第三章 晶格振动与晶体的热学性质

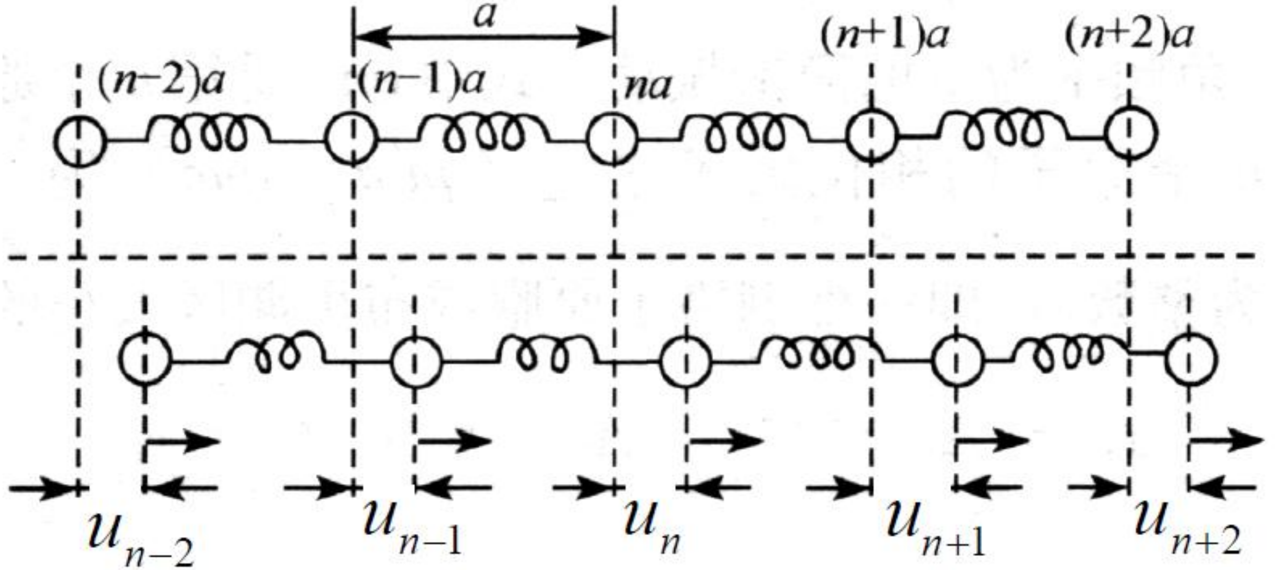
3.1 晶格振动的经典理论

1. 晶体中的格点表示原子的平衡位置。原子在格点附近作微小的振动（量子和热振动）。只有理解晶格振动才能更深入的理解固体的物理特性，如：固体热容，热膨胀，热传导，结构相变，电阻，超导等。

2. 由于组成晶格的原子质量较大，在很多情况下它们可以作为经典粒子处理。但在低温等一些特殊情况下，必须考虑量子效应。

3.1.1 一维单原子链振动

晶格振动是一个复杂的多粒子问题。下面以一维的单原子链来说明晶格振动行为：



考虑质量为m 的同种原子组成的一维单原子链。设平衡时相邻原子间距为a（即原胞大小），在t 时刻第n 个原子偏离其平衡位置的位移为 u_n。

原子链的运动方程

假设只有近邻原子间存在相互作用。在平衡时，两原子的相互作用势为V(a)，产生相对位移后势能变为V(a+δ) 。将它在平衡位置附近做泰勒展开：

$$V(a+\delta)=V(a)+\cancel{\frac{dV}{d\delta}}\Big|_{\delta=0}\delta+\frac{1}{2}\frac{d^2V}{d\delta^2}\Big|_{\delta=0}\delta^2+O(\delta^3)$$

1. $\frac{dV}{d\delta}\Big|_{\delta=0}=0$ Why?

2. 展开保留到δ ^{2}（简谐近似）

相邻两个原子间的相互作用力为：

$$F=-\frac{dV}{d\delta}=-\beta\delta$$

即两个原子间存在正比于相对位移的弹性恢复力。

$$\beta=\frac{d^2V}{d\delta^2}$$ 为（恢复）力常数

第n个原子与第n-1个原子间的相对位移是：u_n-u_{n-1}

第n个原子与第n+1个原子间的相对位移是：$u_{n+1}-u_n$

第n个原子的运动方程：

$$
\begin{aligned}
m\ddot{u}_n &= \beta\left(u_{n+1} - u_n\right) - \beta\left(u_n - u_{n-1}\right) \\
&= \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)
\end{aligned}
$$

若原子链中有N个原子，上式代表着N各联立的线性其次方程。

方程的试探解： $u_n(q) = Ae^{i(\omega t - naq)}$ $q = \dfrac{2\pi}{\lambda}$

A 是振幅，*ω*是角频率，*q* 是波数，λ是波长，*naq* 是第n个原子的位相因子。

将试解代入方程求解：

$$-m\omega^2 Ae^{i(\omega t-naq)}=\beta A\left\{e^{i[\omega t-(n+1)aq]}+e^{i[\omega t-(n-1)aq]}-2e^{i[\omega t-naq]}\right\}$$

$$-m\omega^2=\beta\left(e^{-iaq}+e^{iaq}-2\right)=2\beta(\cos aq-1)$$

解得 $$\boxed{\omega=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{1}{2}aq\right)\right|}$$ （色散关系）

