

晶体中的格点代表原子的平衡位置(绝对零度下的位置). 晶格振动是指原子在格点(平衡位置)附近的振动. 对晶格振动的研究最早是从研究晶体的热学性质开始的. 热容量是热运动在宏观性质上最直接的表现. 建立在经典统计理论基础上的 Dulong-Petit 定律在室温和更好温度下度固体基本适用. 根据能量均分定理, 每个自由度的平均热能为 $k_B T$, 因此, 固体的摩尔热容为 $3R$, 与温度无关. 但是随着低温技术的发展, 人们发现固体的热容量在低温下并非常数. 而是随温度的降低而逐渐下降. 这是经典理论所无法解释的. 当时被称为“固体的比热难题”. 为了解决这一问题, Einstein 发展了 Planck 的量子假说, 成功地解释了固体热容量在低温区的下降, 并得到了 $T \rightarrow 0, C_V \rightarrow 0$ 的结论. 这在量子理论发展中占有很重要的地位, 对于原子振动的研究也有重要的影响. 与经典理论不同, 量子热容理论与原子振动的具体频率有关, 从而推动了对固体原子振动的研究. 本章主要从“格波”的概念除法来研究晶格振动和晶体的热学性质.

值得一提的是, 研究晶格振动是研究晶体的激发态性质. “元激发”是研究激发态的重要概念. 固体中的激发态可以归结为由某些基本的激发单元组成. 他们具有确定的能量和相应的准动量. 这些基本的激发单元, 简称“元激发”. 固体中常见的元激发有:

- 声子 (晶格振动的元激发);
- 光子 (电磁波);
- 等离极元 (集体电子波);
- 磁振子 (磁化强度波);
- 极化子 (电子 + 弹性形变);
- 激子 (极化强度波);
- 极化激元 (晶格振动 + 电磁波).

本章中会涉及到的两种元激发: **声子**和**极化激元**. 下面就从最简单的一维振动讲起.

1 一维晶格的振动

一维晶格的振动并不是仅仅建一个理想的模型也并非单纯教学法的需要. 在立方晶体中, 当格波沿着 $[100]$, $[110]$, $[111]$ 三个方向传播时, 整个原子面上的原子做同向运动, 就可以简化成一个一维震动的问题. 下面, 我们先采用一种简单的方法研究一维晶格的振动, 然后再利用分析力学的方法处理相同的问题. 最后, 推广到更复杂的三维情况.

1.1 一维简单格子

设有一维原子链, 其中原子质量为 m , 晶格常数为 a .
再做两个近似:

A 简谐近似, 原子之间的相互作用为弹性力, 遵从胡克定律.

B 只考虑最近邻原子的相互作用, 弹性常数为 β .

做受力分析, 考虑第 n 个原子的受力情况:

受到第 $n+1$ 个原子的作用力为: $\beta(u_{n+1} - u_n)$,

受到第 $n-1$ 个原子的作用力为: $\beta(u_{n-1} - u_n)$.

因此, 第 n 个原子的运动方程为:

$$m\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n).$$

该方程代表的是一维链中除了边界上的原子外的其他原子的运动方程. 对于边界上的原子, 我们引入 **Born-Karman 条件**.

波恩-卡门条件认为: 在晶体外仍有无限多个完全相同的晶体, 首尾相接, 个晶体当中对应原子的情况完全相同. 即 $u_{n+N} = u_n$ (N 为这个方向上的原子总数). 如此一来, 不再有所谓的边界, **每个原子所处的环境与其他原子都相同**, 1 号原子和 N 号原子也和其他原子没什么不一样的. 这样上述牛顿方程用于描述所有原子的运动. 周期性边界条件相当于要求一个有限链首尾相接, 这实际上是一种近似. 其合理性要接受时间的检验. 值得一提的是, 波恩-卡曼条件并不改变运动方程的解, 而只是对解的形式提出了限制.

设运动方程

$$\ddot{u}_n = \frac{\beta}{m}(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (1.1)$$

有波动形式的解¹:

$$u_n = A \exp[i(qna - \omega_q t)],$$

则有

$$u_{n+1} = e^{iqa} u_n, \quad u_{n-1} = e^{-iqa} u_n.$$

代入上式, 得

$$-\omega_q^2 u_n = \frac{\beta}{m} [e^{iqa} + e^{-iqa} - 2] u_n = \frac{2\beta}{m} (\cos qa - 1) u_n = -\frac{4\beta}{m} \sin^2 qa/2.$$

¹注: 考虑到系统良好的周期性, 这是一个直觉性的做法. 但在下一节我们会有严格的证明.

则有**色散关系**

$$\omega_q = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|.$$

- ω_q 是 q 的周期函数, 周期为 $2\pi/a$ (倒格基矢).
- $\omega(-q) = \omega(q)$, 波矢空间具有空间反演对称性.

容易发现, q 每增加 $2\pi/a$, 解的形式不变. 为保证 ω 与 q 的对应关系, 我们将 q 的取值限定在 $|q| \leq \pi/a$ 的范围内 (后面我们会看到, 这被称作**第一布里渊区**). 另外, 波速为 $v = \omega/q$. 可以看到不同波长 (频率) 的波速不同, 这就是为什么上面的式子被叫做色散关系 (类比光波).

至此, 我们还未曾去看 q 的取值. 我们再用下周期性边界条件:

$$Ae^{iq(N+n)a-i\omega t} = Ae^{iqna-i\omega t} \implies e^{iqNa} = 1.$$

所以:

$$q = \frac{l2\pi}{Na} = \frac{l2\pi}{L}.$$

其中 L 代表一维晶链的广度 (长度), l 取整数.

$$|q| \leq \frac{\pi}{a}, \implies -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}.$$

下面讨论两种极端情况:

A. $q \rightarrow 0$, ($\lambda \rightarrow \infty$ 长波近似). 此时 $qa \ll 1$,

$$\omega_q \approx \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \frac{qa}{2} \right|.$$

则

$$v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \frac{a}{2} \right|.$$

B. $q = \pm\pi/a$, $e^{iqa} = -1$ 相邻原子间相对振动反向. 此时格波的群速为:

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = \left(\frac{\beta a^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \frac{qa}{2} = 0.$$

即当 q 的取值在布里渊区边界时, 形成驻波.

值得注意的是, 上面是对于某一频率下的讨论, 而运动方程1.1是线性方程, 通解是各个特征

解的线性叠加:

$$u_n = \sum_q (A_q e^{iqna - i\omega_q t} + B_q e^{-iqna + i\omega_q t}).$$

由于需要 $u_n^* = u_n$, 所以我们有 $B_q = A_q^*$. 于是:

$$\begin{aligned} u_n &= \sum_q (A_q e^{iqna - i\omega_q t} + A_q^* e^{-iqna + i\omega_q t}) \\ &= \sum_q (A_q e^{iqna - i\omega_q t} + A_{-q}^* e^{+iqna + i\omega_{-q} t}) \\ &= \sum_q (A_q e^{-i\omega_q t} + A_{-q}^* e^{+i\omega_q t}) e^{iqna} \end{aligned}$$

其中第二个等号利用了伪标的性质, 最后一个等号利用了 $\omega_{-q} = \omega_q$.

后面我们会看到若对 u_n 在整个**晶块**上进行离散傅里叶变换:

$$Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}.$$

即

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q(q) e^{+iqna}.$$

对应到上式即有:

$$Q(q) = \sqrt{N} (A_q e^{-i\omega_q t} + A_{-q}^* e^{+i\omega_q t}).$$

即 q 处这个振子在做着振幅为 $|A_q|$, 频率为 ω_q 的简谐运动.

