

第三章

晶格振动

Lattice Vibration

固体物理的研究范式之一：波在介质中的传播问题

Dispersion relation 色散关系

Dispersion relations describe the interrelations of wave properties like wavelength, frequency, velocities et.al

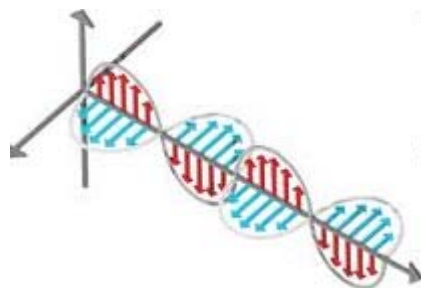
色散关系描述波在传播过程中波长、频率、速度等等的关系。（在我们的课程中主要指频率（对于物质波来说对应于能量）与波数的关系）

Dispersion may be caused either by geometric boundary conditions (waveguides, shallow water) or by interaction of the waves with the transmitting medium. Elementary particles, considered as matter waves, have a nontrivial dispersion relation even in the absence of geometric constraints and other media.

色散有时是由几何边界条件引起的，有时由波传播的介质决定。基本粒子，也可以认为是物质波的色散关系即使在没有边界条件或者传播媒介时也不一定是线性的。

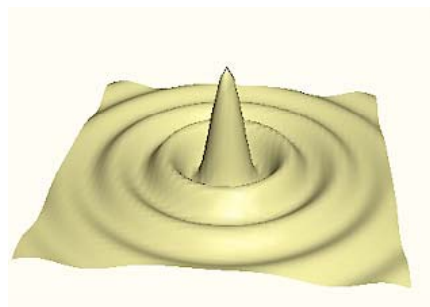
真空中的电磁波？

$$\omega = ck.$$



真空中的电子？

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}.$$



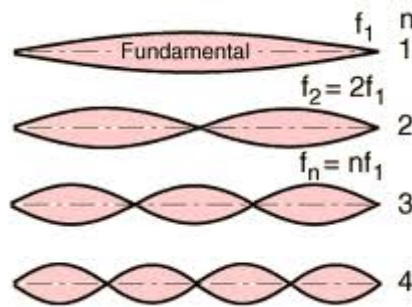
水波

$$\omega = \sqrt{gk},$$



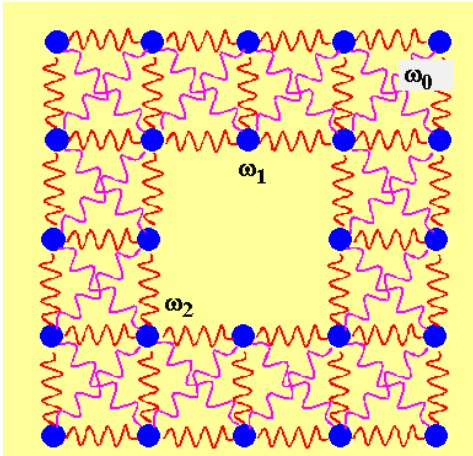
弦波

$$\omega = k\sqrt{\frac{T}{\mu}}$$



固体？

我们这一章将研究原子振动波在固体中的传播问题



晶格的振动对应固体的什么宏观性质？

固体热容，热膨胀，热传导，融化，
声的传播，电导率，压电现象，
某些光学和介电性质，
位移性相变，
超导现象

第三章 晶格振动

- 3.1 晶格振动的经典理论**
- 3.2 晶格振动的量子化—声子**
- 3.3 固体热容的量子理论**
- 3.4 非简谐效应：晶体的热膨胀和热传导**
- 3.5 晶格振动的实验研究**

固体的许多性质都可以基于静态模型来理解（即晶体点阵模型），即认为构成固体的原子在空间做严格的周期性排列，在该框架内，我们讨论了X光衍射发生的条件，求出了晶体的结合能，以后还将在此框架内，建立能带论，计算金属大量的平衡性质。然而它只是实际原（离）子构形的一种近似，因为原子或离子是不可能严格的固定在其平衡位置上的，而是在固体温度所控制的能量范围内在平衡位置附近做微振动。只有深入地了解了晶格振动的规律，更多的晶体性质才能得到理解。如：固体热容，热膨胀，热传导，融化，声的传播，电导率，压电现象，某些光学和介电性质，位移性相变，超导现象，晶体和辐射波的相互作用等等。

晶格振动的研究始于固体热容研究，19 世纪初人们就通过

Dulong-Petit 定律

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B, (\bar{E} = 3N_A k_B T)$$

认识到：**热容量是原子热运动在宏观上的最直接表现**，然而直到20世纪初才由Einstein 利用Plank量子假说解释了固体热容为什么会随温度降低而下降的现象（1907年），从而推动了固体原子振动的研究，1912年玻恩(Born, 1954年 Nobel物理学奖获得者)和冯卡门 (Von-Karman)发表了论晶体点阵振动的论文，首次使用了周期性边界条件，但他们的研究当时被忽视了，因为同年发表的更为简单的Debye热容理论（弹性波近似）已经可以很好的说明当时的实验结果了，但后来更为精确的测量却表明了Debye模型不足，所以1935年Blakman才重新利用Born和Von-Karman近似讨论晶格振动，发展成现在的晶格动力学理论。**后来黄昆先生在晶格振动研究上成就突出，特别是1954年和Born共同写作的《晶格动力学》一书已成为该领域公认的权威著作。**

我国科学家黄昆院士在晶格振动理论上做出了重要贡献。



黄昆院士简介：（摘录）

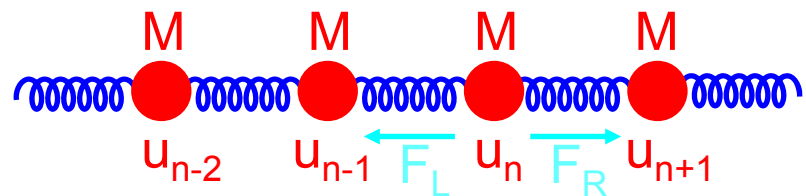
1945-1947年，在英国布列斯托（Bristol）大学物理系学习，获哲学博士学位；发表《稀固溶体的X光漫散射》论文，理论上预言“**黄散射**”。

1948-1951年，任英国利物浦大学理论物理系博士后研究员，这期间建立了“**黄方程**”，提出了**声子极化激元**的概念，并与李爱扶（A.Rhys）建立了**多声子跃迁**理论。

1947-1952年，与玻恩教授合著《**晶格动力学**》一书（英国牛津出版社，1954年）。（2006年中文版）

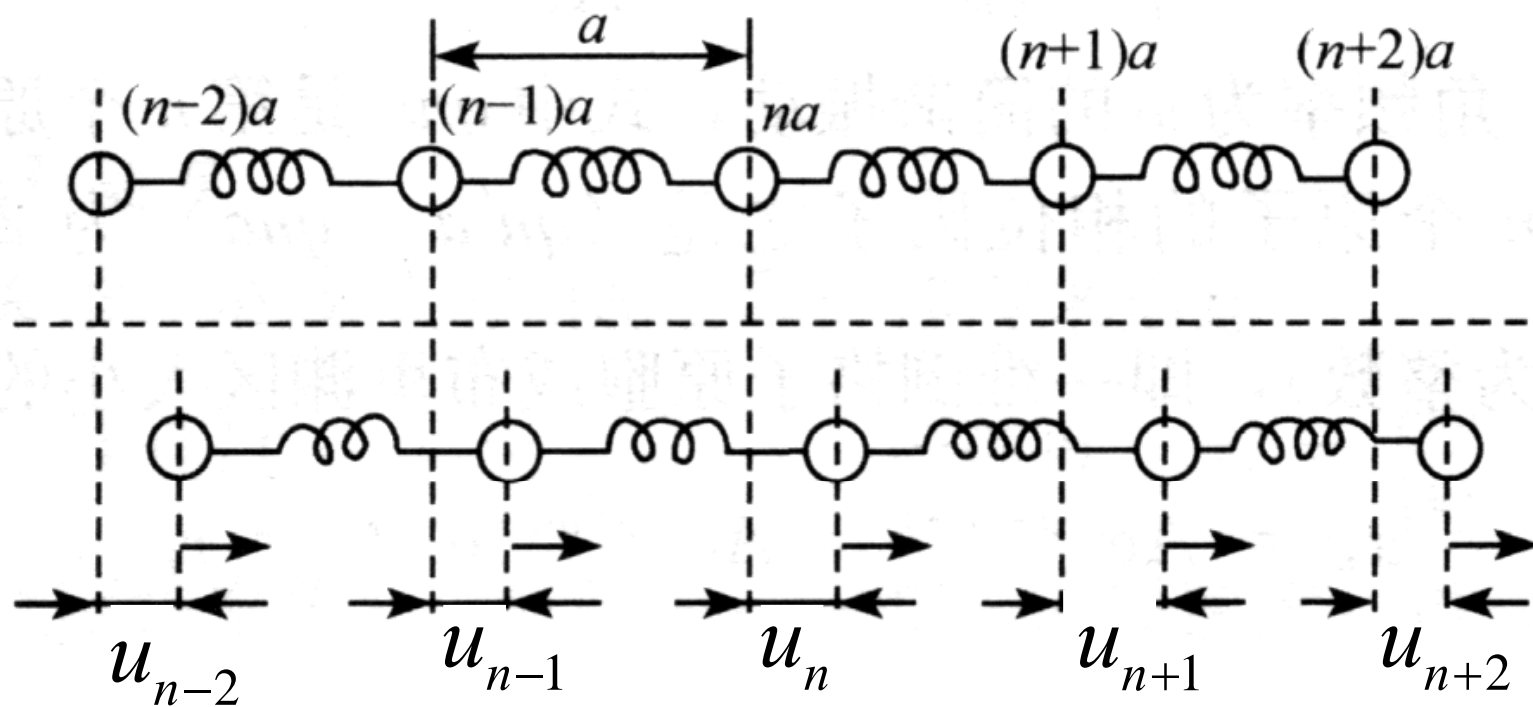
黄昆对晶格动力学和声子物理学的发展做出了卓越的贡献。他的名字与多声子跃迁理论、X光漫散射理论、晶格振动长波唯象方程、二维体系光学声子模联系在一起。他是“极化激元”概念的最早阐述者。

一. 一维单原子链的振动



运动方程:

考虑 N 个质量为 m 的同种原子组成的一维单原子链的。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



为了建立起运动方程，我们首先要对原子之间的相互作用力做些讨论，设在平衡时，两原子的相互作用势为 $V(a)$ ，产生相对位移（例如 $\delta = u_{n+1} - u_n$ ）后势能发生变化是 $V(a+\delta)$ ，将它在平衡位置附近做泰勒展开：

$$V(r) = V(a + \delta) = V(a) + \left(\frac{dV}{dr} \right)_a \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dr^3} \right)_a \delta^3 + \dots$$

首项是常数，可取为能量零点，由于平衡时势能取极小值，第二项为零，**简谐近似下，我们只取到第三项，即势能展开式中的二阶项（ δ^2 项），而忽略三阶及三阶以上的项，显然，这只适用于微振动，即 δ 值很小的情况。**

引入恢复力常数 $\beta = \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a$ ($\beta > 0$) 则 $V(r) = \frac{1}{2} \beta \delta^2$

$$f = -\frac{dV}{dr} = -\beta \delta$$

相当于把相邻原子间的相互作用力看作是正比于相对位移的**弹性恢复力**。

✿ 对势能面 $E_{tot}(\{\mathbf{R}\})$ 在平衡位置 $\{\mathbf{R}_0\}$ 处进行泰勒展开

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot}^0(\{\mathbf{R}_0\}) + \sum_i \left. \frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i} \right|_{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0}} \mathbf{u}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right|_{\substack{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0} \\ \mathbf{R}_j=\mathbf{R}_{j,0}}} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j + \mathcal{O}(\mathbf{u}^2) \quad (6)$$

✿ $\{\mathbf{R}\}$ 代表各个原子核的坐标。显然，平衡时原子受力（总能量对原子坐标一阶导）为零，

$$\left. \frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i} \right|_{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0}} = 0 \quad (7)$$

✿ \mathbf{u}_i 代表原子 i 偏离平衡位置的位移：

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i,0} \quad (8)$$

✿ 简谐近似 (*harmonic approximation*) 在总能量的展开中只保留二阶项，

$$E_{tot}^{harm}(\{\mathbf{R}\}) = E_0(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right|_{\substack{\mathbf{R}_i=\mathbf{R}_{i,0} \\ \mathbf{R}_j=\mathbf{R}_{j,0}}} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \quad (9)$$

☞ 简谐近似下，总能量是 \mathbf{u} 的二次函数。

一些相互作用势及其简谐近似

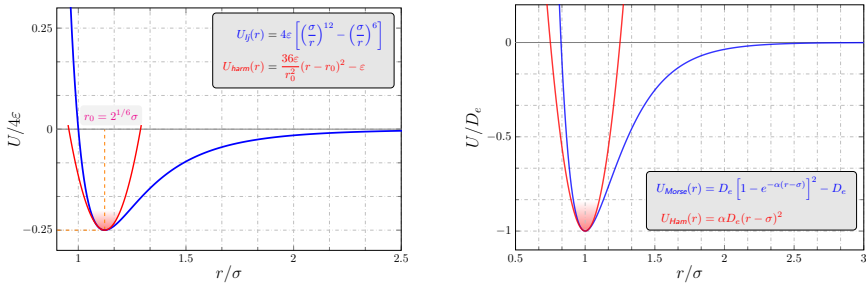


图 - (左) 兰纳—琼斯势和 (右) Morse 势 (蓝实线) 以及其简谐近似 (红实线)。

✿ 显然，简谐近似的好坏取决于原子核位移 $|u|$ 的大小，或者是我们关心的物理现象的能量尺度 (图中红色阴影区)。

- ☞ 一般原子相互作用强度在几个 eV 的量级，而室温 $300\text{ K} \approx 26\text{ meV}$ ，此时简谐近似是比较合理的。
- ☞ 温度升高，非谐效应 (anharmonicity) 逐渐明显，简谐近似不再成立！

如只考虑最近邻原子间的相互作用，第 n 个原子受到的力：

$$f_n = f_1 + f_2 = -\beta(u_n - u_{n+1}) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

