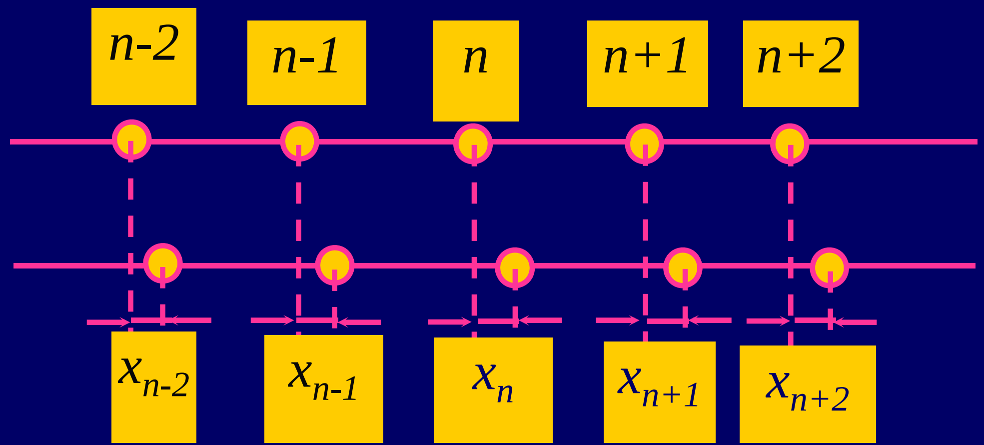
第二章　晶体振动

第一节 一维单原子晶格振动



第*n*个原子和第*n+1*个原子间的相对位移δ是

$$\delta = x_{n+1} - x_n$$

$U(a+\delta)=U(a)+(\frac{\partial U}{\partial r})_a\delta+\frac{\delta^2}{2!}(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2})_a+\cdots\cdots+\frac{\delta^n}{n!}(\frac{\partial^n U}{\partial r^n})_a$

平衡位置时

两原子间的相互作用势能*U(a)*，产生相对位移后δ，相互作用势能变成*U(a+δ)*。将*U(a+δ)*在平衡位置附近用泰勒级数展开：

$$U(a+\delta)=U(a)+(\frac{\partial U}{\partial r})_a\delta+\frac{\delta^2}{2!}(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2})_a+\cdots\cdots+\frac{\delta^n}{n!}(\frac{\partial^n U}{\partial r^n})_a$$

恢复力为

$$F=-\frac{\partial U}{\partial \delta}=-(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2})_a\delta=-\beta\delta$$

简谐近似

第n个原子受到n-1个原子和n+1个原子的作用力分别为

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= -\beta\delta = -\beta(x_n - x_{n-1}) \\ F_2 &= -\beta\delta = -\beta(x_n - x_{n+1}) \end{aligned}\right\}$$

合力： $$F = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

运动方程： $$m\ddot{x}_n = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

解： $$x_n = Ae^{i(qna - \omega t)}$$

$$x_n = Ae^{i(qna-\omega t)}$$

简谐波

A: 振幅

q: 波矢

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

ω: 角频率

qna：第*n*个原子振动的位相因子

qa：相邻原子的位相差

$$x_n = Ae^{i(qna-\omega t)}$$

A：所有的原子都以角频率ω和振幅A作简谐振动

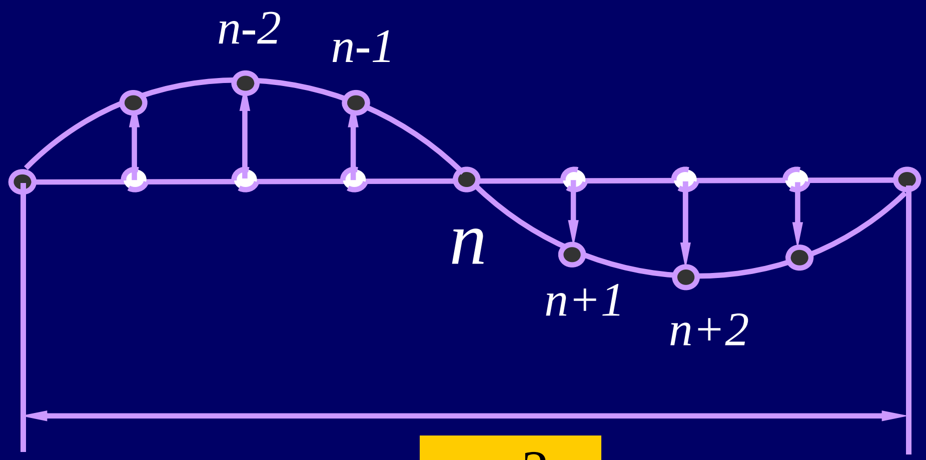
B：相邻两个原子的位相差为 $qa = \frac{2\pi}{\lambda}a$