1.2 分析力学方法

$$\left. \begin{array}{l} \text{先写出动能 } T \\ \text{势能 } V \end{array} \right\} \Rightarrow \text{构造拉氏量: } L = T - V \Rightarrow \text{求出正则动量: } P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}}$$

$$\Rightarrow \text{代入正则方程 } \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \text{ 其中 } H = T + V.$$

关键是选取合适的正则坐标, 使 L 和 H 对角化.

对于一维简单格子, 其动能为

$$T = \sum_i^N \frac{m\dot{x}_i^2}{2}.$$

其中 x_i 表示第 i 个原子的位置坐标.

势能: $V = V(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)$. 将势能在平衡位置 x_{i0} 处展开:

$$V = V(x_{10}, x_{20} \dots x_{N0}) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 (x_i - x_{i0}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 (x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0}) + \dots$$

在平衡位置处, 线性项都为0. 并且取平衡位置下势能为0点. 而交叉项 $-\partial^2/(\partial x_i \partial x_j)$ 表示第 i 个原子的位移给第 j 个原子带来的作用力. 之后我们只取最近邻原子之间的相互作用. 设 $u_i = x_i - x_{i0}$. 则当 $i = j$ 时,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} = 2\beta.$$

当 $i \neq j$ 时,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_{i+1}} = -\beta.$$

于是有

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

利用之前提过的整个晶体的离散傅里叶变换:

$$Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}. \quad (1.2)$$

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q(q) e^{+iqna}. \quad (1.3)$$

可以看出 $Q(-q) = Q(q)^*$. 代入上式,

$$V = \frac{\beta}{2} \frac{1}{N} \sum_{nqq'} Q(q) e^{iqna} (1 - e^{iq'a}) Q(q') e^{iq'na} (1 - e^{iq'a})$$

由于傅里叶变换的正交性:

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i(q+q')a} = \delta_{q, -q'}.$$

上式化简为

$$\begin{aligned} V &= \frac{\beta}{2N} \sum_q |Q(q)|^2 (2 - 2 \cos qa) \\ &= \sum_q \frac{m\omega_q^2}{2} Q(q) Q^*(q). \end{aligned}$$

其中

$$\omega_q^2 = \frac{2\beta}{Nm} (1 - \cos qa) = \frac{2\beta}{M} (1 - \cos qa).$$

我们再次得到了色散关系.

对于动能:

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} \sum_n u_n^2 \\ &= \frac{m}{2} \frac{1}{N} \sum_{nqq'} \dot{Q}(q) e^{iqna} \dot{Q}(q') e^{iq'na} \\ &= \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) e^{iqna} \dot{Q}(-q) e^{-qina} \\ &= \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) \end{aligned}$$

其中第三个等号再次利用了离散傅里叶变换的正交性. 所以

$$L = \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) - \sum_q \frac{m\omega_q^2}{2} Q(q) Q^*(q).$$

$$P(q) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}(q)} = \frac{m}{2} \frac{\partial}{\partial \dot{Q}(q)} \sum_{q'} \dot{Q}(-q') \dot{Q}(q') = m \dot{Q}(-q) = m \dot{Q}^*(q).$$

其中分母2的抵消是由于 q' 的求和有正有负. 因此每一个非0项都各自出现了两次.

$$H = \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) + \sum_q \frac{m\omega_q^2}{2} Q(q) Q^*(q).$$

基于与上面同样的理由,

$$\frac{\partial H}{\partial Q(q)} = m\omega_q^2 Q^*(q).$$

代入正则方程

$$\dot{P}(q) = -\frac{\partial H}{\partial Q(q)} \quad \Rightarrow \quad m\ddot{Q}^*(q) + m\omega_q^2 Q^*(q) = 0.$$

取共轭后得:

$$\ddot{Q}(q) + \omega_q^2 Q(q) = 0.$$

这是谐振子振动方程, q 的值有 N 个, 因此在动量 (倒格) 空间中有 N 个具有不同频率的 (当然对称的频率一样) **独立** 的谐振子.

回看方程1.2

$$Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}. \quad (1.4)$$

显然, 其描述的是集体运动. 因此在简谐近似下, 采用简正坐标, 可以将一维简单晶格的振动等效为 N 个独立的谐振子的振动.

1.3 一维复式格子的振动

设由两种原子组成的复式格子如图所示. 晶格常数为 a , 弹性常数分别为 β_1 和 β_2 . 两个原子的质量分别为 M (1号) 和 m (2号). 共有 $2N$ 个原子 (N 个基元). 运动方程为

$$M\ddot{u}_{2n} = \beta_2(u_{2n+1} - u_{2n}) + \beta_1(u_{2n-1} - u_{2n}).$$

$$m\ddot{u}_{2n-1} = \beta_1(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_2(u_{2n-2} - u_{2n-1}).$$

设解的形式为

$$u_{2n} = A e^{iqna - i\omega t}.$$

$$u_{2n-1} = B e^{iqna - i\omega t}.$$

注意 A, B 为复数, 包含着对于两种原子之间的振动的相位差别. 代入上式有

$$\begin{aligned} -\omega^2 M u_{2n} &= \beta_2(u_{2n-1} e^{iqa} - u_{2n}) + \beta_1(u_{2n-1} - u_{2n}) \\ &= -(\beta_1 + \beta_2)u_{2n} + (\beta_2 e^{iqa} + \beta_1)u_{2n-1}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} -\omega^2 m u_{2n-1} &= \beta_1(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_2(u_{2n} e^{-iqa} - u_{2n-1}) \\ &= (\beta_1 + \beta_2 e^{-iqa})u_{2n} - (\beta_1 + \beta_2)u_{2n-1}. \end{aligned}$$

代入 u 的具体形式有:

$$\begin{cases} (\beta_1 + \beta_2 - M\omega^2)A - (\beta_1 + \beta_2 e^{iqa})B = 0 \\ -(\beta_1 + \beta_2 e^{-iqa})A + (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2)B = 0 \end{cases}$$

这是一个矩阵方程, 对应着 ω 的两个本征解以及相应的 A 与 B 作为对应的本征矢. 这个矩阵的行列式的 0 根为

$$\begin{cases} \omega_A^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (M + m) - \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^{1/2} \right\} \\ \omega_O^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (M + m) + \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^{1/2} \right\} \end{cases}$$

其中 O 是 Optical 的缩写, A 是 Acoustic 的缩写.

两个解有如下特点:

1. ω_A 和 ω_O 都是 q 的周期函数, 周期为 $2\pi/a$ (一个倒格基矢的长度).
2. 在 $q=0$ 处,

$$\begin{aligned} \omega_A &= \omega_A^{\min} = 0. \\ \omega_O &= \omega_O^{\max} = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}{Mm}. \end{aligned}$$

在 $q = \pm\pi/a$ 处

$$\begin{aligned} \omega_A &= \omega_A^{\max} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (m + M) - \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right]^{1/2} \right\} \\ \omega_O &= \omega_O^{\min} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (m + M) + \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right]^{1/2} \right\} \end{aligned}$$

3. $\omega_q = \omega_{-q}$.

4. 根据周期性边界条件,

$$u_{2n} = u_{2(n+N)} \implies e^{iqNa} = 1 \implies q = \frac{2\pi}{a} \frac{l}{N}.$$

为将 q 限制在第一布里渊区内, 取

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}.$$

也就是说 l 有 N 个取值. 即在每个 ω 之下有 N 个振动模式, 而一共有两个 ω , 共有 $2N$ 中振动模式, 这与原子个数相同.

