q_q(t)}{\sqrt{M}} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q e^{iqx_j} \left[ \int dt A(q, \omega) e^{i\omega t} \right] \quad (43)$$

$$A(q, \omega) = \int dt Q_q(t) e^{-i\omega t} = \int dt \left[ \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-iqx_j} u_j(t) \right] e^{-i\omega t} \quad (44)$$

把式(43)代入下式

$$M \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = - \sum_k \left. \frac{\partial^2 E_{1D}}{\partial u_j \partial u_k} \right|_{\substack{u_j=0 \\ u_k=0}} u_k \quad (45)$$

$$-M\omega^2 \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q e^{iqx_j} \int dt A(q, \omega) e^{i\omega t} = - \sum_k C_{jk} \left[ \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q e^{iqx_k} \int dt A(q, \omega) e^{i\omega t} \right] \quad (46)$$

$$= - \sum_q \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_k C_{jk} e^{iqx_k} \int dt A(q, \omega) e^{i\omega t} \quad (47)$$

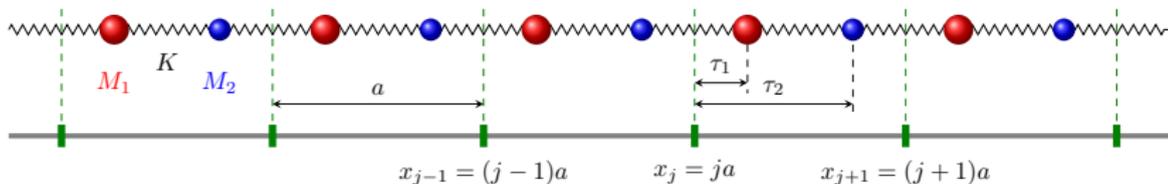
$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{1}{M} \sum_k C_{jk} e^{iq[x_k - x_j]} \quad (48)$$

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 振动模式态密度

# 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  $M_1$  和  $M_2$ ，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  $\tau_s$ ，如下图所示：

$$R_{js}(t) = x_j + \tau_s + u_{js}(t); \quad s = 1, 2 \quad (49)$$



- ✿ 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：

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_{j1}(t)}{dt^2} &= K[u_{j2} - u_{j1}] + K[u_{(j-1)2} - u_{j1}] \\ &= K[u_{j2} + u_{(j-1)2} - 2u_{j1}] \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} M_2 \frac{d^2 u_{j2}(t)}{dt^2} &= K[u_{j1} - u_{j2}] + K[u_{(j+1)1} - u_{j2}] \\ &= K[u_{j1} + u_{(j+1)1} - 2u_{j2}] \end{aligned} \quad (51)$$

✿ 假设式(50)和式子(51)的解具有如下形式：<sup>10</sup>

$$u_{j1} = \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} e^{i(qx_j - \omega t)} \quad (52)$$

$$u_{j2} = \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(qx_j - \omega t)} \quad (53)$$

✿ 将上面的解代入式(50)中：

$$\begin{aligned} -A_q \sqrt{M_1} \omega^2 e^{i(qx_j - \omega t)} &= K \left[ \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(qx_j - \omega t)} + \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(qx_{j-1} - \omega t)} - 2 \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} e^{i(qx_j - \omega t)} \right] \\ &= K e^{i(qx_j - \omega t)} \left[ \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} + \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{-iqa} - 2 \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} \right] \\ \Rightarrow \frac{2K}{M_1} A_q - \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-iqa}] B_q &= \omega^2 A_q \quad (54) \end{aligned}$$

✿ 同样代入(51)中，经过整理可以得到以下两组方程

$$\frac{2K}{M_1} A_q - \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-iqa}] B_q = \omega^2 A_q \quad (55)$$

$$-\frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{iqa}] A_q + \frac{2K}{M_2} B_q = \omega^2 B_q \quad (56)$$

写成矩阵的形式

$$\begin{bmatrix} \frac{2K}{M_1} & -\frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-iqa}] \\ -\frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{iqa}] & \frac{2K}{M_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_q \\ B_q \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_q \\ B_q \end{bmatrix} \quad (57)$$

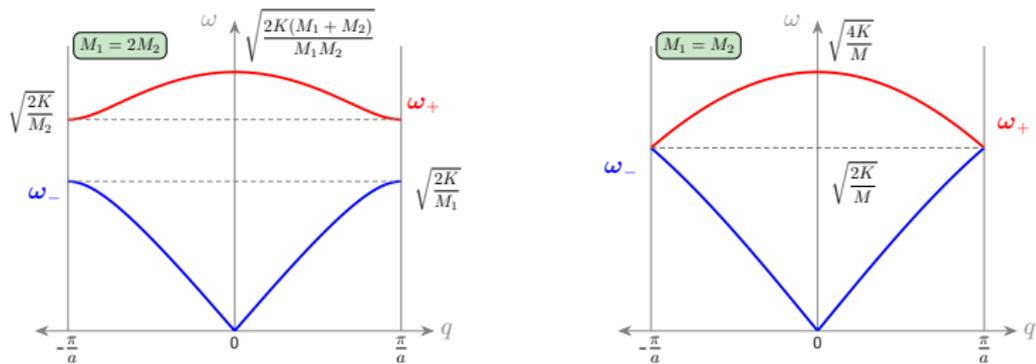
✿ 上式是一个  $2 \times 2$  矩阵本征值方程，对于每一个  $q$  都有两组本征值和本征向量：

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2} \left[ M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa} \right]} \quad (58)$$

<sup>10</sup>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。

# 一维双原子链色散关系

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



图一 一维双原子链色散关系，左图中  $M_1 = 2M_2$ ，右图中  $M_1 = M_2 = M$ 。<sup>11</sup>

✿ 布里渊区中心  $q = 0$  处：

$$\omega_-(q=0) = 0 \quad (59)$$

$$\omega_+(q=0) = \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \quad (60)$$