C：如果第m个原子与第n个原子的位相差为$mqa-nqa=2\pi S$时，（S为整数），则有：

$$x_m = Ae^{i(qma-\omega t)} = Ae^{i(2\pi S+qna-\omega t)} = Ae^{i(qna-\omega t)} = x_n$$

在晶体中存在着角频率为ω的平面波

晶格振动是以平面波形式在晶体中传播-格波



$$q=\frac{2\pi}{\lambda}$$

$$x_n = Ae^{i(qna-\omega t)}$$

$$m\ddot{x}_n = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

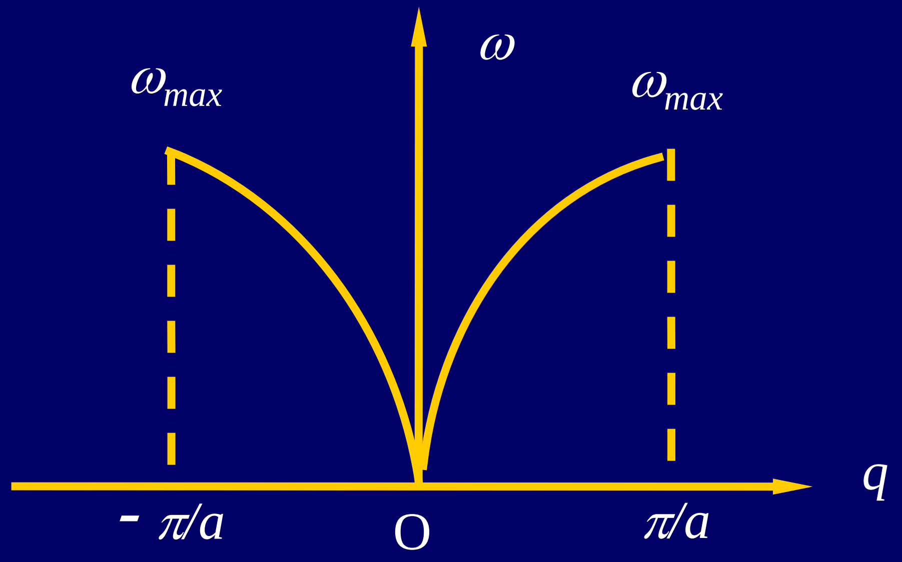
$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m}\sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)$$

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\beta/m}$$

$$\omega = \omega_{\max}\left|\sin\left(\frac{1}{2}qa\right)\right|$$

$q = \pm\frac{\pi}{a}$ $\omega = \omega_{max}$

$q=0$ $\omega=\omega_{min}=0$



格波色散关系

A：长波极限 q→0

$$\omega = \omega_{\max}\left|\frac{qa}{2}\right|$$

$$v_p = \lambda \nu = \frac{2\pi}{|q|}\frac{\omega}{2\pi} = \frac{\omega}{|q|} = \omega_{\max}\left|\frac{qa}{2}\right|\frac{1}{|q|} = \frac{a}{2}\omega_{\max} = a\sqrt{\beta / m}$$