在这个解中所有原子都同时以相同的频率ω和相同的振幅A 在振动，但不同的原子间有一个相差，相邻原子间的相差是qa。

格波解得物理含义： $u_n(q)=Ae^{i(\omega t-naq)}$

与连续介质的弹性波有类似的形式，但并不一样。

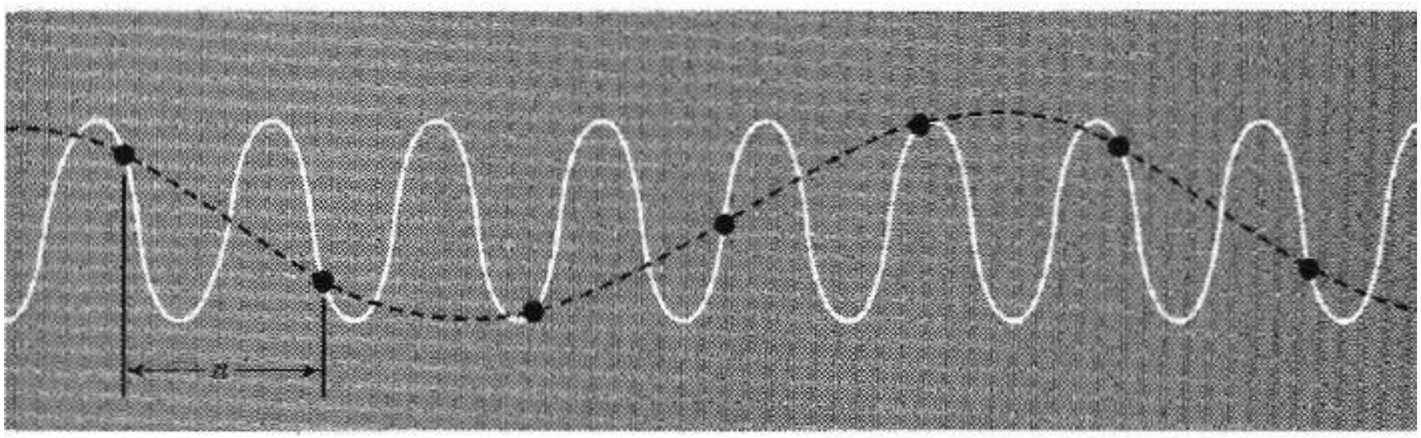
$$u(x,q)=Ae^{i(\omega t-qx)}$$

连续介质波中的*x*表示为空间中的任意一点，而晶格中的格波只能取*na*格点的位置。在格波中将aq改变2π的整数倍，原子的实际振动没有任何不同。可以将q的取值范围限制在：

$$\boxed{-\frac{\pi}{a}<q\le\frac{\pi}{a}}$$

第一布里渊区

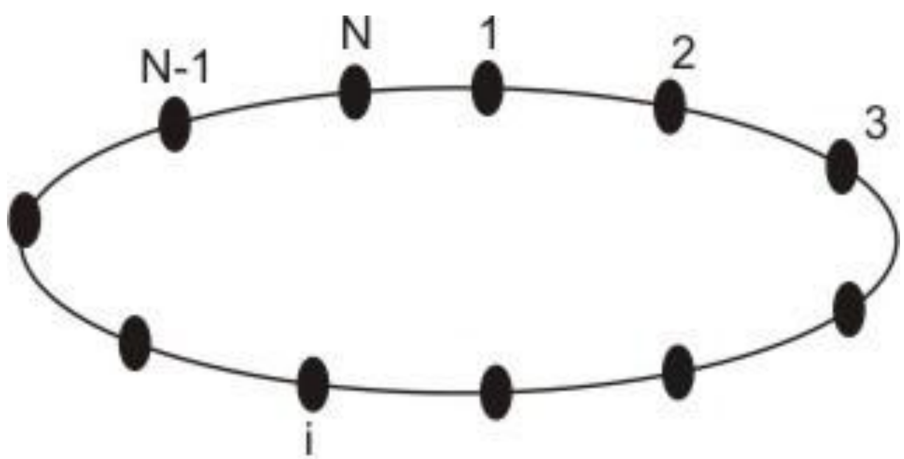
q 取第一布里渊区外的值，不能提供新的波解。



对于格波白色和黑色的这两种波动解是等价的（只在离散的晶格上有振动），但对连续介质波来说，这两个波是不一样的。

周期性边界条件（Born-Karman边界条件）

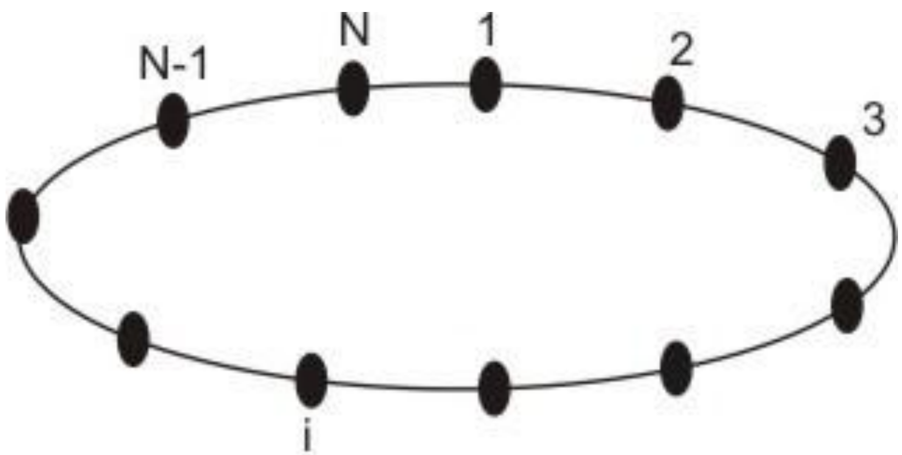
前面考虑的运动方程只适用于无穷长原子链。有限长的原子链两端的原子运动显然与内部原子运动不同。这样会使运动方程的解变得更复杂。为了避免这种复杂性Born-Karman提出了周期性边界条件：