✿ 布里渊区边界  $q = \frac{\pi}{a}$  处，假设  $M_1 > M_2$ ，则

$$\omega_-(q = \frac{\pi}{a}) = \sqrt{2K/M_1} \quad (61)$$

$$\omega_+(q = \frac{\pi}{a}) = \sqrt{2K/M_2} \quad (62)$$

<sup>11</sup> <http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/Plotly-1D-Diatomic-Chain-Dispersion/>

# 一维双原子链色散关系

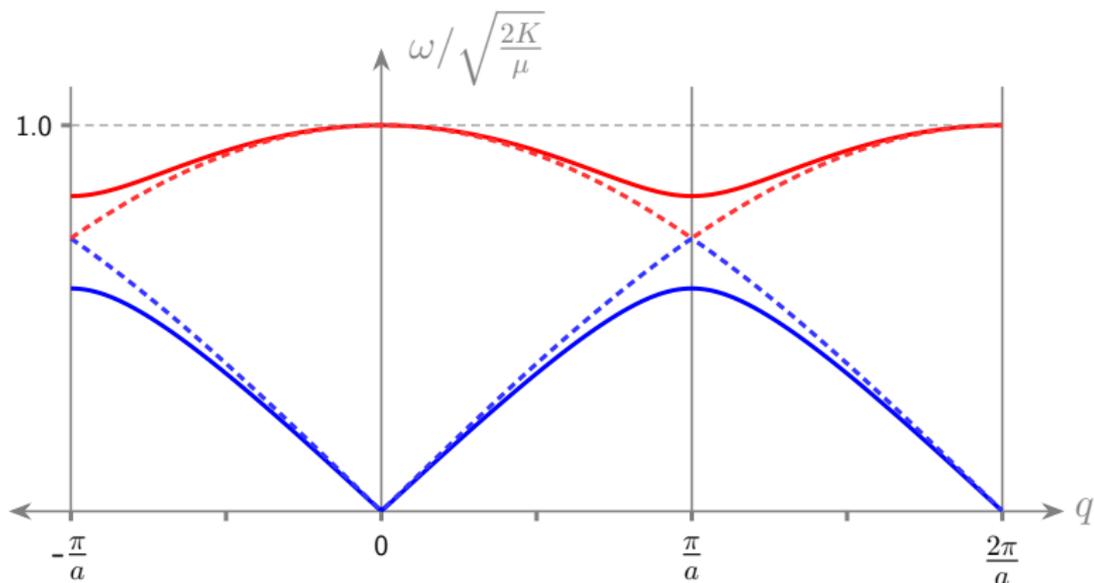


图 — 一维双原子链色散关系，图中实线  $M_1 = 2M_2$ ，虚线  $M_1 = M_2 = M$ 。

✿ 从式(55)我们可以得到:

$$\left[ \frac{2K}{M_1} - \omega^2 \right] A_q = \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-iqa}] B_q \quad (63)$$

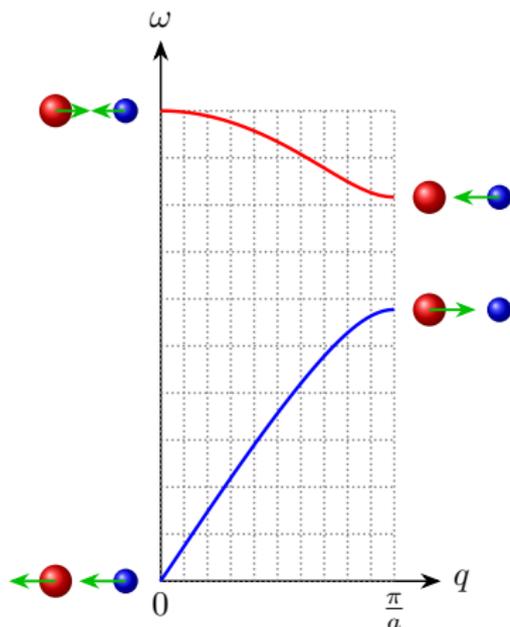
因此, 两个原子的振幅比值为

$$r_{AB} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_1\omega^2} \quad (64)$$

✿ 假设  $M_1 > M_2$ , 则能量低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!

☞ 布里渊区边界  $q = \frac{\pi}{a}$ ,  $\omega_- = \sqrt{\frac{2K}{M_1}}$ ,  $r_{AB} = \infty$ , 即 B 原子不动, 振幅为 0。



✿ 在长波极限  $q \rightarrow 0$  下，低频的一支格波

$$\omega_{-}^2 = \frac{K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right]$$

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

$$\lim_{x \rightarrow 0} \sin x \approx x \Rightarrow \approx \frac{Ka^2}{2(M_1 + M_2)} q^2 \quad (65)$$

$$\Rightarrow \lim_{q \rightarrow 0} \omega_{-} = \sqrt{\frac{Ka^2}{2(M_1 + M_2)}} q \quad (66)$$

☞ 在长波近似下， $\omega_{-}$  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。

# 一维双原子链—两支格波的物理意义

✿ 从式(56)我们可以得到：

$$\left[ \frac{2K}{M_2} - \omega^2 \right] B_q = \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{iqa}] A_q \quad (67)$$

因此，两个原子的振幅比值为

$$r_{BA} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]} = \frac{K[1 + e^{-iqa}]}{2K - M_2\omega^2} \quad (68)$$

✿ 假设  $M_1 > M_2$ ，则能量高的一支格波的频率范围为

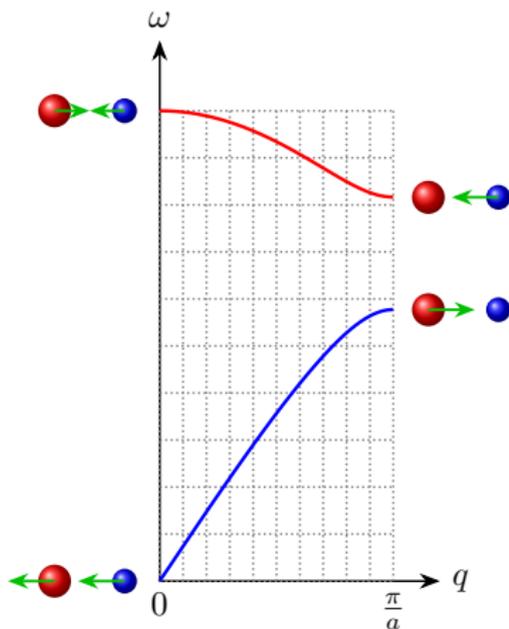
$$\omega_+ \in \left[ \sqrt{\frac{2K}{M_2}}, \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \right];$$