相速度与波长无关，与宏观的弹性波一致

波长λ→∞时，相邻原子的振动相互差别不大，可以当作连续线来看待。

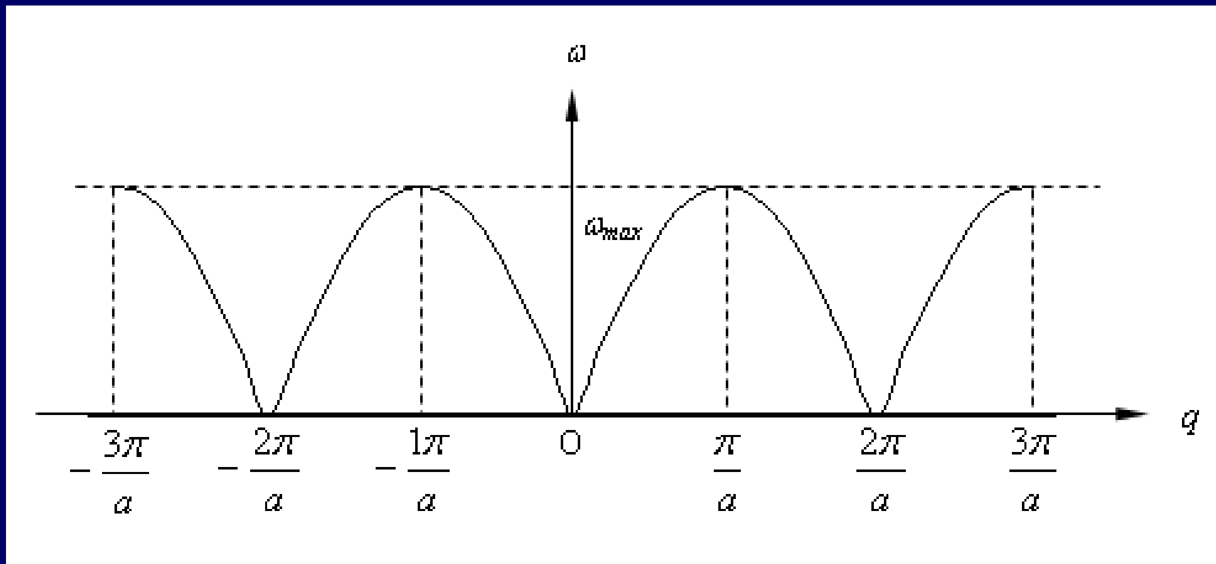
$|q| = \pm\frac{\pi}{a}$

B：短波极限

q增加，色散曲线逐渐偏离直线向下弯曲

$$|q| = \pm\frac{\pi}{a}$$ $\lambda=2a$ $\omega=\omega_{max}$,

C：色散关系的周期性和对称性

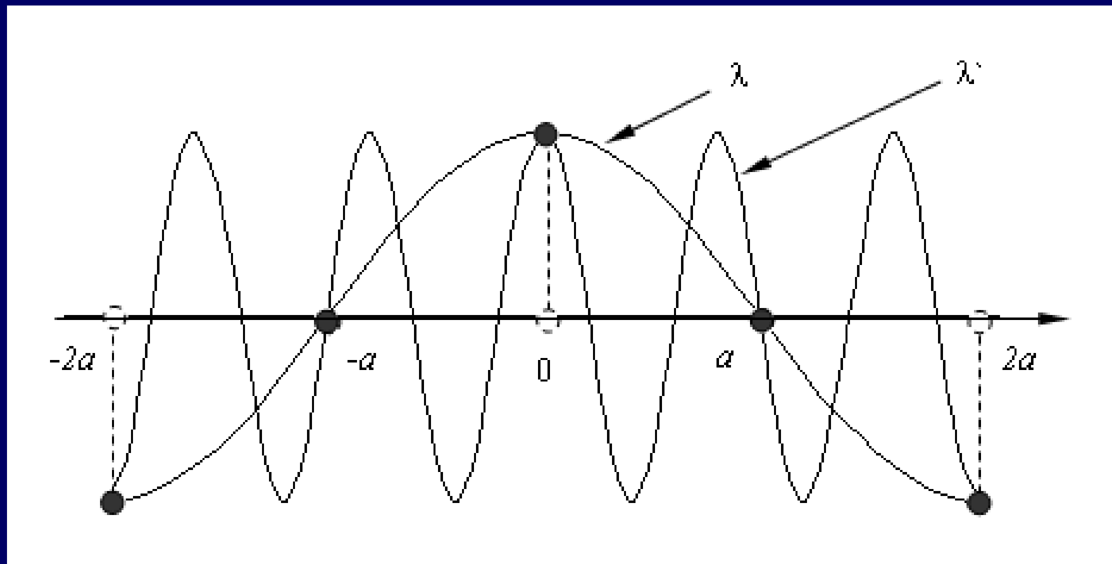


偶对称

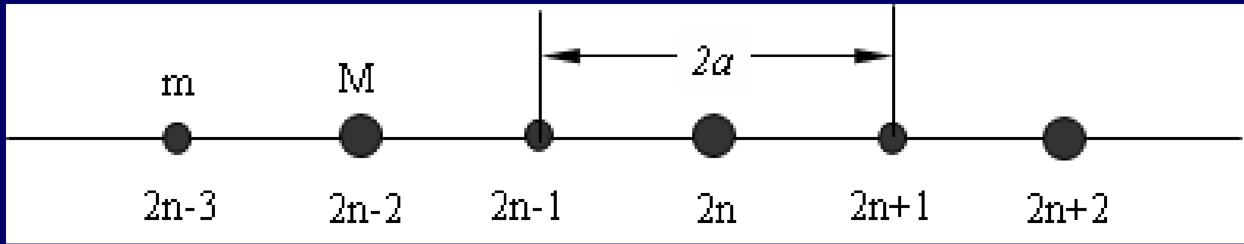
基本周期 $-\frac{\pi}{a} < q \le \frac{\pi}{a}$