包含N个原子的环状链。当系统移动N个原子后，振动情况完全复原。

周期性边界条件（Born-Karman边界条件）

包含N个原子的环状链。当系统移动N个原子后，振动情况完全复原。



格波解： $u_n(q) = Ae^{i(\omega t - naq)}$

周期性边界条件要求： $\boxed{e^{-iNaq} = 1}$ 或 $\boxed{q = n\dfrac{2\pi}{Na}}$ n 为整数

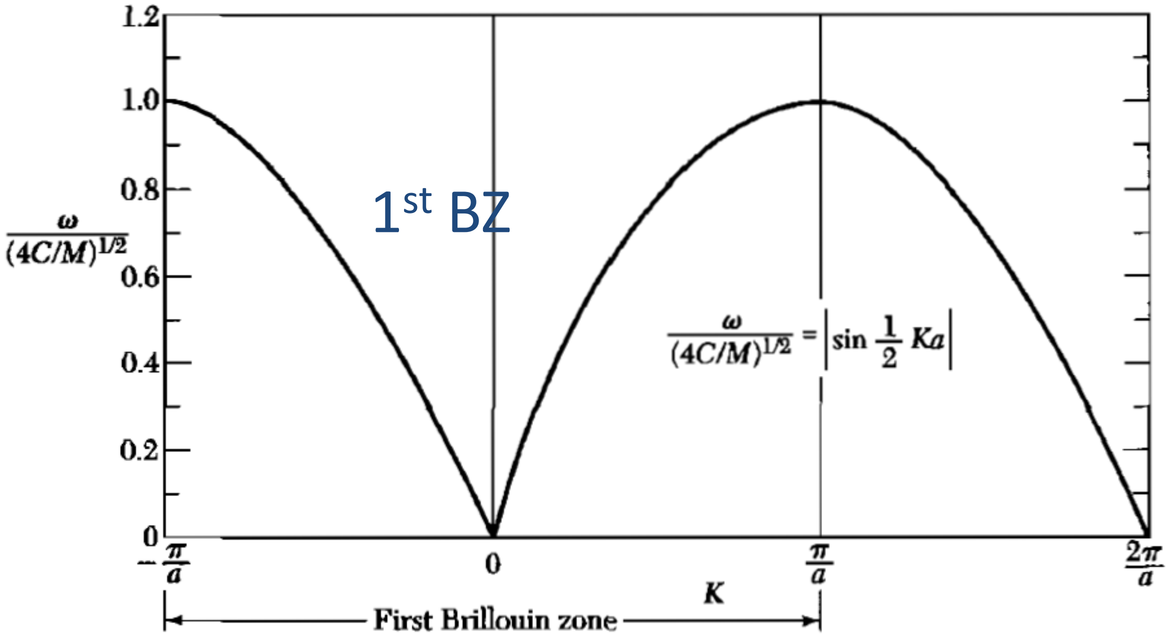
周期性边界条件（Born-Karman边界条件）

周期性边界条件 $$q = n\frac{2\pi}{Na}$$ n 为整数

在第一布里渊区 $$n = -\frac{N}{2},\cdots\frac{N}{2}$$ 共N 个取值

由N个原胞构成的一维链，q有N个取值，每个q对应一个格波，共N个格波。N 个原子总共有N个自由度，表明我们已经得到了全部的振动模式。

一维原子链的色散关系

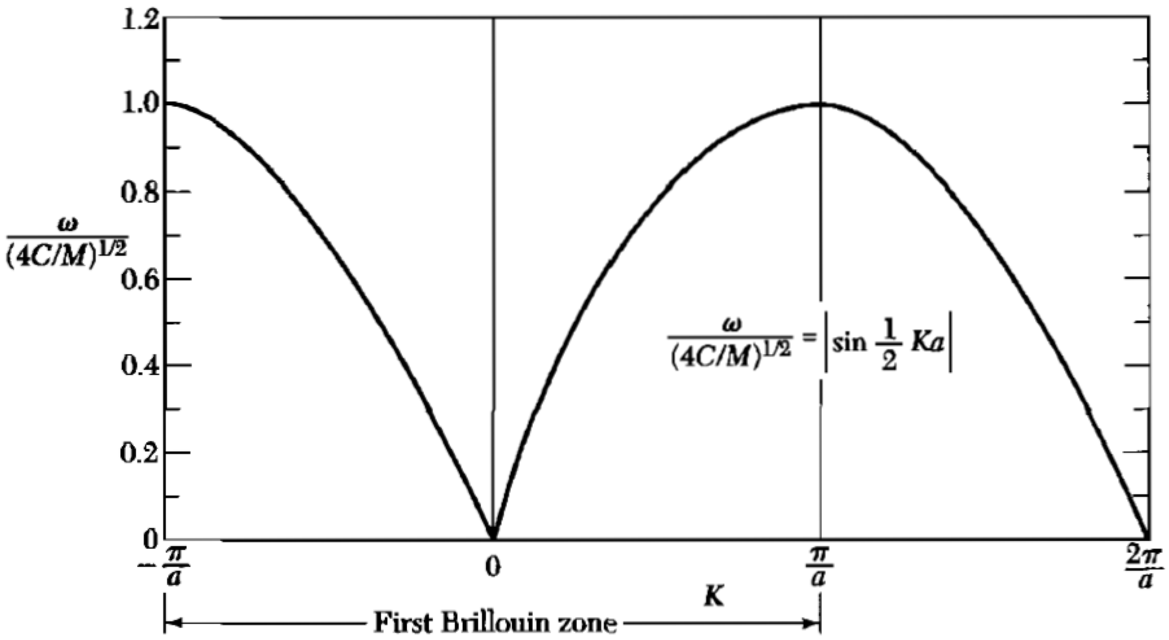


长波极限： $q << \dfrac{\pi}{a}$ $\quad \lambda = \dfrac{2\pi}{q} >> a$ $\Longrightarrow$

$$\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}|q|$$

布里渊区中心

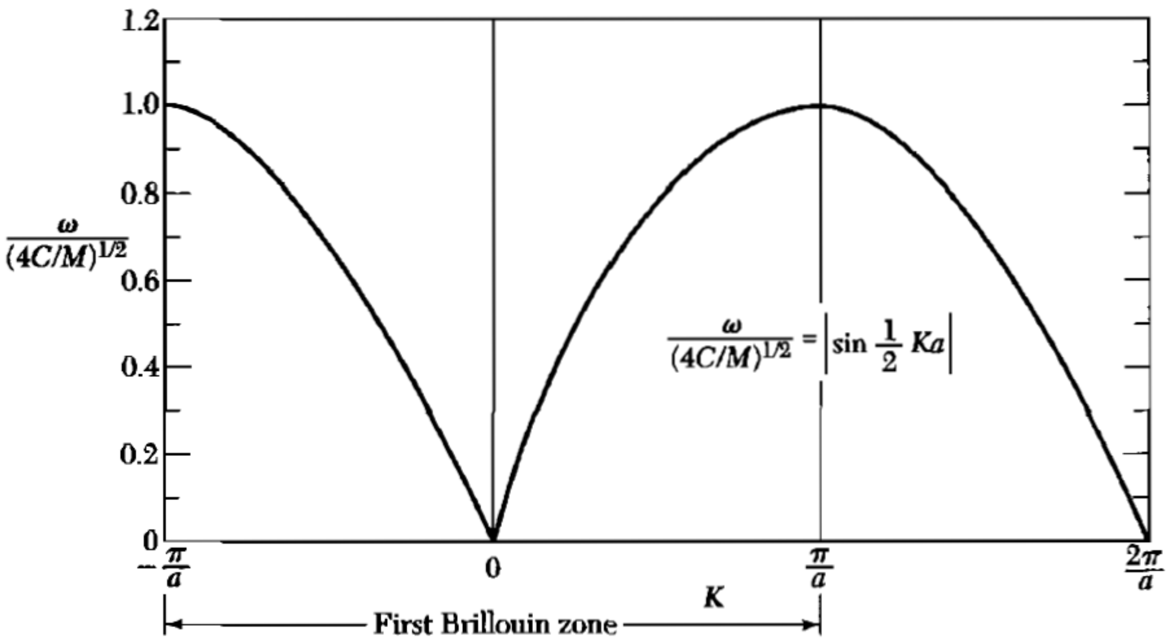
长波极限与连续介质波



连续介质波：$\omega = c|q|$　其中 $c = \sqrt{\dfrac{\beta a}{m/a}} = \sqrt{\dfrac{\text{弹性模量}}{\text{密度}}}$