✿  $q = 0$  时，

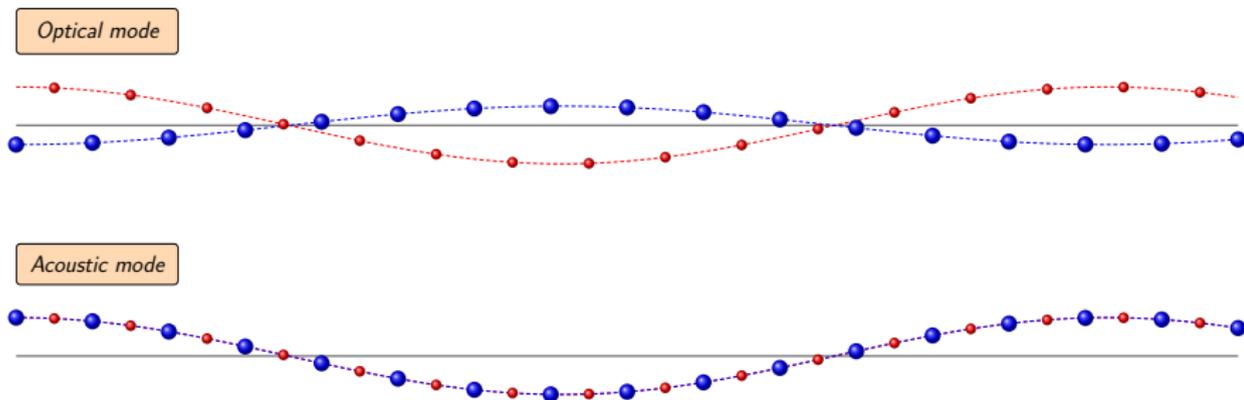
$$r_{BA} = \frac{2K}{2K - 2K(M_1 + M_2)/M_1} = -\frac{M_1}{M_2} \quad (69)$$

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  $q = \frac{\pi}{a}$ ， $\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{M_2}}$ ， $r_{BA} = \infty$ ，即 A 原子不动，振幅为 0。



- ✿ 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。



图一 一维双原子链光学支和声学支振动示意图。

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 振动模式态密度

❁ 三维情况，格波解的形式为

$$u_{s\alpha}^j(t) = \frac{A_{s\alpha}}{\sqrt{M_s}} e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_j - \omega t]} \quad (70)$$

❁ 在三维情况下，玻恩-冯·卡门（周期性）边界条件要求：

$$\begin{aligned} u_{s\alpha}^j(\mathbf{x}_j + N_1\mathbf{a}_1) &= u_{s\alpha}^j(\mathbf{x}_j) \\ u_{s\alpha}^j(\mathbf{x}_j + N_2\mathbf{a}_2) &= u_{s\alpha}^j(\mathbf{x}_j) \\ u_{s\alpha}^j(\mathbf{x}_j + N_3\mathbf{a}_3) &= u_{s\alpha}^j(\mathbf{x}_j) \end{aligned} \quad (71)$$

其中  $\mathbf{a}_i$  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

$$e^{iN_i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i} = 1 \quad \Rightarrow \quad N_i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i = 2n_i\pi, \quad \begin{pmatrix} n \in \mathbb{N} \\ i = 1, 2, 3 \end{pmatrix}$$

❁ 因此， $\mathbf{q}$  的取值可以用**倒格子基矢**  $\mathbf{b}_i$  展开：

$$\mathbf{q} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \quad (72)$$

❁ 每一个  $\mathbf{q}$  占据体积  $\frac{\Omega}{N}$ ，其中  $\Omega$  是**布里渊区的体积**，布里渊区共有  $N$  个  $\mathbf{q}$  的取值。实际晶体  $N \rightarrow \infty$ ，因此  $\mathbf{q}$  是**准连续的**。

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论**
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式**
- 4 振动模式态密度

✿ 三维晶体的原子坐标可以写成如下形式：

$$\mathbf{R}_s^L(t) = \mathbf{x}^L + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_s^L(t) \quad \begin{cases} L = 1, \dots, N_c \\ s = 1, \dots, N_a \end{cases}$$

$$\Rightarrow R_{s\alpha}^L(t) = x_{\alpha}^L + \tau_{s\alpha} + u_{s\alpha}^L(t) \quad (\alpha = x, y, z) \quad (73)$$

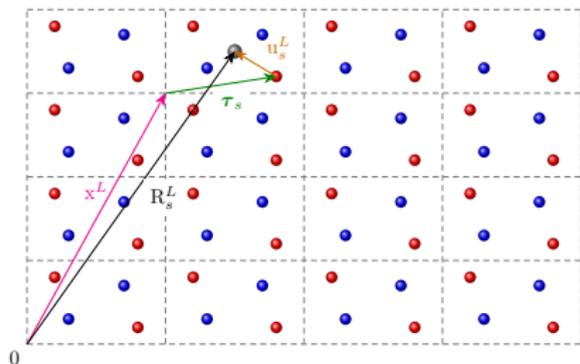


图 - 三维晶体原子坐标示意图。

✿  $\mathbf{x}^L$  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。

✿  $\boldsymbol{\tau}_s$  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。

✿  $\mathbf{u}_s^L$  是第  $L$  个胞中第  $s$  个原子偏离平衡位置的位移。

# 三维晶体运动方程

✿ 在简谐近似下，总能量可以写成：

$$E_{\text{tot}}^{\text{harm}}(\{\mathbf{R}\}) = E_0(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{L,J=1}^{N_c} \sum_{s,t=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \left. \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} \right|_{\substack{u_{s\alpha}^L=0 \\ u_{t\beta}^J=0}} u_{s\alpha}^L u_{t\beta}^J \quad (74)$$