其他周期 $q' = q + \frac{2\pi n}{a}$

例 $q' = \frac{5\pi}{2a} > \frac{\pi}{a} (\lambda' = \frac{4}{5} a)$



第二节　一维双原子晶格的振动



1.　运动方程

$$
\left.\begin{aligned}
m\ddot{x}_{2n+1} &= \beta\left(x_{2n+2}+x_{2n}-2x_{2n+1}\right)\\
M\ddot{x}_{2n} &= \beta\left(x_{2n+1}+x_{2n-1}-2x_{2n}\right)
\end{aligned}\right\}
$$

$$
\left.\begin{aligned}
x_{2n+1} &= Ae^{i(q(2n+1)a-\omega t)}\\
x_{2n} &= Be^{i(q2na-\omega t)}
\end{aligned}\right\}
$$

A、B分别为m、M原子的振幅，*q*为波矢

2. 色散关系

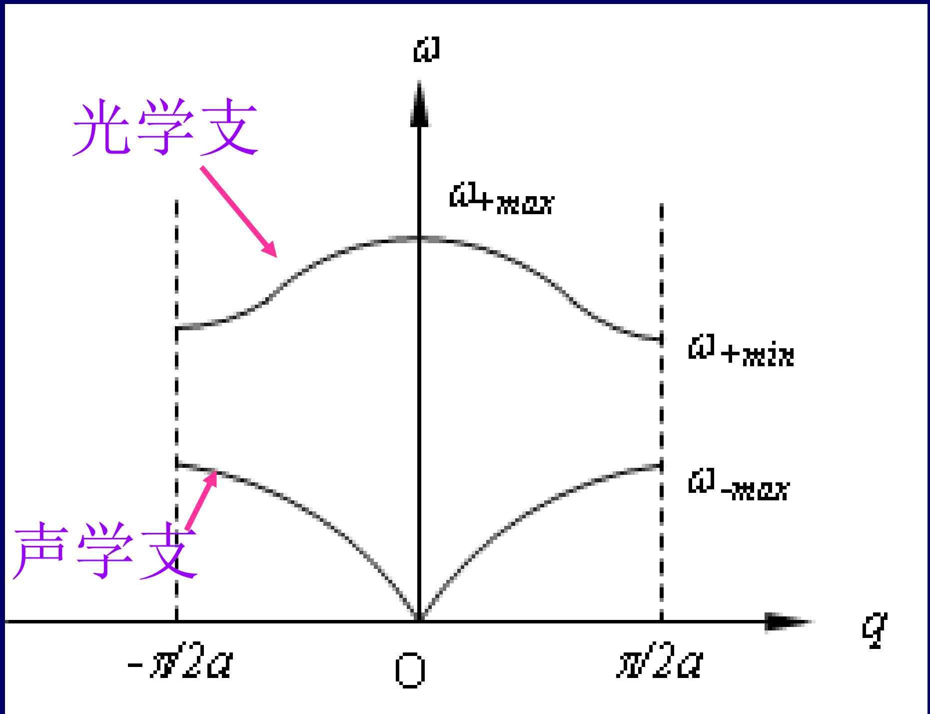
$$\left.\begin{aligned}(m\omega^2-2\beta)A+2\beta\cos(qa)B=0\\(M\omega^2-2\beta)B+2\beta\cos(qa)A=0\end{aligned}\right\}$$

有非零解，系数行列式为零

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

$$\omega^2=\frac{\beta}{Mm}\left[(M+m)\pm\sqrt{M^2+m^2+2Mm\cos(2qa)}\right]$$

$$\left.\begin{aligned}\omega_+^2 &= \frac{\beta}{Mm}\left[(M+m)+\sqrt{M^2+m^2+2Mm\cos(2qa)}\right]\\ \omega_-^2 &= \frac{\beta}{Mm}\left[(M+m)-\sqrt{M^2+m^2+2Mm\cos(2qa)}\right]\end{aligned}\right\}$$