在长波极限下可以忽略晶格结构，把晶格当成连续介质

布里渊区边界



在布里渊区边界，有最大振动频率：

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$$

相速 与 群速

相速： $v_p = \lambda \cdot f = \dfrac{\omega}{q}$

相速度是单色波单位时间内一定的振动位相所传播的距离。

群速： $v_g = \dfrac{d\omega}{dq}$

群速度是平均频率为ω，平均波矢为q的波包的传播速度，它是合成波能量和动量的传播速度。

在长波极限下相速等于群速

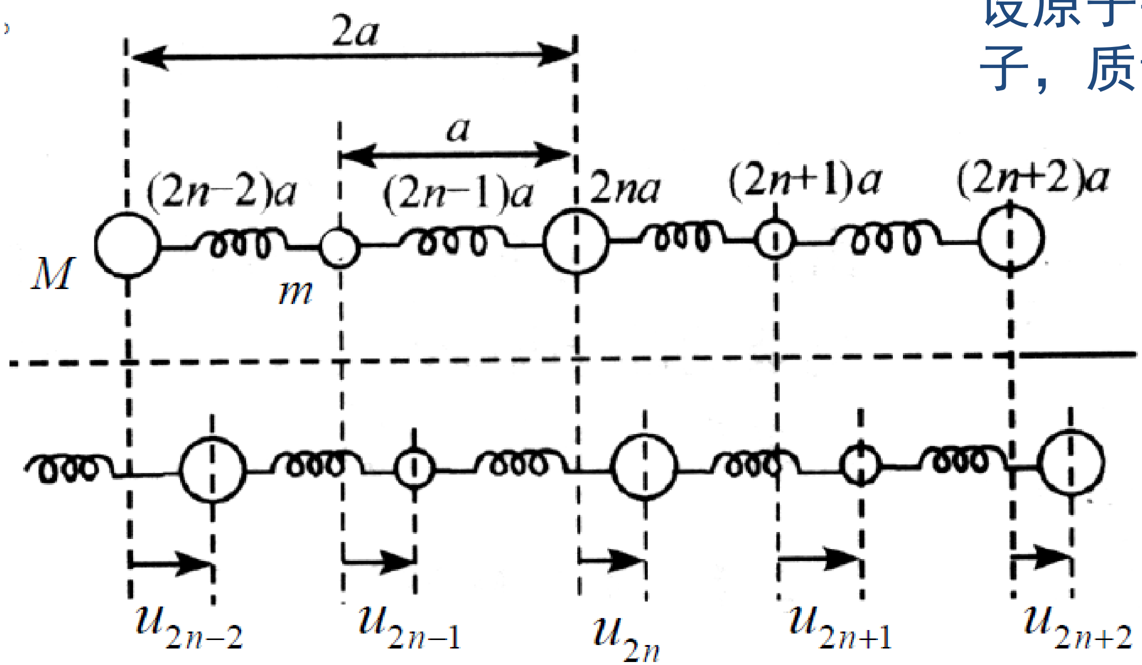
$$v_p = v_g = v_s$$

声速

3.1.2 一维双原子链振动

如果原子链中存在两种不同的原子，它们的振动行为会有什么不同？

设原子链中存在P和Q原子，质量分别是m 和 M.



设P原子与Q原子的位移偏移量分别为 u_{2n} 和 u_{2n+1}

它们的运动方程为（2N个联立方程组）

$$m\ddot{u}_{2n} = -\beta\left(2u_{2n} - u_{2n+1} - u_{2n-1}\right)$$
$$M\ddot{u}_{2n+1} = -\beta\left(2u_{2n+1} - u_{2n+2} - u_{2n}\right)$$

试探解：

$$u_{2n} = Ae^{i[\omega t - 2naq]}$$
$$u_{2n+1} = Be^{i[\omega t - (2n+1)aq]}$$

将试探解代入方程得到：

$$\begin{cases} -m\omega^2 A = \beta\left(e^{-iaq}+e^{iaq}\right)B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B = \beta\left(e^{-iaq}+e^{iaq}\right)A - 2\beta B \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} (m\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta\cos aqB = 0 \\ 2\beta\cos aqA + (M\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{cases}$$

上述方程有解的条件是：

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - 2\beta & 2\beta\cos aq \\ 2\beta\cos aq & M\omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} = 0$$

最后解得方程：

$$\omega_{\pm}^{2}=\frac{\beta}{Mm}\left[(M+m)\pm\sqrt{(M+m)^{2}-4Mm\sin^{2}aq}\right]$$
$$=\frac{\beta(M+m)}{Mm}\left\{1\pm\sqrt{1-\frac{4Mm}{(M+m)^{2}}\sin^{2}aq}\right\}$$

将频率代回本征方程，得到振动的本征模式

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{+}=-\frac{m\omega_{+}^{2}-2\beta}{2\beta\cos aq}$$
$$\left(\frac{B}{A}\right)_{-}=-\frac{m\omega_{-}^{2}-2\beta}{2\beta\cos aq}$$