于是第 n 个原子的运动方程可写为：

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

最近邻近似下，一维单原子链简化为质量为 m 的小球被弹性系数为 β 的无质量弹簧连接起来的弹性链

一维原子链上的每个原子，忽略边界原子的区别，应有同样的方程，所以它是和原子数目相同的 **N个联立的线性齐次方程**。

方程的解：这样的线性齐次方程应有一个波形式的解：

$$u_{nq} = A e^{i(\omega t - naq)}$$

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

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。

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

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

解得 $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} aq \right|$ —— 色散关系
Dispersion curves

这里 ω 可正可负，我们取正值，因为在物理上频率应大于对于零。

这个结果与 n 无关，说明 N 个方程都有同样结果，即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 。

该结果还表示：只要 ω 和 q 满足上述关系，试解就是联立方程的解。通常把 ω 和 q 的关系称作色散关系。

均匀介质中弹性振动的运动方程：

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

其中 E 为弹性模量， ρ 为介质线密度。

试解：

$$u(x, t) = A e^{i(\omega t - xq)}$$

$$\omega^2 = \frac{E}{\rho} q^2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{E}{\rho}} q$$

均匀介质中的色散关系

$$u_{nq} = Ae^{i(\omega t - naq)}$$

连续介质弹性波： $Ae^{i(\omega t - xq)}$

这个解表示晶体中所有原子都按照同一频率振动。相邻原子相位差为 aq 。

从形式上看，格波与连续介质弹性波完全类似，但连续介质弹性波中的 \mathbf{x} 是可以连续取值的；而在格波中只能取 \mathbf{na} 格点位置这样的孤立值。

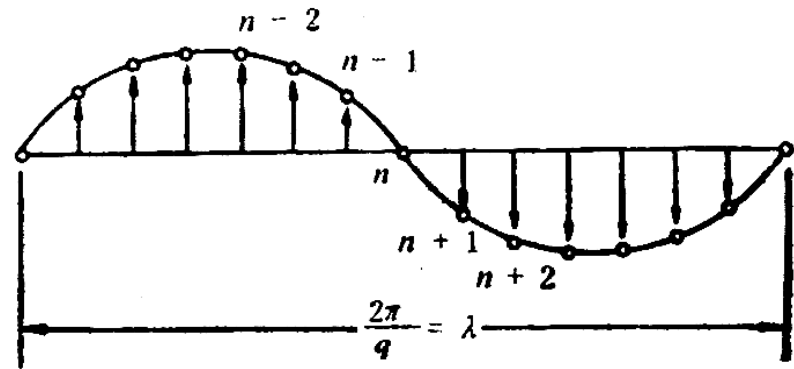
解的物理意义：格波 $u_{nq} = Ae^{i(\omega t - naq)}$

原子振动以波的方式在晶体中传播。当两原子相距 $\frac{2\pi}{q}$ 的整数倍时，两原子具有相同的振幅和位相。

如： $ma = na + \frac{2\pi}{q}l, (m, n, l \text{ 都是整数})$ 。

$$\begin{aligned} \text{有： } u_m &= A \exp[i(\omega t - maq)] = A \exp[i(\omega t - naq)] \underbrace{\exp(-i2\pi l)}_{=1} \\ &= A \exp[i(\omega t - naq)] = u_n \end{aligned}$$

该解表明：**晶体中所有原子共同参与的振动，以波的形式在整个晶体中传播，称为格波。**



$$u_{nq} = Ae^{i(\omega t - naq)}$$

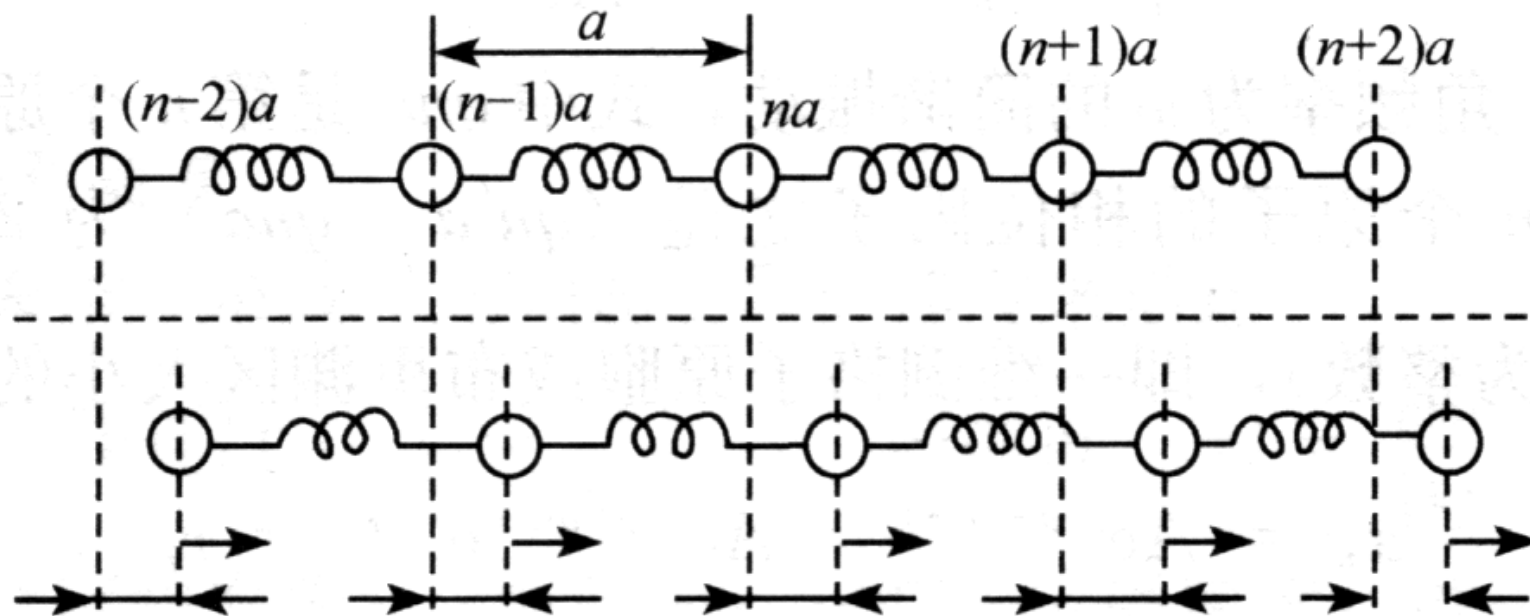
如： $q = q + \frac{2\pi}{a} \cdot m$ (m是整数)。

解不变

因此

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

? 一维链的第一步里渊区 $|\vec{G}_n| = n \frac{2\pi}{a}$



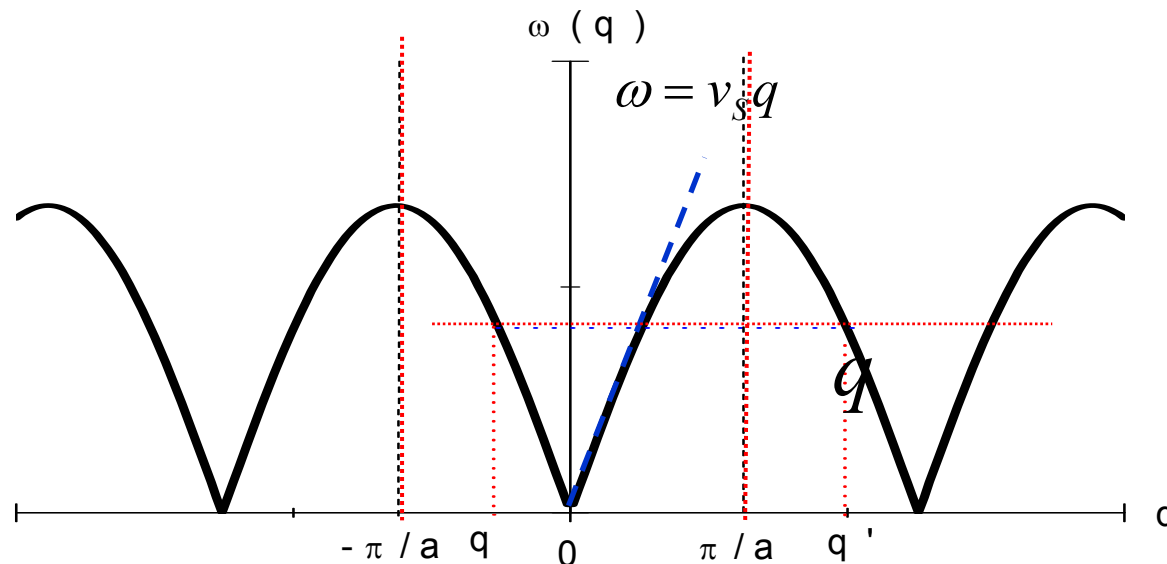
第一布里渊区里的色散关系:

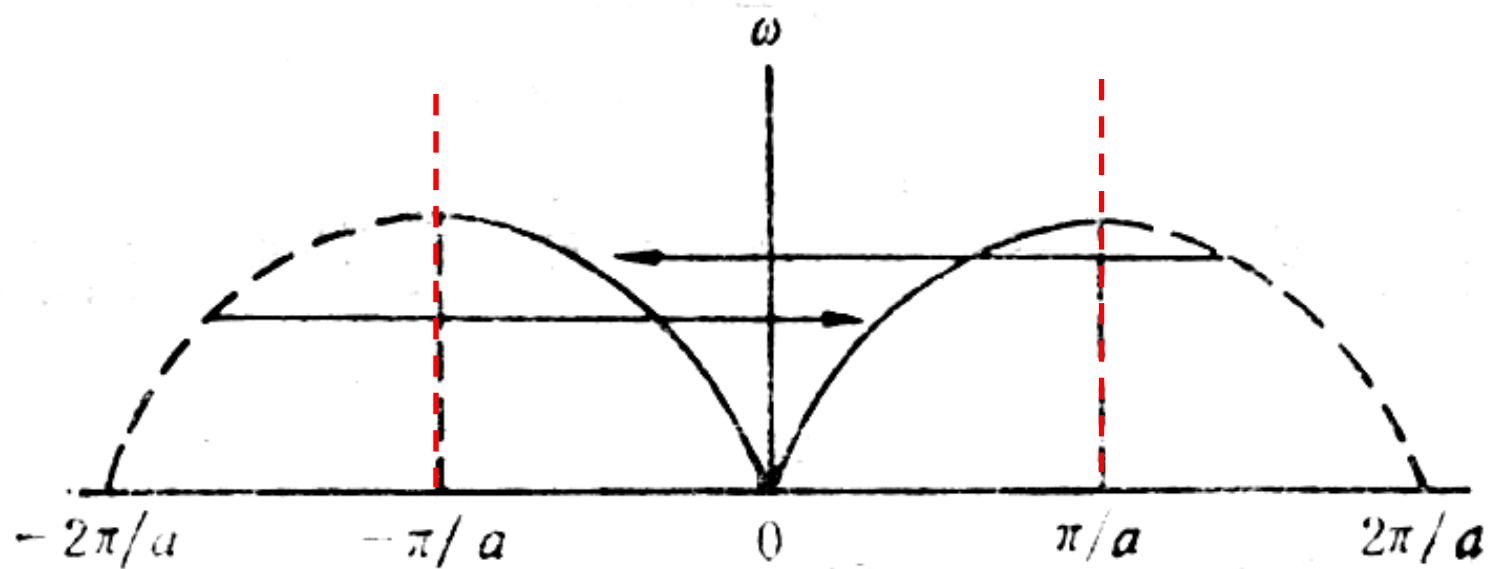
★ 分立原子集体振动形成的格波与连续介质中的弹性波相比，色散关系发生了色散，偏离了线性关系，而且具有周期性和反射对称性

$$\omega\left(q + \frac{2\pi}{a}n\right) = \omega(q)$$

$$\omega(q) = \omega(-q)$$

在波矢空间





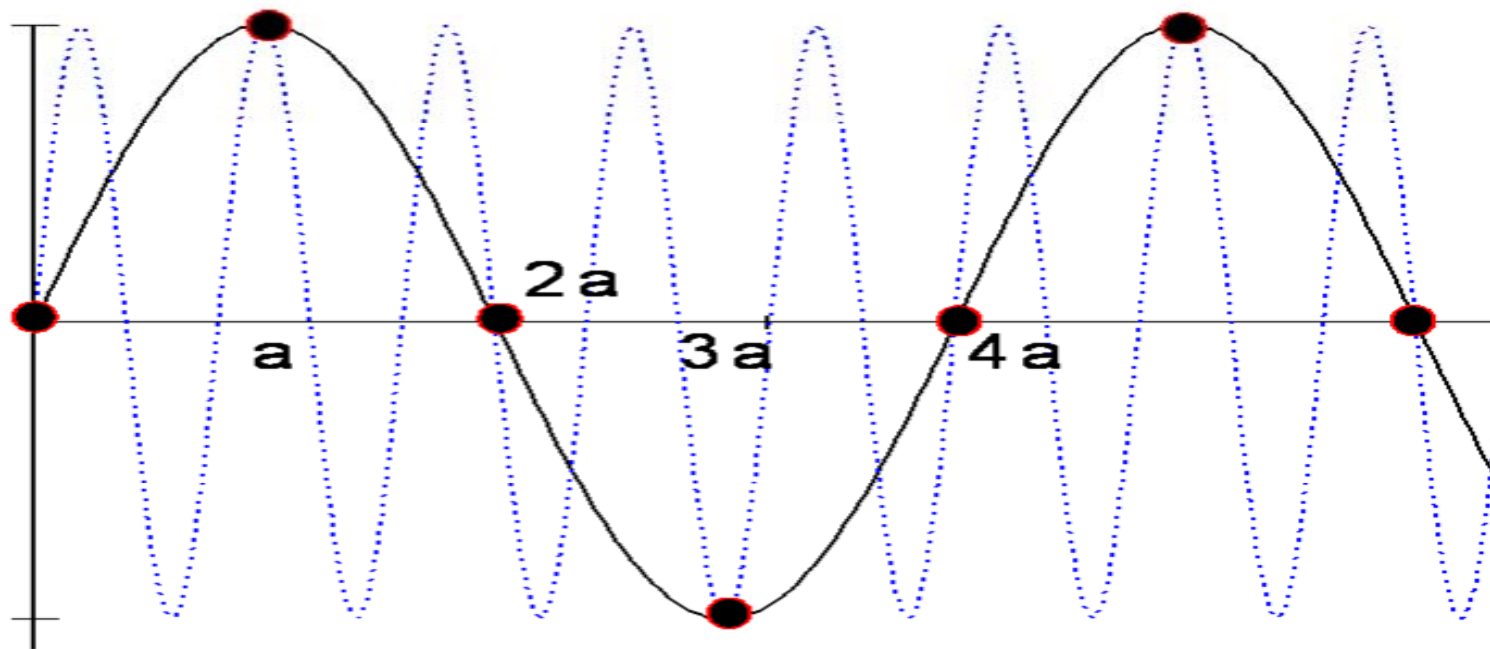
该图表明了波矢的等价性，是以移动一个倒格矢量为准。

$$|\vec{G}_n| = n \frac{2\pi}{a}$$

$$\lambda_1 = 4a \quad q_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} = \frac{\pi}{2a}$$

$$\lambda_2 = \frac{4}{5}a \quad q_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2} = \frac{5\pi}{2a}$$