5. $q \rightarrow 0$ (长波近似下)

$$\begin{aligned}\omega_A^2 &\approx \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (M+m) - (M+m) + \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{2(M+m)(\beta_1 + \beta_2)^2} \left(\frac{qa}{2}\right)^2 \right\} \\ &= \frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)(M+m)} q^2 a^2 \\ \omega_A &= aq \sqrt{\frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)(M+m)}} \implies v_A = \sqrt{\frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)(M+m)}} = \text{constant}.\end{aligned}$$

这就是它被称作声学支的原因. 此时由于 $q \rightarrow 0$,

$$\frac{A}{B} = \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{iqa}}{\beta_1 + \beta_2 - M\omega^2} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} = 1. \quad (1.6)$$

所以长波近似下, 两个相邻原子振动相位相同, 这反映了质心的运动.

对于 ω_O 振动而言

$$\lim_{q \rightarrow 0} \omega_O^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M+m)}{Mm}.$$

所以,

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{A}{B} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2) - M \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M+m)}{Mm}} = \frac{1}{1 - \frac{M+m}{m}} = -\frac{m}{M}.$$

因此

$$Mu_{2n} + mu_{2n-1} = 0.$$

所以原胞中两个原子振动方向相反, 质心不动. 这反映了原子间的相对运动.

如果两个原子带有异号电荷, 就可以用光波来激发这种类型的振动, 因此这一支称为光学支.

2 三维晶格的振动

2.1 三维简单晶格

简单晶格: 设晶体中含有 N 个原胞. 每个原胞中含有一个原子, 共有 $3N$ 个自由度.

设第 l 个原胞中的原子离开平衡位置位移为 $\mathbf{u}_l = u_1 \mathbf{i} + u_2 \mathbf{j} + u_3 \mathbf{k}$.

设第 l 个原胞的位置由正格矢 $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 来表示.

现在定义一个新的量: $-\Phi_{\alpha\beta}(l, l')$: 第 l' 个原胞中的原子在 β 方向发生单位位移对第 l 个原胞内的原子的作用力在 α 方向的分量, 称为力常数.²

由 $\dot{P}_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}$. 在平衡位置附近,

$$M\ddot{u}_l^\alpha = -\frac{\partial U}{\partial u_l^\alpha} = -\frac{\partial}{\partial u_l^\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial u_{l'}^\beta} u_{l'}^\beta \right).$$

其中重复的角标表示缩并求和. 所以

$$\Phi_{\alpha\beta}(l, l') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta}.$$

设该方程有行波形式的解.

$$\mathbf{u}_l = \mathbf{A} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega t}.$$

代入上式则有

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_\alpha e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega t} &= -\sum_{l'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{l'} - i\omega t} A_\beta \\ M\omega^2 A_\alpha &= \sum_{l'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} A_\beta \\ &= \sum_{\beta} \left[\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} \right] A_\beta. \\ &= \sum_{\beta} M D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) A_\beta. \end{aligned}$$

其中

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)},$$

²注: 在简谐近似下, $\Phi_{\alpha\beta}(l, l')$ 是与位移大小无关的量.

角标 l 消失是因为每个原胞的周围环境一样, 所求的 $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ 也一样. 最终有

$$\omega^2 A_\alpha = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) A_\beta.$$

为一个3维的矩阵方程. 可以得到3个色散关系. 性质有:

- 可以证明这三个都是声学支 (ω, q 同时趋于零).
- 另外由于倒格矢以倒格基矢为周期, $\omega(\mathbf{q} + \mathbf{K}_n) = \omega(\mathbf{q})$.

2.2 三维复式晶格

下面讨论更一般的情况, 设三维晶体含有 $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ 个原胞 (三个 N 分别表示 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 方向的原胞数目). 每个原胞中含有 n 个原子. 即整个晶体中有 Nn 个原子. 设第 l 个原胞中第 p 个原子的位移为 $\mathbf{u}_l^{(p)}$. 和上面的方法完全一样,

$$M\ddot{u}_l^\alpha = -\frac{\partial U}{\partial u_l^\alpha} = -\frac{\partial}{\partial u_l^\alpha} \frac{\partial U}{\partial u_{l'}^\beta} u_{l'}^\beta.$$

记

$$\Phi_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} p \\ l \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} p' \\ l' \end{smallmatrix}) = \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta}.$$

设行波形式的解为

$$u_\alpha(\begin{smallmatrix} p \\ l \end{smallmatrix}) = A_{p\alpha} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega t}.$$

与之前的操作完全一致, 最终有

$$\begin{aligned} M_p \omega^2 A_{p\alpha} &= \sum_{p'\beta} \left[\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} p \\ l \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} p' \\ l' \end{smallmatrix}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} \right] A_{p'\beta} \\ M_p \omega^2 A_{p\alpha} &= \sum_{p'\beta} \sqrt{M_p M_{p'}} D_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} q \\ pp' \end{smallmatrix}) A_{p'\beta} \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中

$$\sqrt{M_p M_{p'}} D_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} q \\ pp' \end{smallmatrix}) = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} p \\ l \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} p' \\ l' \end{smallmatrix}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)}.$$

可以将 $D_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} q \\ pp' \end{smallmatrix})$ 看做 $\Phi_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix} p \\ l \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} p' \\ l' \end{smallmatrix})$ 的离散傅里叶变换. 这里的行列矢量是 $3n$ 维, 也就是说 ω^2 的解有 $3n$ 个. 在固体理论课程中会被证明: 这 $3n$ 个振动中, 有 3 个声学支, 剩下的 $3n - 3$ 个为光学支.

由此我们可以看到, 整个系统的振动模式数目等于所有原子自由度之和 (一般来说每个原子自由度取 3).

现在考虑 \mathbf{q} 的取值. 根据周期性边界条件,

$$\mathbf{u}_{l+N}^{(p)} = \mathbf{u}_l^{(p)}.$$

考虑第一个分量

$$u_1(l+N_1) = u_1(l).$$

即

$$A_{p1} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l + N_1 \mathbf{a}_1) - i\omega t] = A_{p1} \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega t].$$

所以有

$$e^{i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1} = 1.$$

最终

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi l_1}{N_1}.$$

同理

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi l_2}{N_2}.$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi l_3}{N_3}.$$

这也就是说 \mathbf{q} 构成了以 $\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}$, $\frac{\mathbf{b}_2}{N_2}$, $\frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$ 的点阵.

$$\mathbf{q} = \left(\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}\right)l_1 + \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2}\right)l_2 + \left(\frac{\mathbf{b}_3}{N_3}\right)l_3.$$

将 \mathbf{q} 的取值限制在第一布里渊区内,

$$-\frac{N_1}{2} \leq l_1 < \frac{N_1}{2}, \quad -\frac{N_2}{2} \leq l_2 < \frac{N_2}{2}, \quad -\frac{N_3}{2} \leq l_3 < \frac{N_3}{2}.$$

该点阵的密度 (波矢密度) 为

$$\rho = \frac{N}{(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{b}_3} = \frac{N}{\Omega^*} = \frac{N\Omega}{\Omega^* \cdot \Omega} = \frac{V_c}{(2\pi)^3}.$$

其中 c 是 crystal 的缩写. 注意, 这个波矢密度来自于整个晶块的周期性边界条件, 只与整个晶体的大小有关, 与晶胞常数, 晶胞结构无关. 事实上我们会在量子力学 (二) 和统计物理学中看到, 这是量子力学里非常常见的一个数, 与这个系统是不是晶体没有关系, 它仅仅来自

于周期性边界条件.

