离子晶体长光学波

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]

目录

1 离子晶体声子谱

2 黄昆方程

3 极化激元

❀ 大多数离子晶体在可见光谱区域是透明的，但在光谱的红外区存在强烈的反射和吸收现象，这些红外光学性质是由离子晶体光学支声子决定的。

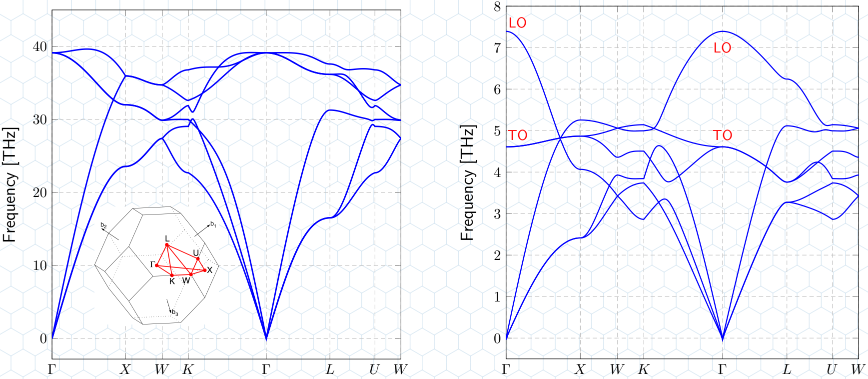

图 – 金刚石（左）和 NaCl（右）的声子色散曲线（声子谱），数据由 Phonopy 计算得到。[1]

☞ 在长波极限 $\mathbf{q} \to 0$ 下，金刚石的横纵长波光学支频率相同，而 NaCl 中的纵光学支的频率高于横光学支的频率，即 $\omega_L > \omega_T$，即所谓的 *LO-TO* 劈裂（*LO-TO splitting*）。

[1] https://github.com/phonopy/phonopy/tree/master/example/NaCl

☞ 对于横光学支，假设电场可以写成与格波类似的形式，则

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t]} \quad \Rightarrow \quad \nabla\cdot\mathbf{E} \propto \mathbf{k}\cdot\mathbf{E} = 0 \tag{1}$$

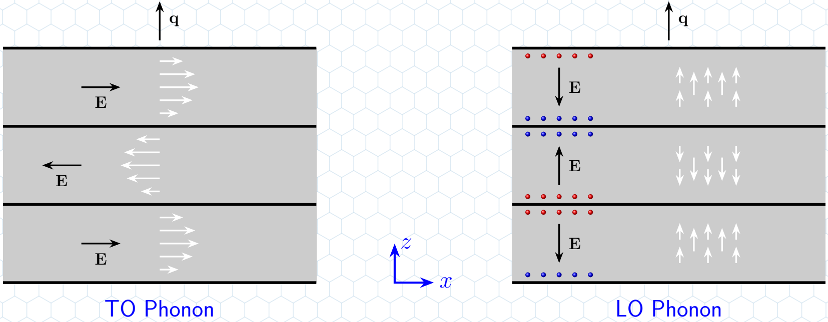

图 – 沿 z 轴方向行进的光学模式的波在某一个时刻正负领子相对位移（白色箭头）示意图。

☞ 对于纵光学支，假设没有自由电荷，则

$$\nabla\cdot\mathbf{D} = 0 = \nabla\cdot[\mathbf{E}+\mathbf{P}] \quad \Rightarrow \quad \nabla\cdot\mathbf{E} = -\nabla\cdot\mathbf{P} \neq 0 \tag{2}$$

