

# 四川师范大学本科毕业论文

## 极性晶体声子谱中 LO-TO 劈裂的计算与分析

学生姓名 唐平

院系名称 物理与电子工程学院

专业名称 物理学

班 级 2019 级 3 班

学 号 2019070327

指导教师 程才

完成时间 2023 年 5 月 20 日

# 极性晶体声子谱中 LO-TO 劈裂的计算与分析

物理学专业

学生姓名：唐平 指导教师：程才

**摘要：**LO-TO 劈裂发生在离子型（极性）晶体中（如 NaCl），对于离子晶体这种极性晶体而言，正、负离子的相对运动会产生宏观电场，这一电场反过来会作用于正、负离子本身，从而影响它们的运动。这种长程库仑相互作用会导致长光学波在布里渊区中心附近的横向光学波（TO）和纵向光学波(LO)的简并被打破。在 $\Gamma$ 点附近发生退简并从而使长光学波在布里渊区中心附近发生分裂，也就是 LO-TO 劈裂，LO-TO 劈裂是著名物理学家黄昆先生对晶格动力学理论的重要贡献。

本文主要是简单介绍黄昆方程，通过黄昆方程从两个角度来推导 LST(Lyddano-Sachs-Teller)关系。了解发生 LO-TO 劈裂时，长光学波的横波频率、纵波频率和介电常数之间的关系。通过 VASP 并结合 Phonopy 对几个晶体的声子谱和 LO-TO 劈裂情况下的声子谱进行第一性原理计算和分析。我们的工作希望对未来想学习 LO-TO 劈裂相关的内容和计算提供一定的参考和指导。

**关键词：**黄昆方程； LO-TO 劈裂； 计算声子谱； VASP； Phonopy；

# Calculation and Analysis of LO-TO Splitting in the Phonon Spectrum of Polar Crystals

**Specialty:** Physics

**Undergraduate:** Ping Tang **Supervisor:** Cai Cheng

**ABSTRACT:** LO-TO splitting occurs in ionic (polar) crystals (such as NaCl). For polar crystals such as ionic crystals, the relative motion of positive and negative ions will generate a macroscopic electric field, which in turn will act on the positive and negative ions themselves, thus affecting their motion. This long-range Coulomb interaction will cause the degeneracy of the transverse optical wave (TO) and longitudinal optical wave (LO) near the center of the Brillouin zone to be broken. Degeneration occurs near the  $\Gamma$  point, thus the long optical wave splits near the center of the Brillouin zone, that is LO-TO splitting. LO-TO splitting is an important contribution of the famous physicist Mr. Huang Kun to the theory of lattice dynamics.

This paper mainly introduces the Huang equation and deduces the Lyddano-Sachs Teller (LST) relationship from two perspectives. We will understand the relationship between transverse optical wave frequency, longitudinal optical wave frequency, and dielectric constant when LO-TO splitting occurs. The phonon spectrum of several crystals and the phonon spectrum under the condition of LO-TO splitting are calculated and analyzed in the first principles by VASP combined with Phonopy. Our work is expected to provide some reference and guidance for future studies of LO-TO splitting-related content and calculation.

**Keywords:** Huang equation; LO-TO splitting; Calculate phonon spectrum; VASP; Phonopy

# 目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
引言.....	1
1 长光学波的宏观运动方程——黄昆方程.....	3
1.1 长声学波.....	3
1.2 长光学波.....	3
1.3 黄昆方程.....	3
2 黄昆方程中的系数.....	5
3 长光学波的横波频率 ( $\omega_{TO}$ ) 与纵波频率 ( $\omega_{LO}$ ) .....	8
3.1 长光学波的横波频率 ( $\omega_{TO}$ ) .....	8
3.2 长光学波的纵波频率 ( $\omega_{LO}$ ) .....	8
4 LST (Lyddano-Sachs-Teller) 关系的推导 .....	10
5 VASP+Phonopy 计算声子谱.....	15
5.1 运算步骤.....	15
5.2 计算结果与分析.....	16
6 总结与展望.....	23
参考文献.....	24
附录.....	25
致谢.....	33

# 极性晶体声子谱中 LO-TO 劈裂的计算与分析

## 引言

上个世纪 40 年代，这时对固态电子理论这方面的研究还处于起步阶段，科学家们也都在慢慢尝试摸索怎么从理论上计算各种实际材料的各种性质。因为离子晶体具有简单的晶格结构和明确的组分，可以通过理论模型进行较为深入的研究和理解，所以这个时期对固体物理性质的理论研究是从认识比较清楚的离子晶体开始的。黄昆先生及同时代的物理学家，都注意到研究过程中最关键的物理量是介电函数，因为它不仅决定物质的电学性质，而且决定物质的光学性质；对许多纯净的离子晶体而言，在可见光波段它们是透明的，而在红外波段则有许多丰富的现象，而这又与固体的一类晶格振动即光学声子（即晶格内不同原子、在离子晶体中是正负离子的相对振动）紧密联系<sup>[1]</sup>。

1950 年，黄昆天才地把电场  $E$  和磁场  $H$  所满足的 Maxwell 方程和光学声子的振幅  $W$  的动力学方程联合起来，提出了一对简洁的唯象方程，也就是黄昆方程，用来描写极性晶体或离子晶体的光学振动问题<sup>[2]</sup>。黄昆方程把光学声子的振动动力学与晶体的极化和外加电场巧妙而合理地联系起来。这组方程和许多重要的物理方程（如牛顿方程和薛定谔方程）在本质上是一样的，不是推导的结果，而是在高度的洞察力的基础之上，对物理原理进行的一个抽象概括。起初人们对黄昆方程的巨大价值并没有引起多大注意。一个真实的故事是，当黄昆方程的论文投稿时，审稿人认为该文只是重新证明了著名的 LST（Lynddan-Sache-Teller）关系，坚称黄昆的论文只是 LST 关系的另一种证明而拒稿，幸亏黄昆先生的老师莫特教授（N.F.Mott，1977 年诺贝尔奖获得者）了解这篇文章的重要意义，亲自出面推荐才得以发表<sup>[1]</sup>。

LO-TO 劈裂发生在离子型（极性）晶体中，在离子晶体这种极性晶体中正、负离子的相对运动会产生宏观电场，这一电场反过来会作用于正、负离子本身，从而影响它们的运动，导致长光学波在布里渊区中心附近的横向光学波（TO）和纵向光学波（LO）发生分裂，也就是 LO-TO 劈裂，因为延迟效应，它发生在布里渊带中心附近，但在精确的布里渊区中心，事实上分裂只在  $\Gamma$  点附近非常窄的波长窗口内开始发生并且持续到更大的波矢。LO-TO 劈裂是著名物理学家黄昆先生对晶格动力学理论的重要贡献。

通过阅读教材《固体物理学》和在中国知网等网站上查找阅读有关黄昆方程、LST 关系的文献资料，知道如何用黄昆方程来推导 LST 关系；可以从两个角度来进行推导，通过黄昆方程分别结合静电学方程和麦克斯韦的电磁方程组，最终都可以得到 LST 关系，这也是极性晶体声子谱发生劈裂的经典教材推导。在学习后感叹黄昆先生的高瞻远瞩，黄昆方程在经过时间的检验后也成为了解决固体物理相关问题的基础公式。

首先从课本入手，简单介绍黄昆方程，介绍其中每个字母所代表的含义；紧接着从一般的原子理论角度来讨论黄昆方程，可以得到黄昆方程中系数之间的关系；然后通过推导得出长光学横波频率和长光学纵波频率的表达式；随后结合前面的内容，用黄昆方程从两个角度分别结合静电学方程和 Maxwell 方程组均可以推导得出 LST 关系。得出理论方面的结论后，用 VASP 并结合 Phonopy 进行常规的声子谱计算和 LO-TO 劈裂情况下的声子谱计算，将计算结果导出，作图并分析。

# 1 长光学波的宏观运动方程——黄昆方程

在下面的讨论中，将简单介绍长声学波、长光学波和黄昆方程。

## 1.1 长声学波

长声学波就是把晶体看成连续介质时的弹性波，弹性波满足在弹性理论基础之上建立的宏观运动方程，对长声学波原胞中所有原子的位移是相同的，它对应于弹性波中的位移量<sup>[3]</sup>。

## 1.2 长光学波

长光学波是一种在固体中传播的光波，其波长远大于晶体的晶格常数。对于光学波，原胞内相邻的不同类离子振动方向相反，当光学波长比原胞的线度大得多时，相邻得同一种离子位移将趋于相同<sup>[4]</sup>。对于长光学波，正、负离子的相对位移会产生宏观电场。此时，作用在离子上除准弹性恢复力之外，还有电场力。

## 1.3 黄昆方程

黄昆先生首先提出了长光学波也可以在宏观理论的基础之上进行讨论<sup>[3]</sup>。长光学波与长声学波不同，正、负离子做相对运动，在波数矢量  $q \rightarrow 0$  的极限，实际上是正、负离子组成的两个格子之间的相对振动，振动中它们的质心保持不动。为了进行更具体的解释，以立方晶体为例，设每个原胞中只含有一对带等量电荷的正负离子，质量分别为  $M_+$  和  $M_-$ ，并且黄昆先生选择了  $W$  作为描述长光学波运动的宏观量，则  $W$  的表达式如下

$$W = \sqrt{\frac{\overline{M}}{v_a}} (u_+ - u_-), \quad (1-3-1)$$

(1-3-1)式表示折合位移矢量，其中

$$\overline{M} = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}, \quad (1-3-2)$$