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

$$M_s \frac{d^2 u_{s\alpha}^L(t)}{dt^2} = - \frac{\partial E_{\text{tot}}^{\text{harm}}}{\partial u_{s\alpha}^L} = - \sum_{Jt\beta} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} u_{t\beta}^J = - \sum_{Jt\beta} C_{s\alpha,t\beta}^{L,J} u_{t\beta}^J \quad (75)$$

✿ 同之前一维链的一样，假设解的形式为

$$u_{s\alpha}^L = \frac{\chi_{s\alpha}}{\sqrt{M_s}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}^L} e^{-i\omega t} \quad (76)$$

把式(76)代入(75)中，我们可以得到

$$\omega^2(\mathbf{q})\chi_{s\alpha} = \sum_{t=1}^{N_a} \sum_{\beta=1}^3 \left[ \sum_J \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x}^J - \mathbf{x}^L)} \right] \chi_{t\beta} = \sum_{t\beta} D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q})\chi_{t\beta} \quad (77)$$

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

式(77)写成矩阵的形式

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \ddots & & \\ & D_{s\alpha, t\beta}(\mathbf{q}) & \\ & & \ddots \end{bmatrix}}_{3N_a \times 3N_a} \underbrace{\begin{bmatrix} \vdots \\ \chi_{t\beta}(\mathbf{q}) \\ \vdots \end{bmatrix}}_{3N_a} = \omega^2(\mathbf{q}) \underbrace{\begin{bmatrix} \vdots \\ \chi_{t\beta}(\mathbf{q}) \\ \vdots \end{bmatrix}}_{\text{polarization vector}} \quad (78)$$

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

$$D_{s\alpha, t\beta}(\mathbf{q}) = \sum_J \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} e^{i\mathbf{q}(x^J - x^L)} \xrightarrow{\text{平移不变性}} \sum_J \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}\})}{\partial u_{s\alpha}^0 \partial u_{t\beta}^J} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}^J} \quad (79)$$

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  $\mathbf{q}$ ，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  $3N_a$  支模式中：**3支是声学支**，其余  $3N_a - 3$  支是**光学支**。
- 玻恩-冯·卡门条件限制  $\mathbf{q}$  个数为  $N_c$ ，因此总的振动模式数为  $3N_a \times N_c$ 。

极化矢量是晶格的周期函数：

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

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：

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

极化矢量与振幅之间的关系：

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

沿布里渊区某些高对称的路径，格波可以区分横波和纵波。

$$\mathbf{q} \parallel \boldsymbol{\chi}(\mathbf{q}) \quad \textit{Longitudinal Wave}$$

$$\mathbf{q} \perp \boldsymbol{\chi}(\mathbf{q}) \quad \textit{Transverse Wave}$$

# 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  $3 \times 2 = 6$  支振动模式，其中 3 支是声学支，3 支是光学支。
- ❁ 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！

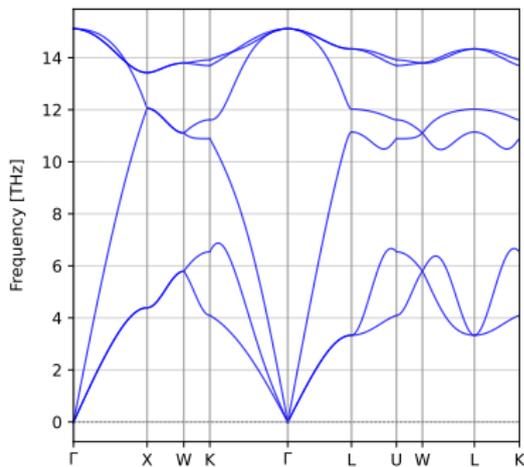
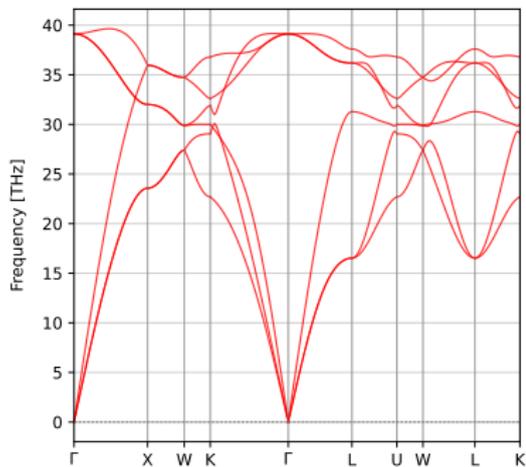
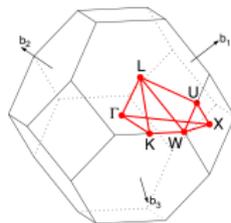


图 - 面心立方结构的**金刚石** (左) 和**硅** (右) 的振动谱，数据来自 Phonopy 算例。<sup>12</sup>

❁ 晶格振动动图: <https://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/phonon.html>

<sup>12</sup><https://github.com/phonopy/phonopy/tree/develop/example>

# 力常数 (Force Constant)

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

$$C_{s\alpha,t\beta}^{0,J} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{s\alpha}^0 \partial u_{t\beta}^J} = - \frac{\partial F_{s\alpha}^0}{\partial u_{t\beta}^J} \quad (80)$$

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

✿ 式(80)和(81)的表明力常数的意义是：第  $J$  个原胞内的第  $t$  个原子往  $\beta$  方向移动  $\Delta u$  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  $\alpha$  分量的力的变化除以偏移量  $\Delta u$ 。