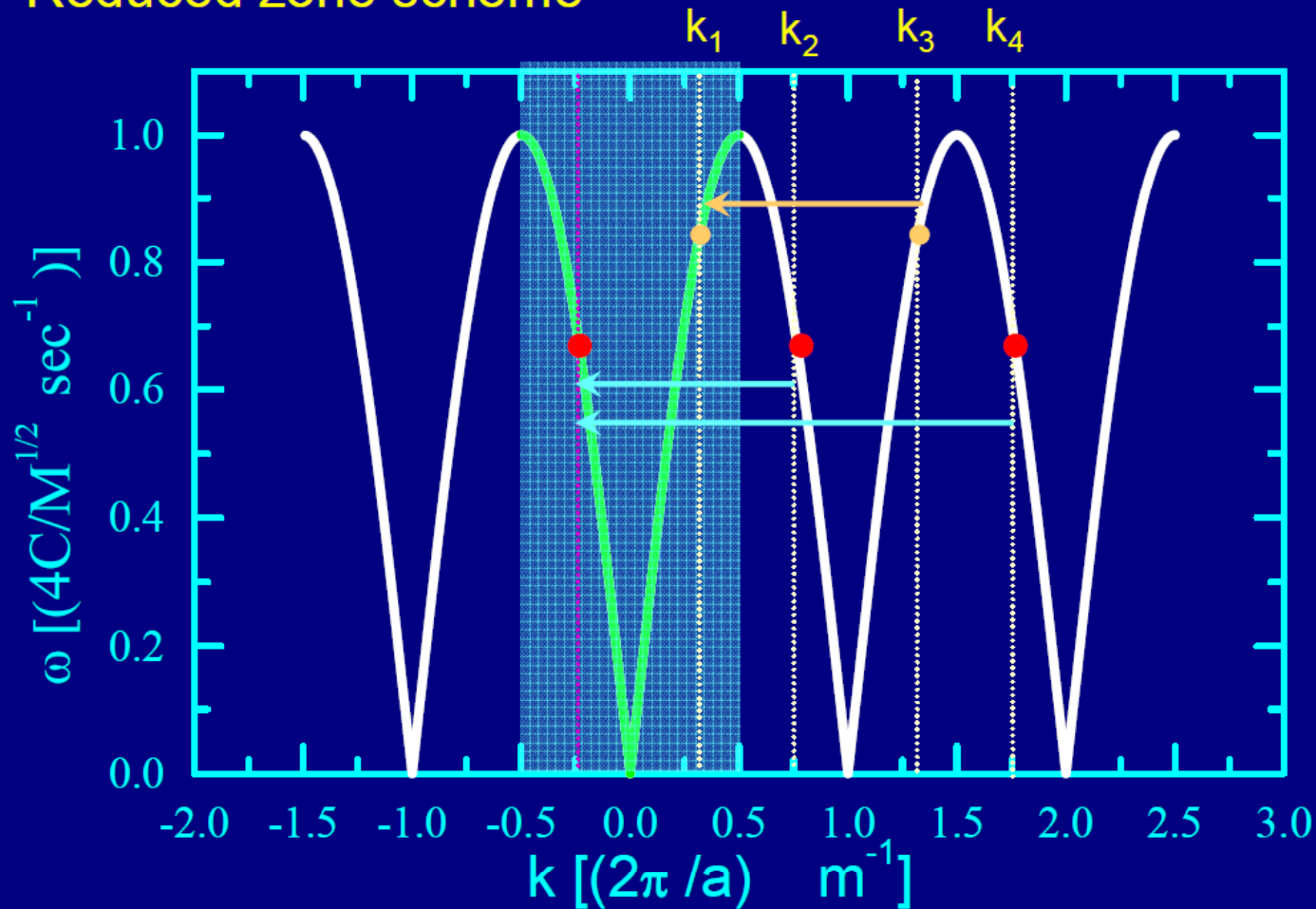
由蓝线所代表的波不能给出比黑线更多的信息，为了表示这个运动，只需要大于 $2a$ 的波长。



由图明显看出两个不同波长的格波只表示晶体原子的一种振动状态， q 只需要在第一布里渊区内取值即可，这是与连续介质弹性波的重大区别。

The displacement can always be described by a wavevector within the first BZ.

Reduced zone scheme



Consider that \mathbf{k} 's range over all reciprocal space, the expression for $\omega(\mathbf{k})$ is periodic.

All the information is in the first Brillouin zone : the rest is repeated with periodicity $2\pi/a$ – that is, the frequencies are the same for $\omega(\mathbf{k})$ and $\omega(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ where \mathbf{G} is any reciprocal lattice vector

$$= \mathbf{n} \times \frac{2\pi}{a}$$

Periodicity in reciprocal space

In fact, the motions of atoms with wavevector $\vec{\mathbf{k}}$ is **identical** to the motion with wavevector $\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{G}}$.

All independent vibrations are described by $\vec{\mathbf{k}}$'s inside BZ.

周期性边界条件 (Born-Karman 边界条件)

上面求解假定原子链无限长，这是不现实的，确定何种边界条件才既能使运动方程可解，又能使结果符合实际晶体的测量结果呢？**Born-Karman 最早利用周期性边界条件解决了此问题，成为固体理论的一个典范。**

所谓周期性边界条件就是将一有限长度的晶体链看成无限长晶体链的一个重复单元，即： $u_{N+n} = u_n$

$$Ae^{i[\omega t - (N+n)aq]} = Ae^{i(\omega t - naq)} \quad \text{即：} e^{-iNaq} = 1$$

$\therefore q = \frac{2\pi}{Na} \cdot n$ $n =$ 任意整数，但考虑到 q 值的取值范围， **n 取值数目是有限的：只有布里渊区内的 N 个整数值。**

$$-\frac{\pi}{a} \leq \frac{2\pi}{Na} n < \frac{\pi}{a}$$

$$\therefore -\frac{N}{2} \leq n < \frac{N}{2}$$

周期性边界条件并没有改变方程解的形式，只是对解提出一定的条件， q 只可取 N 个不同的值，每个 q 对应着一个格波。

引入周期性边界条件后，波数 q 不能任意取值，只能取分立的值。在 q 轴上，相邻两个 q 的取值相距 $\frac{2\pi}{Na}$ ，

即在 q 轴上，每一个 q 的取值所占的空间为： $\frac{2\pi}{Na}$

所以， q 值的分布密度（单位长度上的模式数目）：

$$\rho(q) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} \quad L=Na \text{ 为晶体链的长度。}$$

第一布里渊区中波数 q 的取值总数等于晶体链的原胞个数，

即：晶格振动格波的总数 $=N \cdot 1 =$ 晶体链的总自由度数。

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

至此，我们可以有把握的说找到了原子链的全部振动模。

❁ 玻恩-冯·卡门边界条件 (*Born-von Karman boundary condition*) 规定

$$u_n = u_{N+n} \quad (22)$$

上式对(20)式中的 q 的取值有要求：⁵

$$e^{iqNa} = 1 \quad (23)$$

$$\Rightarrow q = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (24)$$

其中, $b = \frac{2\pi}{a}$ 即一维链的倒格矢基矢。

❁ 此外, 我们还可以把 q 限制在一维链的第一布里渊区中, 即

$$q \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \quad (25)$$

因为 $q + b$ 不影响式 (20) 的形式。

❁ 式(24)表明, 相邻 q 值间距 $\frac{1}{N} \frac{2\pi}{a}$, 因此第一布里渊区中共有 N 个 q 的取值。当然, 实际晶体可以认为 $N \rightarrow \infty$, 因此 q 的取值是准连续的。

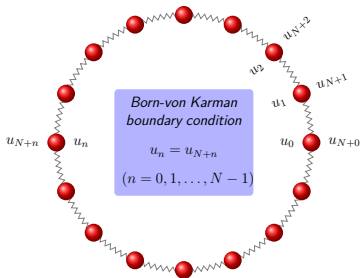


图 - 玻恩-冯·卡门边界条件, 也即周期性边界条件示意图。⁶

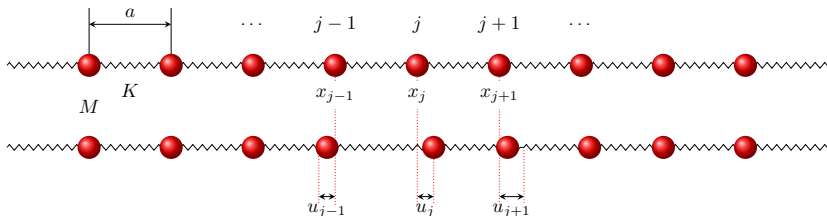
⁵当然, 零值边界条件对 q 的取值也有规定, 参见 Kittel 书第五章内容。

⁶https://en.wikipedia.org/wiki/Born%E2%80%93von_Karman_boundary_condition

一维单原子链

- 考虑 N 个质量为 M 的同种原子组成的等间距（原子间距为 a ）的一维原子链，假设相邻原子间用无质量弹簧（弹性系数为 K ）连接，第 j 个原子的位置可以写成：

$$R_j(t) = x_j + u_j(t) \quad (12)$$



其中， x_j 为平衡时第 j 个原子的位置， $u_j(t)$ 为该原子偏离平衡位置的位移。

$$x_j = ja \quad (j = 0, 1, \dots, N-1) \quad (13)$$

- 第 j 个原子受到 $j+1$ 和 $j-1$ 两个原子对其施加的力，即

$$M \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = K(u_{j+1} - u_j) + K(u_{j-1} - u_j) \quad (14)$$

- ✿ 式(14)中有两个特殊点： $j = 0$ 和 $j = N$ ，即一维链的两个边界，边界点的取值称为**边界条件** (*boundary condition*)。假设式(14)的解的形式为： $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$ ，代入式(14)

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} &= K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t} \\ \Rightarrow \omega^2 A_j &= \frac{K}{M}(2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \end{aligned} \quad (15)$$

边界条件

- ✿ 式(14)中有两个特殊点： $j = 0$ 和 $j = N$ ，即一维链的两个边界，边界点的取值称为**边界条件** (*boundary condition*)。假设式(14)的解的形式为： $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$ ，代入式(14)

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} &= K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t} \\ \Rightarrow \omega^2 A_j &= \frac{K}{M}(2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \end{aligned} \quad (15)$$

- ✿ **零值边界条件** (*zero boundary condition, ZBC*) :

$$u_0 = u_N = 0 \quad \Rightarrow \quad A_0 = A_N = 0; \quad (16)$$

上式实际上是要求解的形式是一个**驻波** (*standing wave*)。式(15)写成矩阵的形式

$$\frac{K}{M} \underbrace{\begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix}}_{(N-1) \times (N-1)} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} \quad (17)$$

边界条件

- ✿ 式(14)中有两个特殊点： $j = 0$ 和 $j = N$ ，即一维链的两个边界，边界点的取值称为**边界条件** (*boundary condition*)。假设式(14)的解的形式为： $u_j(t) = A_j e^{-i\omega t}$ ，代入式(14)

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A_j e^{-i\omega t} &= K(A_{j+1} + A_{j-1} - 2A_j) e^{-i\omega t} \\ \Rightarrow \omega^2 A_j &= \frac{K}{M}(2A_j - A_{j+1} - A_{j-1}) \end{aligned} \quad (15)$$

- ✿ **周期性边界条件** (*periodic boundary condition, PBC*)，也称 **玻恩-冯·卡门边界条件** (*Born-von Karman boundary condition*)

$$u_n = u_{N+n} \quad \Rightarrow \quad A_n = A_{N+n} \quad (18)$$

写成矩阵形式

$$\frac{K}{M} \underbrace{\begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ -1 & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix}}_{N \times N} \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_{N-2} \\ A_{N-1} \end{bmatrix} \quad (19)$$