$\overline{M}$  表示折合质量， $v_a$  表示原胞体积， $u_+$  和  $u_-$  分别为正离子和负离子的位移，而且建立了下面一对宏观的方程：

$$\ddot{W} = b_{11}W + b_{12}E, \quad (1-3-3)$$

$$P = b_{21}W + b_{22}E, \quad (1-3-4)$$

(1-3-3)式和(1-3-4)式这两个方程就是著名的黄昆方程，也叫作唯象方程<sup>[3,5]</sup>。其中  $P$  表示宏观极化强度， $E$  表示宏观电场强度； $b_{11}W$  表示离子相对位移引起的短程弹性恢复力， $b_{12}E$  表示宏观极化电场对离子的作用力，(1-3-3)式是决定

离子相对振动的动力学方程，(1-3-4)式表示要考虑两个方面的极化，一方面是正负离子相对位移产生极化，另一方面是宏观电场存在时的附加极化。



## 2 黄昆方程中的系数

从一般的原子理论角度来讨论一下黄昆方程。离子晶体的极化有两个方面的贡献：一方面是原胞中正负离子的相对位移，有电偶极矩

$$q^*(\mu_+ - \mu_-), \quad (2-1-1)$$

其中  $q^*$  表示有效电荷。因为讨论的是长光学波，在一个相当大的范围内， $\mu_+$ 、 $\mu_-$  可以看成是相同的，于是相应的宏观极化强度

$$\mathbf{P}_{\text{位移}} = \frac{1}{v_a} q^*(\mu_+ - \mu_-), \quad (2-1-2)$$

$v_a$  表示原胞的体积，另一方面，正、负离子本身在外电场作用下也会发生极化，一般来讲，极化电偶极矩正比于电场，比例系数  $\alpha$  称为极化率。若用  $\alpha_+$ 、 $\alpha_-$  分别表示正离子、负离子的极化率， $\mathbf{E}_{ef}^+$ 、 $\mathbf{E}_{ef}^-$  表示作用于它们上的电场，在长波时，相应的宏观极化强度

$$\mathbf{P}_{\text{极化}} = \frac{1}{v_a} q^*(\alpha_+ \mathbf{E}_{ef}^+ - \alpha_- \mathbf{E}_{ef}^-), \quad (2-1-3)$$

而晶体的总极化强度

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{极化}} + \mathbf{P}_{\text{位移}}. \quad (2-1-4)$$

在分析固体中一个离子(或原子)极化时，不仅需要考虑外界所产生的电场，而且还必须考虑到固体中其它离子(或原子)极化所产生的电场。因此，作用在离子(原子)上的有效场并不等于宏观电场。当晶体为立方晶体时情况相对来说比较简单，可以想象成以离子(原子)为球心，作一个半径足够大的球。可以证明，这时球内离子极化所产生的场恰好相互抵消，而球外可以看成是各向同性的连续介质，球面上各处的极化强度是一样的  $\mathbf{P}$ ，球面的面电荷在球心处的电场为  $\mathbf{P}/3\epsilon_0$ ，因此根据洛伦兹有效场近似

$$\mathbf{E}_{ef} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}, \quad (2-1-5)$$

$\mathbf{E}$  表示宏观电场强度， $\frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$  又称为退极化场。

把(2-1-2)式、(2-1-3)式和(2-1-5)式代入(2-1-4)式得

$$\mathbf{P} = \frac{q^*}{v_a} (\mu_+ - \mu_-) + \frac{1}{v_a} (\alpha_+ + \alpha_-) (\mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}), \quad (2-1-6)$$

整理可得

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v_a} \frac{1}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}} \{q^*(\boldsymbol{\mu}_+ - \boldsymbol{\mu}_-) + (\alpha_+ + \alpha_-)\mathbf{E}\}, \quad (2-1-7)$$

考虑到

$$\mathbf{W} = \sqrt{\frac{\overline{M}}{v_a}} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-), \quad (2-1-8)$$

可以得到

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E}, \quad (2-1-9)$$

其中

$$b_{21} = \frac{q^*/(\overline{M}v_a)^{1/2}}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}}, \quad (2-1-10)$$

$$b_{22} = \frac{(\alpha_+ + \alpha_-)/v_a}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}}. \quad (2-1-11)$$

长光学波基本上就是正、负离子之间的相对运动，有

$$M_+ \frac{d^2 \mathbf{u}_+}{dt^2} = -k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + q^* \mathbf{E}_{ef}^+, \quad (2-1-12)$$

$$M_- \frac{d^2 \mathbf{u}_-}{dt^2} = -k(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) - q^* \mathbf{E}_{ef}^-, \quad (2-1-13)$$

其中  $k$  是联系正、负离子的弹性恢复力系数。

(2-1-12)式乘以  $M_-$ , (2-1-13)式乘以  $M_+$ , 然后相减, 并且引入折合质量, 可以得到

$$\begin{aligned} \overline{M} \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) &= -k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + q^* \mathbf{E}_{ef} \\ &= -k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + q^* (\mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \mathbf{P}), \end{aligned} \quad (2-1-14)$$

用(2-1-7)式代换  $\mathbf{P}$  可得

$$\overline{M} \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) = \left[ -k + \frac{\frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{(q^*)^2}{v_a}}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}} \right] (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + \left( \frac{q^*}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}} \right) \mathbf{E}, \quad (2-1-15)$$

可以写成(1-3-3)式的形式

$$\frac{d^2 \mathbf{W}}{dt^2} = b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E}, \quad (2-1-16)$$

其中

$$b_{11} = -\frac{k}{\overline{M}} + \frac{\frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{(q^*)^2}{v_a \overline{M}}}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}}, \quad (2-1-17)$$

$$b_{21} = \frac{q^* / (\overline{M} v_a)^{1/2}}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}}, \quad (2-1-18)$$

可以发现

$$b_{12} = b_{21}, \quad (2-1-19)$$

(2-1-19)式在后面的推导中会用到。

### 3 长光学波的横波频率( $\omega_{TO}$ )与纵波频率( $\omega_{LO}$ )

在考虑有带电粒子间的晶格振动时，通常只考虑库仑相互作用。对于长光学波，可以用黄昆方程求解晶格振动，把静电学方程与黄昆方程的介电极化结合起来，就相当于考虑了电荷之间的库仑作用<sup>[3]</sup>。

#### 3.1 长光学波的横波频率( $\omega_{TO}$ )

在立方晶体中长光学波中有横波(TO)和纵波(LO)，它们的位移参量可以分别用 $\mathbf{W}_T$ 和 $\mathbf{W}_L$ 表示。根据弹性理论，横波不引起晶体体积的压缩或膨胀，其横向位移的散度为零；而纵波是无旋波，其纵向位移的旋度为零。即存在以下关系

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}_T + \mathbf{W}_L, \quad (3-1-1)$$

横波（类似磁场）：

$$\nabla \cdot \mathbf{W}_T = 0, \nabla \times \mathbf{W}_T \neq 0, \quad (3-1-2)$$

纵波（类似电场）：

$$\nabla \cdot \mathbf{W}_L \neq 0, \nabla \times \mathbf{W}_L = 0, \quad (3-1-3)$$

在晶体中若没有自由电荷，电场满足静电学方程

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0, \quad (3-1-4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (3-1-5)$$

对(1-3-3)式取旋度，并结合(1-3-4)式和(3-1-5)式可得

$$\nabla \times \ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \nabla \times \mathbf{W} + b_{12} \nabla \times \mathbf{E} = b_{11} \nabla \times \mathbf{W}, \quad (3-1-6)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{W}_T}{dt^2} = b_{11} \mathbf{W}_T, \quad (3-1-7)$$

类比简谐运动方程  $\ddot{X} + \omega^2 X = 0$  可得

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 = -b_{11}, \quad (3-1-8)$$

其中 $\omega_0$ 表示横长光学波的频率，也就是 $\omega_{TO}$ 。

#### 3.2 长光学波的纵波频率 ( $\omega_{LO}$ )

对(1-3-3)式取散度，并结合(3-1-2)式和(3-1-4)式可得

$$\nabla \cdot \ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \nabla \cdot \mathbf{W} + b_{12} \nabla \cdot \mathbf{E}, \quad (3-2-1)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{W}_L}{dt^2} = b_{11} \mathbf{W}_L + b_{12} \mathbf{E}, \quad (3-2-2)$$

对(1-3-4)式取散度可得

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = b_{12} \nabla \cdot \mathbf{W} + b_{22} \nabla \cdot \mathbf{E}, \quad (3-2-3)$$

将(3-2-3)式代入(3-1-4)式得

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= \nabla \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ &= \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{P} \\ &= \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} + b_{12} \nabla \cdot \mathbf{W} + b_{22} \nabla \cdot \mathbf{E} \\ &= b_{12} \nabla \cdot \mathbf{W} + (b_{22} + \varepsilon_0) \nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \end{aligned} \quad (3-2-4)$$