☞ LO-TO 劈裂的大小还与 $\mathbf{q} \to 0$ 的方向有关系。

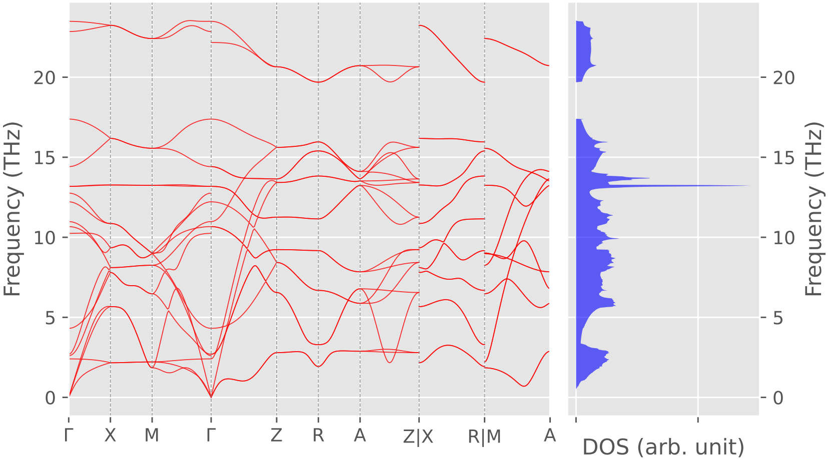

图 – 金红石 TiO_2 的声子谱和态密度，由 Phonopy+VASP 计算得到。

- 离子晶体中的长光学支的频率一般在几十THz（几百cm^{-1}）的量级。假设 $\omega_O = 20\,\text{THz}$，对应的能量为 $\hbar\omega_O \approx 82.7\,\text{meV}$，相应能量的光子属于红外光，光子的波矢为

$$q_O = \frac{\omega_O}{c} \approx 667\,\text{cm}^{-1} \tag{3}$$

- 布里渊区的尺寸 $\frac{\pi}{a} \sim 10^8\,\text{cm}^{-1}$，$q_O \ll \frac{\pi}{a}$，因此低能光子的动量相比布里渊区的尺寸可以忽略。
- 离子晶体中的声速 $v_s \sim 10^3\,\text{m}\,\text{s}^{-1}$，而光速 $c = 3 \times 10^8\,\text{m}\,\text{s}^{-1}$

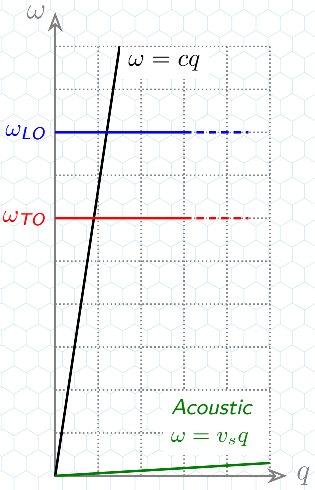

图 – 红外光（黑线）、横（红色）和纵（蓝色）长光学支和长声学支（绿色）的色散曲线，图中假设红外光跟声子没有耦合。

[2] 等离激元、激子等也可以和光子形成耦合模式，形成极化激元。参见“Polariton panorama”，*Nanophotonics*, **10**, 549–577 (2021)

声子极化激元（Phonon-polariton）

- 离子晶体中的长光学支的频率一般在几十THz（几百cm^{-1}）的量级。假设 $\omega_O = 20\,\mathrm{THz}$，对应的能量为 $\hbar\omega_O \approx 82.7\,\mathrm{meV}$，相应能量的光子属于红外光，光子的波矢为

$$q_O = \frac{\omega_O}{c} \approx 667\,\mathrm{cm}^{-1} \tag{3}$$

- 布里渊区的尺寸 $\frac{\pi}{a} \sim 10^8\,\mathrm{cm}^{-1}$，$q_O \ll \frac{\pi}{a}$，因此低能光子的动量相比布里渊区的尺寸可以忽略。
- 离子晶体中的声速 $v_s \sim 10^3\,\mathrm{m\,s^{-1}}$，而光速 $c = 3 \times 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$

- 光子是横向电磁场的量子，它和离子晶体中的横光学支有相互作用，光子和横向声子的耦合形成的模式，其量子称为声子极化激元（*phonon-polariton*）。[2]
- 极化激元是离子晶体的一种元激发，是两种模式耦合的结果。

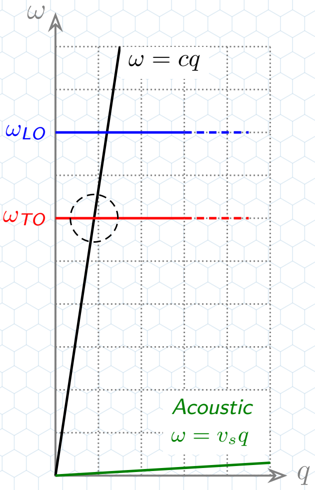

图 – 红外光（黑线）、横（红色）和纵（蓝色）长光学支和长声学支（绿色）的色散曲线，图中假设红外光跟声子没有耦合。

[2]等离激元、激子等也可以和光子形成耦合模式，形成极化激元。参见“Polariton panorama”，*Nanophotonics*, 10, 549–577 (2021)