当一维链的长度 N 逐渐增加，边界条件的影响逐渐减小。

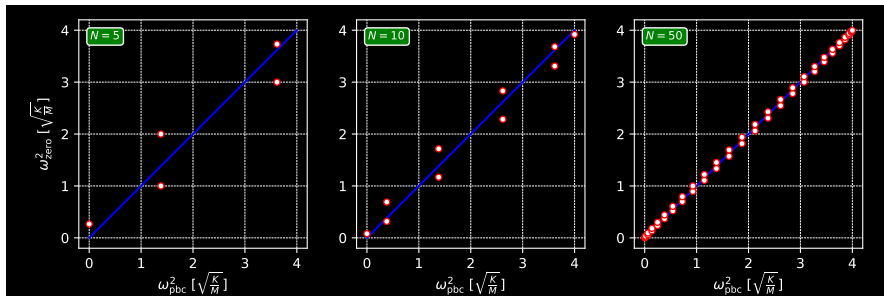


图 - 不同长度 N 的一维单原子链的本征频率：周期性边界条件（横坐标）和零值边界条件（纵轴）。

一维单原子链振动模式

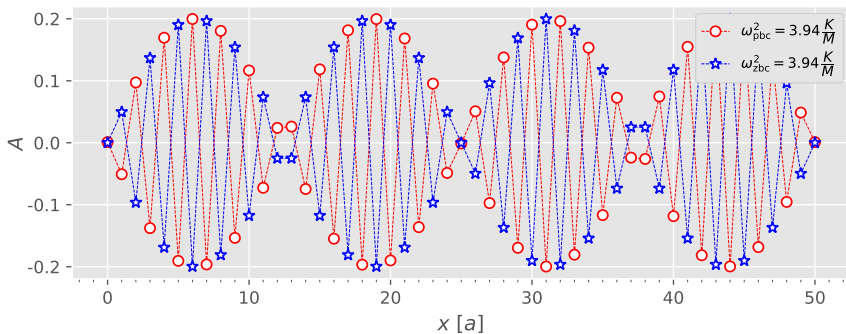
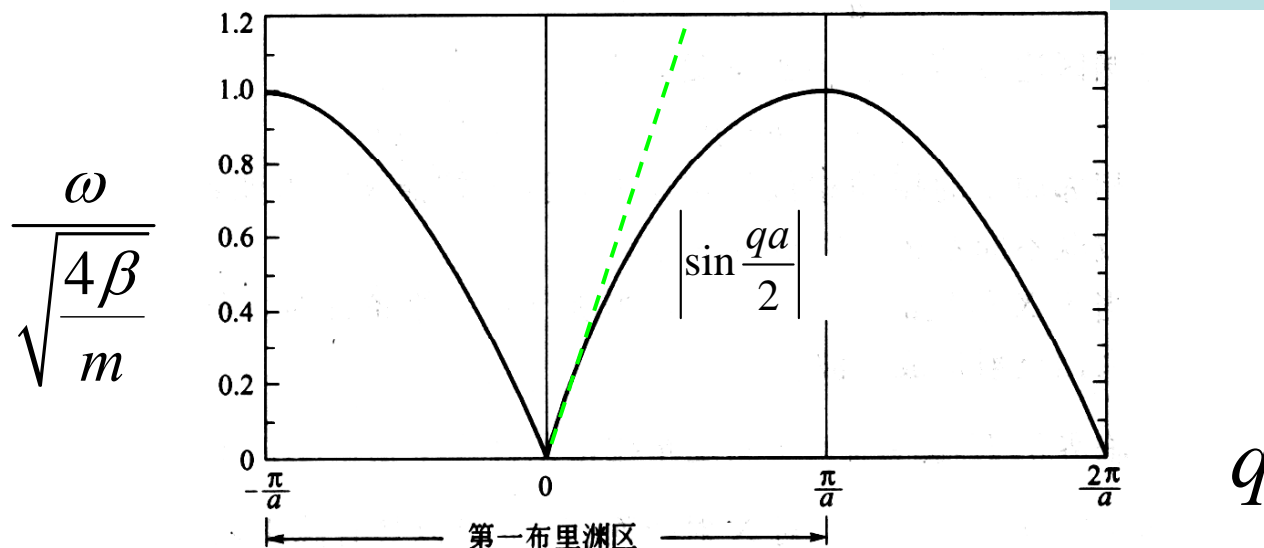


图 - 通过求解矩阵本征值和本征向量得到的长度 $N = 50$ 的一维单原子链每个原子的振动模式。

一维原子链第一布里渊区内的色散关系:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2}aq \right|$$



相速和群速:


相速度 v_p 是单色波单位时间内一定的振动位相所传播的距离。群速度 v_q 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。

$$v_p = \lambda \cdot f = \frac{\omega}{q}$$

$$v_q = \frac{d\omega}{dq}$$

长波极限:

在长波长极限区, 即 $q \rightarrow 0$ 时, 格波就是弹性波。

$$\sin \frac{qa}{2} \approx \frac{qa}{2} \quad \text{和弹性波的结果一致。}$$
$$\omega = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a q \quad \longrightarrow \quad v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{\beta a}{m/a}}$$


在 $q \rightarrow 0$ 的长波极限下: $v_p = v_q = v_s$ 即声速。

$q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ 的色散关系称为声学支 (acoustic branch)。每组 (ω, q) 对应的振动模式称为声学模 (acoustic mode)

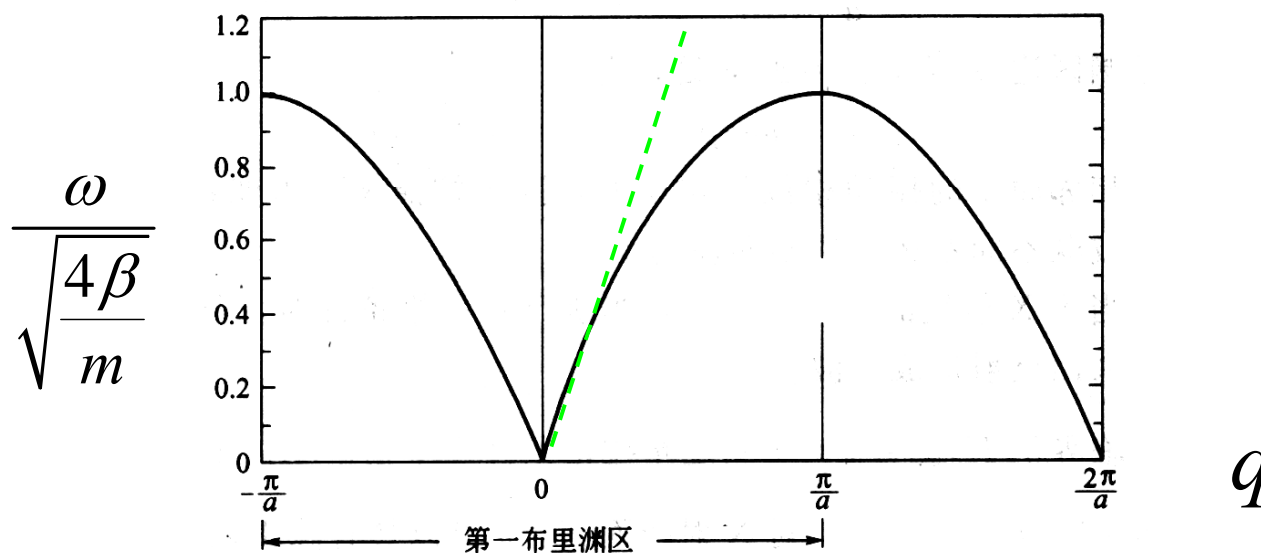


随着 q 的增长, ω 数值逐渐偏离线性关系, 变得平缓, 在布里渊区边界, 格波频率达到极大值。

$$q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a} \quad \omega \rightarrow \omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \quad \text{截止频率}$$

一维单原子就像一个低通滤波器, 它只能传播

$0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ 的弹性波, 高于 ω_{\max} 频率的弹性波被强烈衰减。



在布里渊区边界处： $q = \pm \frac{\pi}{a}$, $\lambda = \frac{2\pi}{q} = 2a$, $v_q = 0$

群速度为零，这是因为此时近邻原子散射的子波与入射波位相相差 π ，由 B 原子反射的子波到达近邻 A 原子处时恰好和 A 原子反射的子波同位相，对所有原子的散射波都满足上述

条件，所以当 $q = \frac{\pi}{a}$ 时，散射子波之间发生相长干涉，

结果反射达到最大值，并与入射波相结合，形成驻波，群速度为零。这和X射线衍射的Bragg 条件是一致的，也同样显示了布里渊区边界的特征。**它们都是由于入射波的波动性和晶格的周期性所产生的结果。**



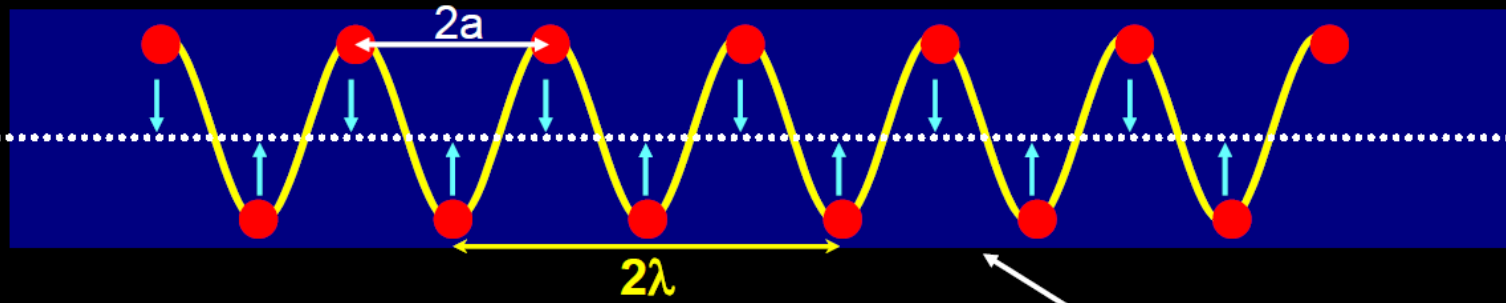
$$q = \frac{\pi}{a}: \quad u_n = A \exp(-ina \frac{\pi}{a}) = A \exp(-in\pi) = A(-1)^n$$

相邻原子振动相位相反，波既不向右传播，也不向左传播，形成驻波



$v_g=0$ No propagation (standing wave)

Transverse (shear)



Longitudinal (sound)



Alternate atoms oscillate in opposite phases.

一维单原子链振动模式

从下图可知，一维单原子链 $q = 0$ 的模式对应于**整条链的平动**！

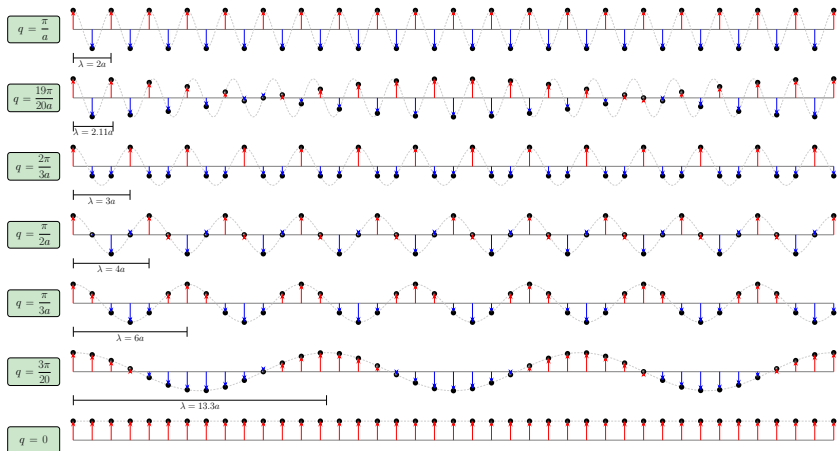
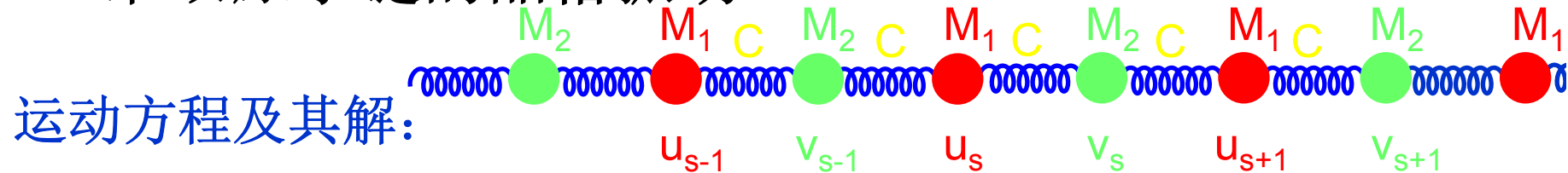


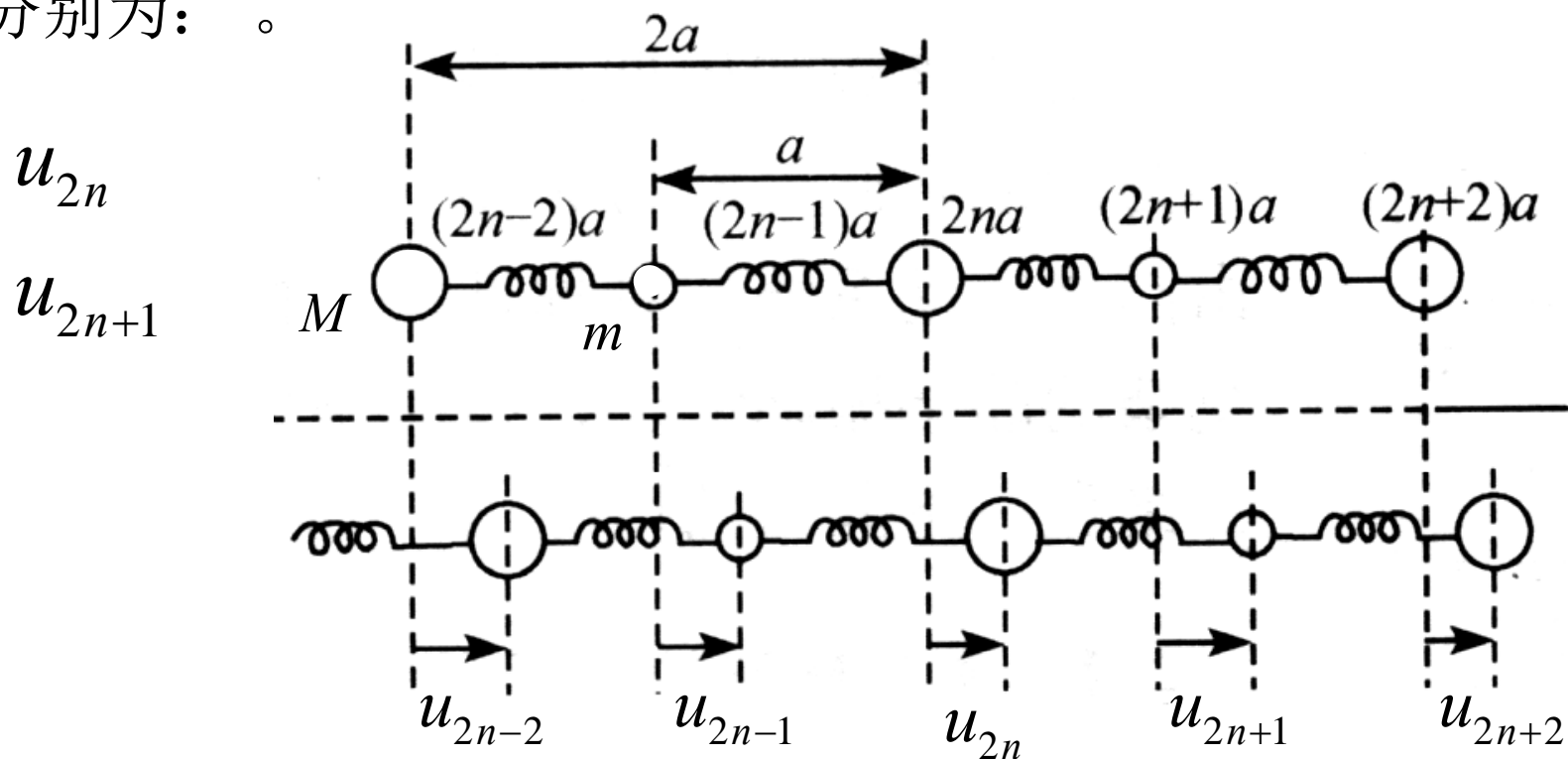
图 — 一维单原子链不同波矢 q (波长 $\lambda = 2\pi/q$) 下的原子的振动模式示意图，红色和蓝色箭头分别表示原子向左和向右移动。⁷