即

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{b_{12}}{b_{22} + \varepsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{W}, \quad (3-2-5)$$

将(3-2-5)式代入(3-2-1)式可得

$$\frac{d^2 \mathbf{W}_L}{dt^2} = (b_{11} - \frac{b_{12}^2}{b_{22} + \varepsilon_0}) \mathbf{W}_L, \quad (3-2-6)$$

类比简谐运动方程  $\ddot{X} + \omega^2 X = 0$

$$\omega_{LO}^2 = -\left( b_{11} - \frac{b_{12}^2}{b_{22} + \varepsilon_0} \right), \quad (3-2-7)$$

其中  $\omega_{LO}$  表示纵长光学波的频率。

## 4 LST(Lyddano-Sachs-Teller)关系的推导

1. (1) 首先考虑存在静电场情况下，晶体的介电极化

在恒定的静电场下，正、负离子将发生的相对位移为  $\mathbf{W}$ ，由  $\omega=0$  可得  $\ddot{\mathbf{W}}=0$ ，所以代入(1-3-3)式可得

$$\mathbf{W} = -\frac{b_{12}}{b_{11}} \mathbf{E}, \quad (4-1-1)$$

将(4-1-1)式代入(1-3-4)式可得

$$\mathbf{P} = b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E} = (b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11}}) \mathbf{E}, \quad (4-1-2)$$

由静电学可以知道

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon(0) \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (4-1-3)$$

$$\mathbf{P} = [\varepsilon(0) - 1] \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (4-1-4)$$

其中  $\varepsilon(0)$  表示静电介电常数， $\varepsilon_0$  表示真空电容率；结合(4-1-2)式与(4-1-4)式可得

$$\mathbf{P} = [\varepsilon(0) - 1] \varepsilon_0 \mathbf{E} = \left[ b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11}} \right] \mathbf{E}, \quad (4-1-5)$$

即

$$[\varepsilon(0) - 1] \varepsilon_0 = b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11}}. \quad (4-1-6)$$

(2) 再考虑在高频电场情况下的介电极化

当电场的频率远高于晶格的振动频率时，晶格的位移就会跟不上电场的变化，也就是此时  $\omega \rightarrow \infty$ 、 $\mathbf{W} = 0$ ，所以代入(1-3-4)式可得

$$\mathbf{P} = b_{22} \mathbf{E}, \quad (4-1-7)$$

结合(4-1-4)式和(4-1-7)式可得

$$\mathbf{P} = [\varepsilon(0) - 1] \varepsilon_0 \mathbf{E} = b_{22} \mathbf{E}, \quad (4-1-8)$$

即

$$[\varepsilon(\infty) - 1] \varepsilon_0 = b_{22}, \quad (4-1-9)$$

其中  $\varepsilon(\infty)$  表示高频介电常数；将(4-1-9)式代入(4-1-6)式可得

$$\frac{b_{12}^2}{-b_{11}} = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \varepsilon_0, \quad (4-1-10)$$

由(3-1-8)得

$$-b_{11} = \omega_0^2, \quad (4-1-11)$$

将(4-1-11)式代入(4-1-10)式并结合(2-1-19)式可得

$$b_{12} = b_{21} = \left[ \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \right]^{\frac{1}{2}} \varepsilon_0^{\frac{1}{2}} \omega_0, \quad (4-1-12)$$

将 $b_{11}$ 、 $b_{12}$ 、 $b_{21}$ 、 $b_{22}$ 的值整合在一起如下

$$\begin{aligned} b_{11} &= -\omega_0^2 = -\omega_{TO}^2 \\ b_{12} &= b_{21} = \left[ \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \right]^{\frac{1}{2}} \varepsilon_0^{\frac{1}{2}} \omega_0 \\ b_{22} &= \left[ \varepsilon(\infty) - 1 \right] \varepsilon_0, \end{aligned} \quad (4-1-13)$$

将(4-1-13)式中的 $b_{11}$ 、 $b_{12}$ 、 $b_{21}$ 、 $b_{22}$ 的值代入(3-2-7)式可以得到

$$\omega_{LO}^2 = \left[ \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \right] \omega_{TO}^2, \quad (4-1-14)$$

也就是

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}, \quad (4-1-15)$$

(4-1-15)式称为 LST (Lyddano-Sachs-Teller) 关系<sup>[6]</sup>。即纵光学波频率 $\omega_{LO}$ 和横光学波频率 $\omega_{TO}$ 之间的关系；LST 关系把声子的横波频率( $\omega_{TO}$ )与纵波频率( $\omega_{LO}$ )和宏观可测量的介电常数联系起来，而不需要离子晶体内部相互作用的细节。黄昆先生从一个完全不同的出发点推导出了完全一致的 LST 关系。

通常情况下，静电介电常数 $\varepsilon(0)$ 总是大于高频介电常数 $\varepsilon(\infty)$ ，即 $\varepsilon(0) > \varepsilon(\infty)$ ，所以由(4-1-15)式可得长光学纵波的频率 $\omega_{LO}$ 总是大于长光学横波的频率 $\omega_{TO}$ ，即 $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ ；其原因是在离子型晶体中长光学波产生了极化电场，导致纵波的恢复力增大，从而提高了纵波的频率。

极化电场的大小与正、负离子的有效电荷量 $q^*$ 有关。通常情况下，有效电荷量越大， $\omega_{LO}$ 与 $\omega_{TO}$ 之差越大，还可以用( $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$ )来估算有效电荷量。计算公式如下

$$\begin{aligned} \omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 &= \left[ \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} - 1 \right] \omega_{TO}^2 \\ &= \frac{\varepsilon_0 \left[ \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \right] \omega_{TO}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon(\infty)} \\ &= \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon(\infty)}, \end{aligned} \quad (4-1-16)$$

对于非离子性晶体，像金刚石，系数  $b_{12} = 0$ ，有  $\omega_{LO} = \omega_{TO}$ 。

2. 上面的推导假定了晶体中的电场只是库仑作用引起的，所以有  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ ，即  $\mathbf{E}$  为无旋的矢量场。从更严格的角度来看，离子晶体中的长光学波振动必定伴随着交变的电磁场。因此，在理论上应使用麦克斯韦的电磁方程替代上面使用的静电方程。这样，将黄昆方程与电磁方程结合，实际上研究的就是晶格的长光学振动和电磁场相耦合的系统。

现在考虑离子晶体长光学波与电磁波的耦合；描述光波的麦克斯韦方程组如下（其中  $\mathbf{J} = 0, \rho = 0$ ）：

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \nabla \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= \mu_0 \nabla \cdot \mathbf{H} = 0,\end{aligned}\tag{4-1-17}$$

黄昆方程写成如下形式

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \mathbf{W}}{\partial t^2} &= b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E} \\ \mathbf{P} &= b_{21} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E},\end{aligned}\tag{4-1-18}$$

因为是行波，设晶格振动时频率为  $\omega$ ，波矢为  $\mathbf{q}$  的平面波，所以设解的形式如下：

$$\begin{aligned}\mathbf{W} &= \mathbf{W}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})},\end{aligned}\tag{4-1-19}$$

结合(4-1-17)式、(4-1-18)式和(4-1-19)式进行计算，计算过程如下

(1)

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ -i\mathbf{q} \times \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} &= -\mu_0 i \omega \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\ \mathbf{q} \times \mathbf{E}_0 &= \mu_0 \omega \mathbf{H}_0,\end{aligned}\tag{4-1-20}$$



(2)

$$\begin{aligned}
\nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\
-i\mathbf{q} \times \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} &= (\varepsilon_0 i\omega \mathbf{E}_0 + i\omega \mathbf{P}_0) e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\
\mathbf{q} \times \mathbf{H}_0 &= -\omega (\varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}_0),
\end{aligned} \tag{4-1-21}$$

(3)

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) &= 0 \\
-i\mathbf{q} \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} + (-i\mathbf{q} \mathbf{P}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}) &= 0 \\
\mathbf{q} \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}_0) &= 0,
\end{aligned} \tag{4-1-22}$$

(4)

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\
-i\mathbf{q} \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} &= 0 \\
\mathbf{q} \cdot \mathbf{H}_0 &= 0,
\end{aligned} \tag{4-1-23}$$

(5)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathbf{W}}{\partial t^2} &= b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E} \\
i^2 \omega^2 \mathbf{W}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} &= b_{11} \mathbf{W}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} + b_{12} \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\
-\omega^2 \mathbf{W}_0 &= b_{11} \mathbf{W}_0 + b_{12} \mathbf{E}_0,
\end{aligned} \tag{4-1-24}$$

(6)

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} &= b_{21} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E} \\
\mathbf{P}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} &= b_{21} \mathbf{W}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} + b_{22} \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \\
\mathbf{P}_0 &= b_{12} \mathbf{W}_0 + b_{22} \mathbf{E}_0,
\end{aligned} \tag{4-1-25}$$