声学支的振动

$$\omega_-^2 = \frac{\beta}{Mm}\left[(M+m) - \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm\cos(2qa)}\right]$$

$$= \frac{\beta}{Mm}\left\{(M+m) - \left[(M+m)^2 - 2Mm(1-\cos(2qa))\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

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

x<<1

$$(1+x)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{1}{2}x$$

$$\omega_- = \left(\frac{2\beta}{M+m}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\sin(qa)\right|$$

$\sin(qa) \approx qa$

长波极限 q→0，λ→∞

$$\sin(qa) \approx qa$$

$$\omega_{-} = \left(\frac{2\beta}{M+m}\right)^{\frac{1}{2}} |qa|$$

$$\left.\begin{aligned} (m\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta\cos(qa)B = 0 \\ (M\omega^2 - 2\beta)B + 2\beta\cos(qa)A = 0 \end{aligned}\right\}$$

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{-} = \frac{2\beta\cos(qa)}{2\beta - m\omega_{-}^2} = 1$$

原胞中两种原子运动完全一致

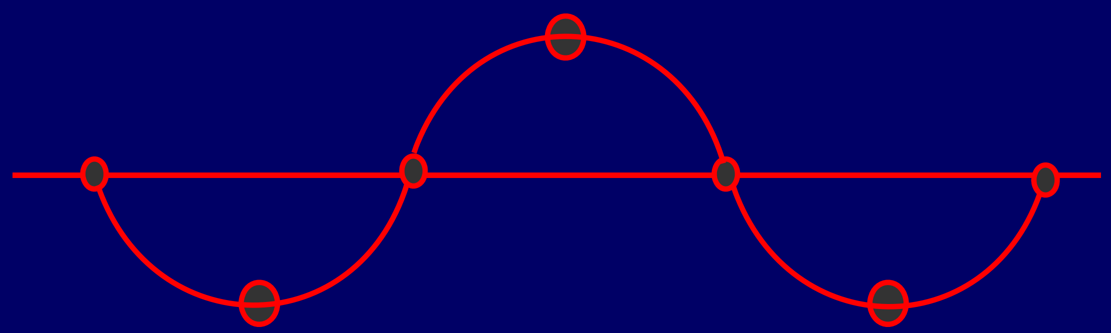
长声学波时，声学波实际代表原胞质心的振动

短波极限 $q = \pm \dfrac{\pi}{2a}$

$$\omega_{-} = \omega_{-\max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}$$

A=0，但B≠0

短波极限，轻原子不振动，重原子振动



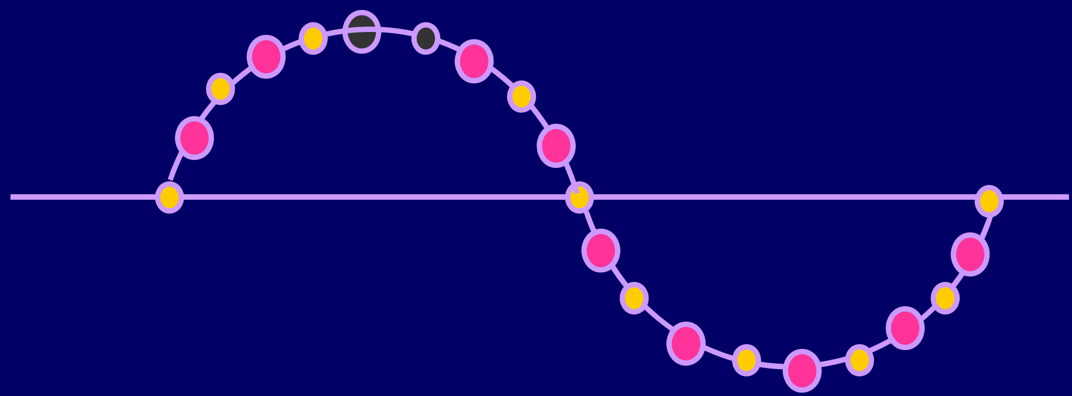
一般情况 *0<|q|<π/2a*

$$m\omega_-^2 < M\omega_{-\max}^2 = 2\beta$$

cos(qa)>0

$$\left(\frac{A}{B}\right)_- = \frac{2\beta\cos(qa)}{2\beta - m\omega_-^2} > 0$$

声学波相邻原子沿同一方向振动



光学支的振动

$$\omega_+^2 = \frac{\beta}{Mm}\left[(M+m) + \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm\cos(2qa)}\right]$$

$$= \frac{\beta}{Mm}\left\{(M+m) + \left[(M+m)^2 - 2Mm(1-\cos(2qa))\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