一维双原子链有两个解，两种色散关系，它们都是q 的周期函数。q 取值范围也在第一布里渊区内。此时点阵基矢是2a，倒易点阵基矢是：

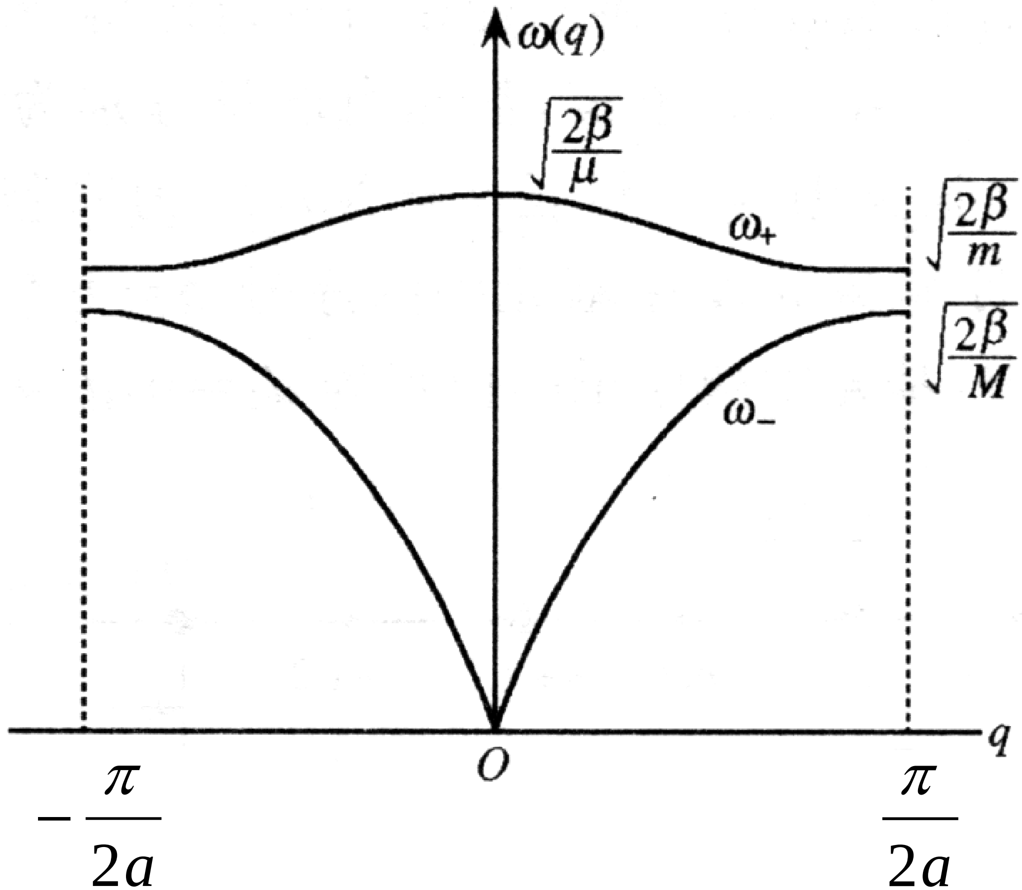
$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$$