将以上 6 个运算的结果整合到一起如下

$$\begin{aligned}
\mathbf{q} \times \mathbf{E}_0 &= \mu_0 \omega \mathbf{H}_0 \\
\mathbf{q} \times \mathbf{H}_0 &= -\omega (\varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}_0) \\
\mathbf{q} \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}_0) &= 0 \\
\mathbf{q} \cdot \mathbf{H}_0 &= 0 \\
-\omega^2 \mathbf{W}_0 &= b_{11} \mathbf{W}_0 + b_{12} \mathbf{E}_0 \\
\mathbf{P}_0 &= b_{12} \mathbf{W}_0 + b_{22} \mathbf{E}_0,
\end{aligned} \tag{4-1-26}$$

由(4-1-26)式的第五式和第六式可得

$$\mathbf{P}_0 = \left[ b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \right] \mathbf{E}_0, \tag{4-1-27}$$

代入(4-1-26)式的第三式可得

$$(\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_0) \left[ \varepsilon_0 + b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \right] = 0, \quad (4-1-28)$$

对于纵波有  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_0 \neq 0$ , 可得

$$\varepsilon_0 + b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega_{LO}^2} = 0, \quad (4-1-29)$$

结合(4-1-29)式和(4-1-13)式可得

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \omega_0^2, \quad (4-1-30)$$

即

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}, \quad (4-1-31)$$

得到 LST 关系。

## 5 VASP+Phonopy 计算声子谱

VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)是一款用于计算固体和分子的电子结构和材料性质的第一性原理密度泛函理论(DFT)软件。它是由奥地利维也纳大学的物理学家开发的,广泛应用于材料科学、固体物理、表面科学、催化化学等领域的研究。它采用了基于平面波的方法和赝势(pseudopotential)技术,可以模拟多种不同的晶体结构、杂质和缺陷,并可以处理包括金属、半导体、绝缘体等不同类型的材料。VASP 具有丰富的功能和高度可调参数,可以进行高精度的计算,包括结构优化、分子动力学模拟、自洽计算、非自洽计算、能带计算、态密度计算等。它还支持并行计算,在高性能计算集群上可以实现高效的计算速度。VASP 被广泛应用于材料计算和材料设计领域,为研究者提供了强大的计算工具,有助于深入理解材料的电子结构和性质,并为新材料的设计和 optimization 提供了有力的支持。

Phonopy 是一款用于计算固体的声子频谱和热性质的软件工具。它主要用于通过第一性原理计算(如密度泛函理论)计算晶体中原子的振动频率和声子态密度,并可以用于研究晶体中的声子传输、热导率等性质。Phonopy 的主要功能包括从第一性原理计算中提取原子力常数矩阵,计算声子频谱、声子态密度、声子色散曲线、声子弛豫时间等。它还可以进行晶体结构的变形、扭曲和构造相变等计算,以研究这些变形对声子频谱和热性质的影响。此外,Phonopy 还支持通过维布拉洛频率法(Vibrational analysis of Interface modes)计算界面的声子模式。Phonopy 具有用户友好的命令行和图形界面,并且与多种第一性原理计算软件(如 VASP、Quantum ESPRESSO 等)兼容,可以与这些软件结合使用,方便进行声子计算和热性质预测。Phonopy 在材料科学、固体物理、凝聚态物理等领域得到了广泛的应用,对于研究材料的声子性质和热性质具有重要的作用,为理解材料的热输运、声学性质等提供了有力的计算工具。

本文通过结合 VASP 和 Phonopy 来计算一些简单极性晶体的声子谱,通过计算可以得到晶体的声子谱、声子态密度和热力学性质;由于要在 Linux 系统下使用这两个软件,所以在计算之前首先要学习 Linux 系统下的一些简单的语言,并且学习计算声子谱的相关步骤;VASP 和 Phonopy 的手册<sup>[7-9]</sup>可以作为参考资料来进行软件的学习,计算所需的环境和软件的安装已由程老师提供。

### 5.1 运算步骤

(1)无 LO-TO 劈裂下的声子谱计算

1.准备 INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR、band.conf、pdos.conf、mesh.conf 文件,并将 POSCAR 命名为 POSCAR-unitcell,相关文件详情见附录。

2.输入命令“phonopy -v -d --dim=“2 2 2” -c POSCAR-unitcell”,对晶胞进行扩胞。

3.输入命令“cp SPOSCAR POSCAR”将扩胞后的超胞作为计算用的晶胞。

4.输入命令“nohup mpirun -n 16 vasp\_std > log.out &”后台进行 VASP 运算，运算完成，会生成一个 vasprun.xml 文件。

5.输入命令“phonopy -fc vasprun.xml”提取力常数，会生成一个 FORCE\_CONSTANTS 文件。

6.输入命令“cp POSCAR-unitcell POSCAR”。

7.输入命令“phonopy --dim=“2 2 2” -c POSCAR-unitcell band.conf”,会生成一个 band.yaml 文件。

8.输入命令“phonopy-bandplot band.yaml”可以看到声子谱图片，可以选择保存为 png 图片；输入命令“phonopy-bandplot --gnuplot band.yaml > phonon.dat”生成声子谱的 dat 文件，后续可导出该 dat 文件在绘图软件 Origin 上进行绘图。

9.输入命令“phonopy -p pdos.conf”可以得到分波态密度图，可以选择保存为 png 图片；输入命令“phonopy-pdosplot -i ‘1,2,3’ -o ‘pdos.pdf’ projected\_dos.dat”可以生成 dat 文件，后续可导出该 dat 文件在绘图软件 Origin 上进行绘图。

10.输入命令“phonopy -t -p mesh.conf”可以得到晶体的热力学性质图，可以选择保存为 png 图片；输入命令“phonopy-propplot --gnuplot thermal\_properties.yaml > thermal\_properties.dat”可以生成 dat 文件，后续可导出该 dat 文件在绘图软件 Origin 上进行绘图。

11.将上述文件导出到电脑本地文件，并将上述 dat 文件导入绘图软件 Origin 进行图片绘制。

## (2)LO-TO 劈裂下的声子谱计算

LO-TO 劈裂下声子谱计算和无 LO-TO 劈裂下声子谱计算步骤基本相同，不同点在：  
①要多准备一个 BORN 文件，BORN 文件可以通过计算的方式得出，也可以直接用，本文中的计算均是直接使用的 BORN 文件。  
②在 INCAR 文件中添加计算 LO-TO 劈裂下声子谱的关键参数“LEPSILON = .TRUE.”和“LPEAD = .TRUE.”  
③在 band.conf 文件中添加关键参数“NAC = .TRUE.”；其他步骤均和无 LO-TO 劈裂下声子谱计算相同，可以参考上面的步骤。