⁷<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/1d/1dphonons.php>

二. 一维双原子链的晶格振动



考虑一个由质量 m 和质量 M 两种原子（设 $M > m$ ）等距相间排列的一维双原子链，设晶格常数为 $2a$ ，平衡时相邻两原子的间距为 a ，原子间的力常数为 β 。在 t 时刻，两种原子的位移分别为：



若只考虑近邻原子间的弹性相互作用，则运动方程为：

$$\textcircled{1} \begin{cases} M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_n) \\ m \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta (u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) \end{cases}$$

试解：

$$\textcircled{2} \begin{cases} u_{2n} = A e^{i(\omega t - 2naq)} \\ u_{2n+1} = B e^{i[\omega t - (2n+1)aq]} \end{cases}$$

代入方程得：

$$\textcircled{3} \begin{cases} (M\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta \cos(aq)B = 0 \\ 2\beta \cos(aq)A + (m\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{cases}$$

有解条件是系数行列式为零：
$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2\beta & 2\beta \cos(aq) \\ 2\beta \cos(aq) & m\omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} \equiv 0$$

解得：

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

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

$$= \beta \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{mM} \right)} \text{-----} \textcircled{5}$$

$$= \frac{\beta}{mM} \left[(m + M) \pm (m^2 + M^2 + 2mM \cos 2qa)^{\frac{1}{2}} \right] \text{-----} \textcircled{6}$$

解的三种表达式④⑤⑥是等价的，下面讨论时可任选其一。

一维双原子链得到了两个解，两种色散关系，它们都是 q 的周期函数，和一维单原子相同的讨论可知， 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 $\frac{\pi}{a}$

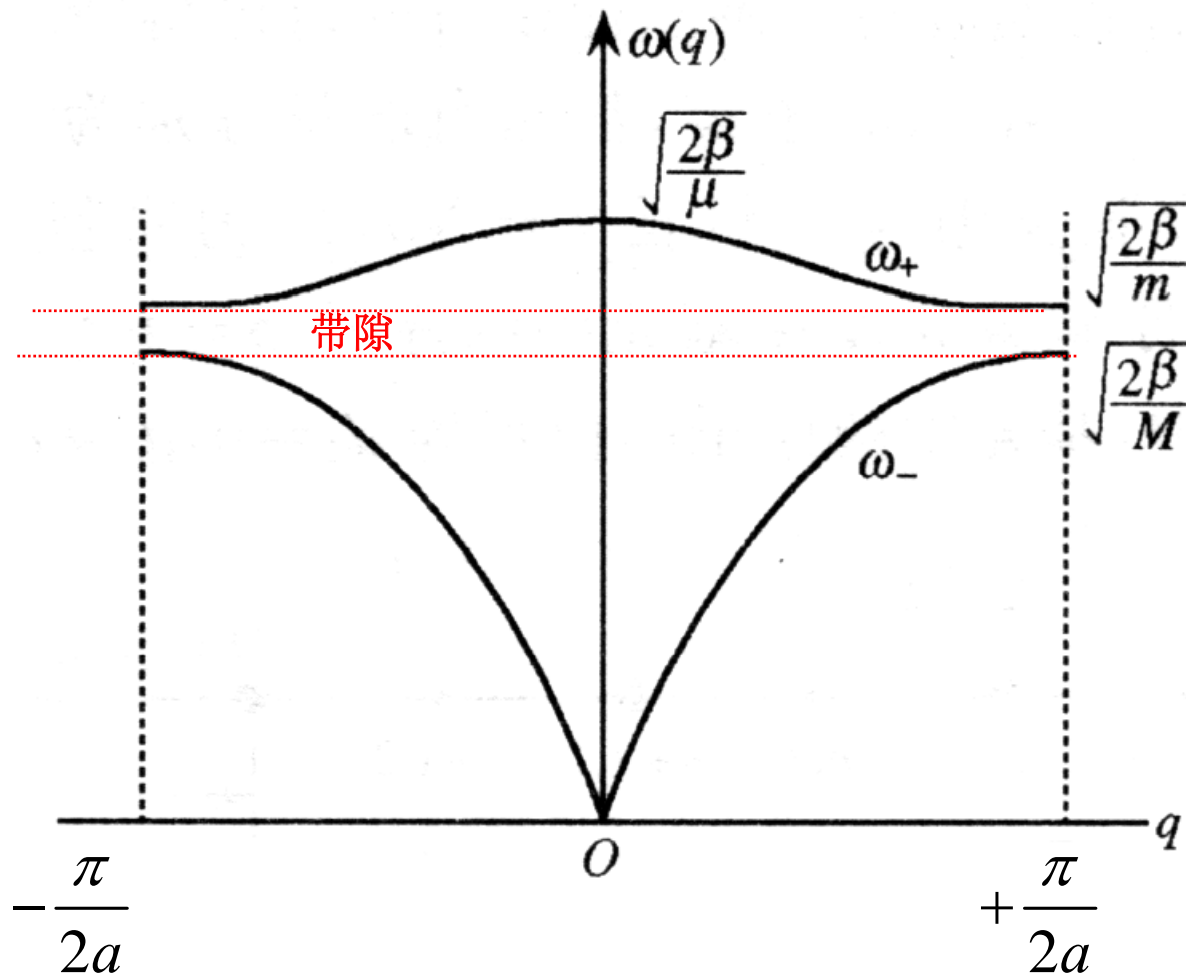
$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$$

图中

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

称约化质量。

一维双原子链晶体可作带通滤波器



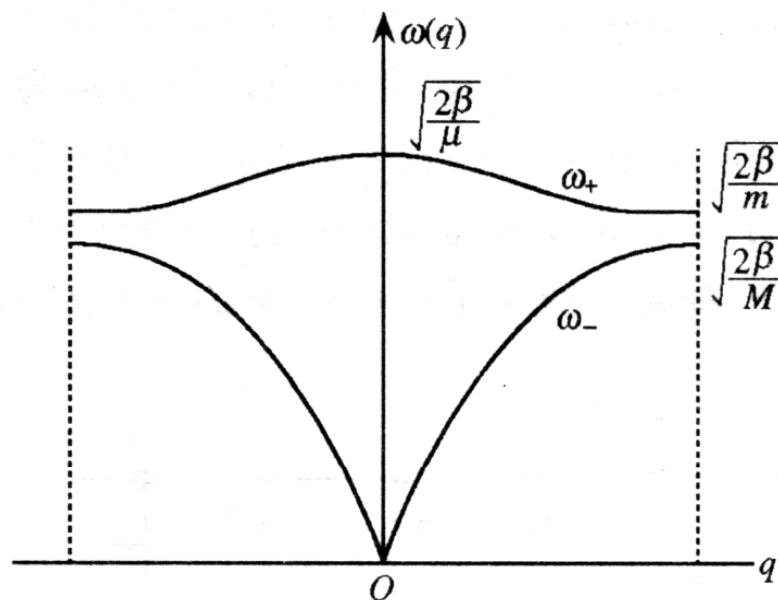
零点和布里渊边界数值的确定：利用④式讨论。

$$q = 0 \quad \sin^2 qa = 0 \quad \omega_+^2 = \beta \frac{m+M}{mM} [1+1] = \frac{2\beta}{mM} = \frac{2\beta}{\mu}$$

$$\omega_-^2 = \beta \frac{m+M}{mM} [1-1] = 0$$

$$q = \frac{\pi}{2a} \quad \sin^2 qa = 1 \quad \omega_+^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left[1 + \frac{M-m}{m+M} \right] = \frac{2\beta}{m}$$

$$\omega_-^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left[1 - \frac{M-m}{m+M} \right] = \frac{2\beta}{M}$$



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

两支格波的物理意义的讨论:

由③-2式可以得到:
$$\frac{B}{A} = -\frac{2\beta \cos qa}{m\omega^2 - 2\beta}$$

由色散关系可以看出:
$$\omega_-^2 < \frac{2\beta}{M} < \frac{2\beta}{m}$$

由于波数被限制在第一布里渊区内, 故: $\cos qa > 0$

$$\therefore \left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-} = -\frac{2\beta \cos qa}{m\omega^2 - 2\beta} > 0$$
 相邻原子的振动方向相同

在长波极限下 $q \rightarrow 0, \omega_-^2 \rightarrow 0$ 有:
$$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-} = 1$$

这表明, 在长波极限下, 原胞内两种原子的运动完全一致, 振幅和位相均相同。

在第一布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{2a}$
$$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-} = 0$$
 即 $B=0$

$$\textcircled{3} \begin{cases} (M\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta \cos(aq)B = 0 \\ 2\beta \cos(aq)A + (m\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{cases}$$

在长波极限下 $\frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \approx \frac{4mM}{(m+M)^2} (aq)^2$

利用 $x \rightarrow 0, \sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$

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

由④式: $\omega_-^2 \approx \frac{2\beta}{m+M} (aq)^2$

$$\omega_- \approx a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} q$$

在长波近似下， ω_- 格波与声波有着相同的色散关系，所以我们将这种晶格振动称为声学波或声学支。原胞内两种原子的运动完全一致，振幅和位相均相同，因此长声学波代表原胞的质心运动。事实上，在长波极限下，晶格可以看成连续的弹性介质，格波类似于声波。

由③-1式可以得到: $\frac{B}{A} = -\frac{M\omega^2 - 2\beta}{2\beta \cos qa}$ ③ $\begin{cases} (M\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta \cos(aq)B = 0 \\ 2\beta \cos(aq)A + (m\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{cases}$

而从色散关系可以看到: $\omega_+^2 > \frac{2\beta}{M} \quad \cos qa > 0$

$\therefore \left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_+} = -\frac{M\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta \cos qa} < 0$ 相邻原子的振动方向相反

长波极限下: $q=0 \quad \omega_+^2(0) = \frac{2\beta}{\mu}$

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

ω_+ : 原胞中两原子振动相位相反, 代表原胞中原子的相对运动, 振动方向相反, 但质心固定不变, 我们称作光学支。

在第一布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{2a} \quad \left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_+} = -\infty$ 即 $A=0$

ω_+ 称作光学支振动的说明:

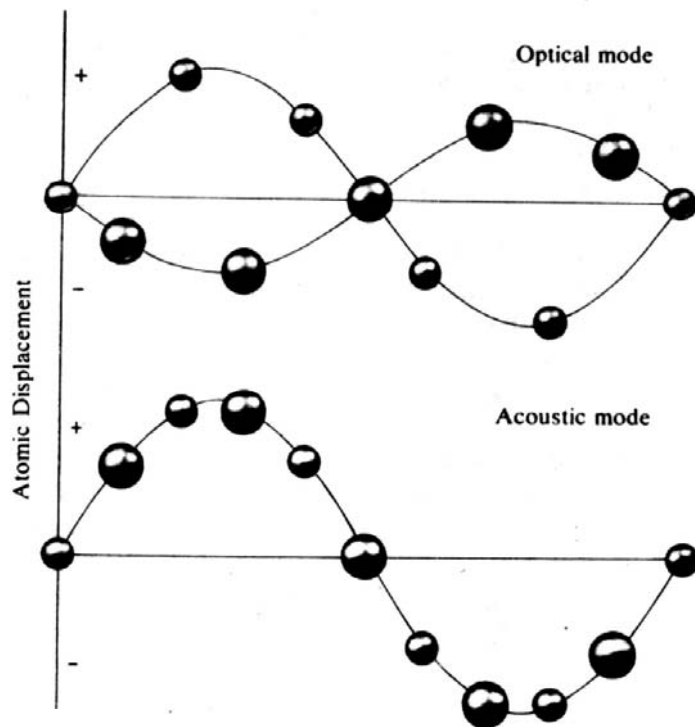
如果原胞内为两个带相反电荷的离子（如离子晶体），那么正负离子的相对振动必然会产生电偶极矩，而这一电偶极矩可以和电磁波发生相互作用。在某种光波的照射下，**光波的电场可以激发这种晶格振动**，因此，我们称这种振动为光学波或光学支。

实际晶体的长光学波的 $\omega_+(0) \sim 10^{13} - 10^{14} / s$

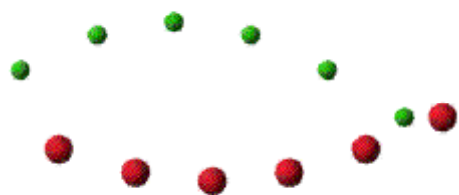
对应远红外的光波，因此**离子晶体的长光学波的共振能够引起远红外光在 $\omega = \omega_+$ 附近的强烈吸收**，正是基于此性质， ω_+ 支被称作光学支。

(横波情形)

光学支原子振动



声学支原子振动



光学支



声学支

两支模式的区别在于，光学支模式是描写原胞中两个原子相对运动的振动模式，若这两个原子组成一个分子，光学支模式实际上是分子振动模式，描写的是同一个分子中的原子的相对运动情况，声学支模式代表同一原胞中原子的整体运动，若初基晶胞中的两个原子组成一个分子的话，声学支模式则代表分子的整体运动模式，这种振动模式的色散关系类似于声波。