3 声子

我们继续上节的讨论, 从方程2.1, 我们原则上可以求出3n支色散关系. 但是基于对一维格子的求解, 我们也可以从另外一个角度入手, 进行简正坐标的变换, 再得到色散关系和运动方程. 但是需要声明的是, 要得到复式格子的简正变换并不容易. 因此我们仅仅讨论3维简单格子.

对于这种格子, 可以直接写出简正坐标, 它就是离散傅里叶变换:

$$Q_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l (\mathbf{u}_l \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}.$$

其中 σ 取1, 2, 3表示三个偏振方向.

$$\begin{cases} T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m}{2} \dot{Q}_i^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_i(\mathbf{q}). \\ V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m\omega_i^2}{2} Q_i^*(\mathbf{q}) Q_i(\mathbf{q}). \end{cases} \quad (3.1)$$

和一维晶格的处理步骤相同, 代入正则方程, 最后得到

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0.$$

即三维晶格的振动可以等效成数目等于晶体所有原子自由度之和的独立谐振子的振动. 每个谐振子具有色散关系 $\omega_\sigma(\mathbf{q})$.

根据量子力学的知识, 谐振子的能级是量子化的, 即

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega.$$

因此谐振子的振动能量的变化反映在谐振子不同能级跃迁. 谐振子的能量的变化时不连续的, 是一份一份进行的, 每一份的能量为 $\hbar\omega$. 这一份的能量就是声子的能量. 谐振子的能量每增加 $\hbar\omega$, 相当于**产生**了一个声子. 声子是晶格振动的激发单元(**元激发**). 当谐振子处于基态时, 相当于声子的真空态. 当处于 $n \neq 0$ 时, 相当于处于声子数为0的状态. 每一个声子携带能量 $\hbar\omega$ 和准动量 $\hbar\mathbf{q}$.

在热平衡状态下, 谐振子处于能级 ε 的几率遵从玻耳兹曼分布.

$$P_n = \frac{e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}.$$

则谐振子平均动能为

$$\bar{E}(\omega) = \sum_{n=0} P_n \varepsilon_n = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\sum_n n \hbar \omega e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

由

$$\frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}} = -\frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \right).$$

设 $x = \hbar \omega / kT$. 则上式第二项等于

$$\begin{aligned} \frac{\sum_n n \hbar \omega e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} &= -\hbar \omega \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \right) \\ &= -\hbar \omega \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) \\ &= \hbar \omega \frac{\partial}{\partial x} \ln(1 - e^{-x}) \\ &= \hbar \omega \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \\ &= \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \end{aligned} \tag{3.2}$$

因此

$$\bar{E}(\omega) = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \tag{3.3}$$

上式给出了**每个**谐振子的平均振动能, 其中第一部分为零点振动能 (基态能量). 第二项为声子对振动能的贡献, 每个声子的能量为 $\hbar \omega$. 此时可以看出每个态的平均声子数目为

$$n = \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1},$$

遵从玻色-爱因斯坦统计分布.

以上讨论是针对单个谐振子, 由于 $3N$ 个谐振子的振动之间是相互独立的, 因此总的振动

能是这些谐振子统计平均能的求和

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}(\omega_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

以上内容是后面讨论晶格振动热容的基础.

声子的特点:

- 声子是**晶格振动**的元激发, 所有与晶格振动有关的相互作用过程都可以等效成与声子的相互作用.
- 声子是虚粒子, 是一种等效, 而非真实的粒子. 真空中不存在声子.
- 声子有能量, 并具有准动量, 在相互作用过程总存在能量守恒和准动量守恒.
- 声子数不守恒.

4 晶格振动的热容理论

晶格振动的热容量

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V.$$

对热容量有贡献的那部分能量是与温度有关的部分. 晶格在平衡态下的能量与温度无关, 对热容量无贡献.

经典统计物理中的能量均分定理: 每个自由度对能量的贡献平均为 kT , 其中 $\frac{kT}{2}$ 为动能, $\frac{kT}{2}$ 为势能. 若晶体中含有 N 个原子, 则有 $3N$ 个自由度, 则有 $E = 3NkT$, $C_V = 3Nk$, 与温度无关 (Dulong-Petit 定律).

然而实验证明, 虽然在高温情况下固体热容和 Dulong-Petit 定律相符合, 但在低温下, C_V 并非常数, 二是随着温度降低而逐渐以 T^3 的阶数趋于 0. 这在当时被称为固体的比热难题.

此外, 随着电子的发现, 晶体中包含着大量的电子, 每个电子有 3 个自由度, 根据能量均分定理, 电子的运动对物体的热贡献应该大得多, 但在实验上并未发现.

Einstein 将 Planck 提出的光量子概念应用于固体的比热, 提出了固体的比热量子热容理论, 成功解释了固体的比热问题.

量子热容理论的基本思想: 晶格振动可以等效成 $3N$ 个独立的谐振子振动, 每个谐振子的能量是量子化的, 即它的能量吸收和发射是不连续地, 一份一份进行的, 且每一份能量为 $\hbar\omega$.

根据这一思想, 再次写出晶格振动的能量:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

热容为

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i e^{\hbar\omega_i/kT}}{(e^{\hbar\omega_i/kT} - 1)^2} \frac{\hbar\omega_i}{kT^2} \\ &= k \sum_{i=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_i/kT)^2}{(e^{\hbar\omega_i/2kT} - e^{-\hbar\omega_i/2kT})^2}. \end{aligned}$$

在高温情况下 $\hbar\omega_i/kT \ll 1$,

$$C_V = k \sum_{i=1}^{3N} 1 = 3Nk.$$

与经典的 Dulong-Petit 定律相一致. 但在低温条件下, 需要考虑到 ω_i 的具体分布情况.

4.1 爱因斯坦模型

为定性地解释 $C_V \sim T$ 的关系, 爱因斯坦假设, 所有的振动模式的频率相同, 即 ω 在第一布里渊区的点阵上每个位点的值都是相同的. 此时有

$$C_V = 3Nk f_E \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right).$$

其中

$$f_E(x) = \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2}.$$

将这里的 ω 通过物理常数转换为温度:

$$\Theta_E = \hbar\omega/k.$$

这被称作 Einstein 温度, 因此

$$C_V = 3Nk f_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) = 3Nk \frac{(\Theta_E/K)^2}{[e^{(\Theta_E/2K)} - e^{-(\Theta_E/2K)}]^2}.$$

当 $T \rightarrow 0$ 时,

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}.$$

即 $T \rightarrow 0$ 时, 热容以 $\left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$ 的速度趋向 0.

爱因斯坦模型定性地解释了 C_V 在低温情况下随温度的变化关系, 但是在低温下趋于 0 的速度显然不是实验所发现的 T^3 . 这是由于爱因斯坦模型过于简单地将所有振动平均等效成一个高温光学支的振动. 而在低温下, 对热容量有贡献的主要是低频的声学支振动. 高频的光学支振动的平均声子数目随温度的降低而迅速衰减, 对热容量的贡献迅速减小, 而爱因斯坦模型则忽略了声学模的贡献, 所以导致了 C_V 随温度的减低衰减过快. 但是, 爱因斯坦抓住了问题的实质, 首次成功地解释了固体的热问题. 更为精确的结果是由 Debye(德拜) 完成的.