## 5.2 计算结果与分析

1.Si 的声子谱、分波态密度、热力学性质图。

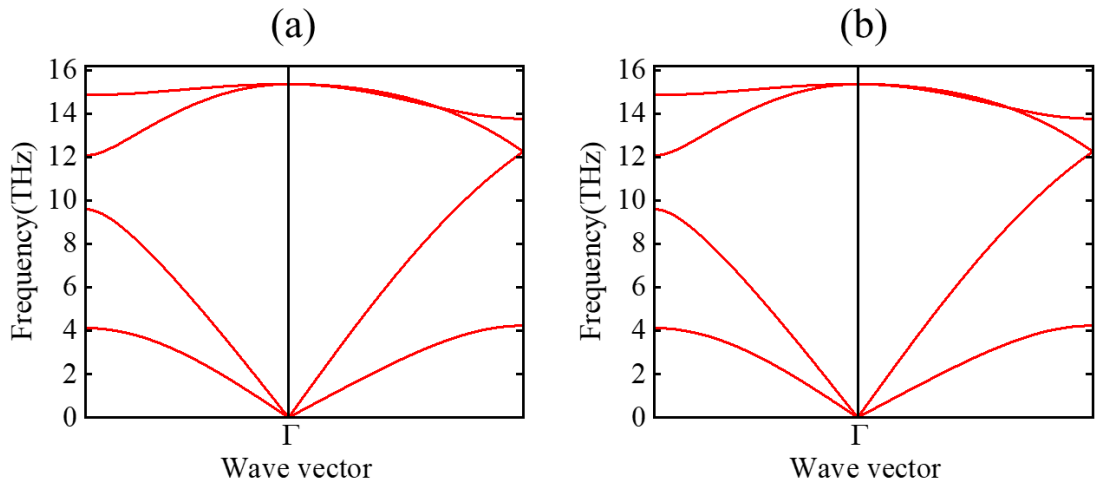


图 5.1(a) 无 LO-TO 劈裂下 Si 的声子谱，图 5.1(b) LO-TO 劈裂下 Si 的声子谱。

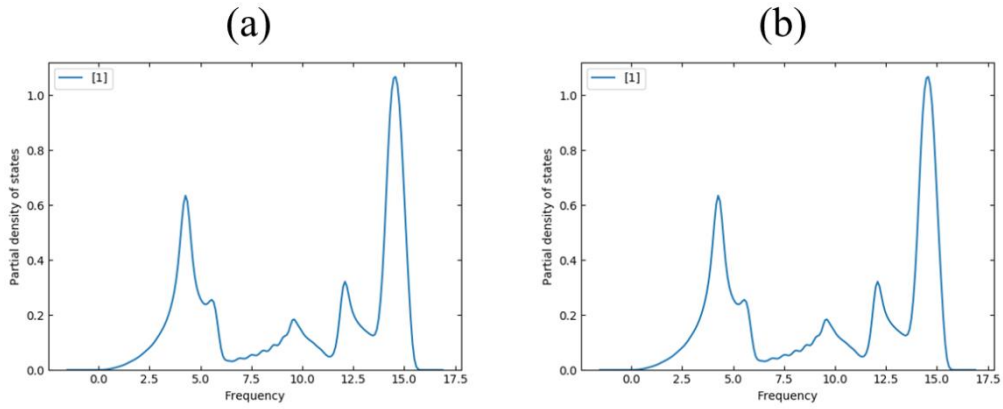


图 5.2(a) 无 LO-TO 劈裂下 Si 的分波态密度，图 5.2(b) LO-TO 劈裂下 Si 的分波态密度；图中[1]代表 Si。

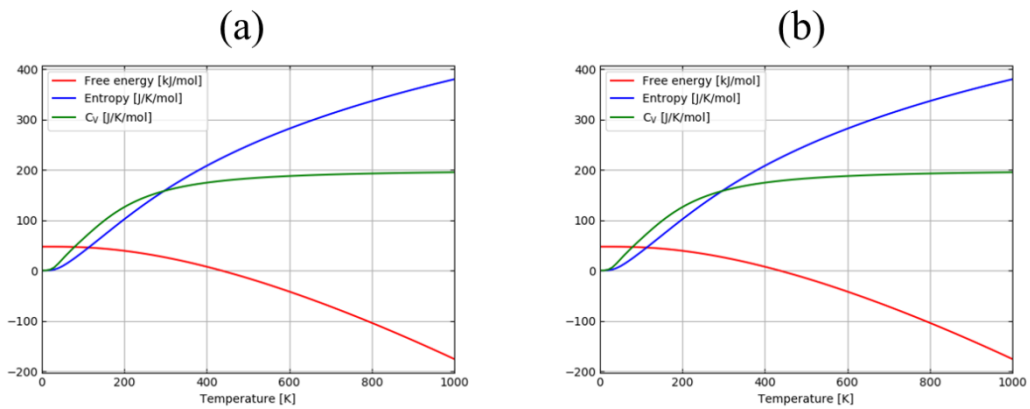


图 5.3(a) 无 LO-TO 劈裂下的 Si 的热力学性质，图 5.3(b) LO-TO 劈裂下的 Si 的热力学性质。

通过对图 5.1 的观察可以发现 Si 的声子谱并没有发生 LO-TO 劈裂，其原因在于 Si 不具有极性，所以 Si 不会发生 LO-TO 劈裂，所以图 5.2 分波态密度和图 5.3 热力学性质均相同。

2.CsCl 的声子谱、分波态密度、热力学性质图。

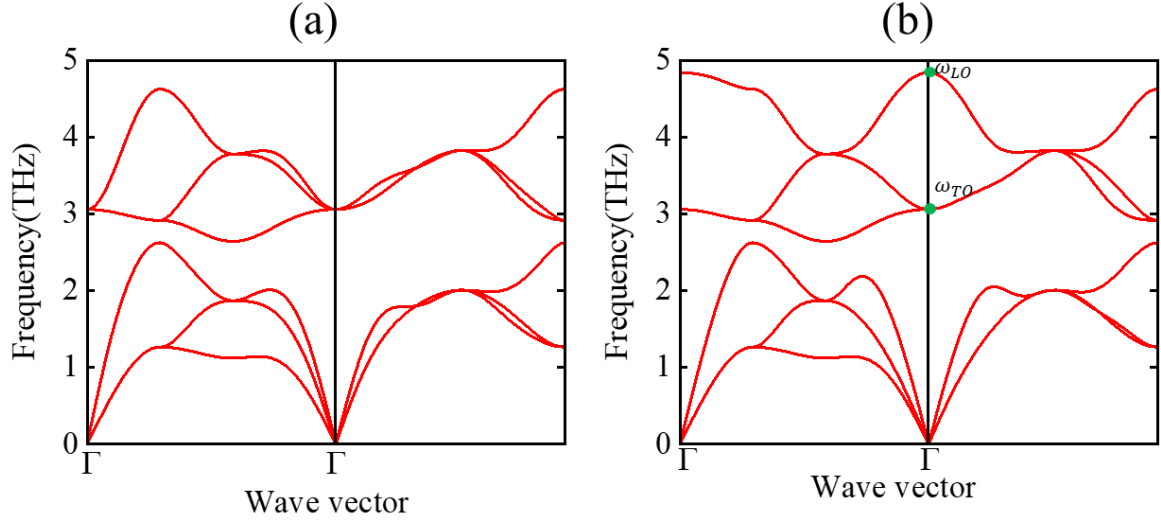


图 5.4(a) 无 LO-TO 劈裂下 CsCl 的声子谱，5.4(b) LO-TO 劈裂下 CsCl 的声子谱。

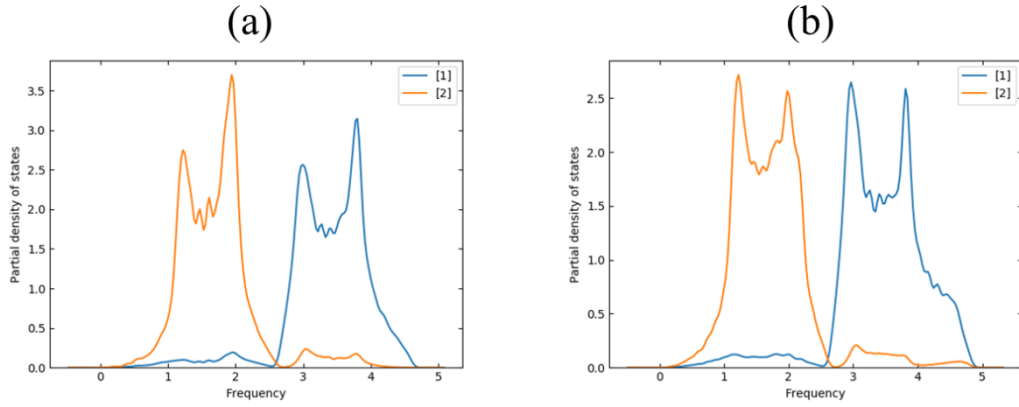


图 5.5(a) 无 LO-TO 劈裂下 CsCl 的分波态密度，图 5.5(b) LO-TO 劈裂下 CsCl 的分波态密度；图中 [1]代表 Cl，[2]代表 Cs。

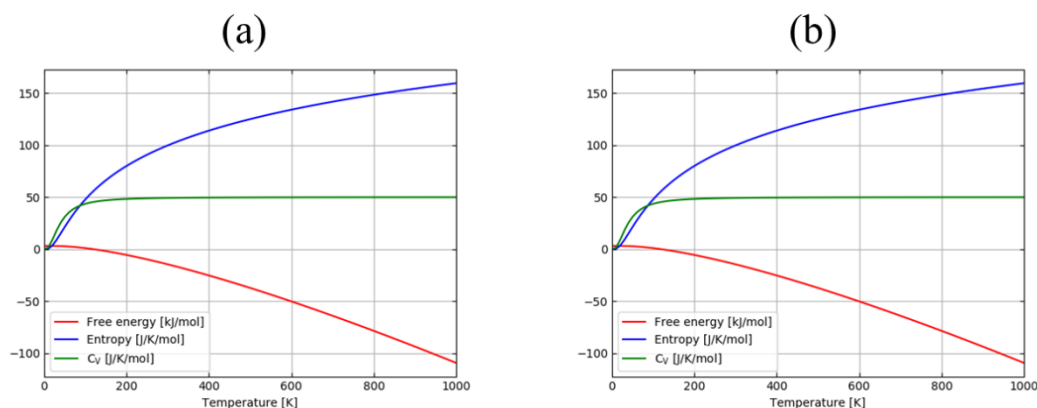


图 5.6(a) 无 LO-TO 劈裂下 CsCl 的热力学性质，图 5.6(b) LO-TO 劈裂下 CsCl 的热力学性质。

通过对比图 5.4(a)和图 5.4(b)可以发现图 5.4(b)的声子谱在 $\Gamma$ 点发生了明显的 LO-TO 劈裂，图中已经标明了对应的横波频率 $\omega_{TO}$ 和纵波频率 $\omega_{LO}$ ；图 5.5 中可以看到 Cs 和 Cl 分别的贡献，通过对比图 5.5(a)和图 5.5(b)可以发现在无 LO-TO 劈裂时和 LO-TO 劈裂时分波态密度有微小的变化，说明 LO-TO 劈裂对分波态密度有一定的影响；通过对比图 5.6(a)和图 5.6(b)，发现有无 LO-TO 劈裂对热力学性质几乎没有什么影响。