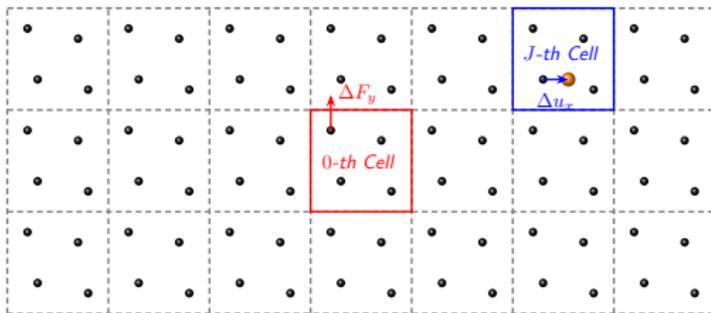


图 - 力常数意义示意图。

# 一维单原子链的力常数

❁ 一维单原子链的力常数  $C_{s\alpha, t\beta}^{0, J}$ , 可以简写成  $C^{0, J}$ :

❁  $J = 0$ , 即移动第 0 个原子, 检查第 0 个原子的力的变化

❁  $J = 1$ , 即移动第 1 个原子, 检查第 0 个原子的力的变化

$$C^{0,0} = \frac{0 - [-2K \cdot \Delta u]}{\Delta u} = 2K \quad (82)$$

$$C^{0,1} = \frac{0 - [K \cdot \Delta u]}{\Delta u} = -K \quad (83)$$

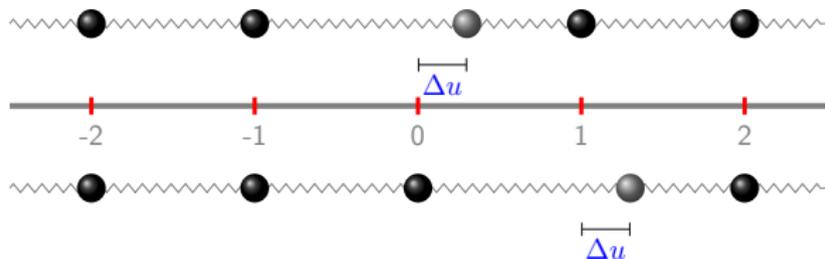


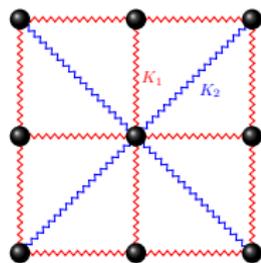
图 - 一维单原子链力常数计算示意图。

❁ 一维单原子链的动力学矩阵是个  $1 \times 1$  矩阵, 即标量

$$D(q) = \sum_{J=-1,0,1} C^{0,J} e^{iq \cdot x^J} = 2Ke^{iq \cdot 0} - Ke^{iqa} - Ke^{-iqa} \quad (84)$$

## 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  $C_{\alpha,\beta}^{0,(J,K)}$
- ❁  $(J, K) = (0, 0)$ ,  $\alpha = \beta = x$ : 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



$$C_{x,x}^{0,(0,0)} = 2K_1 + 2K_2 \quad (85)$$

- ❁  $(J, K) = (1, 0)$ ,  $\alpha = \beta = x$ : 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

$$C_{x,x}^{0,(1,0)} = -K_1 \quad (86)$$

- ❁  $(J, K) = (0, 1)$ ,  $\alpha = \beta = x$ : 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.

$$C_{x,x}^{0,(0,1)} = 0 \quad (87)$$

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

$$C_{x,x}^{0,(1,1)} = \frac{0 - \frac{\sqrt{2}}{2} K_2 \cdot (\frac{\sqrt{2}}{2} \Delta u)}{\Delta u} = -\frac{K_2}{2} \quad (88)$$

## 二维简单正方晶格动力学矩阵

相应的动力学矩阵元  $D_{x,x}(q_x, q_y)$

$$\begin{aligned}
 D_{x,x}(q_x, q_y) &= \sum_{J,K} C_{x,x}^{0,(J,K)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_{J,K}} \\
 &= C_{x,x}^{0,(0,0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{0}} + C_{x,x}^{0,(1,0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} + C_{x,x}^{0,(-1,0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} \\
 &\quad + C_{x,x}^{0,(1,1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2]} + C_{x,x}^{0,(-1,1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2]} \\
 &\quad + C_{x,x}^{0,(1,-1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2]} + C_{x,x}^{0,(-1,-1)} e^{i\mathbf{q}\cdot[-\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2]}
 \end{aligned}$$

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

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

$$C_{x,x}^{0,(1,1)} = -K_2/2$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow &= 2K_1 + 2K_2 - K_1[e^{iq_x a} + e^{-iq_x a}] \\
 &\quad - \frac{K_2}{2}[e^{iq_x a + iq_y a} + e^{-iq_x a + iq_y a} + e^{iq_x a - iq_y a} + e^{-iq_x a - iq_y a}] \\
 &= 2K_1[1 - \cos(q_x a)] + 2K_2[1 - \cos(q_x a) \cos(q_y a)]
 \end{aligned}$$

二维简单正方晶格的动力学矩阵  $D_{\alpha,\beta}(q)$

$$D_{\alpha,\beta}(q) = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} 2K_1[1 - \cos(q_x a)] & 2K_2 \sin(q_x a) \sin(q_y a) \\ +2K_2[1 - \cos(q_x a) \cos(q_y a)] & 2K_1[1 - \cos(q_y a)] \\ 2K_2 \sin(q_x a) \sin(q_y a) & +2K_2[1 - \cos(q_x a) \cos(q_y a)] \end{bmatrix} \quad (89)$$