4.2 德拜模型

Debye 在爱因斯坦工作的基础上, 考虑了 ω_i 的分布. ω 的分布于色散关系 $\omega_\sigma(\mathbf{q})$ 和 \mathbf{q} 的取值有关. 为讨论问题的方便, 我们先讨论简单晶格的情况. 在简单晶格的情况下, 色散关系有 3 支, 并且都是声学支. 其中两支是横模, 一支纵模. 波矢 \mathbf{q} 的分布为 $\mathbf{q} = \left(\frac{b_1}{N_1} \right) l_1 + \left(\frac{b_2}{N_2} \right) l_2 + \left(\frac{b_3}{N_3} \right) l_3$. 对于实际的晶体, N_1, N_2, N_3 都很大, 所以 \mathbf{q} 的取值是准连续的, 相应的 $\omega(\mathbf{q})$ 的取值也是准连续分布的. 为此可以引入模式密度 $D(\omega)$ 的概念, 将对 ω_i 的求和变成积分.

在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 的范围内, 振动的数目为

$$dn = D(\omega)d\omega.$$

所以

$$C_V = k \sum_{i=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_i/kT)^2}{(e^{\hbar\omega_i/2kT} - e^{-\hbar\omega_i/2kT})^2} = k \int \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} D(\omega)d\omega. \quad (4.1)$$

现在我们需要知道两件事情:

1. 积分的上下限 (尤其上限);
 2. $D(\omega)$ 的形式.
1. 首先, 当 $\mathbf{q} \rightarrow 0$, $\omega(\mathbf{q}) \rightarrow 0$, ω 积分的下限为 0. 但是积分的上限不能为 ∞ , 因为当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\lambda \rightarrow 0$, 而胳膊的波长不能小于晶格常数. 所以 ω 存在一个上限, 设其为 ω_D (德拜频率), 满足

$$\int_0^{\omega_D} d\omega = 3N.$$

2. 关于模式密度的求法.

先讨论振动中的一支 $\omega(\mathbf{q})$. 在波矢空间中考虑 ω 到 $\omega + d\omega$ 两个等频面. 两个等频面之间的体积元是 $dS \cdot dq_{\perp}$. 其中 dq_{\perp} 是两个面之间的垂直距离. 那么这两个面之间一共的振子数目为

$$D(\omega)d\omega = \int_{\omega} \frac{V_c}{(2\pi)^3} dS dq_{\perp}.$$

这个积分是对 ω 等频面的二重积分. 现在来求一下 dq_{\perp} . 对 ω 全微分

$$d\omega = \nabla\omega d\mathbf{q}.$$

其中梯度算符是在倒格空间 \mathbf{q} 空间的梯度操作. 既然我们已经要求 $d\mathbf{q}_{\perp}$ 垂直于等频面, 那么它和 $\nabla\omega$ 同向. 因此

$$dq_{\perp} = \frac{d\omega}{|\nabla\omega|}.$$

因此

$$D(\omega)d\omega = d\omega \int_{\omega} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla\omega|}.$$

考虑到不同支的色散关系, 总的模式密度为

$$D(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{3n} \int_{\omega} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla\omega_{\alpha}|}. \quad (4.2)$$

其中 α 表示不同分支, 数目为 $3 \cdot$ 原胞内原子数目.

德拜做了如下假定 (简单晶格)

- 低温下, 晶格振动的格波可以等效为声波, 共 3 支, 1 支纵波, 2 支横波. 其色散关系为 $\omega = vq$ (v_T, v_L 分别为横波, 纵波的波速).
- 忽略晶体的各向异性. 各个方向传播的格波速度相等.

在这样的情形下

$$|\nabla\omega| = v.$$

$$d(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{v} = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{v} = \frac{V_c \omega^2}{2\pi^2 v^3}.$$

所以

$$D(\omega) = \sum_{i=1}^3 d_i(\omega) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \omega^2 = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v_p^3}.$$

其中 $3/v_p^3 = 2/v_T^3 + 1/v_L^3$. v_p 是对 phonic velocity 的缩写.

于是

$$C_V = k \int_0^{\omega_D} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v_p^3} d\omega.$$

设 $x = \hbar\omega/kT$, 即 $\omega = kTx/\hbar$.

$$\begin{aligned} C_V &= k \int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} \frac{3V_c}{2\pi^2 v_p^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 x^2 dx \\ &= \frac{3V_c k}{2\pi^2 v_p^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \\ &= \left\{ \frac{3V_c k^4}{2\pi^2 v_p^3 \hbar^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \right\} \cdot T^3 \end{aligned}$$

其中 $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$. 确定 Θ_D (简单格子):

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega &= 3N. \\ \frac{3V_c}{2\pi^2 v_p^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega &= \frac{V_c \omega^3}{2\pi^2 v_p^3} = 3N. \end{aligned} \tag{4.3}$$

整理一下有

$$\frac{V_c}{2\pi^2 v_p^3} = \frac{3N}{\omega_D^3}.$$

在 $T \rightarrow 0$ 时, 积分上限 $\Theta/T \rightarrow \infty$. 借助

$$\int_0^\infty \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx = \frac{4\pi^4}{15}.$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{9Nk^4 T^3}{\omega_D^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \\ &= 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15} \\ &= \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \end{aligned}$$

这就是**德拜定律**, 我们看到这次的温度依赖关系已经与实验相符合了.

现在看光学支振动对晶格热容的贡献.

设有一复式格子, 有3支声学支, 3支光学支(两种原子). 在长波近似下

- 声学支: $\omega(q) = vq$
- 光学支: $\omega(q) = \omega_m^o - vq$. (ω_m^o 表示光学支的最高频率).

三支光学支色散关系为

$$\omega = \omega_m^o - v_L q, \quad (\text{纵波})$$

$$\omega = \omega_m^o - v_T q. \quad (\text{横波})$$

根据态密度公式

$$\nabla\omega = -v \frac{\mathbf{q}}{q} \quad \Rightarrow \quad |\nabla\omega| = v.$$

$$\begin{aligned} d(\omega) &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_S \frac{dS}{|\nabla\omega|} = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{v} \\ &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi(\omega_m^o - \omega)^2}{v^3} \\ &= \frac{V_c}{2\pi^2 v^3} (\omega_m^o - \omega)^2. \end{aligned}$$

类似前面,

$$D(\omega) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + 2 \frac{2}{v_T^3} \right) (\omega_m^o - \omega)^2 = \frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} (\omega_m^o - \omega)^2.$$

其中 v_o 是对 optical velocity 的缩写. 代入公式4.1, 有

$$\begin{aligned} C_V &= k \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} \frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} (\omega_m^o - \omega)^2 d\omega \\ &= \frac{3V_c k}{2\pi^2 v_o^3} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} [(\omega_m^o)^2 - 2\omega\omega_m^o + \omega^2] d\omega. \end{aligned}$$

现在来考察积分下限 ω_l^o . 由

$$\int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} D(\omega) d\omega = 3N.$$

$$\frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} (\omega_m^o - \omega)^2 d\omega = 3N.$$

即

$$\frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} \frac{1}{3} (\omega_m^o - \omega_l^o)^3 = 3N.$$

或写作

$$\frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} = \frac{9N}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3}.$$

代入 C_V 的式子,

$$C_V^o = \frac{9Nk}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} [(\omega_m^o)^2 - 2\omega\omega_m^o + \omega^2] d\omega.$$