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

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

$$\omega_{+} = \omega_{+\max} = \left[\frac{2\beta(M+m)}{Mm}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{2\beta}{Mm/(M+m)}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{2\beta}{u}\right]^{\frac{1}{2}}$$

长波极限 q→0

$$\sin^2(qa) \approx 0$$

$$\omega_{+} = \omega_{+\max} = \left[\frac{2\beta(M+m)}{Mm}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{2\beta}{Mm/(M+m)}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{2\beta}{u}\right]^{\frac{1}{2}}$$

折合质量： *u=Mm/(M+m)*

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

$$mA + MB = 0$$

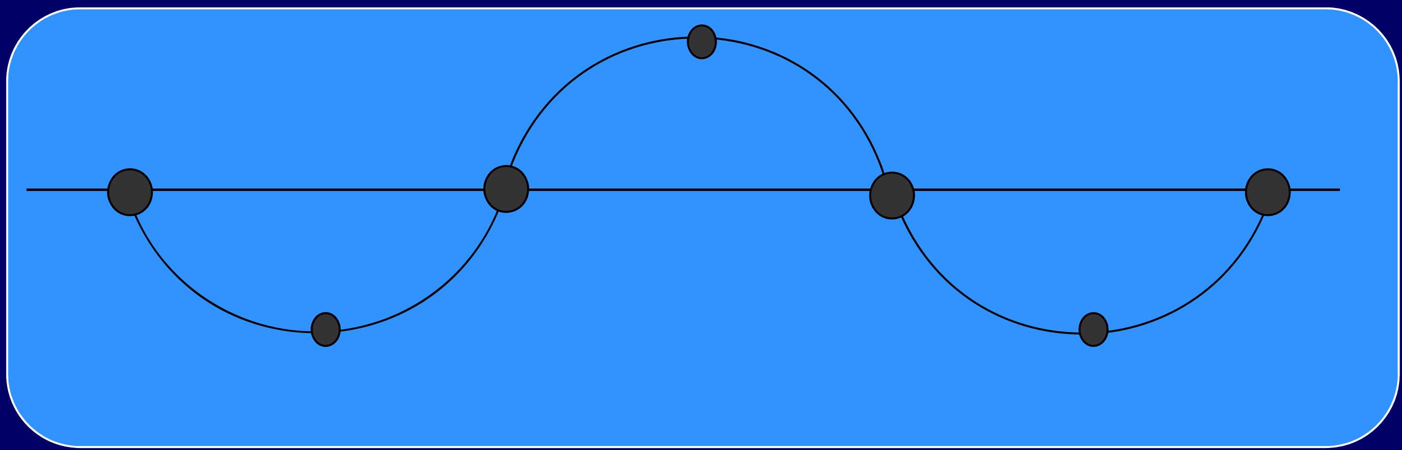
长光学波，异类原子反向振动，原胞质心不动

短波极限 $q = \pm \dfrac{\pi}{2a}$

$$\omega_{+} = \omega_{+\min} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$$

B=0，但A≠0

短波极限，重原子不振动，轻原子振动



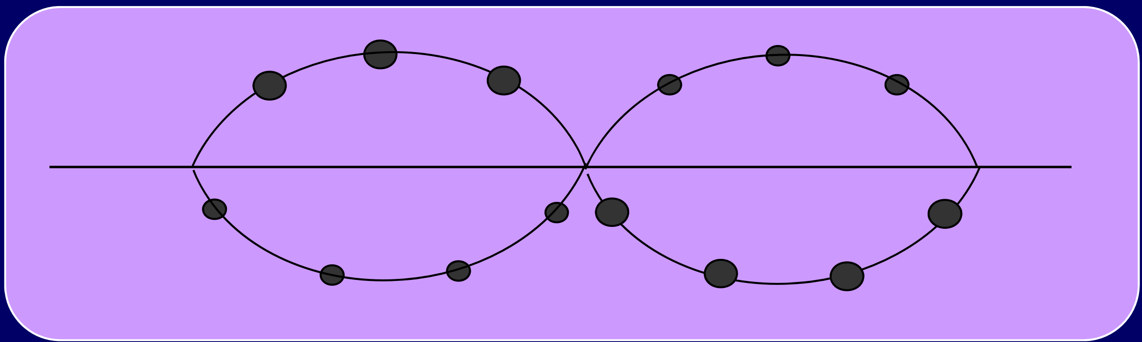
一般情况： *0<|q|<π/2a*

$$m\omega_{+}^{2} > m\omega_{+\min}^{2} = 2\beta$$

cos(qa)>0

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{+} = \frac{2\beta\cos(qa)}{2\beta - m\omega_{+}^{2}} < 0$$