周期性边界条件

周期性边界条件: $\mu_{N+2n} = \mu_{2n} \Rightarrow e^{-i2Naq} = 1$

$$q = \frac{\pi}{Na} \cdot n \quad n - \text{整数}, \quad N \text{ 为晶体链的原胞数。}$$

q 的分布密度: $\rho(q) = \frac{Na}{\pi} = \frac{L}{2\pi} = \text{const.}$

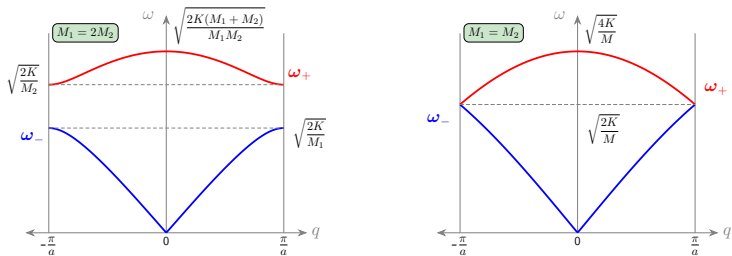
第一布里渊区内波数 q 的总数就是晶体链原胞的数目 N 。

$$\rho(q) \cdot \frac{2\pi}{2a} = N \quad \text{每个 } q \text{ 值对应着两个频率, 所以}$$

晶格振动格波的总数 $= 2N =$ 晶体链的自由度数。

一维双原子链色散关系

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa} \right]}$$



图一 一维双原子链色散关系，左图中 $M_1 = 2M_2$ ，右图中 $M_1 = M_2 = M$ 。¹⁰

✿ 布里渊区中心 $q = 0$ 处：

$$\omega_-(q=0) = 0 \quad (44)$$

$$\omega_+(q=0) = \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \quad (45)$$

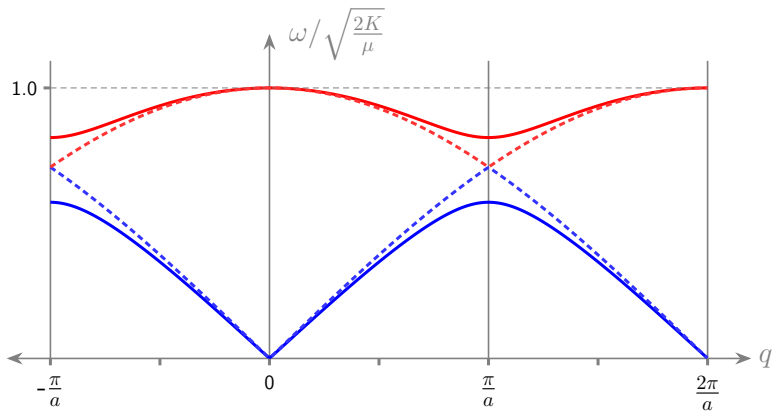
✿ 布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{a}$ 处，假设 $M_1 > M_2$ ，则

$$\omega_-(q = \frac{\pi}{a}) = \sqrt{2K/M_1} \quad (46)$$

$$\omega_+(q = \frac{\pi}{a}) = \sqrt{2K/M_2} \quad (47)$$

¹⁰<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/Plotly-1D-Diatomic-Chain-Dispersion/>

一维双原子链色散关系



图一 一维双原子链色散关系，图中实线 $M_1 = 2M_2$ ，虚线 $M_1 = M_2 = M$ 。

三. 三维晶格的振动:

虽然一维晶格振动问题简单可解, 但三维晶格的振动却是一个十分复杂的问题, 幸好一维晶格振动解已经反映出三维晶格振动的基本特点, 因此我们可以把一维求解的方法和结论推广到三维情况。见黄昆书p97-103

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: $m_1, m_2, m_3 \cdots, m_n$

原胞的位置表示为: $\vec{R}(l) = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$

原胞中各原子的平衡位置记做: $\vec{R} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{R} \begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix}, \cdots, \vec{R} \begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$

偏离平衡位置的位移: $\vec{u} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{u} \begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix}, \cdots, \vec{u} \begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix},$

一个原胞中原子的运动方程：

$$m_k \ddot{u}_\sigma \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \dots$$

k 代表原胞中的某个原子。 $k = 1, 2, 3, \dots, n$

σ 代表原子的三个位移分量。

作用力的表示十分复杂，因为要涉及到上下左右的近邻。

这里我们只作**定性讨论**，就不具体写出了。

它也是一组线性齐次方程，其解应和一维相同：

$$\vec{u} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \vec{A}_h \exp \left[i(\omega t - \vec{R} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \cdot \vec{q}) \right]$$

指数函数表示各种原子的振动都具有共同的平面波的形式，

该表达式中 \vec{q} 是**波矢**，代表了传播方向。振幅也是**矢量**。

$\vec{A}_n (A_{nx}, A_{ny}, A_{nz})$ 表示各原子位移分量的振幅有区别

代入方程后同样可以证明有解条件是 ω^2 的一个 $3n$ 次方程式，从而给出了 **$3n$ 个解**：

$$\omega_j (j = 1, 2, 3, \dots, 3n)$$

即 $3n$ 支色散曲线。分析表明，其中有 3 支，在 $q \rightarrow 0, \omega \propto q$ ，且原胞内 n 个原子的振幅趋于相同，就是说在长波极限下整个原胞一起移动，所以这三个解类似弹性波，称声学支。另外 $3n - 3$ 支的解描述原胞内原子的相对振动，是光学支振动。这和一维计算讨论结果是符合的。

请思考原胞中只有一个原子的情况

三维体系的Born—Karman 条件

$$u(\vec{R}_l + N_1 \vec{a}_1) = u(\vec{R}_l)$$

$$u(\vec{R}_l + N_2 \vec{a}_2) = u(\vec{R}_l)$$

$$u(\vec{R}_l + N_3 \vec{a}_3) = u(\vec{R}_l)$$

三维周期性条件

$$\exp(i\vec{q} \cdot N_j \vec{a}_j) = 1$$

$$\vec{q} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3$$

晶体原胞总数

$$N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

\mathbf{q} 可以取 N 个值,为倒格矢空间中均匀分布的点,每个 \mathbf{q} 所占据的体积:

$$\frac{1}{N} \Omega^* = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

其倒数为模式分布密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$

对于一维情况,模式密度: $\frac{L}{2\pi}$

对于二维情况,模式密度: $\frac{S}{(2\pi)^2}$

对于每个原胞中有 n 个原子的点阵，振动模式的色散关系有 $3n$ 支，其中有3支是声学支，对应于声学模的三种振动状态，剩下的 $3n-3$ 都是光学支，每一支的 q 的取值都有 N 个，因此共有 $3nN$ 个振动格波。其中 $3N$ 个声学支格波，剩下的 $3nN-3N$ 个都是光学支格波，无论原胞中有多少个原子，色散关系的声学支只能有3支，因为声学支对应于原胞中原子的整体运动而这种运动只能有三个，剩下的 $3n-3$ 支都是光学支，代表了原胞中原子的相对振动。

纵波：原子振动方向与波传播方向一致

横波：原子振动方向与波传播方向垂直

对于声学支：

横声学支 (Transverse acoustic branch, TA)

纵声学支 (Longitudinal acoustic branch, LA)

对于光学支：

横光学支 (Transverse optic branch, TO)

纵光学支 (Longitudinal optic branch, LO)

对于简谐近似下的横波和纵波,原子间相互作用的力常数大小可能不同,但是运动方程是相同的.

见黄昆书图4-24
(p194)

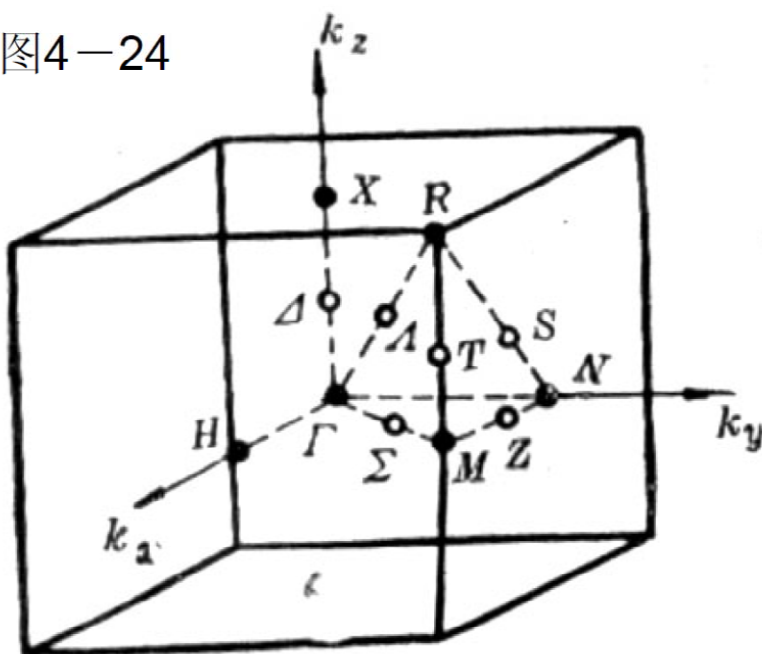


图6-9 简单立方布里渊区

需要说明的是，在色散关系中，对三维晶体而言，通常要指定波矢 \mathbf{q} 的方向后才能画出对应的色散关系，即 ω - \mathbf{q} 的关系图。对应于晶体中对称性比较高的方向，振动模式可以是简并的。但这并不是说它们的振动模式数减少了，因为此时尽管两支横光学支或横声学支简并，在同一个 \mathbf{q} 下它们的频率相同，但时它们处于不同的偏振态，各自仍然是独立的。

结论：

N个原胞每个原胞有**n**个原子的三维晶体，

晶体中格波的**支数** = 原胞内的自由度： **$3n$**

其中 **3** 支为**声学支**（1支纵波、2支横波）

$3n-3$ 支为**光学支**（也有纵波、横波之分）

晶格振动的**波矢量数** = 晶体的**原胞数 N**

晶格振动的**模式数** = 晶体的**自由度数 $3nN$**

以上结论是否正确，只能依据实验结果来判定。

思考 Cu，金刚石，NaCl 晶体应该分别有几支色散关系？

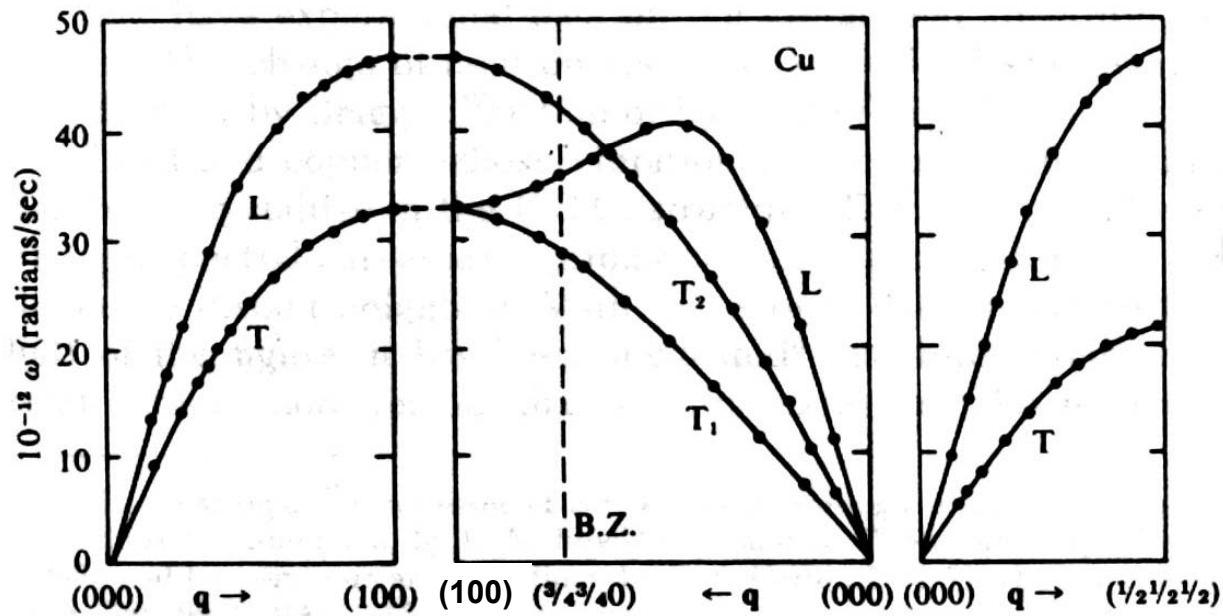
Cu, 金刚石, NaCl 晶体应该分别有几支色散关系?