设 $x = \hbar\omega/kT$,

$$\begin{aligned} C_V^o &= \frac{9Nk^2T}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} \left[(\omega_m^o)^2 - 2\omega_m^o \frac{xkT}{\hbar} + \left(\frac{xkT}{\hbar} \right)^2 \right] dx \\ &= + \frac{9Nk^2T(\omega_m^o)^2}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\quad - \frac{18Nk^3T^2\omega_m^o}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^2} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\quad + \frac{9Nk^4T^3}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^3} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned}$$

在低温 $T \rightarrow 0$ 时, ω_m^o, ω_l^o 都趋于 ∞ , 三个收敛的积分都为0. 这里以第一个为例来说明:

$$\begin{aligned} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx &= \int_0^{x_m^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \int_0^{x_l^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 0. \end{aligned}$$

在高温条件下 $x \ll 1, e^x \approx 1 + x$.

$$\begin{aligned} C_V^o &\approx + \frac{9Nk^2T(\omega_m^o)^2}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar} \int_{x_l^o}^{x_m^o} 1 dx \\ &\quad - \frac{18Nk^3T^2\omega_m^o}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^2} \int_{x_l^o}^{x_m^o} x dx \\ &\quad + \frac{9Nk^4T^3}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^3} \int_{x_l^o}^{x_m^o} x^2 dx \end{aligned}$$

注意到 $x_m^o = \hbar\omega_m^o$, $x_l^o = \hbar\omega_l^o$, 上式得

$$\begin{aligned}
C_V^o &= + \frac{9Nk^2T(\omega_m^o)^2}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3\hbar} \left(\frac{\hbar}{kT} \right) (\omega_m^o - \omega_l^o) - \frac{9Nk^3T^2\omega_m^o}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 [(\omega_m^o)^2 - (\omega_l^o)^2] \\
&\quad + \frac{3Nk^4T^3}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3\hbar^3} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^3 [(\omega_m^o)^3 - (\omega_l^o)^3] \\
&= \frac{3Nk}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3} \{ 3(\omega_m^o)^2(\omega_m^o - \omega_l^o) - 3\omega_m^o[(\omega_m^o)^2 - (\omega_l^o)^2] + (\omega_m^o)^3 - (\omega_l^o)^3 \} \\
&= \frac{3Nk}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3} \{ (\omega_m^o)^3 - 3(\omega_m^o)^2\omega_l^o + 3\omega_m^o(\omega_l^o)^2 - (\omega_l^o)^3 \} \\
&= 3Nk
\end{aligned}$$

$$C_V = C_V^o + C_V^p = 6Nk.$$

与 Dulong-Petit 定律相吻合.

5 晶体中的非简谐效应

晶体中的非简谐效应包括了热膨胀与热传导

晶格振动可以传递热量, 电子也可以传递热量. 但是在绝缘体和半导体中, 热传导主要是靠着晶格振动传递的. 这世界上也是晶格振动非简谐效应的体现. 因为在简谐近似下, 谐振子是相互独立的, 不同频率的谐振子之间毫无能量和动量交换. 这就意味着, 一个振动模式一旦被激发, 可以在晶体中自由传播, 不会衰减. 而是记得情况并非如此. 不同振动模式之间存在能量的交换.

描述晶体的热力学性质的状态方程 $f(P, V, T) = 0$. 在不考虑热运动 (原子振动) 的情况下, 晶体的状态方程: $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$, U 为晶体中原子间的相互作用势能. 此时晶格能量只考虑来源于势能, 没有动能. 在平衡位置处, U 关于 V 的一阶项为 0, 并利用

$$K = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V_0} V_0. \quad \text{体弹性模量}$$

有

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -K \frac{V - V_0}{V_0}.$$

这是我们之前得到的状态方程.

若考虑原子的振动, 则有:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

其中 $F(V, T)$ 为晶体自由能 $F = U - TS$. 此时, U 既包含势能也包含动能. 将 F 拆解为 $F_1 + F_2$, 其中 F_1 为相互作用势能对自由能的贡献, F_2 为原子振动对自由能的贡献.

$$F_2 = -kT \ln Z.$$

其中 Z 为配分函数, 反映了粒子在各能级的分布情况, 晶格振动在各个能级的分布满足玻尔兹曼分布

$$Q_j \propto \exp(-\epsilon_j/kT).$$

5.1 晶体的配分函数

在简谐近似下, 晶格振动可以等效成 $3N$ 个独立的谐振子振动, 频率为 ω_i 的谐振子配分函数为

$$Z_i = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\epsilon_j/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-(j+\frac{1}{2})\hbar\omega_i/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}}.$$

由于谐振子之间是相互独立的, 晶体总配分函数为它们的积:

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}}.$$

所以

$$F_2 = -kT \ln(Z) = -kT \sum_i \left\{ -\frac{\hbar\omega_i}{2kT} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right\}.$$

则总体系自由能为

$$F = U(V) + kT \sum_i \left\{ \frac{\hbar\omega_i}{2kT} + \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right\}.$$

熵为

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \sum_i \left\{ \frac{\hbar\omega_i/kT}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right\}.$$

为了进一步地得出 F 与 S 我们需要知道色散关系, 为了方便讨论, 采取最简单的爱因斯坦模型.

5.2 爱因斯坦模型对状态方程的求解

$\omega_i = \omega = \text{常数}$. $x = \hbar\omega_i/kT$.

$$S = 3Nk \left\{ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right\}.$$

高温下, $x \ll 1$,

$$S \approx 3Nk(1 - \ln x) = 3Nk \left[1 + \ln \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \right].$$

低温下, $x \gg 1$,

$$S \approx 3Nkxe^{-x} = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) e^{-\Theta_E/T}.$$

对于晶体的状态方程, 首先,

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial V} = \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \frac{\omega_i}{V}.$$

于是

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial U}{\partial V} - \sum_i \left(\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \right) \frac{\partial \omega_i}{\partial V} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} - \frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \right) \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} - \frac{\bar{E}}{V} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \end{aligned}$$

引入格林爱森假设: $\gamma = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}$ 是一个与 ω_i 无关的常数. $\gamma > 0$. 于是有

$$P = -K \frac{V - V_0}{V_0} + \gamma \frac{\bar{E}}{V_0}.$$

这便是晶体的状态方程, 第一项是形变引起的内部压强, 第二项是热压强. 在一个大气压下 $P \approx 0$.

$$K \frac{V - V_0}{V_0} = \gamma \frac{\bar{E}}{V_0}. \quad \Rightarrow \quad K \frac{\partial V}{\partial T} = \gamma \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}.$$

后者其实是热容, 所以

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma C_V}{K},$$

进而

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma C_V}{KV_0}.$$

α_V 为体积膨胀系数, 说明 γ 反映了晶体的非简谐效应. 事实上, 根据 γ 的定义可以看出它反映了晶格振动的非简谐效应. 因为在简谐近似下 ω 是和体积无关的, γ 越大, 则非简谐效应越强. 值得一提的是, $\gamma = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}$ 中的符号保证了 $\gamma > 0$, 因为晶体压缩导致 ω_i 的增加.