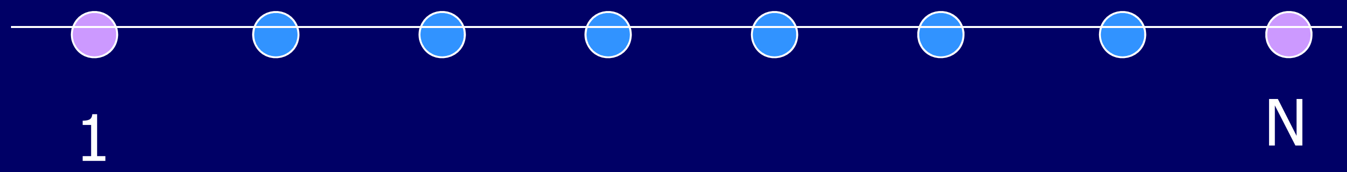
光学波相邻原子沿相反方向振动



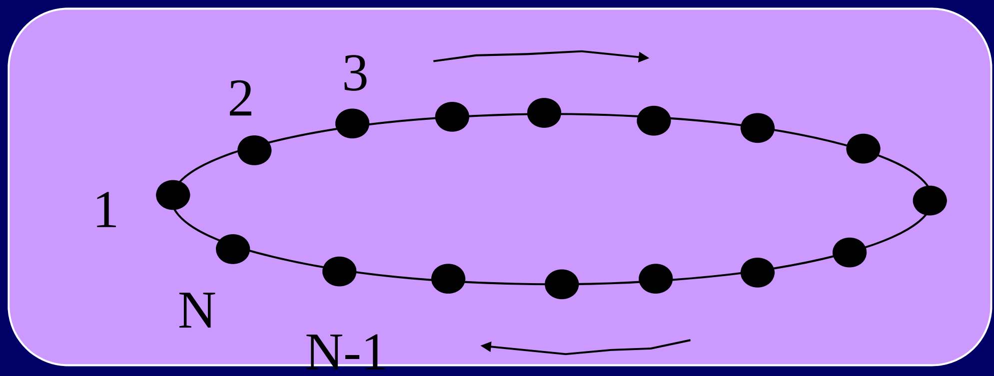
第三节 周期边界条件与格波数

实际晶体由有限个原子组成，
必须考虑在一定边界条件下格波波矢的取值范围

周期边界条件



波恩和卡门
边界条件



一维布拉菲格子

边界条件 $x_1 = x_{N+1}$

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= Ae^{i(qa-\omega t)} \\ x_{N+1} &= Ae^{i[q(N+1)]a-\omega t)} \end{aligned}\right\}$$

$$e^{iqNa} = 1 \qquad qNa=2\pi S$$

$$-\frac{\pi}{a} < q \le \frac{\pi}{a} \qquad -\frac{N}{2} < S \le \frac{N}{2}$$

*S*只能取*N*个值，因而*q*也只能取*N*个值

一维复式格子

*S*只能取*N*个值，因而*q*也只能取*N*个值

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

晶格振动的格波数

几个基本概念

格波个、支数(1维)

原子自由度

原胞原子的自由度总数

晶体原胞的自由度总数

一维，N个原胞

布拉菲格子： N个格波

复式格子： 有N个q值

每个q有两个频率：
一声，一光，
共有2N个格波

总结

格波的支数=每个原胞中原子的自由度总数

每支格波包含的格波数=晶体中的原胞数

总的格波数=晶体中原子的自由度总数

例：二维晶体中有10个原胞，每个原胞有4个原子。

三维晶体中有N个原胞，每个原胞有n个原子。

第四节 晶格振动的量子化与声子

晶格振动 → 格波 → 简谐波 → 独立模式 → 独立简谐振子 → 声子

晶格振动一般解的简正表示

$$x_n = \sum_q A_q e^{i(qna-\omega t)} = \sum_q A_q e^{iqna} e^{-i\omega t} = \sum_q \sqrt{N} A_q e^{-i\omega t} \frac{e^{iqna}}{\sqrt{N}}$$