1. $q \to 0$

$$\frac{4Mm}{(M+m)^2}\sin^2 aq << 1$$

$$\omega_-^2 \approx \frac{2\beta}{m+M}(aq)^2$$

弹性介质波

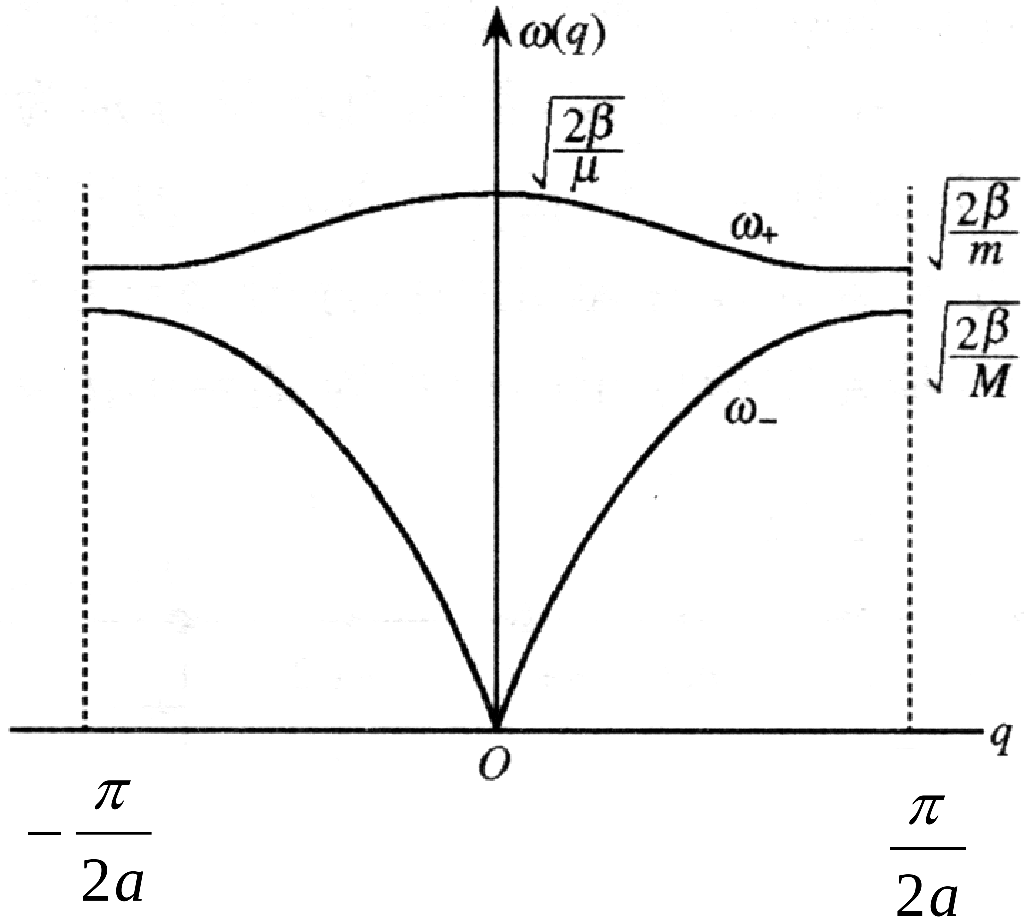


1. $q \to 0$

$$\omega_-^2 \approx \frac{2\beta}{m+M}(aq)^2$$

$$\left(\frac{B}{A}\right)_- \to 1$$ 长声学波

在长声学波中原胞内两种原子的运动完全一致，振幅和位相均相同，这时的格波非常类似于声波，我们将这种晶格振动称为声学波或声学支。

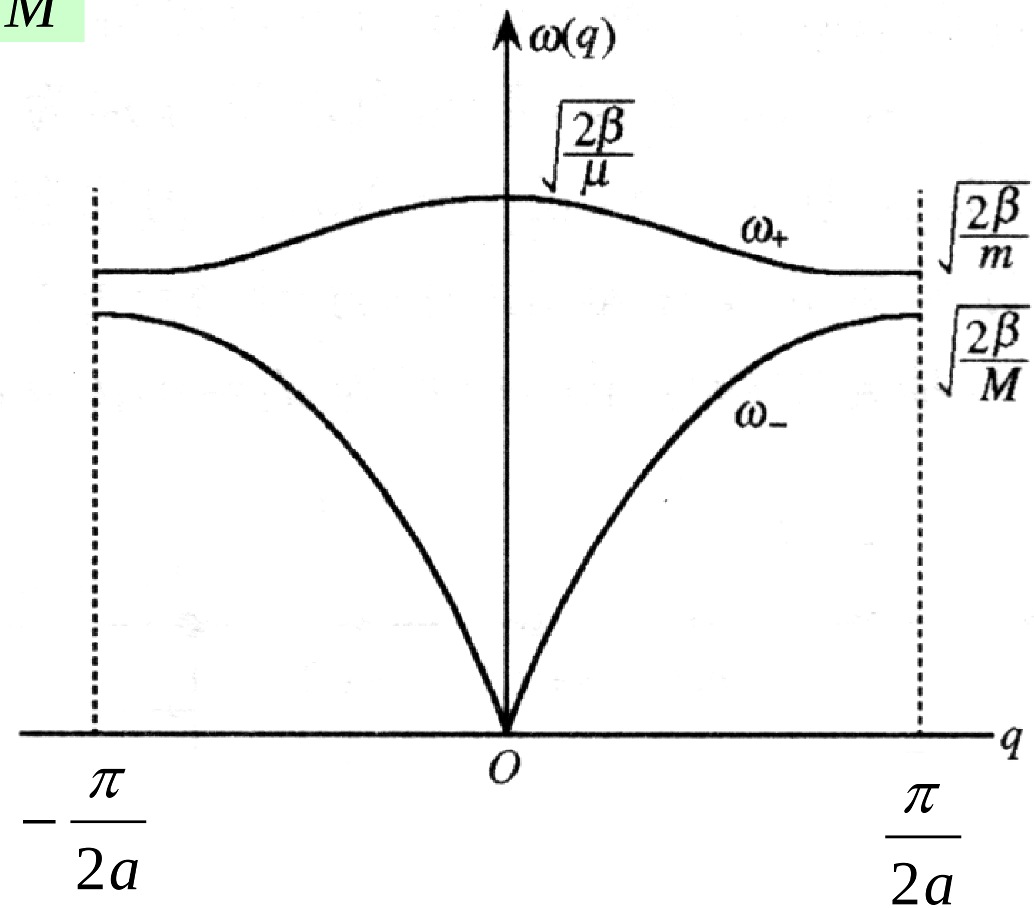


1. $q \to 0$

$$\omega_+^2 \approx \frac{2\beta}{\mu}$$ 其中 $$\mu = \frac{mM}{m+M}$$ 是约化质量

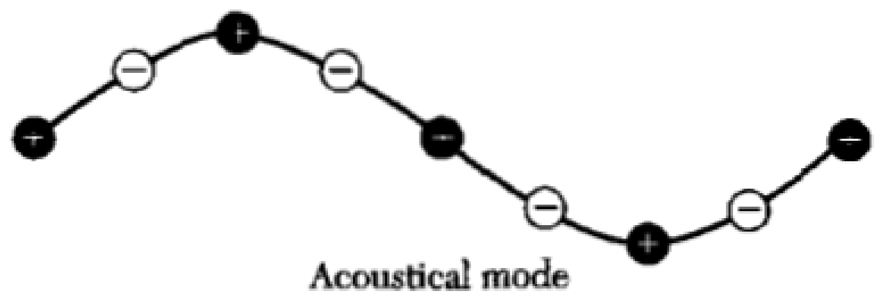
$$\left(\frac{B}{A}\right)_+ \to -\frac{m}{M}$$ 长光学波