3.SiC 的声子谱、分波态密度、热力学性质图。

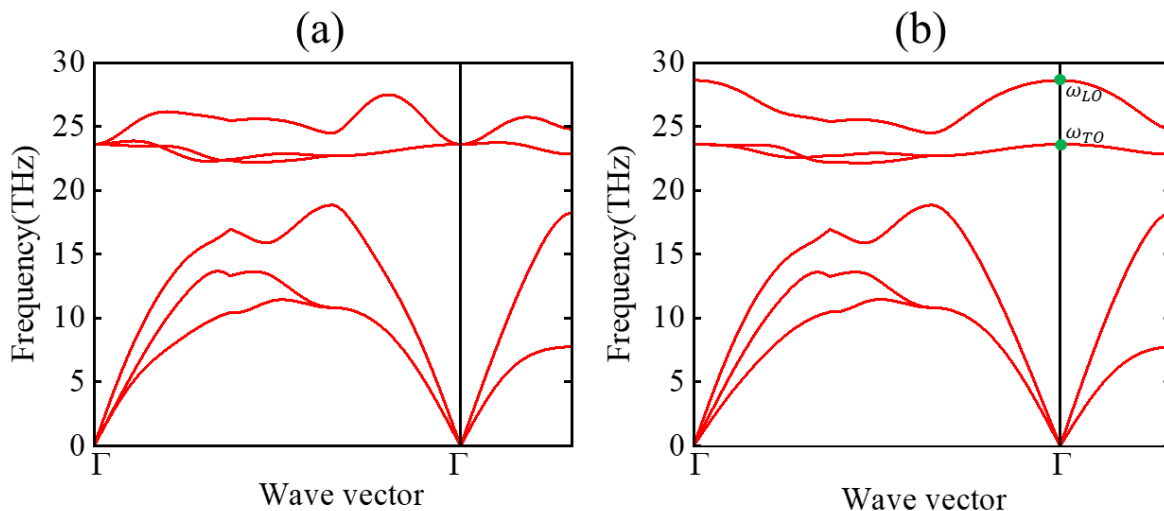
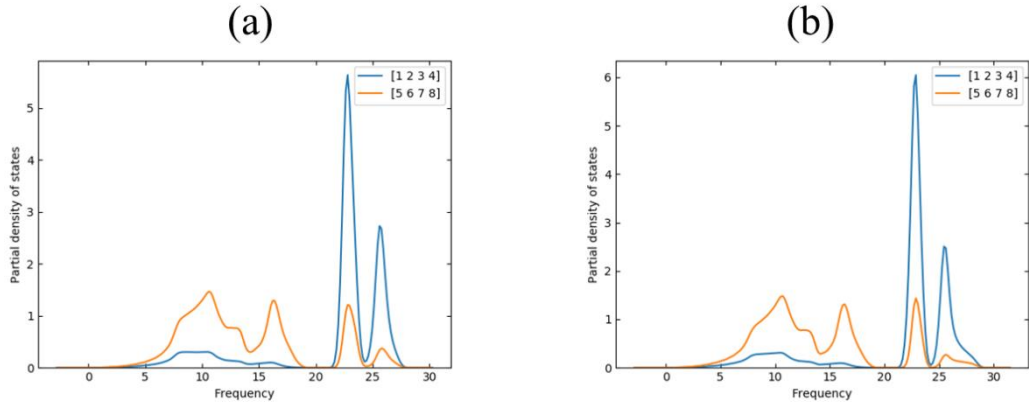


图 5.7(a)无 LO-TO 劈裂下 SiC 的声子谱，图 5.7(b)LO-TO 劈裂下 SiC 的声子谱。



5.8(a) 无 LO-TO 劈裂下 SiC 的分波态密度，图 5.8(b) LO-TO 劈裂下 SiC 的分波态密度；图中[1, 2, 3, 4]代表 C, [5, 6, 7, 8]代表 Si。

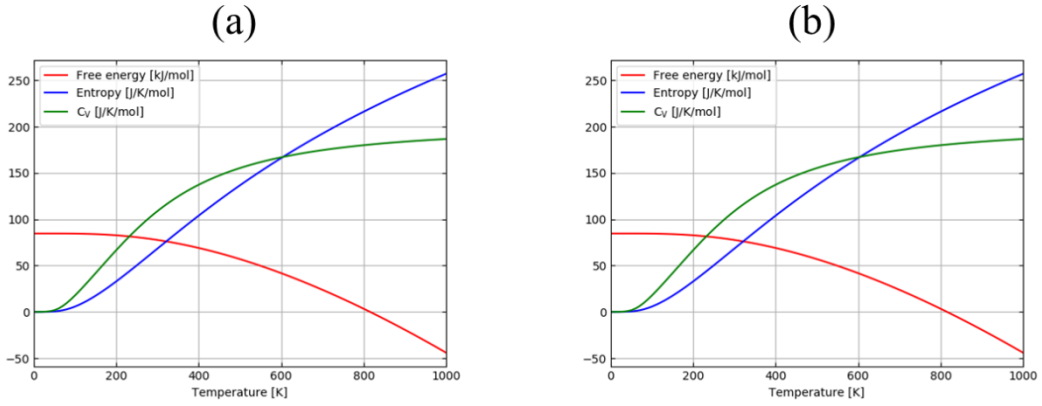
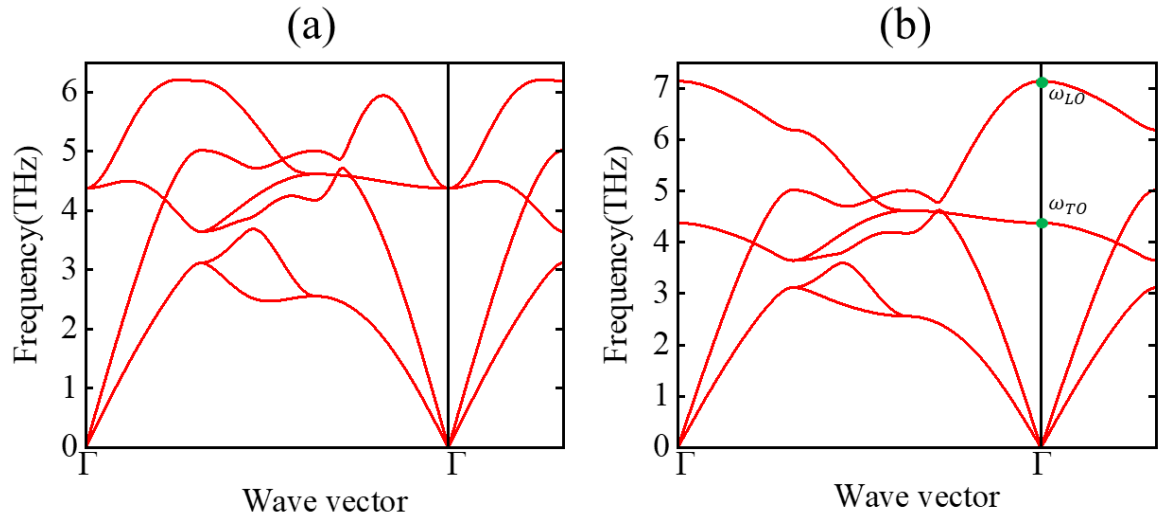


图 5.9(a) 无 LO-TO 劈裂下 SiC 的热力学性质，图 5.9(b) LO-TO 劈裂下 SiC 的热力学性质。

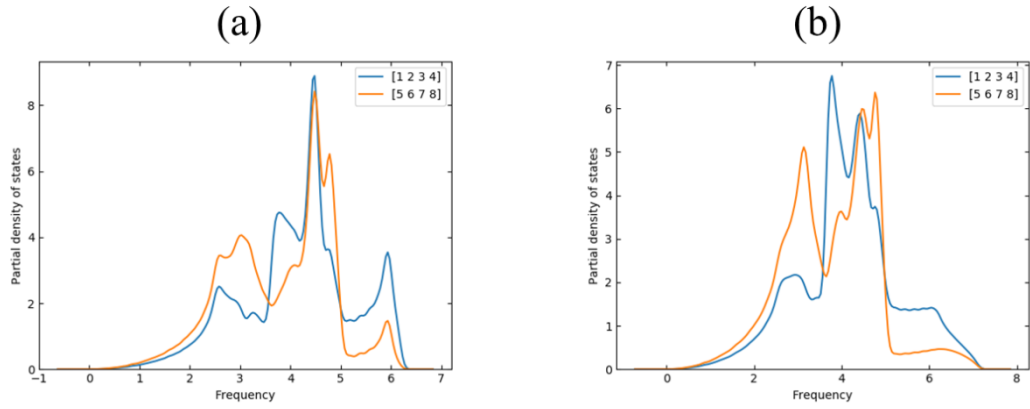
通过对比图 5.7(a)和图 5.7(b)可以发现图 5.7(b)的声子谱在 $\Gamma$ 点发生了明显的 LO-TO 劈裂，图中已经标明了对应的横波频率 $\omega_{TO}$ 和纵波频率 $\omega_{LO}$ ；图 5.8 中可以看到 Si 和 C 分别的贡献，通过对比图 5.8(a)和图 5.8(b)可以发现在无 LO-TO 劈裂时和 LO-TO 劈裂时分波态密度有微小的变化，说明 LO-TO 劈裂对分波态密度有一定的影响；通过对比图 5.9(a)和图 5.9(b)，发现有无 LO-TO 劈裂对热力学性质几乎没有什么影响。

4.NaCl 的声子谱、分波态密度、热力学性质图。





5.10(a) 无 LO-TO 劈裂下 NaCl 的声子谱，5.10(b) LO-TO 劈裂下 NaCl 的声子谱。



5.11(a) 无 LO-TO 劈裂下 NaCl 的分波态密度，图 5.11(b) LO-TO 劈裂下 NaCl 的分波态密度；图中[1, 2, 3, 4]代表 Na, [5, 6, 7, 8]代表 Cl。