Cu: 3支声学波

金刚石: 3支声学波, 3支光学波

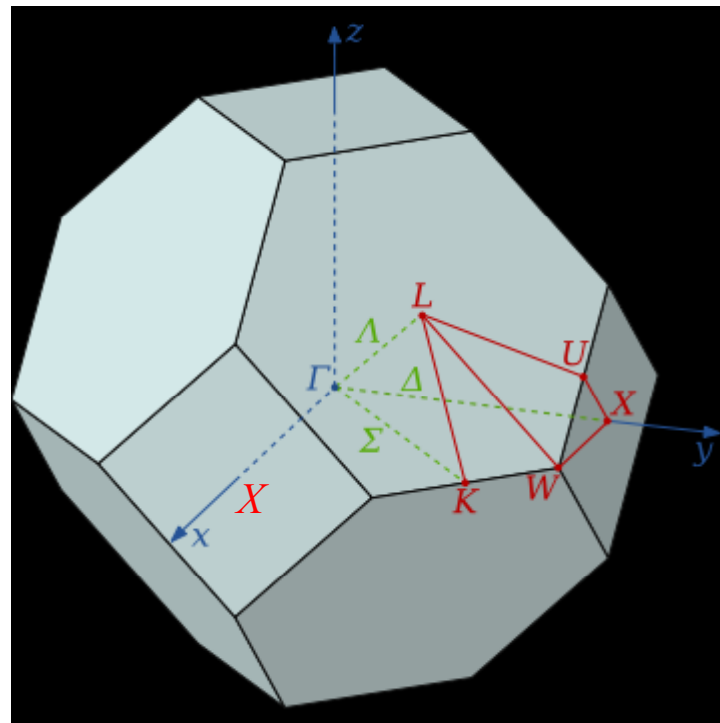
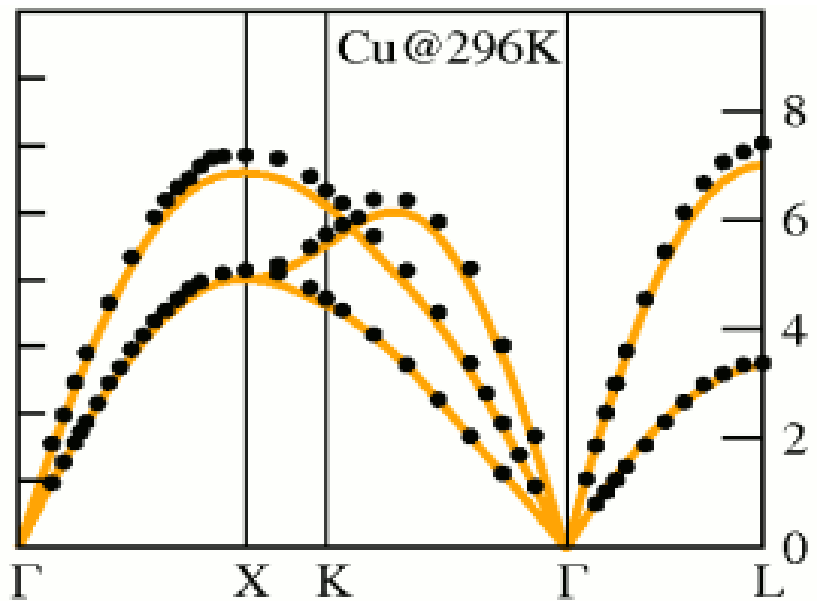
NaCl: 3支声学波, 3支光学波

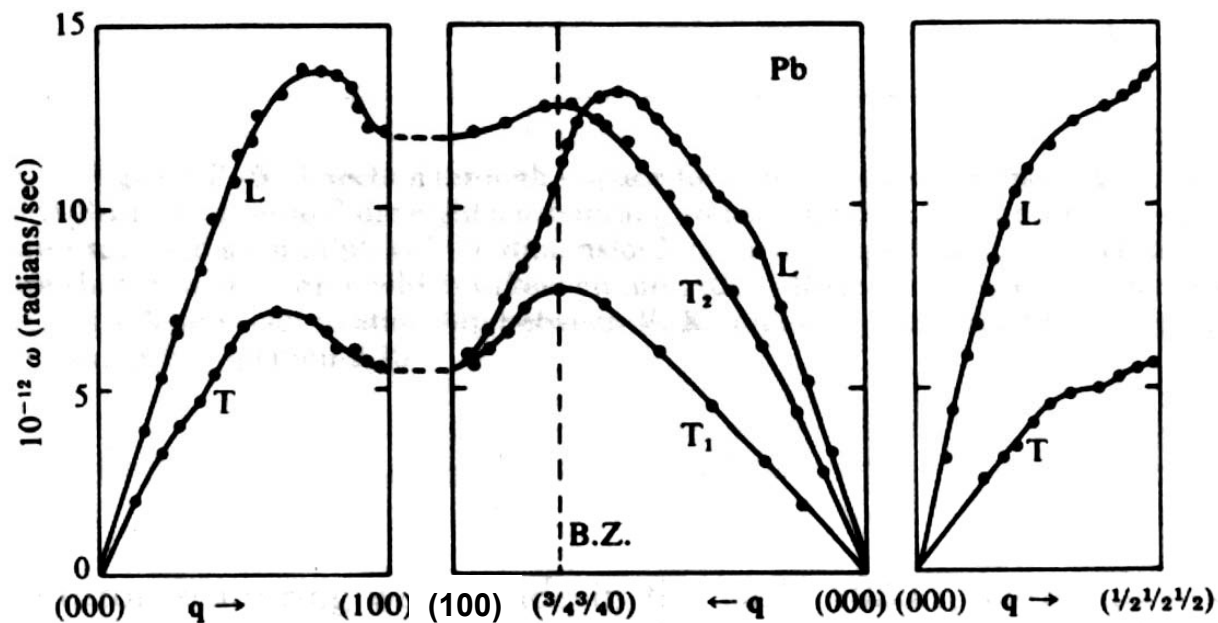
以上结论是否正确, 只能依据实验结果来判定。



$\Gamma: 0,0,0$
 $L: 1/2, 1/2, 1/2$
 $K: 3/4, 3/4, 0$
 $X: 1,0,0$

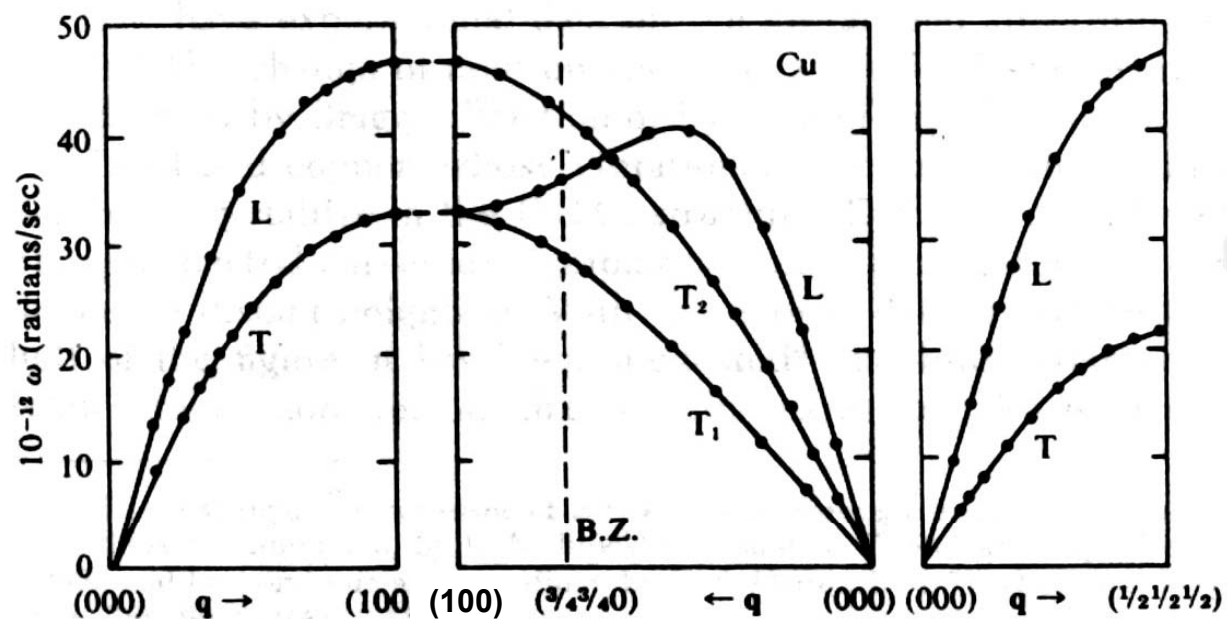
Fcc Cu 的振动谱



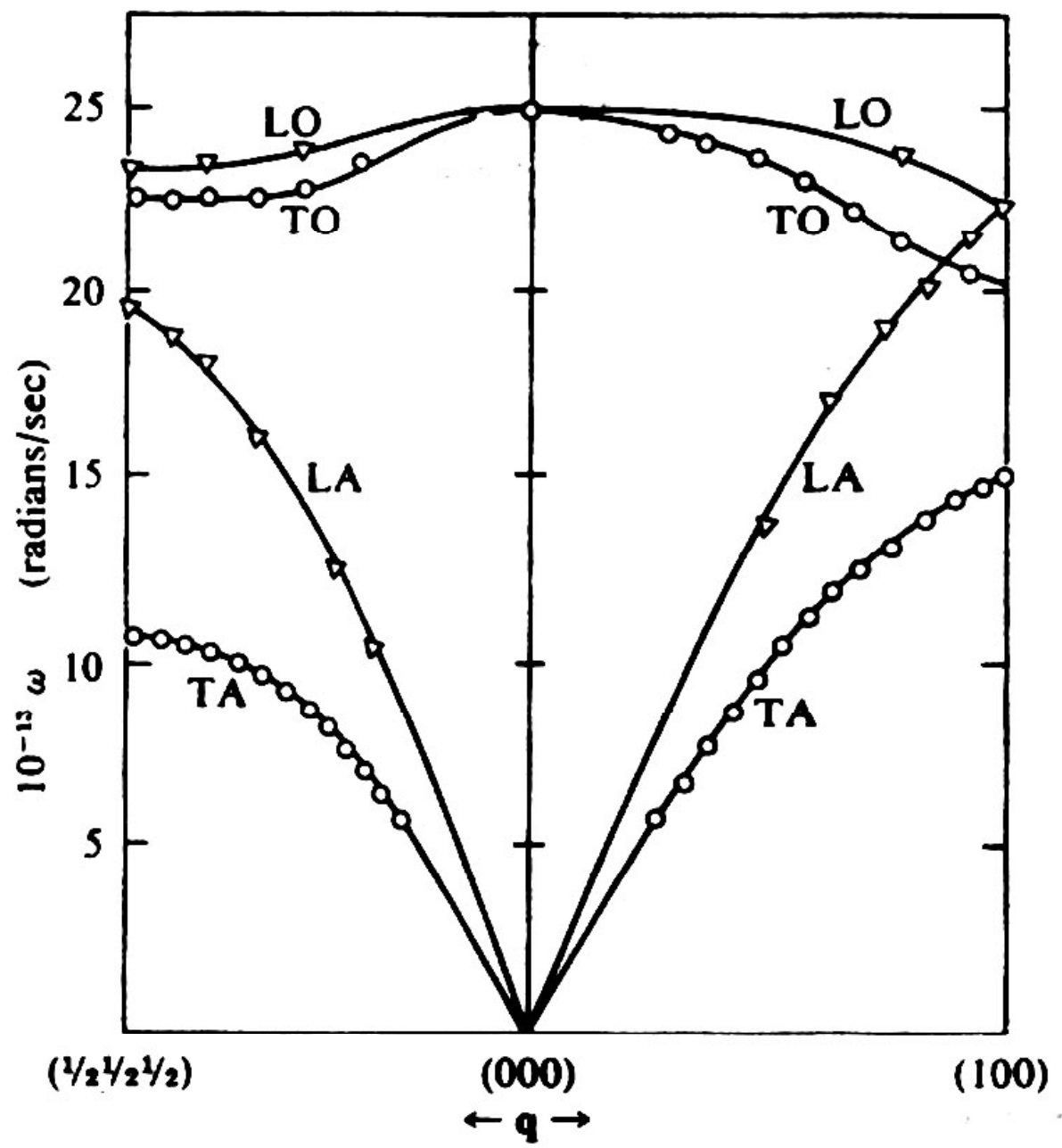


fcc Pb 的振动谱

Kohn anomaly (a discontinuity in its derivative): strong lattice-electron coupling induced phonon softening



Fcc Cu 的振动谱



金刚石的振动谱

TA, TO为2重简并

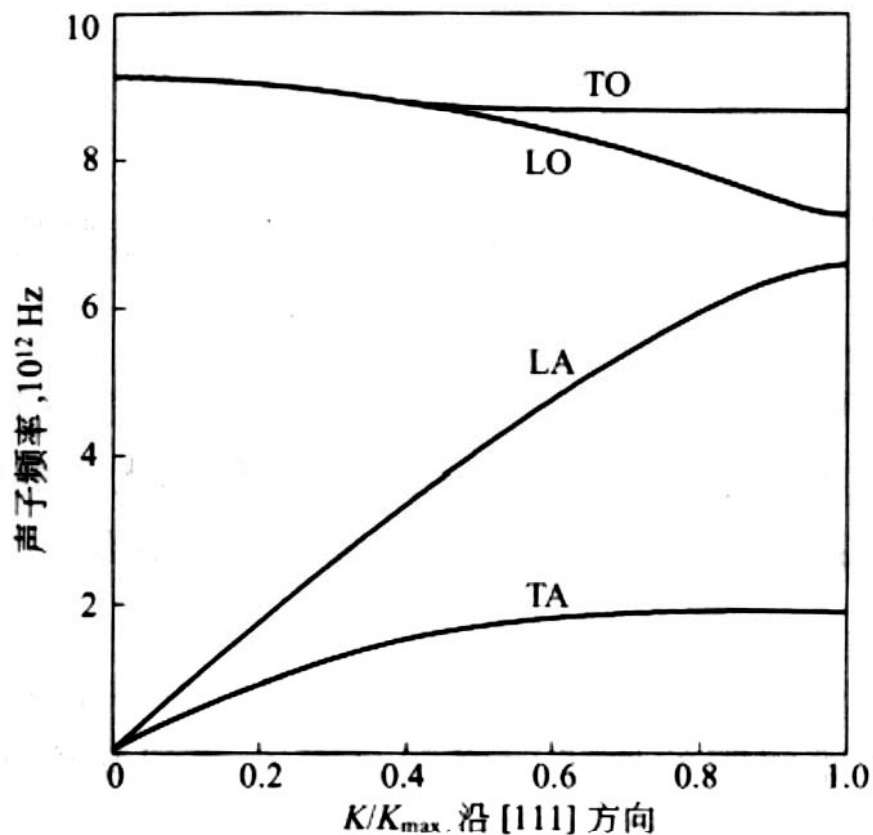


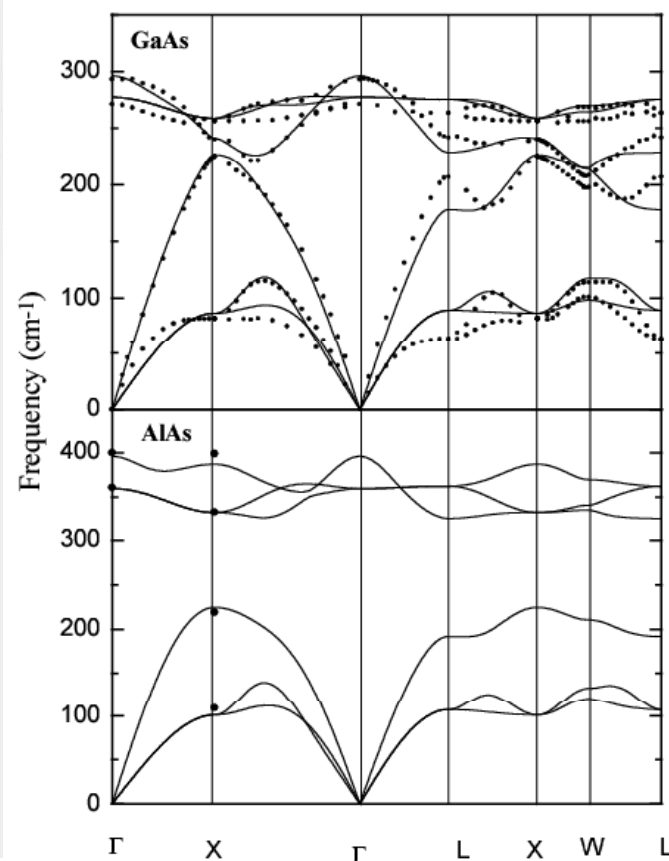
图 8 (a) 在 80K 下沿锗晶体 (111) 方向的声子色散关系。在布里渊区边界处, $K_{\max} = (2\pi/a) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$, 两个 TA 声子支是水平的; 在 $K=0$ 处, LO 支和 TO 支重合; 这也是锗晶体对称性的一个因果反映。这些结果是由 G. Nilsson 和 G. Nelin 利用中子非弹性散射得到的。