在长光学波中，原胞内同种原子具有相同相位，不同种原子相位相反（相对运动）。振动时保持质心不变。光学波能对远红外光共振吸收，因而称为光学波。

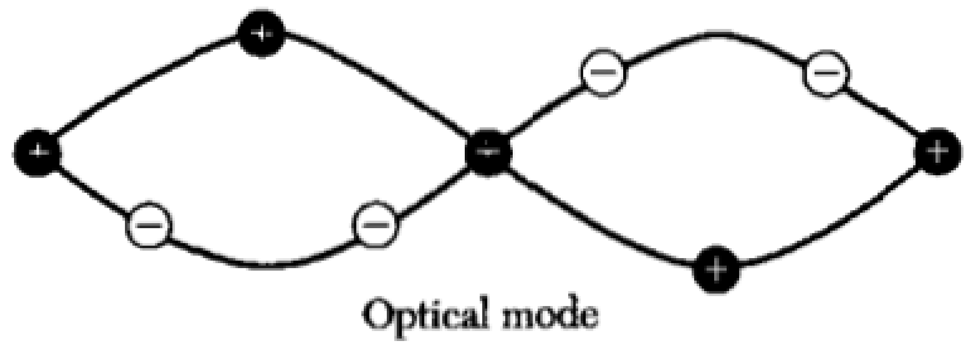


横波

声学模



光学模



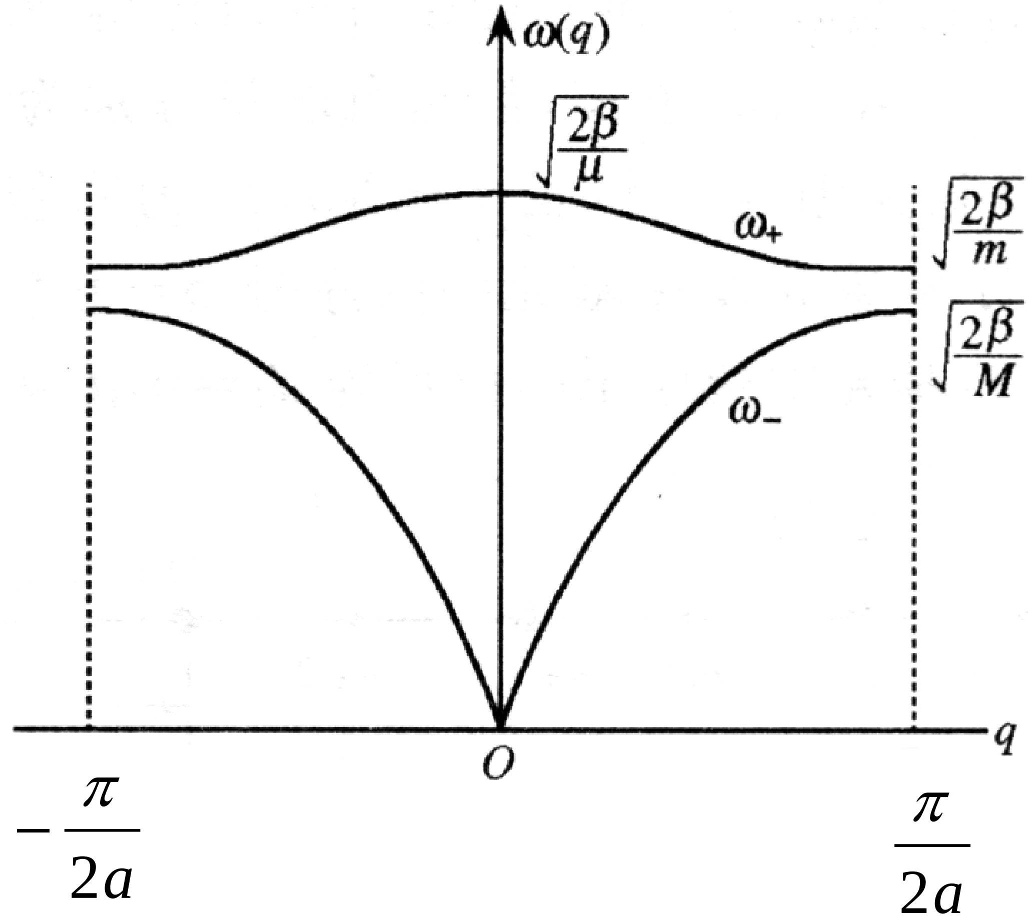
思考：为什么光学模频率要比声学模频率高？

2. $q = \dfrac{\pi}{2a}$　　假设 M 〉m

$$\omega_{+}^{2} = \frac{2\beta}{m}$$

$$\omega_{-}^{2} = \frac{2\beta}{M}$$

光学波与声学波间存在能隙



一维双原子链的周期性边界条件（N 个原胞，2N个原子）：

$$u_{2n} = u_{2n+2N} \quad \Longrightarrow \quad e^{i2Naq} = 1$$

$$q = n\frac{2\pi}{N(2a)} = n\frac{\pi}{Na}$$

n 是整数

N 个原胞，第一布里渊区共N 个可取的q 值，每个q 点有2支振动模，共2N支模，与晶格的自由度一致。

3.1.3 三维晶格的振动

考虑原胞内含有n个原子的复式晶格，n个原子的质量分别为 m_1, m_2 , ..., m_n。原胞以 $l(l_1,l_2,l_3)$ 标志，表明位于格点：

$$\mathbf{R}(l) = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$$

原胞中各原子的平衡位置记做：

$$\mathbf{R}\begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix},\ \mathbf{R}\begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix},\ldots,\ \mathbf{R}\begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$$

偏离平衡位置的位移：

$$\mathbf{u}\begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix},\ \mathbf{u}\begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix},\ldots,\ \mathbf{u}\begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$$

原胞中原子的运动方程：

$$m_\kappa \ddot{u}_\alpha\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{\mathbf{R},\kappa',\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}\partial u_\beta\begin{pmatrix} l+\mathbf{R} \\ \kappa' \end{pmatrix}} u_\beta\begin{pmatrix} l+\mathbf{R} \\ \kappa' \end{pmatrix}$$

k =1，2，…，*n*，标明原胞中的各原子，*α*=1，2，3代表原子的三个位移分量。方程右端是原子位移的线性奇次函数。

方程的试探解：

$$\mathbf{u}\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \mathbf{A}_\kappa e^{i\left[\omega t - \mathbf{R}\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}\cdot\mathbf{q}\right]}$$

q 和 **A** 分别是波数矢量和振幅矢量

将方程的试探解带入运动方程后得到：

$$m_\kappa \omega^2 A_{\kappa\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa,\mathbf{q}) A_{\kappa'\beta}(\mathbf{q})$$

3nx3n 的矩阵本征值问题

$$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa',\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi_{\alpha\beta}(0\kappa,\mathbf{R}\kappa') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$$

力常数矩阵

$$\Phi_{\alpha\beta}(0\kappa,\mathbf{R}\kappa') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha(0\kappa)\partial u_\beta(\mathbf{R}\kappa')}$$

将方程的试探解带入运动方程后得到：

$$m_\kappa \omega^2 A_{\kappa\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa,\mathbf{q}) A_{\kappa'\beta}(\mathbf{q})$$

3nx3n 的矩阵本征值问题

上述方程有解的条件是 ω^2的一个3n次方程，从而给出3n个解ω_j。
可以证明，在长波极限下 ($\mathbf{q}\to 0$)，有三个解

$$\omega_j \propto |q|, \quad j = 1, 2, 3$$

且这三个个解的振幅 $\mathbf{A}_k$ 趋于相同，与弹性波相符。这三支模是声学模。剩余的(3n-3)支模是光学模，描述原胞内原子的相对运动。

三维周期性边界条件：

$$\begin{cases} \mathbf{u}(\mathbf{R}_l + N_1\mathbf{a}_1) = \mathbf{u}(\mathbf{R}_l) \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}_l + N_2\mathbf{a}_2) = \mathbf{u}(\mathbf{R}_l) \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}_l + N_3\mathbf{a}_3) = \mathbf{u}(\mathbf{R}_l) \end{cases}$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为晶格基矢，

原胞总数：$N = N_1 \times N_2 \times N_3$

$$\Rightarrow \begin{cases} \mathbf{q} \cdot N_1\mathbf{a}_1 = 2\pi h_1 \\ \mathbf{q} \cdot N_2\mathbf{a}_2 = 2\pi h_2 \\ \mathbf{q} \cdot N_3\mathbf{a}_3 = 2\pi h_3 \end{cases}$$