6 长波近似

6.1 长声学波

我们写下之前写过的复式格子原子运动方程:

$$m\ddot{u}_{2n-1} = \beta_1(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_2(u_{2n-2} - u_{2n-1}). \quad (6.1)$$

$$M\ddot{u}_{2n} = \beta_2(u_{2n+1} - u_{2n}) + \beta_1(u_{2n-1} - u_{2n}). \quad (6.2)$$

$$m\ddot{u}_{2n+1} = \beta_1(u_{2n+2} - u_{2n+1}) + \beta_2(u_{2n} - u_{2n+1}). \quad (6.3)$$

用中间的式子分别加上下两个式子, 得

$$M\ddot{u}_{2n} + m\ddot{u}_{2n+1} = \beta_1\{(u_{2n+2} - u_{2n}) - (u_{2n+1} - u_{2n-1})\}.$$

$$M\ddot{u}_{2n} + m\ddot{u}_{2n-1} = \beta_2\{(u_{2n+1} - u_{2n-1}) - (u_{2n} - u_{2n-2})\}.$$

引入连续变化的位移场:

$$\begin{cases} u_{2n} = u_1(x)|_{x=na} \\ u_{2n+1} = u_2(x)|_{x=na} \\ u_{2n+2} - u_{2n} = a \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=na} \\ u_{2n+1} - u_{2n-1} = a \cdot \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=na-a} \end{cases}$$

其他依照角标类推, 进行这样的离散 \rightarrow 差分的代换后, 有

$$\begin{cases} \frac{M}{\beta_1}\ddot{u}_1(x=na) + \frac{m}{\beta_1}\ddot{u}_2(x=na) = a \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=na} - a \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=(n-1)a} \\ \frac{M}{\beta_2}\ddot{u}_1(x=na) + \frac{m}{\beta_2}\ddot{u}_2(x=na-a) = a \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=(n-1)a} - a \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=(n-1)a} \end{cases}$$

两式相加得

$$\left(\frac{M}{\beta_2} + \frac{M}{\beta_1}\right)\ddot{u}_1(x)|_{x=na} + \frac{m}{\beta_1}\ddot{u}_2(x=na) + \frac{m}{\beta_2}\ddot{u}_2|_{x=(n-1)a} = a^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \Big|_{x=(n-1)a}.$$

依照方程1.6, 可以认为相加项全部相等, 即

$$u_1(x=na) = u_2(x=na) = u_2(x=na-a) = u_1(x=na-a) = u.$$

代入u得

$$\frac{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}{\beta_1 \beta_2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

所以

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

其中

$$v^2 = \frac{\beta_1 \beta_2 a^2}{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}.$$

这与之前的分析是相同的. 这可以说明, 晶格振动的声学支就是声波. 对于一维简单晶格, 分析比复式格子简单, 方法又完全相同, 这里从略.

6.2 离子晶体中的长光学波

在长波近似下, 光学波的振动反应原胞中原子之间的相对振动, 对离子晶体而言, 这种正负离子之间的相对运动, 致使晶体中的电荷分布发生变化, 出现宏观极化, 这种宏观极化产生的电场有影响到晶格的振动, 两者之间相互耦合, 描述这种耦合的唯象方程是**黄坤方程**. 下面先讨论宏观极化:

以双原子组成的离子晶体为例, 设两个离子的质量分别为 M_+ 和 M_- , 在长波近似下, 光学支的振动代表了质心不动, 离子之间的相对振动. 在长波近似下, 设正离子的位移为 \mathbf{u}_+ , 负离子的位移为 \mathbf{u}_- . 由前面章节可知,

$$M_+ \mathbf{u}_+ + M_- \mathbf{u}_- = 0.$$

定义新的变量,

$$\mathbf{W} = \sqrt{\frac{M}{\Omega}} (\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-).$$

其中 $M = \frac{M^+ M^-}{M^+ + M^-}$, 为约化质量. Ω 为原胞的体积.

现在以一维晶体为例介绍黄坤方程的推导思路.

介质中某点处的真实电场(宏观电场)和介质中某点所受的有效场是不同的, 我们称该点处的离子**所受**的电场为有效场, 用 \mathbf{E}_{eff} 表示, 则有

$$\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}.$$

其中第一项是真实的电场(宏观电场), 第二项为扣除该点自身产生的场. 注意: 该点自身产生的电场是 $-\mathbf{P}/3\varepsilon_0$.

对于极化, 有两个方面的贡献:

- 离子位移极化. 离子振动引起

$$\mathbf{P}_o = \frac{q}{\Omega}(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-).$$

- 电子位移极化. 有效电场 \mathbf{E} 作用于离子中的电子使电子分布所产生的极化:

$$\mathbf{P}_e = \frac{1}{\Omega}(\alpha_+ \mathbf{E}_{\text{eff}}^+ + \alpha_- \mathbf{E}_{\text{eff}}^-).$$

其中 α_+ , α_- 分别表示正负离子里面的电子的位移极化率. 我们设 $\mathbf{E}_{\text{eff}}^+ = \mathbf{E}_{\text{eff}}^- = \mathbf{E}_{\text{eff}}$. 并定义 $\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$. 则有

$$\mathbf{P}_e = \frac{\alpha}{\Omega} \mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

所以总的极化为

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_o = \frac{\alpha}{\Omega} \mathbf{E}_{\text{eff}} + \frac{q}{\Omega}(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-).$$

利用之前定义过的 \mathbf{W} 代入到上式, 有

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha}{\Omega} \mathbf{E}_{\text{eff}} + \frac{q}{\Omega} \sqrt{\frac{\Omega}{M}} \mathbf{W}.$$

再将 \mathbf{E}_{eff} 替换, 最终有:

$$\mathbf{P} = \frac{q/\sqrt{M\Omega}}{1 - \alpha/3\varepsilon_o\Omega} \mathbf{W} + \frac{\alpha}{\Omega - \alpha/3\varepsilon_o} \mathbf{E}. \quad (6.4)$$

即

$$\mathbf{P} = b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E}. \quad (6.5)$$

两个系数 b 一一对应, 这是其中一个**黄坤方程**, 它直接来自对电介质的分析.

下面讨论粒子的振动, 再次写下方程6.1与6.2

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_{2n-1} = \beta(\mathbf{u}_{2n} - \mathbf{u}_{2n-1}) + \beta(\mathbf{u}_{2n-2} - \mathbf{u}_{2n-1}) + q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

$$M_- \ddot{\mathbf{u}}_{2n} = \beta(\mathbf{u}_{2n+1} - \mathbf{u}_{2n}) + \beta(\mathbf{u}_{2n-1} - \mathbf{u}_{2n}) - q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

记奇数角标位移为 \mathbf{u}_+ , 偶数为 \mathbf{u}_- . 则两方程在长波近似下可以写为

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_+ = 2\beta(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) + q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

$$M_- \ddot{\mathbf{u}}_- = 2\beta(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) - q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

两式除以各自质量相减后得

$$\begin{aligned} (\ddot{\mathbf{u}}_+ - \ddot{\mathbf{u}}_-) &= -2\beta \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + q \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) \mathbf{E}_{\text{eff}} \\ &= -\frac{2\beta}{M} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + \frac{q}{M} \mathbf{E}_{\text{eff}} \end{aligned}$$

其中 M 为约化质量. 再将 $\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^- = \sqrt{\Omega/M} \mathbf{W}$ 代入,

$$\sqrt{\frac{\Omega}{M}} \ddot{\mathbf{W}} = -\frac{2\beta}{M} \sqrt{\frac{\Omega}{M}} \mathbf{W} + \frac{q}{M} \left(\mathbf{E} + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right).$$

即

$$\ddot{\mathbf{W}} = -\frac{2\beta}{M} \mathbf{W} + \frac{q}{\sqrt{\Omega M}} \left(\mathbf{E} + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right).$$

至此, 这个方程来自于牛顿定律 (动力学方程).