目录

1 离子晶体声子谱

2 黄昆方程

3 极化激元

❀ 黄昆院士和德国物理学家马克斯·玻恩合著的《晶格动力学理论》是学科领域里的第一部权威专著和标准参考文献。

> ...the final form and the wording of this book are essentially due to Dr. Huang...
>
> ...Dr. Huang, who is convinced that science's main purpose is its social usefulness, found my plan of an abstract, deductive presentation not to his taste. Therefore, he has written some introductory chapters of a more elementary character which should be easy to understand, and which leads slowly up to the general theory of the second half of the book. He has also rewritten my original text, generalizing it in many ways, and adding new sections...
>
> ☞ J B Xia, "Major scientific accomplishments of Prof. Kun Huang.", *J. Semicond.*, **40**, 090301 (2019)

黄 昆

(1919–2005)

固体物理学家

半导体物理学家

❀ 1951 年，黄昆院士提出了晶体光学振动的唯象方程，并预见了晶体光学声子和电磁场的耦合振动模式，被称为"黄方程"。

- ☞ Huang Kun, "On the interaction between the radiation field and ionic crystals", [*Proc. R. Soc. Lond. A*, **208**, 352–365 (1951)]
- ☞ Huang Kun, "Lattice Vibrations and Optical Waves in Ionic Crystals", [*Nature*, **167**, 779–780 (1951)]

黄昆方程

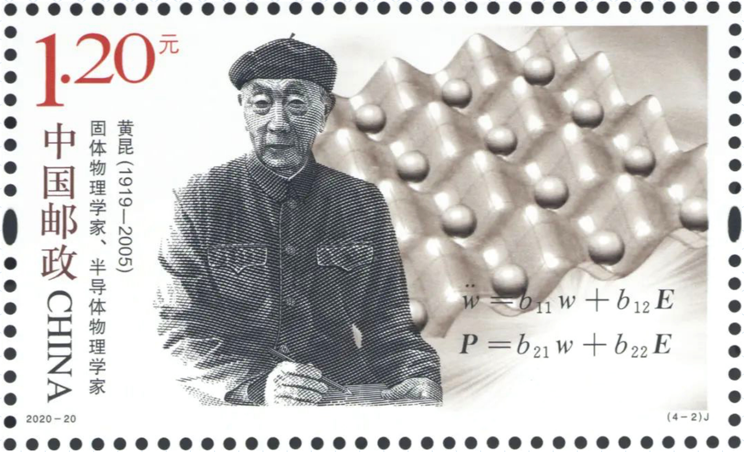

图 – 2020 年 9 月 19 日，中国邮政发行《中国现代科学家（八）》纪念邮票一套 4 枚。图为固体物理、半导体物理学家黄昆，以及长波光学支的宏观运动方程。

❀ 黄昆院士提出的立方晶系双原子的离子晶体长波运动方程

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E} \tag{4}$$
$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E} \tag{5}$$

其中，可以从动力学系数的对称性要求得到 $b_{12} = b_{21}$。

$$\mathbf{W} = \sqrt{\frac{\mu}{V}}[\mathbf{u}^{+} - \mathbf{u}^{-}], \qquad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{6}$$

❀ 黄昆院士提出的立方晶系双原子的离子晶体长波运动方程

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E} \tag{4}$$
$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E} \tag{5}$$

其中，可以从动力学系数的对称性要求得到 $b_{12} = b_{21}$。

$$\mathbf{W} = \sqrt{\frac{\mu}{V}}[\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-], \qquad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{6}$$

❀ 在静电场的作用下，$\ddot{\mathbf{W}} = 0$，从式(4)可以得到

$$b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{W} = -\frac{b_{12}}{b_{11}}\mathbf{E} \tag{7}$$

代入式(5)可以得到

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E} = \left[b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11}}\right]\mathbf{E} \tag{8}$$

从静电学可以知道

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0\epsilon_0\mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P} = \varepsilon_0[\epsilon_0 - 1]\mathbf{E} \tag{9}$$

❀ 黄昆院士提出的立方晶系双原子的离子晶体长波运动方程

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E} \tag{4}$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E} \tag{5}$$