允许的q点取值（第一布里渊区）

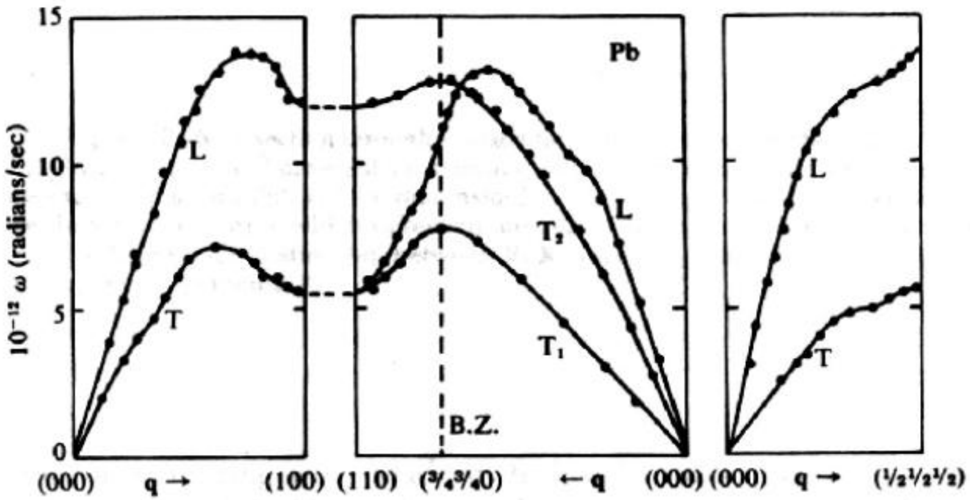
$$\boxed{\mathbf{q} = \frac{h_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\mathbf{b}_3}$$

$$\mathbf{q} = \frac{h_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\mathbf{b}_3$$

q 点在倒空间均匀分布，每个q 点占据的体积为：

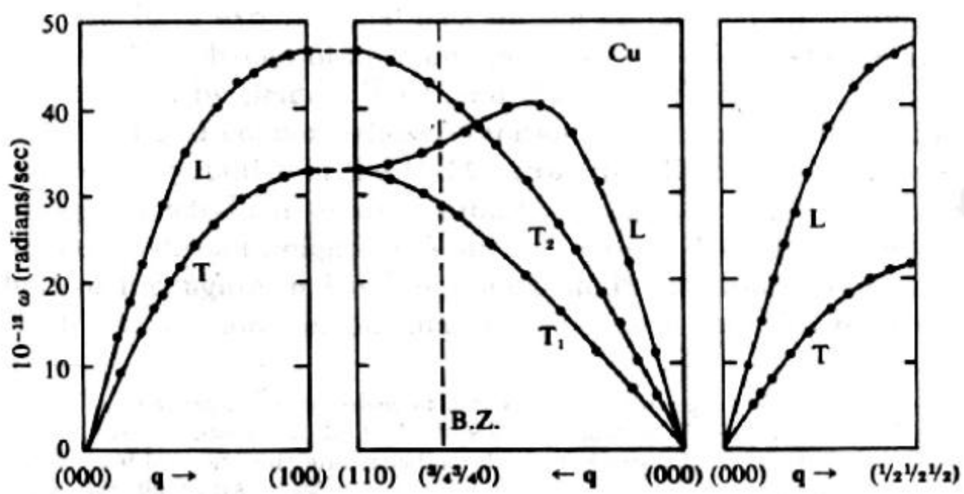
$$\frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\Omega^*}{N}$$

每个q 点有3n支模式，总共有3nN支模，正好是nN个原子的全部自由度，即已包含所以得振动模式。

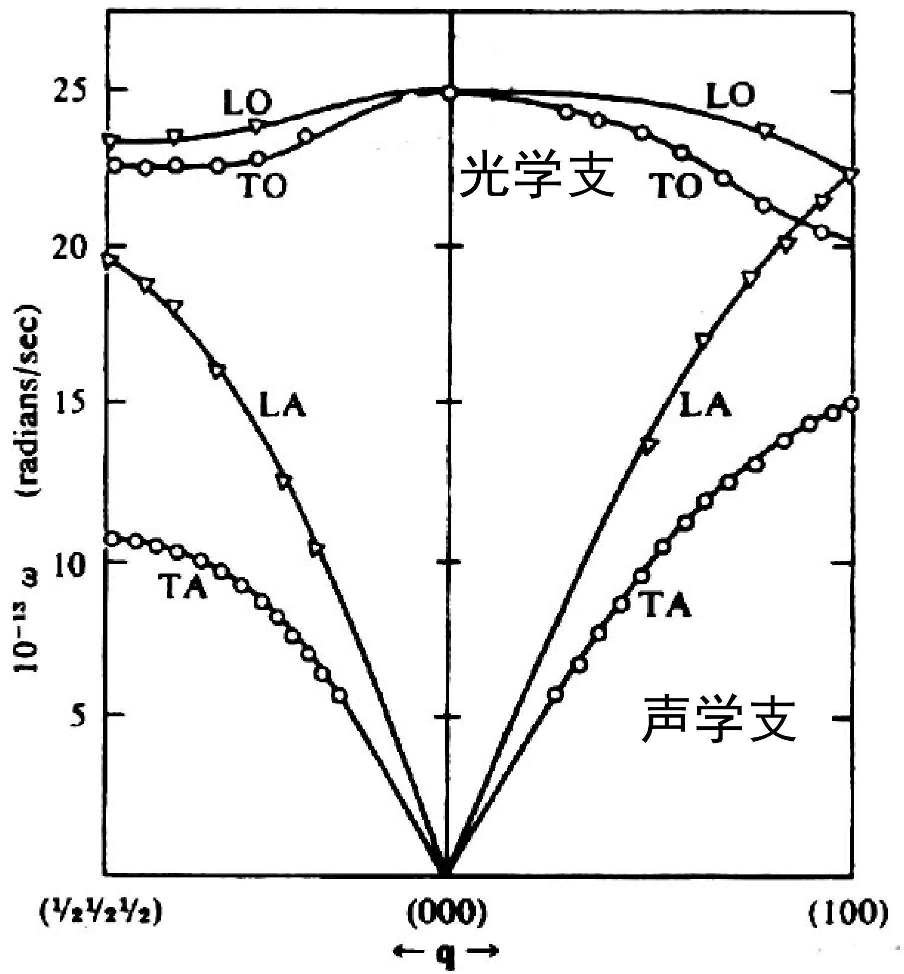


Pb的格波谱

无光学模 Why?



Cu的格波谱



金刚石的振动谱

作　业

1.分别画出 $M=m$, $1.5m$, $2m$ 的一维双原子链的色散关系图。