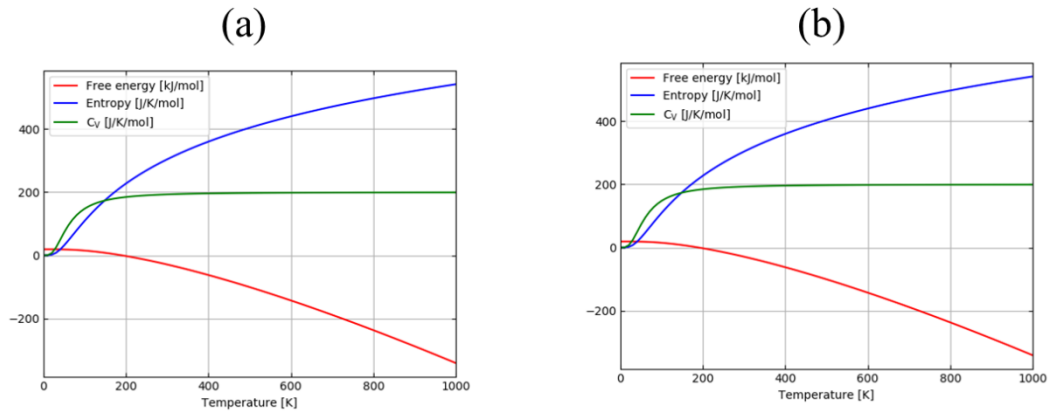


图 5.12(a) 无 LO-TO 劈裂下 NaCl 的热力学性质，图 5.12(b) LO-TO 劈裂下 NaCl 的热力学性质。

通过对比图 5.10(a)和图 5.10(b)可以发现图 5.10(b)的声子谱在 $\Gamma$ 点发生了明显的 LO-TO 劈裂，图中已经标明了对应的横波频率 $\omega_{TO}$ 和纵波频率 $\omega_{LO}$ ；结合图 5.10(b)在软件 Origin 中找到对应的 $\omega_{LO}$ 和 $\omega_{TO}$ 的数值为

$$\omega_{LO} = 7.13909 \text{ THz},$$

$$\omega_{TO} = 4.37687 \text{ THz},$$

有换算关系

$$1\text{THz} = 33.35641 \text{ cm}^{-1},$$

所以

$$\omega_{LO} = 238.134413 \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_{TO} = 145.99667 \text{ cm}^{-1},$$

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = 1.63109483,$$

通过查阅相关资料<sup>[9]</sup>找到了 NaCl 的静电介电常数 $\varepsilon(0)$ 和高频介电常数 $\varepsilon(\infty)$ 分别为

$$\varepsilon(0) = 5.77,$$

$$\varepsilon(\infty) = 2.54,$$

$$\sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}} = 1.50720057,$$

计算结果近似满足 LST 关系，数值上的一些误差考虑为计算误差。

图 5.11 中可以看到 Na 和 Cl 分别的贡献，通过对比图 5.11(a)和图 5.11(b)可以发现，在无 LO-TO 劈裂时和 LO-TO 劈裂时分波态密度有微小的变化，说明 LO-TO 劈裂对分波态密度有一定的影响；通过对比图 5.12(a)和图 5.12(b)，发现有无 LO-TO 劈裂对热力学性质几乎没有什么影响。

总的来说，通过对 Si、CsCl、SiC、NaCl 这几个比较简单的晶体声子谱的计算以及作图，我们发现像 Si 这样的非极性晶体是不会发生 LO-TO 劈裂的，像 CsCl、SiC、NaCl 这些极性晶体它们的声子谱在 $\Gamma$ 点会发生明显的 LO-TO 劈裂；并且发现 LO-TO 劈裂对晶体的分波态密度有一定的影响，对晶体的热力学性质几乎没什么影响；通过对声子谱的计算与图片的直观展示，可以对极性晶体声子谱中的 LO-TO 劈裂有一个更加清楚的认识。

## 6 总结与展望

关于极性晶体的 LO-TO 劈裂问题，可以用黄昆方程来进行理论推导解释；本文首先介绍了黄昆方程的提出，黄昆方程是黄昆先生在敏锐的洞察力的基础之上提出的一个唯象方程，对固体物理的发展具有重要意义，随后从原子理论对黄昆方程进行了简单的讨论，得出了黄昆方程中相关系数之间的关系，这对后面的推导有一定的帮助，随后通过推导得出了横长光学波频率和纵长光学波频率的表达式。在上面的推导基础上，从两个角度来推导了 LST 关系，一是结合黄昆方程和静电学方程，这种考虑较为理想化一些，最后可推得 LST 关系；二是结合黄昆方程和 Maxwell 方程组，这种考虑更加严格准确，最后也可以推得 LST 关系，在这种考虑下所研究的系统就成了晶格的长光学振动和电磁相耦合的系统。理论方面的推导得出过后，随后通过学习一些简单的 Linux 语言并学习计算声子谱的相关步骤，用 VASP 和 Phonopy 这两个软件可以对相关晶体的声子谱进行计算和导出数据，通过导出的数据，用 Origin 来对导出的声子谱进行加工处理，得到更加完美直观的声子谱，通过声子谱的直观展示，可以对极性晶体声子谱中的 LO-TO 劈裂有一个更加清楚的认识。

通过对极性晶体中的 LO-TO 劈裂的研究，我了解到了很多固体物理相关的知识，也通过了解固体物理发展史了解到黄昆先生对固体物理的卓越贡献，当今的物理公式以外国人名命名的居多，黄昆方程是少有的以中国人名命名的公式，不得不感叹黄昆先生的伟大。现在黄昆方程已经是固体物理相关研究的基本公式了，极性晶体中的 LO-TO 劈裂也成为了研究各种晶体性质的一个考虑因素；未来通过学者对固体物理、凝聚态物理的不懈努力与探究，并且随着科技的不断发展，这方面的研究的作用会愈发明显，应用也会更加广泛。

## 参考文献

- [1] 王炳燊, 葛惟昆. 玻恩-黄昆方程的历史回顾——纪念黄昆先生诞辰 100 周年[J]. 物理与工程, 2019(5):5.
- [2] Huang Kun. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. Proc. R. Soc. Lond. A 208:352–365 (1951).
- [3] 黄昆著; 韩汝琦改编. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.10
- [4] 徐永安, 徐永祥. 黄昆方程及应用[J]. 信息工程学院学报, 1994(01):35-40.
- [5] HUANG, K. Lattice Vibrations and Optical Waves in Ionic Crystals. Nature 167, 779–780 (1951).
- [6] R. H. Lyddane, K. F. Herdeld and R. G. Sachs, Phys. Rev. 56, 1008 (1940).
- [7] [The VASP Manual - Vaspwiki](#)
- [8] [cms.mpi.univie.ac.at](http://cms.mpi.univie.ac.at)
- [9] [Welcome to phonopy — Phonopy v.2.18.0](#)
- [10] [Materials Project - Home](#)

## 附录

### 一、POSCAR 和 BORN 文件的准备

POSCAR 文件可在相关网站<sup>[10]</sup>中下载，本文中涉及的声子谱计算所需的 POSCAR 和 BORN 文件由程老师提供。还可以依次输入命令“vaspkit”“6”“602”来找到对应晶体的原胞。

### 二、INCAR 文件的准备

#### 1.Si

(1) 计算无 LO-TO 劈裂时 Si 的 INCAR 文件如下：

```
SYSTEM = Si
#Startparameter for this run:
PREC = Accurate
ISTART = 0
ICHARG = 2
LREAL = .FALSE.
#Ionic Relaxation
IBRION = 8 !
#ISIF = 2
#NSW = 1
#EDIFFG = 1.0E-7
#POTIM = 0.25
#Electronic Relaxation
EDIFF = 1.0E-08 !
ENCUT = 500
ALGO = Fast
#Force constants
ADDGRID = .TRUE. !
#DOS related values
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
#LO-TO splitting
#LEPSILON = .TRUE.
#LPEAD = .TRUE.
#Field Calculation
#EFIELD = 0.1
```

```
#LDIPOL = .TRUE.  
#IDIPOL = 3  
DIPOL = 0.5 0.5 0.1374  
#Writing items  
LWAVE = .TRUE. !  
LCHARG = .TRUE. !  
LVTOT = .FALSE.
```

(2) 计算 LO-TO 劈裂时 Si 的 INCAR 文件如下:

```
SYSTEM = Si  
#Startparameter for this run:  
PREC = Accurate  
ISTART = 0  
ICHARG = 2  
LREAL = .FALSE.  
#Ionic Relaxation  
IBRION = 8 !  
#ISIF = 2  
#NSW = 1  
#EDIFFG = 1.0E-7  
#POTIM = 0.25  
#Electronic Relaxation  
EDIFF = 1.0E-08 !  
ENCUT = 500  
ALGO = Fast  
#Force constants  
ADDGRID = .TRUE. !  
#DOS related values  
ISMEAR = 0  
SIGMA = 0.05  
#LO-TO splitting  
LEPSILON = .TRUE.  
LPEAD = .TRUE.  
#Field Calculation  
#EFIELD = 0.1
```

```
#LDIPOL = .TRUE.  
#IDIPOL = 3  
DIPOL = 0.5 0.5 0.1374  
#Writing items  
LWAVE = .FALSE. !  
LCHARG = .FALSE. !  
LVTOT = .FALSE.  
2.CsCl
```