## 二维简单正方晶格的色散曲线

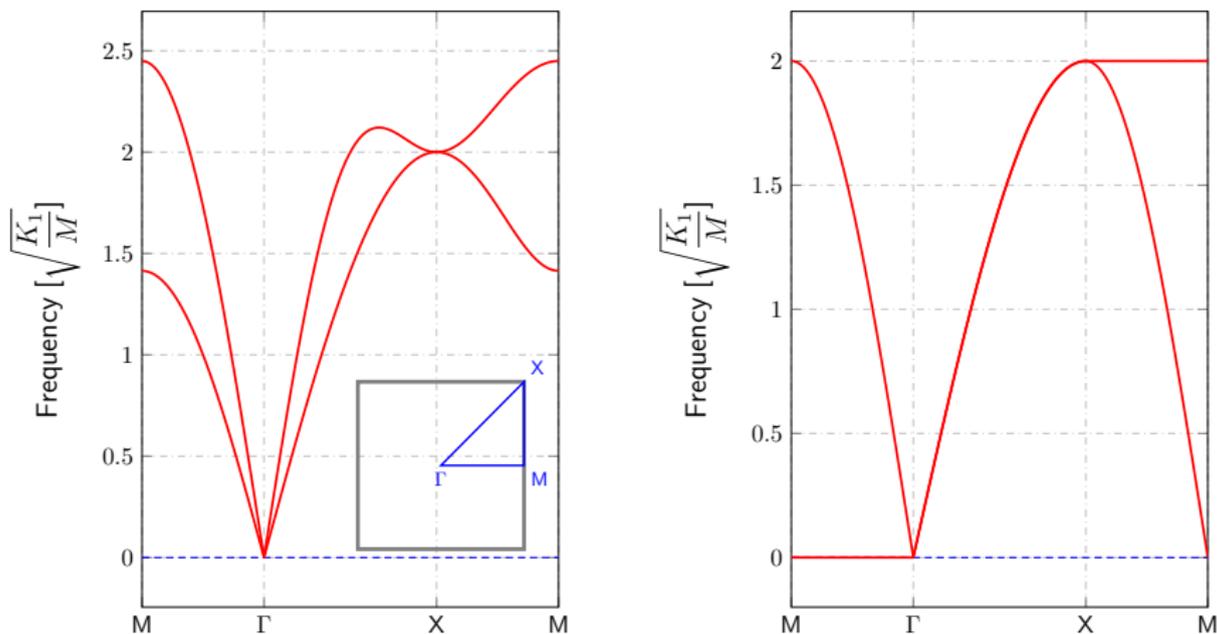


图 - 二维简单正方晶格的色散曲线。左图弹性系数取值  $K_1/K_2 = 2$ ，右图中取  $K_2 = 0$ 。

- 1 静态晶格模型的缺陷
- 2 玻恩—奥本海默近似和简谐近似
- 3 晶格振动经典理论
  - 一维单原子链
  - 一维双原子链
  - 三维玻恩-冯·卡门边界条件
  - 三维晶体振动模式
- 4 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  $\omega_j (j = 1, \dots, N)$ , 则态密度  $\rho(\omega)$  可以写成

$$\rho(\omega) = \sum_{j=1}^N \delta(\omega - \omega_j) \quad (90)$$

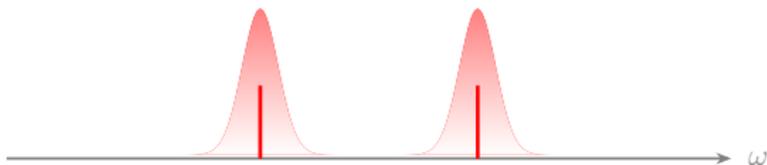


图 - 两能级态密度示意图, 通常用高斯函数或者洛伦兹函数代替  $\delta$  函数。

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

$$n(\omega) = \int_{\omega_{min}}^{\omega} \rho(x) dx \quad (91)$$

显然, 我们可以得到两者的关系

$$\rho(\omega) = \frac{\partial n(\omega)}{\partial \omega} = \lim_{\Delta \omega \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta \omega} \quad (92)$$

- ✿ 格波振动频率  $\omega_{\nu\mathbf{q}}$  不仅取决于**振动模式**  $\nu$ ，还取决于**布里渊区的波矢**  $\mathbf{q}$ ：

$$\rho(\omega) = \frac{1}{NV} \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} \delta(\omega - \omega_{\nu\mathbf{q}}) \quad (93)$$

上式中  $V$  是**原胞的体积**， $N$  是**原胞的个数**。<sup>13</sup>

- ✿ 因为  $\mathbf{q}$  是准连续的，因此对  $\mathbf{q}$  的求和写成积分的形式：

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} \Rightarrow \frac{1}{N\Delta\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} \Delta\mathbf{q} \Rightarrow \frac{1}{\Omega} \int_{BZ} d\mathbf{q} = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{BZ} d\mathbf{q} \quad (94)$$

其中  $D$  是体系的**维度**， $\Omega$  是**布里渊区体积**。

- ✿ 结合式(94)和式(93)<sup>14</sup>

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \int_{BZ} \delta(\omega - \omega_{\nu\mathbf{q}}) d\mathbf{q} \quad (95)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \oint_{\omega_{\nu\mathbf{q}}=\omega} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}}|} dS \quad (96)$$

从式(95)到(96)利用了  $\delta$  函数的特性，式(96)中面积分的范围是在  $\omega_{\nu\mathbf{q}} = \omega$  的**等值面**上。

<sup>13</sup>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。

<sup>14</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_of\\_states](https://en.wikipedia.org/wiki/Density_of_states)

## 范霍夫奇点 (von Hove singularity)

❁ 式(95)是布里渊区积分的一种，一般采用特殊点方法<sup>15</sup>、四面体方法等进行积分。<sup>16</sup>

❁ 根据态密度面积分公式(96)

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \oint_{\omega_{\nu\mathbf{q}}=\omega} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}}|} dS \quad (97)$$

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  $\omega_{\nu\mathbf{q}}$  梯度为零的点为范霍夫奇点。

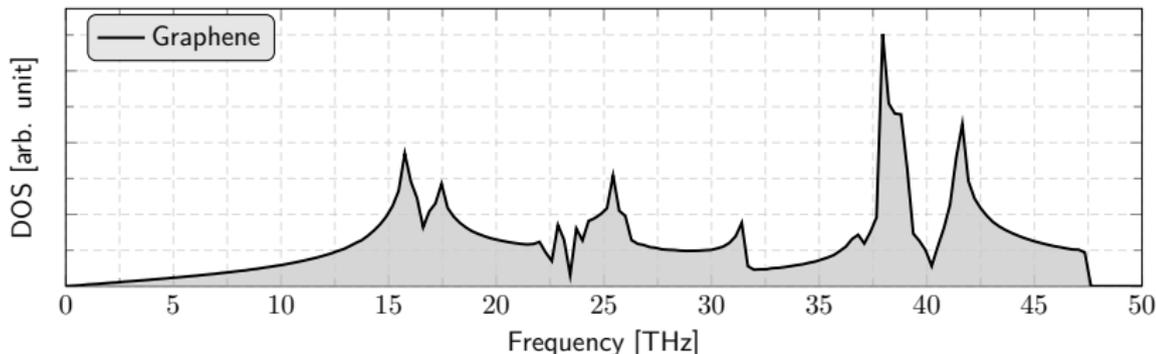


图 - 石墨烯振动态密度，数据来源于 Phonopy-VASP 计算 (1 THz  $\approx$  33.4  $\text{cm}^{-1}$ )。

<sup>15</sup>"Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976)