其中，可以从动力学系数的对称性要求得到 $b_{12} = b_{21}$。

$$\boxed{\mathbf{W} = \sqrt{\frac{\mu}{V}}[\mathbf{u}^{+} - \mathbf{u}^{-}], \qquad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}} \tag{6}$$

❀ 结合式(9)和(8)，我们可以得到

$$\varepsilon_0[\epsilon_0 - 1] = b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11}} \tag{10}$$

❀ 如果电场频率 ω 远高于晶格振动的频率，则晶格振动跟不上电场变化，$\mathbf{W} = 0$，根据式(5)

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= b_{22}\mathbf{E} \\ \mathbf{P} &= \varepsilon_0[\epsilon_\infty - 1]\mathbf{E} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_0[\epsilon_\infty - 1] = b_{22} \tag{11}$$

❀ 结合上式两式，

$$[\epsilon_0 - \epsilon_\infty]\varepsilon_0 = -\frac{b_{12}^2}{b_{11}} \tag{12}$$

❀ 黄昆院士提出的立方晶系双原子的离子晶体长波运动方程

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E} \tag{4}$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E} \tag{5}$$

其中，可以从动力学系数的对称性要求得到 $b_{12} = b_{21}$。

$$\boxed{\mathbf{W} = \sqrt{\frac{\mu}{V}}[\mathbf{u}^{+} - \mathbf{u}^{-}], \qquad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}} \tag{6}$$

❀ 假设 $-b_{11} = \omega_0^2$，则我们可以得到以下关系

$$b_{11} = -\omega_0^2 \tag{13}$$

$$b_{22} = [\epsilon_\infty - 1]\varepsilon_0 \tag{14}$$

$$b_{12} = b_{21} = \omega_0\sqrt{\varepsilon_0[\epsilon_0 - \epsilon_\infty]} \tag{15}$$

☞ 我们将看到 ω_0 就是横长光学波的频率 ω_T，可以从晶格的红外吸收谱测量中得到。

- 以立方晶系为例，长光学波有横波和纵波，其 $\mathbf{W}$ 分别用 $\mathbf{W}_L$ 和 $\mathbf{W}_T$ 表示。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{W}_T = 0 \qquad & \nabla \times \mathbf{W}_T \neq 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{W}_L \neq 0 \qquad & \nabla \times \mathbf{W}_L = 0 \end{aligned} \tag{16}$$

其中前两组方程是因为

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}_0 e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t]} \quad \Rightarrow \quad \begin{matrix} \nabla \cdot \mathbf{W} \propto \mathbf{k} \cdot \mathbf{W}_0 \\ \nabla \times \mathbf{W} \propto \mathbf{k} \times \mathbf{W}_0 \end{matrix} \tag{17}$$

考虑没有自由电荷、没有磁场的情况，则电位移矢量 $\mathbf{D}$ 和电场 $\mathbf{E}$ 满足麦克斯韦方程。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot [\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}] = 0 \tag{18}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{B} = 0 \tag{19}$$

☞ 对于横光学波（TO），代入黄昆方程(4)，等式两边取旋度 $\nabla\times$

$$\nabla\times\ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11}\nabla\times\mathbf{W}_T + b_{12}\nabla\times\mathbf{E} \tag{20}$$

$$\ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11}\mathbf{W}_T \quad\Rightarrow\quad \boxed{\omega_T^2 = -b_{11}} \tag{21}$$

- 对于横光学波（*TO*），代入黄昆方程(4)，等式两边取旋度 $\nabla\times$

$$\nabla\times\ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11}\nabla\times\mathbf{W}_T + b_{12}\nabla\times\mathbf{E} \tag{20}$$

$$\ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11}\mathbf{W}_T \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\omega_T^2 = -b_{11}} \tag{21}$$

- 对于纵光学波（*LO*），对黄昆方程(5)取散度 $\nabla\cdot$

$$\nabla\cdot\mathbf{P} = b_{12}\nabla\cdot\mathbf{W}_L + b_{22}\nabla\cdot\mathbf{E} = -\varepsilon_0\nabla\cdot\mathbf{E} \tag{22}$$

$$\Rightarrow \qquad \nabla\cdot\mathbf{E} = -\frac{b_{12}}{\varepsilon_0+b_{22}}\nabla\cdot\mathbf{W}_L \tag{23}$$