再将第一个黄坤方程代入替换掉 P , 得

$$\ddot{\mathbf{W}} = \left(\frac{q^2}{M(3\varepsilon_0\Omega - \alpha)} - \frac{2\beta}{M} \right) \mathbf{W} + \left(\frac{q/\sqrt{M\Omega}}{1 - \alpha/3\varepsilon_0\Omega} \right) \mathbf{E}. \quad (6.6)$$

即

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E}. \quad (6.7)$$

这是第二个**黄坤方程**, 它是一个动力学方程.

我们再把它们放到一起写下来

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E} \\ \mathbf{P} = b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E} \end{cases} \quad (6.8)$$

其中 \mathbf{W} 是离子电位移极化量.

需要指出的是, 尽管上述方程是从一维晶格中得出的, 对于三维晶体仍然成立, 详细的证明在固体理论中讲授.

黄坤方程将离子之间因极化而产生的相互作用用一个宏观电场来描述, 即用一个宏观电场来代替离子之间的长程库伦相互作用. 这种近似只有在长波近似的条件下成立.

黄坤方程中的三个系数的确定 (与宏观物理量想联系).

设 \mathbf{P} , \mathbf{W} , \mathbf{E} . 具有平面波形式的解:

$$\begin{cases} \mathbf{W} = \mathbf{W}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t] \\ \mathbf{P} = \mathbf{P}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t] \\ \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t] \end{cases} \quad (6.9)$$

所以有

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mathbf{W} &= b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E}, \quad \implies \quad \mathbf{W} = -\frac{b_{12}}{b_{11} + \omega^2} \mathbf{E}. \\ \mathbf{P} &= b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E} = -\frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \mathbf{E} + b_{22} \mathbf{E} = \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \right) \mathbf{E}. \end{aligned}$$

根据介电函数的定义 (高斯制):

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E}. \\ \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \right). \end{aligned} \quad (6.10)$$

在 $\mathbf{E} = 0$ 时,

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{W} = \mathbf{W}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_o t]$$

得到

$$b_{11} = -\omega_o^2.$$

所以更进一步地,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{\omega^2 - \omega_o^2} \right). \quad (6.11)$$

所以说, b_{11} 可以由 ε 的极值点 ω_o 决定出来, 一般处于红外区.

下面看两种极端情况:

- $\omega \rightarrow 0$, $\varepsilon(\omega)$ 的值应该为静态介电函数 $\varepsilon(0)$.

$$\varepsilon(0) = 1 + 4\pi \left(b_{22} + \frac{b_{12}^2}{\omega_o^2} \right).$$

- $\omega \gg \omega_o$ (高频), $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)$.

$$\varepsilon(\infty) = 1 + 4\pi b_{22}.$$

在高频情况下, 离子位移极化率贡献为0, 只有电子位移极化的贡献 b_{22} .

因此, 黄坤方程中的系数可以用 ω_o , $\varepsilon(0)$ 和 $\varepsilon(\infty)$ 来表示.

$$\begin{cases} b_{11} = -\omega_o^2 \\ b_{12} = \left(\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_o \\ b_{22} = \frac{\varepsilon(\infty) - 1}{4\pi} \end{cases} \quad (6.12)$$

于是介电常数用可测量写出:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_o^2 - \omega^2} \omega_o^2. \quad (6.13)$$

6.3 横波与纵波的运动方程

将 \mathbf{W} , \mathbf{P} , \mathbf{E} 都分成纵波和横波两个分量.

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}_L + \mathbf{W}_T, \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_T, \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_T.$$

我们将它们三个暂时都表示成 $\mathbf{V}_.$, 其中纵波与波矢方向平行, 是无旋的, 即:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{V}_L = 0 \quad \implies \quad \nabla \times \mathbf{V}_L = 0.$$

横波与波矢方向垂直, 是无散的.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_T = 0 \quad \implies \quad \nabla \cdot \mathbf{V}_T = 0.$$

将黄坤方程的一个方程分解成横波与纵波.

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{W}}_L = b_{11} \mathbf{W}_L + b_{12} \mathbf{E}_L \\ \ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11} \mathbf{W}_T + b_{12} \mathbf{E}_T \end{cases} \quad (6.14)$$

由 Maxwell-Faraday 方程:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}.$$

在没有磁场的这一特殊情况下, \mathbf{E} 的旋度是 0, 因此 $\mathbf{k} \times \mathbf{E}_T = 0$, $\mathbf{E}_T = 0$. 方程组 6.14 中的第二个就变成

$$\ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11} \mathbf{W}_T.$$

所以有

$$\omega_{To}^2 = -b_{11} = \omega_o^2. \quad (6.15)$$

横波的频率 ω_{To} 与介电常数的极点相对应.

下面看纵波的运动方程. 由于离子晶体的自由电荷为 0.

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad \nabla \cdot (\mathbf{E}_L + 4\pi \mathbf{P}_L) = 0$$

也就是说

$$\mathbf{k} \cdot (\mathbf{E}_L + 4\pi \mathbf{P}_L) = 0.$$

于是

$$\mathbf{E}_L + 4\pi \mathbf{P}_L = 0.$$

用 \mathbf{E}_L 表示 \mathbf{P}_L 代入第二个黄坤方程的 L 分量

$$\mathbf{P}_L = b_{12} \mathbf{W}_L + b_{22} \mathbf{E}_L.$$

得

$$\mathbf{E}_L = -\frac{4\pi b_{12}}{1 + 4\pi b_{22}} \mathbf{W}_L.$$

进而代入黄坤方程第一个方程的 L 分量, 得

$$\ddot{\mathbf{W}}_L = \left(b_{11} - \frac{4\pi b_{12}^2}{1 + 4\pi b_{22}} \right) \mathbf{W}_L.$$

在平面波的情况下,

$$\omega_{Lo}^2 = -b_{11} + \frac{4\pi b_{12}^2}{1 + 4\pi b_{22}}.$$

将方程 6.12 中的后两个 (关于 b_{12} , b_{22} 的表达式) 代入上式, 会解得

$$\frac{\omega_{Lo}^2}{\omega_{To}^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \quad (6.16)$$

介电函数的表达形式

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2}. \quad (6.17)$$

因为 $\varepsilon(0) > \varepsilon(\infty)$, 在高频下粒子的位移极化为0, 只有电子位移极化. 所以 $\omega_{Lo}^2 > \omega_{To}^2$.

由介电函数的表达形式可以看到有趣的全反射现象.

当 $\omega_{To} < \omega < \omega_{Lo}$ 时, $\varepsilon(\omega) < 0$. 光在晶体中的折射率为 $n = \sqrt{\varepsilon}$, 此时折射率为虚数. 即

$$n = i\kappa.$$

在介质中的传播矢 \mathbf{k} 为

$$k = \frac{n\omega}{c} = i \frac{\kappa\omega}{c}.$$

光场为

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o e^{ikx - i\omega t} = \mathbf{E}_o e^{-\kappa\omega x/c} e^{-i\omega t}.$$

可以看到 $\omega_{To} < \omega < \omega_{Lo}$ 时, 电磁波不可能在晶体中传播, 只能在界面上全反射. 其中 ω_{Lo} 和 ω_{To} 分别为全反射的上下界. 因此从光学测量上很容易确定这两者的值.

反射系数

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|.$$

在 $\sqrt{\varepsilon} = i\kappa$ 时,

$$R = \left| \frac{i\kappa - 1}{i\kappa + 1} \right| = 1,$$

发生全反射.