<sup>16</sup><http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/LinearTetrahedronMethod/>

✿ 假设我们有线性色散关系

$$\omega = v_g q \quad (98)$$

✿ 假设我们有线性色散关系

$$\omega = v_g q \quad (98)$$

✿ 一维情况,  $D = 1$

$$\rho_{1D}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \delta(\varepsilon - \omega) dq \quad (99)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \oint_{\omega=\varepsilon} \frac{1}{v_g} dS \quad (100)$$

等值面就是一维布里渊区的两个点, 因此

$$\rho_{1D}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi v_g} \quad (101)$$

☞ 一维线性色散的态密度是**常数!**

✿ 假设我们有线性色散关系

$$\omega = v_g q \quad (98)$$

✿ 二维情况,  $D = 2$

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \delta(\varepsilon - \omega) d\mathbf{q} \quad (102)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \oint_{\omega=\varepsilon} \frac{1}{v_g} dS \quad (103)$$

等值面是二维布里渊区的一个圆, “面积” 是圆的周长:  $2\pi q$

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{2\pi q}{(2\pi)^2 v_g} = \frac{1}{2\pi v_g} \frac{\varepsilon}{v_g} = \frac{\varepsilon}{2\pi v_g^2} \quad (104)$$

✿ 假设我们有线性色散关系

$$\omega = v_g q \quad (98)$$

✿ 三维情况,  $D = 3$

$$\rho_{3D}(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \omega) d\mathbf{q} \quad (105)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \oint_{\omega=\varepsilon} \frac{1}{v_g} dS \quad (106)$$

等值面是三维布里渊区的一个球面, 面积为:  $4\pi q^2$

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{4\pi q^2}{(2\pi)^3 v_g} = \frac{1}{2\pi^2 v_g} \frac{\varepsilon^2}{v_g^2} = \frac{\varepsilon^2}{2\pi^2 v_g^3} \quad (107)$$

✿ 三维情况应该有三支振动模式, 因此上式应该  $\times 3$ 。

✿ 假设我们有线性色散关系

$$\omega = v_g q \quad (98)$$

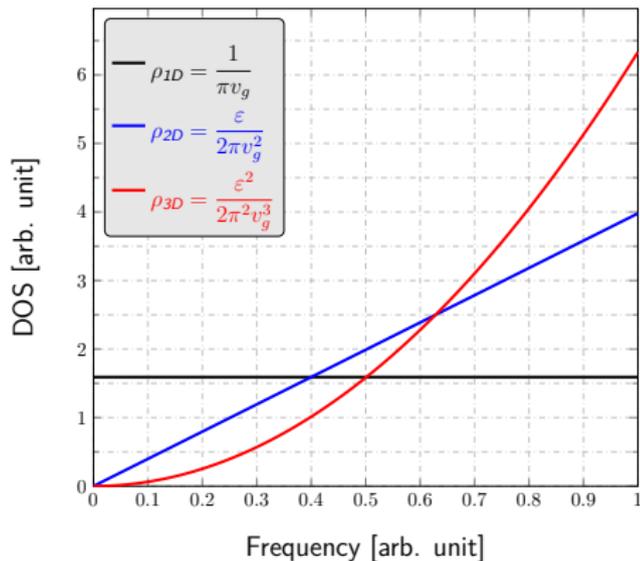


图 - 1D、2D 和 3D 线性色散的态密度示意图。

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

$$\omega = cq^2 \quad (108)$$

✿ 一维

$$\rho_{1D}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \oint_{cq^2=\varepsilon} \frac{1}{2cq} dS = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{c}{\varepsilon}} \quad (109)$$

✿ 二维

$$\rho_{2D}(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^2} \oint_{cq^2=\varepsilon} \frac{1}{2cq} dS = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2\pi q}{2cq} = \frac{1}{4\pi c} \quad (110)$$

✿ 三维

$$\rho_{3D}(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \oint_{cq^2=\varepsilon} \frac{1}{2cq} dS = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{2cq} = \frac{1}{4\pi^2 c} \sqrt{\frac{\varepsilon}{c}} \quad (111)$$

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

$$\omega = c\mathbf{q}^2 \quad (108)$$

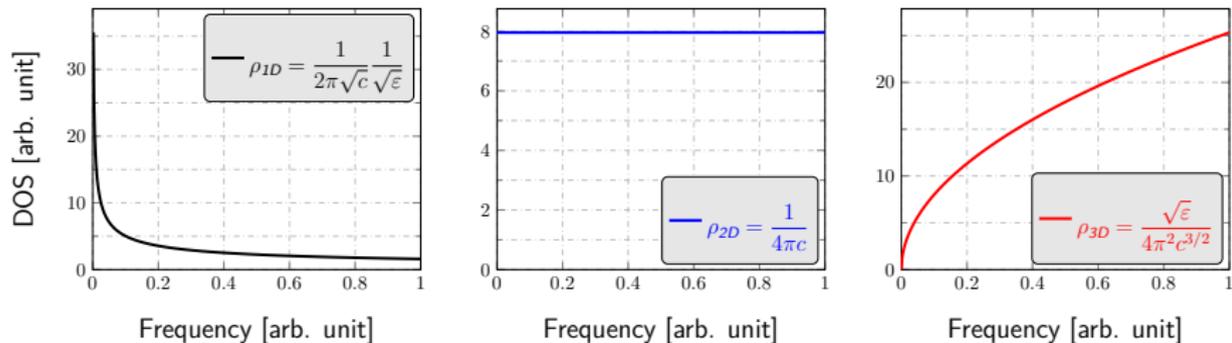


图 - 1D、2D 和 3D 抛物线型色散的态密度示意图。

## ❁ 一维单原子链的色散关系

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = \omega_{max} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (112)$$