代入黄昆方程(4)，等式两边取散度 $\nabla\cdot$

$$\nabla\cdot\ddot{\mathbf{W}}_L = b_{11}\nabla\cdot\mathbf{W}_L + b_{12}\nabla\cdot\mathbf{E} \tag{24}$$

$$\begin{aligned} b_{11} &= -\omega_T^2 \\ b_{22} &= \varepsilon_0[\epsilon_\infty - 1] \\ -b_{12}^2/b_{11} &= \varepsilon_0[\epsilon_0-\epsilon_\infty] \end{aligned}$$

$$= \left[b_{11} - \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0+b_{22}}\right]\nabla\cdot\mathbf{W}_L \tag{25}$$

$$= -\omega_T^2\left[1+\frac{\varepsilon_0[\epsilon_0-\epsilon_\infty]}{\varepsilon_0\epsilon_\infty}\right]\nabla\cdot\mathbf{W}_L \tag{26}$$

$$\Rightarrow \qquad \ddot{\mathbf{W}}_L = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\omega_T^2\mathbf{W}_L \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\omega_L^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\omega_T^2} \tag{27}$$

- 离子晶体中的长波光学频率的比值与介电函数的关系称为*LST 关系（Lyddane-Sachs-Teller relation）*[3]

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \tag{28}$$

	NaI	KBr	GaAs
ω_L/ω_T	1.44 ± 0.05	1.39 ± 0.02	1.07 ± 0.02
$\sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty}$	1.45 ± 0.03	1.38 ± 0.03	1.08

图 – 几种立方晶系的离子晶体的实验数据与 LST 关系的对比。

- 对应胞内原子 $N_a > 2$ 的立方晶系离子晶体，LST 关系修改为[4]

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \Pi_j \frac{\omega_{L,j}^2}{\omega_{T,j}^2} \tag{29}$$

- 对于非极性材料，比如金刚石、硅等，由于 LO 和 TO 是简并的，因此在这些体系中 $\epsilon_0 = \epsilon_\infty$

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Lyddane%E2%80%93Sachs%E2%80%93Teller_relation

[4] Brüesch, P. (1986). “*Phonons: Theory and Experiments I.*” Springer Berlin Heidelberg.

- 考虑立方晶系的 NaCl 晶体，在长光学波极限下，正负离子相对运动，质心保持不动，定义 $\mathbf{u}=\mathbf{u}_1-\mathbf{u}_2$，则可以写出 $\mathbf{u}$ 的运动方程 [5]

$$\ddot{\mathbf{u}}+\omega_T^2\mathbf{u}=\frac{e^*}{\mu}\mathbf{E}\quad\Rightarrow\quad\mathbf{u}=\frac{e^*}{\mu}\frac{1}{\omega_T^2-\omega^2}\mathbf{E}\tag{30}$$

- 则晶格振动对极化的贡献可以写成

$$\mathbf{P}_v=ne^*\mathbf{u}=\frac{ne^{*2}}{\mu}\frac{1}{\omega_T^2-\omega^2}\epsilon_0\mathbf{E}=\frac{\Omega_p^2}{\omega_T^2-\omega^2}\epsilon_0\mathbf{E}\tag{31}$$

其中，$\Omega_p=\sqrt{\dfrac{ne^{*2}}{\epsilon_0\mu}}$ 是离子的有效等离子振动频率。把其他部分（电子）对极化的贡献写成 ϵ_e，则

$$\epsilon(\omega)=\frac{\mathbf{D}}{\epsilon_0\mathbf{E}}=\frac{\epsilon_0\mathbf{E}+\mathbf{P}}{\epsilon_0\mathbf{E}}=\underbrace{\epsilon_e+1}_{\epsilon_\infty}+\frac{\mathbf{P}_v}{\epsilon_0\mathbf{E}}=\epsilon_\infty+\frac{\Omega_p^2}{\omega_T^2-\omega^2}\tag{32}$$

- 介电函数的零点对应纵光学模式

$$\nabla\cdot\mathbf{D}=0=\nabla\cdot[\varepsilon_0\epsilon(\omega)\mathbf{E}]\propto\varepsilon_0\epsilon(\omega)\mathbf{k}\cdot\mathbf{E}\tag{33}$$

$$\Rightarrow\quad\epsilon(\omega_L)=0\quad\Rightarrow\quad\Omega_p^2=\epsilon_\infty(\omega_L^2-\omega_T^2)\tag{34}$$