(1) 计算无 LO-TO 劈裂时 Si 的 INCAR 文件如下:

```
SYSTEM = CsCl  
#Startparameter for this run:  
PREC = Accurate  
ISTART = 0  
ICHARG = 2  
LREAL = .FALSE.  
#Ionic Relaxation  
IBRION = 8 !  
#ISIF = 2  
#NSW = 1  
#EDIFFG = 1.0E-2  
#POTIM = 0.25  
#Electronic Relaxation  
EDIFF = 1.0E-08 !  
ENCUT = 500  
ALGO = Fast  
#Force constants  
ADDGRID = .TRUE. !  
#DOS related values  
ISMear = 0  
SIGMA = 0.05  
#LO-TO splitting  
#LEPSILON = .TRUE.  
#LPEAD = .TRUE.  
#Field Calculation
```

```

#EFIELD = 0.1
#LDIPOL = .TRUE.
#IDIPOL = 3
DIPOL = 0.5 0.5 0.1374
#Writing items
LWAVE = .FALSE. !
LCHARG = .FALSE. !
LVTOT = .FALSE.

```

(2) 计算 LO-TO 劈裂时 CsCl 的 INCAR 文件如下:

```

SYSTEM = CsCl
#Startparameter for this run:
PREC = Accurate
ISTART = 0
ICHARG = 2
LREAL = .FALSE.
#Ionic Relaxation
IBRION = 8 !
#ISIF = 2
#NSW = 1
#EDIFFG = 1.0E-2
#POTIM = 0.25
#Electronic Relaxation
EDIFF = 1.0E-08 !
ENCUT = 500
ALGO = Fast
#Force constants
ADDGRID = .TRUE. !
#DOS related values
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
#LO-TO splitting
LEPSILON = .TRUE.
LPEAD = .TRUE.
#Field Calculation

```



```
#EFIELD = 0.1
#LDIPOL = .TRUE.
#IDIPOL = 3
DIPOL = 0.5 0.5 0.1374
#Writing items
LWAVE = .FALSE. !
LCHARG = .FALSE. !
LVTOT = .FALSE.
```

可以发现，计算无 LO-TO 劈裂情况下声子谱和 LO-TO 劈裂情况下声子谱的 INCAR 文件基本相同，在计算 LO-TO 劈裂情况下的声子谱时打开“LEPSILON = .TRUE.” 和 “LPEAD = .TRUE.” 的 “#” 即可。

### 3.SiC

计算无 LO-TO 劈裂时 SiC 的 INCAR 文件和计算 LO-TO 劈裂时 SiC 的 INCAR 文件均可和上面 CsCl 的 INCAR 文件一致，但是需要注意改变系统 SYSTEM 的名字。

### 4.NaCl

计算无 LO-TO 劈裂时 NaCl 的 INCAR 文件和计算 LO-TO 劈裂时 NaCl 的 INCAR 文件均可和上面 CsCl 的 INCAR 文件一致，但是需要注意改变系统 SYSTEM 的名字。

注意：上面的文件中 “#” 所对应行的内容代表批注的内容。

## 三、KPOINTS 文件的准备

### 1.Si

```
Automatic mesh
0
Monkhorst-Pack
5 5 5
0 0 0
```

### 2.CsCl

```
Automatic mesh
0
Monkhorst-Pack
3 3 3
0 0 0
```

### 3.SiC

Automatic mesh

0

Monkhorst-Pack

3 3 3

0 0 0

4.NaCl

Automatic mesh

0

Monkhorst-Pack

3 3 3

0 0 0

#### 四、POTCAR 文件的准备

只需要找到赝势文件中对应晶体的 POTCAR 文件即可，如果是两个粒子的晶体，则需要分别找到两个粒子的 POTCAR 文件，然后用 `cat` 命令写入一个 POTCAR 文件，以 NaCl 晶体为例，分别找到 Na 和 Cl 的 POTCAR 文件,并分别命名为 Na-POT, Cl-POT,输入命令“`cat Na-POT Cl-POT > POTCAR`”,即可得到 NaCl 的 POTCAR 文件。

#### 五、band.conf 文件的准备

1.Si

ATOM\_NAME=Si

DIM = 1 1 1

#PRIMITIVE\_AXIS = 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0

PRIMITIVE\_AXIS = 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2 1/2 1/2 0

BAND = 0.5 0.5 0.5 0.0 0.0 0.0 0.5 0.0 0.5

BAND\_LABELS = K  $\Gamma$  M

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

2.CsCl

ATOM\_NAME=Cl Cs

DIM = 2 2 2

#PRIMITIVE\_AXIS = 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0

PRIMITIVE\_AXIS = 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2 1/2 1/2 0

BAND = 0.0 0.0 0.0 0.0 0.5 0.0 0.5 0.5 0.0 0.0 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5 0.0 0.5 0.0

BAND\_LABELS =  $\Gamma$  X M  $\Gamma$  R X

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

### 3.SiC

```
ATOM_NAME=C Si
DIM = 2 2 2
#PRIMITIVE_AXIS = 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0
PRIMITIVE_AXIS = 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2 1/2 1/2 0
BAND = 0.0 0.0 0.0 0.375 0.375 0.75 0.5 0.0 0.5 0.0 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5
BAND_LABELS = $\Gamma$ K X $\Gamma$ L
FORCE_CONSTANTS = .READ.
```

### 4.NaCl

```
ATOM_NAME=Na Cl
DIM = 2 2 2
#PRIMITIVE_AXIS = 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0
PRIMITIVE_AXIS = 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2 1/2 1/2 0
BAND = 0.0 0.0 0.0 0.5 0.0 0.0 0.5 0.5 0.0 0.0 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5
BAND_LABELS = G
FORCE_CONSTANTS = .READ.
```

在考虑 LO-TO 劈裂的情况时，只需要在上面的各个 band.conf 文件中加入关键参数“NAC= .TRUE.”即可。

## 六、mesh.conf 文件的准备

### 1.Si

```
ATOM_NAME=Si
DIM = 1 1 1
MP = 21 21 21
FORCE_CONSTANTS = .READ.
```

### 2.CsCl

```
ATOM_NAME=Cl Cs
DIM = 2 2 2
MP = 21 21 21
FORCE_CONSTANTS = .READ.
```

### 3.SiC

```
ATOM_NAME=C Si
DIM = 2 2 2
MP = 21 21 21
FORCE_CONSTANTS = .READ.
```

#### 4.NaCl

ATOM\_NAME=Na Cl

DIM = 2 2 2

MP = 21 21 21

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

可以发现 CsCl、SiC、NaCl 对应的 mesh.conf 文件基本相同，只需要注意改动系统名字即可。

### 七、pdos.conf 文件的准备

#### 1.Si

ATOM\_NAME=Si

DIM = 1 1 1

MP = 21 21 21

PDOS = 1

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

#### 2.CsCl

ATOM\_NAME=Cl Cs

DIM = 2 2 2

MP = 21 21 21

PDOS = 1,2

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

#### 3.SiC

ATOM\_NAME=C Si

DIM = 2 2 2

MP = 21 21 21

PDOS = 1 2 3 4,5 6 7 8

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

#### 4.NaCl

ATOM\_NAME=Na Cl

DIM = 2 2 2

MP = 21 21 21

PDOS = 1 2 3 4,5 6 7 8

FORCE\_CONSTANTS = .READ.

## 致谢

论文行笔至此，已至尾声，我的大学生涯也即将结束，美好的大学生活如同白驹过隙一般，四年前懵懂的我拿着录取通知书来学校报道的场景还历历在目，四年来目光所及之处，皆是回忆。回想我的大学时光，有太多的不舍和留恋，但更多的是成长和感恩。

首先要感谢我的论文指导老师程才老师，从选题到提交论文初稿再到提交论文定稿，程老师为我提供了无微不至的指导与帮助；程老师提供了相关的参考文献，耐心的教我使用本论文计算要用到的相关软件，细心的指出论文所存在的问题并提出宝贵的修改意见。在程老师的指导下我学到了严谨认真的学习态度，我相信在我以后的学习中，这份宝贵的经历将发挥不可或缺的作用。

感谢四川师范大学物电学院的老师以及其他学院的公共课老师，感谢辅导员张康康老师在学习与生活上对我的关心与帮助。感谢在这四年里老师们的倾囊相授，感谢给我一次又一次的锻炼机会，从中我学到很多知识，这都使我受益匪浅；希望老师们开心快乐，希望物电学院变得更好，希望四川师范大学变得更好。

感谢我的家人，感谢家人 20 年来对我的悉心照顾与支持，让我能够健康成长。感谢室友四年来的陪伴与关心，感谢 2019 级 3 班的所有同学，有你们的存在使我的大学四年多了许多乐趣。

最后想感谢自己，感谢自己选择了物理学专业，选择了师范专业，希望我能在以后的工作中不忘初心，砥砺前行。

祝自己毕业快乐，也祝大家前程似锦。