因此，我们可以写出态密度

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi} \oint_{\omega(q)=\varepsilon} \frac{1}{\frac{a}{2} \omega_{max} \left| \cos \frac{qa}{2} \right|} dS \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{2}{a} \times 2 \times \frac{1}{\omega_{max} \left| \cos \frac{qa}{2} \right|} \Bigg|_{\omega(q)=\varepsilon} \end{aligned} \quad (113)$$

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(112)可以得到：

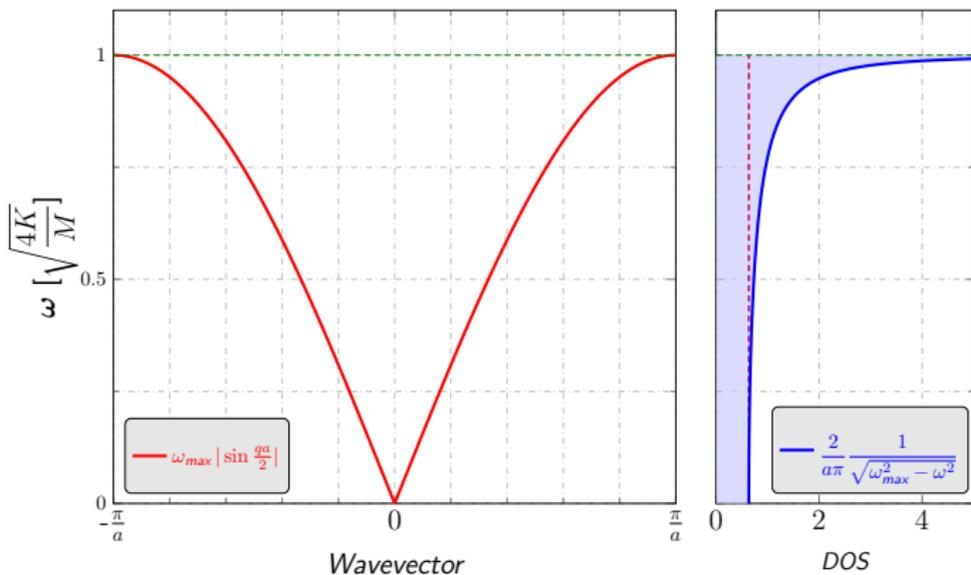
$$\omega_{max} \left| \cos \frac{qa}{2} \right| = \omega_{max} \sqrt{1 - \sin^2 \frac{qa}{2}} = \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2} \quad (114)$$

最后我们可以得到一维单原子链的态密度：

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \varepsilon^2}} \quad (115)$$

# 一维单原子链色散关系和态密度

在  $q \rightarrow 0$  线性色散区，一维单原子链的态密度接近常数！



图一 一维单原子链的色散关系（左）和态密度（右），其中  $\omega_{\max} = \sqrt{4K/M}$ 。

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

✿ 同理可以从一维双原子链的色散关系

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2} \left[ M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa} \right]} \quad (116)$$

✿ 推出一维双原子链的态密度公式

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\alpha\pi} \frac{\left| \frac{2\varepsilon^2}{\omega_0^2} - 1 \right| \varepsilon}{\mu \sqrt{1 - \left[ \frac{2(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} \left[ \frac{\varepsilon^4}{\omega_0^4} - \frac{\varepsilon^2}{\omega_0^2} \right] + 1 \right]^2}} \quad (117)$$

其中

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{2K}{\mu}} \quad (118)$$

# 一维双原子链的态密度

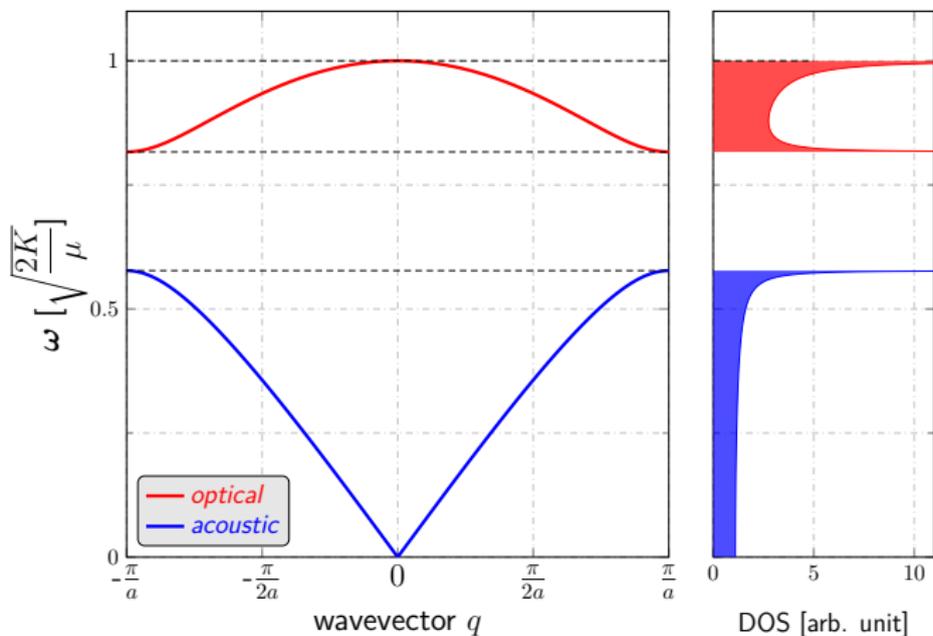


图 - 一维双原子链的色散关系 (左) 和态密度 (右), 双原子质量  $M_1/M_2 = 2$ 。<sup>17</sup>

<sup>17</sup><http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/table/dos2m.html>

谢谢!