[5] "Polaritons: the electromagnetic modes of media", *Rep. Prog. Phys.*, **37**, 817 (1974)

- 相对介电函数 $\epsilon(\omega)$ 就可以写成

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \tag{35}$$

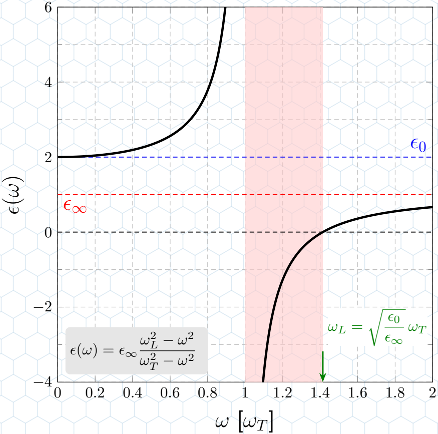

图 – 相对介电常数与频率的关系曲线。红色阴影区域 $\omega \in [\omega_T, \omega_L]$，$\epsilon(\omega) < 0$，电磁波不能传播。

- 折射率 n' 与介电函数的 $\epsilon(\omega)$ 的关系为 [6]

$$n' = \sqrt{\epsilon(\omega)} = n + \mathbb{i}\,\kappa \tag{36}$$

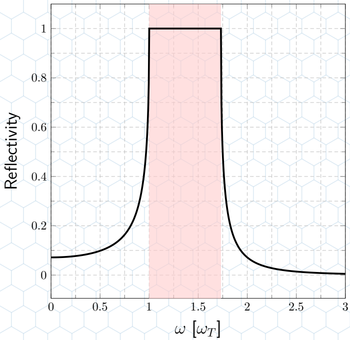

图 – 离子晶体反射率和吸收系数与频率的关系示意图，其中 $\epsilon_0/\epsilon_\infty = 3$。

- 反射率 R 和吸收系数 α 与折射率 n' 的关系

$$R = \left|\frac{1-n'}{1+n'}\right|^2 = \frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2+\kappa^2}, \qquad \alpha = \frac{2\omega}{c}\kappa \tag{37}$$

[6] https://en.wikipedia.org/wiki/Refractive_index

目录

1 离子晶体声子谱

2 黄昆方程

3 极化激元

❀ 电磁波在介质中的传播可以用麦克斯韦方程来描述 [7]

$$\begin{aligned}\nabla\times\mathbf{E} &= -\partial_t\mathbf{B}\\ \nabla\times\mathbf{H} &= \partial_t\mathbf{D}\end{aligned}\xrightarrow[\mathbf{H}=\mu_0^{-1}\mu^{-1}\mathbf{B}]{\mathbf{D}=\varepsilon_0\epsilon\mathbf{E}}\varepsilon_0\mu_0\epsilon\mu\,\partial_t^2\mathbf{E}+\nabla\times(\nabla\times\mathbf{E})=0 \qquad (38)$$

假设解具有 $e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t]}$ 的形式，同时 $c^2=1/\varepsilon_0\mu_0$，上式可以写成

$$\mathbf{k}\times(\mathbf{k}\times\mathbf{E})+\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\mathbf{k},\omega)\mu(\mathbf{k},\omega)\mathbf{E}=0 \qquad (39)$$

☞ 考虑各向的晶体，我们可以得到介质中电磁波的色散关系满足 [8]

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2}=\epsilon(\mathbf{k},\omega)\mu(\mathbf{k},\omega) \qquad (40)$$

非磁性材料，$\mu(\mathbf{k},\omega)\approx 1$，同时由于光子动量很小，$\epsilon(\mathbf{k},\omega)\approx\epsilon(\mathbf{k}=0,\omega)$

❀ 离子晶体中相对介电函数 $\epsilon(\omega)$

$$\epsilon(\omega)=\epsilon_\infty\frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2} \qquad (41)$$

[7] “Polaritons: the electromagnetic modes of media”, *Rep. Prog. Phys.*, **37**, 817 (1974)

[8] 式(39)中 $\mathbf{k}\times(\mathbf{k}\times\mathbf{E})=-\mathbf{k}^2\mathbf{E}$。