$$a_q = \sqrt{N} A_q e^{-i\omega t}$$

$$b_{nq} = \frac{e^{iqna}}{\sqrt{N}}$$

$$x_n = \sum_q a_q b_{nq}$$

$$\left.\begin{aligned}\sum_n b_{nq'} \cdot b_{nq}^* &= \sum_n \frac{e^{i(q'-q)an}}{N} = \delta_{qq'} \\ \sum_q b_{n'q} \cdot b_{nq}^* &= \sum_q \frac{e^{iqa(n'-n)}}{N} = \delta_{nn'}\end{aligned}\right\}$$

$$a_q = \sum_n x_n \frac{e^{-iqna}}{\sqrt{N}} = \sum_n x_n b_{nq}^*$$

晶格振动总能量的简正表示

动能

$$T=\frac{m}{2}\sum_n \dot{x}_n^2=\frac{m}{2}\sum_n \dot{x}\dot{x}^* =\frac{m}{2}\sum_{nqq'}\dot{Q}_q\frac{e^{iqna}}{\sqrt{N}}\cdot\dot{Q}^*_{q'}\frac{e^{-iq'na}}{\sqrt{N}}$$

$$=\frac{m}{2}\sum_{nqq'}\dot{Q}_q\cdot\dot{Q}^*_{q'}\frac{e^{i(q-q')na}}{N}=\frac{m}{2}\sum_q \dot{Q}_q\cdot\dot{Q}^*_q$$

势能

$$U(x_1x_2\ldots x_n)=U_0+\sum_i\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)x_i+\frac{1}{2}\sum_{ij}\beta_{ij}x_ix_j$$

总能量

$$H = T + U = \frac{m}{2}\sum_q [\dot{a}_q \cdot \dot{a}_q^* + \omega^2(q) a_q^* a_q]$$

$$H = \frac{m}{2}\sum_q (\dot{Q}_q^2 + \omega^2 Q_q^2)$$

$$\frac{m}{2}(\dot{Q}_q^2 + \omega^2 Q_q^2)$$

*N*个独立的谐振子的总能量

$E = \sum_{l=1}^{3Nn} (n_l + \frac{1}{2}) \eta \omega_l$

声子

谐振子能量

$$\varepsilon_l = (n_l + \frac{1}{2}) \eta \omega_l$$

三维情况下

$$E = \sum_{l=1}^{3Nn} (n_l + \frac{1}{2}) \eta \omega_l$$

晶格振动的能量是量子化的

晶格振动的能量子称为“声子”，
它是晶格振动能量的最小单位。

第五节 晶格比热

比热定义：$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

一、晶格比热的量子理论

思想：晶格振动的能量是量子化的，

振动频率为ω的一个谐振子能量为：

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

求出总能量：$$\overline{E} = \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1}\right)\rho(\omega)d\omega$$

$\rho(\omega)d\omega$ 表示角频率在ω~$\omega+d\omega$间的格波数

$$C_V = \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\eta\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\dfrac{\eta\omega}{k_B T}}{\left(\exp\dfrac{\eta\omega}{k_B T}-1\right)^2}\rho(\omega)d\omega$$

温度很高时

$$C_V = 3Nk_B$$

比热为常数，
与杜隆-珀替定律一致

温度很低时

$$C_V = k_B\sum_{l=1}^{3N}\left(\frac{\eta\omega_l}{k_B T}\right)^2 \exp-\frac{\eta\omega_l}{k_B T}$$

比热随温度的降低
而迅速减少

与实验相符

如何确立 $\rho(\omega)$

二、 爱因斯坦模型

思想：晶体中所有的原子都以同种频率振动

$$C_V = 3Nk_B\left(\frac{H_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\frac{H_E}{T}}{\left(\exp\frac{H_E}{T}-1\right)^2}$$

其中

$$H_E = \frac{\eta\omega}{k_B}$$

高温下实验符合得也很好

低温下与实验只能定性地符合

因为ω一般在红外区域，忽略了低频的影响所至。

三、 德拜模型

思想：布拉菲晶格看作是各向同性的连续介质

$$C_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2} = 3Rf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

其中

$$f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2}$$

温度越低符合得越好

因为非常低温下，主要是长波激发，晶格看作连续介质。在高温下，有长波、有短波，有声学波，有光学波，不能再把晶格看作连续介质