❀ 结合式(40)和式(41)，我么可以得到声子极化激元（Phonon-Polariton）的色散关系为：

$$\omega_\pm(k) = \sqrt{\frac{1}{2\epsilon_\infty}\left[(c^2k^2+\epsilon_\infty\omega_L^2) \pm \sqrt{(c^2k^2+\epsilon_\infty\omega_L^2)^2 - 4\epsilon_\infty c^2k^2\omega_T^2}\right]} \tag{42}$$

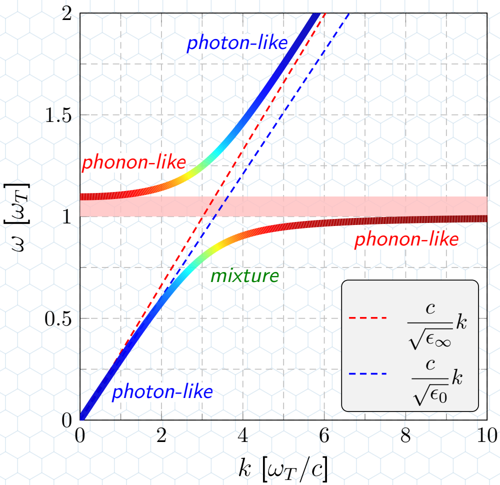

图 – GaP 中的声子极化激元的色散曲线，其中 $\omega_L = 403.0\,\text{cm}^{-1}$，$\omega_T = 367.3\,\text{cm}^{-1}$，$\epsilon_0 = 10.944$，$\epsilon_\infty = 9.091$，数据取自 *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 811 (1972)。色散曲线的颜色代表声子势能和光场能量的比值，详见黄昆 1951 年文章 (5.10) 式。

声子极化激元的色散分为上下两支：

- ☞ $k\to 0$，$\omega_+\to\omega_L$
- ☞ $k\to\infty$，$\omega_-\to\omega_T$

❀ 注意，LST 关系在 q 大于一定值时才成立。[9]

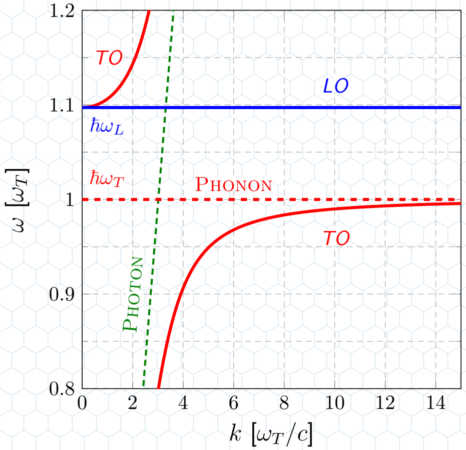

图 – GaP 中极化激元和 LO 声子的色散关系，其中虚线为未耦合的 TO 声子和光子色散曲线。

[9] Brüesch, P. (1986). "*Phonons: Theory and Experiments II.*" Springer Berlin Heidelberg.

- 声子极化激元中的晶格能和光场能量的比值为[10]

$$\rho_{\text{latt}} = \frac{[\epsilon_0 - \epsilon_\infty][1 + (\omega/\omega_T)^2]}{2[\epsilon_\infty(1 + \omega/\omega_T^2)^2 + [\epsilon_0 - \epsilon_\infty]]}, \qquad \rho_{\text{rad}} = 1 - \rho_{\text{latt}} \tag{43}$$

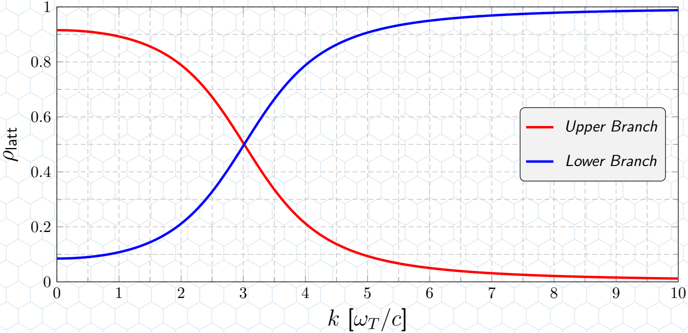

图 – 两支声子极化激元中晶格能和光场能量的比值随动量的关系。

[10] Huang Kun, "On the interaction between the radiation field and ionic crystals", *Proc. R. Soc. Lond. A*, **208**, 352–365 (1951)

謝謝

Thanks