锗的格波谱 见 Kittel p72

硅的格波谱 见黄昆书 p102

GaAs 的格波谱

见黄昆书 p103



三维晶体的振动谱

- ✿ 金刚石和硅的原胞中有 2 个原子，因此总共有 $3 \times 2 = 6$ 支振动模式，其中 3 支是声学支，3 支是光学支。
- ✿ C 和 Si 的原子序号分别是 6 和 14，因此 $\sqrt{M_{Si}/M_C} \approx 1.53$ ，而金刚石和硅的振动频率峰值相差 $\sim 40/15 \approx 2.67$ 倍，不能简单用质量差来解释，显然金刚石中的相互作用强度比硅的强！

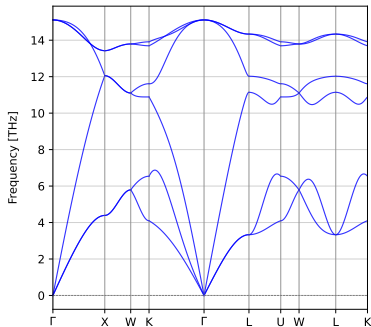
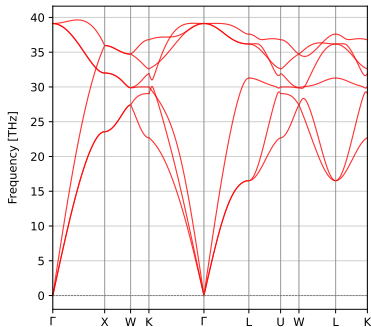
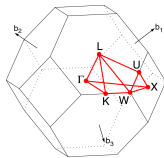
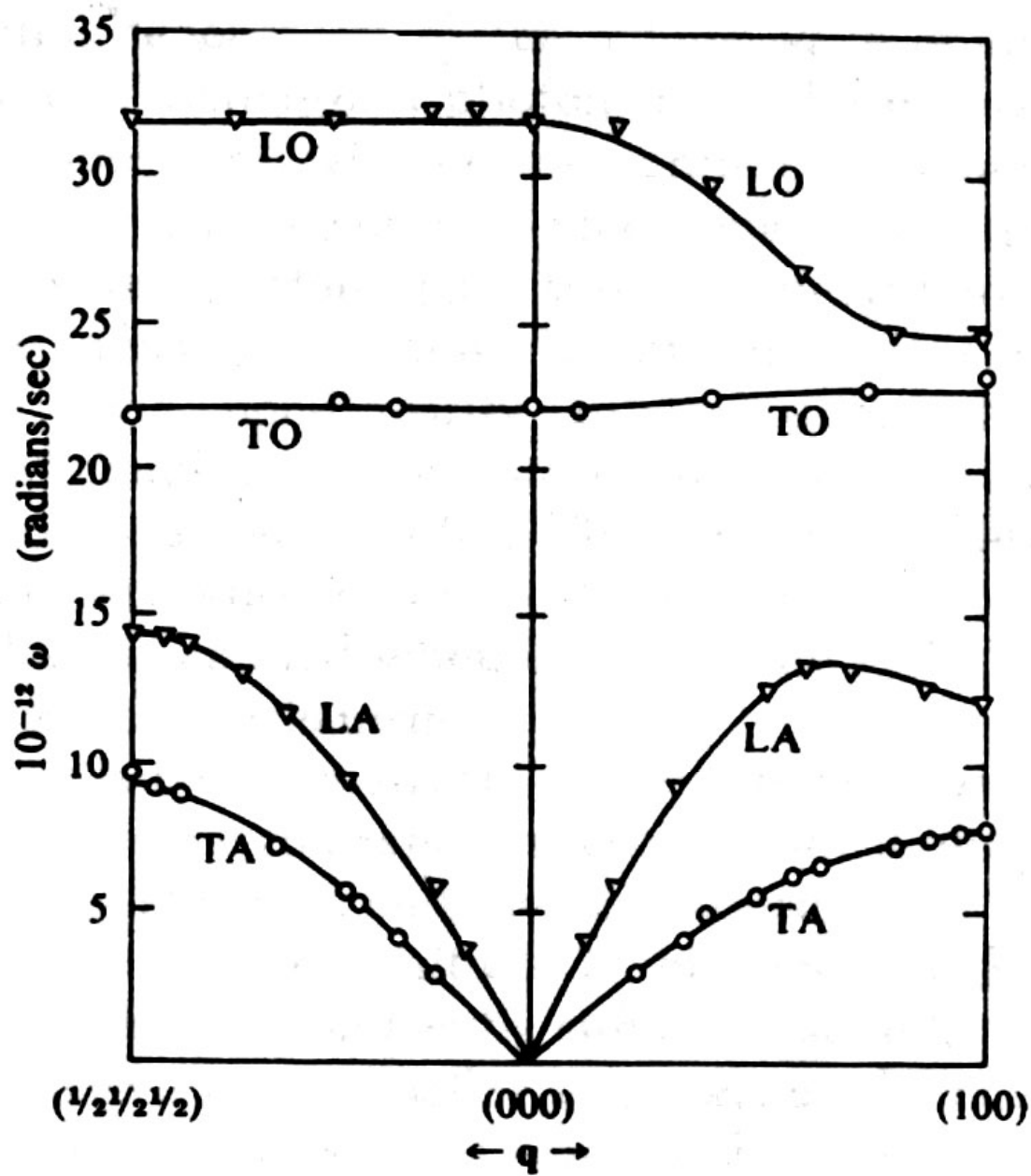


图 - 面心立方结构的**金刚石** (左) 和**硅** (右) 的振动谱，数据来自 Phonopy 算例。¹¹

¹¹<https://github.com/phonopy/phonopy/tree/develop/example>

NaCl 的色散曲线



四. 态密度函数 (Density of States): 参见Kittel 书p81-83

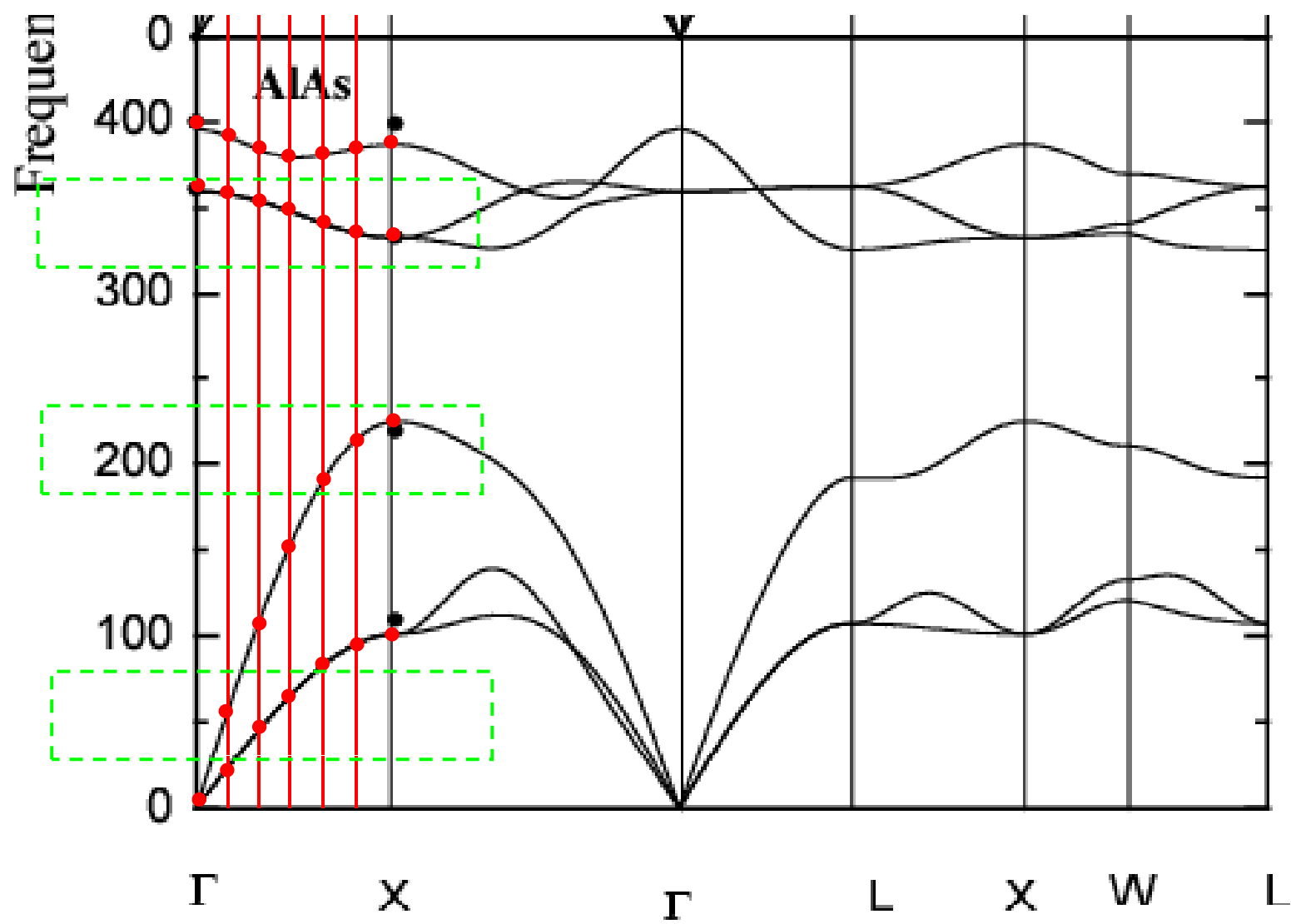
利用统计物理的方法可以讨论晶格振动的热力学函数，如自由能，热容等等。计算这些热力学函数涉及对晶体中所有原子的求和。由于晶格原胞数 N 是非常大的一个数，求和计算相当困难，对真实晶体 ($N \sim 10^{23}$) 实际上无法进行求和。因此有必要把求和变为对频率 ω (或能量 E) 的积分。为此需要引入态密度 (模式密度) 的概念。

定义: **态密度 $g(\omega)$ 就是单位频率间隔内的状态数 (振动模式数目)。**

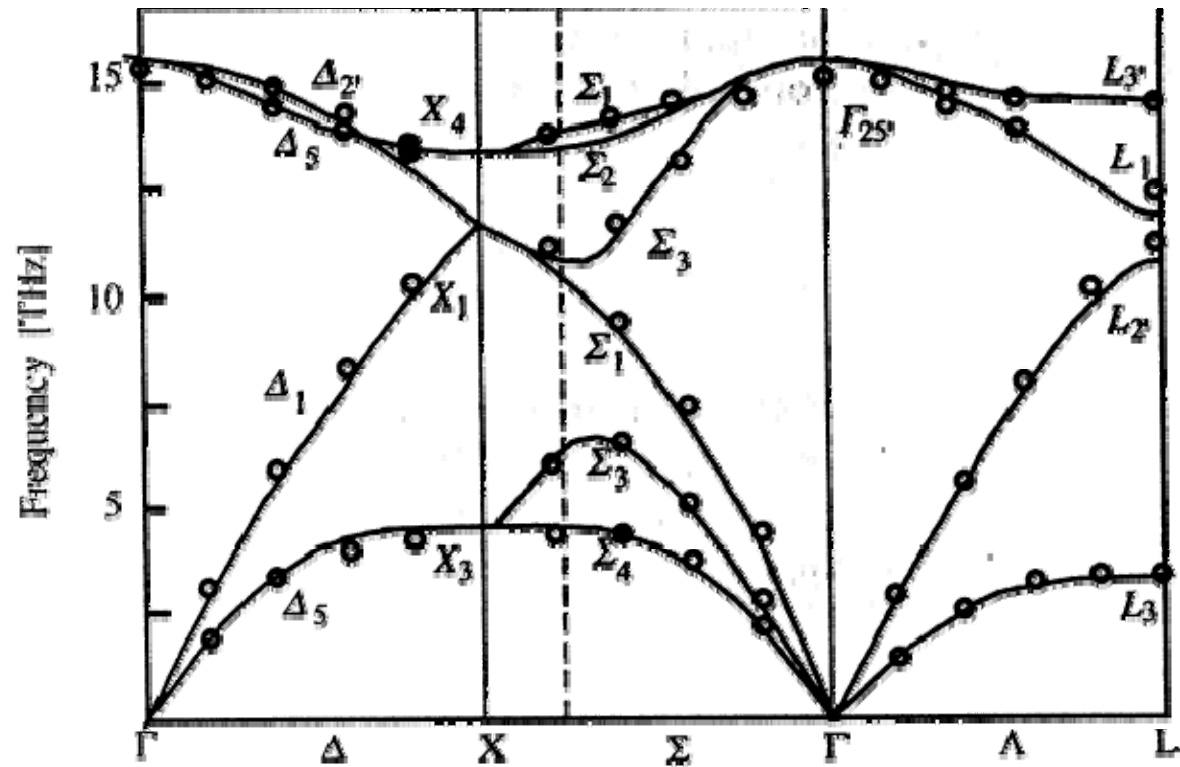
$$g(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta\omega} = \frac{dn}{d\omega}$$

若第 j 支格波的态密度为 $g_j(\omega)$ ，显然有：

$$\sum_{q_j}^N = N = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} g_j(\omega) d\omega$$



从晶体 Si 晶格振动色散关系的实测曲线（黄昆书p102）判断，是光学支的态密度大，还是声学支的态密度大？



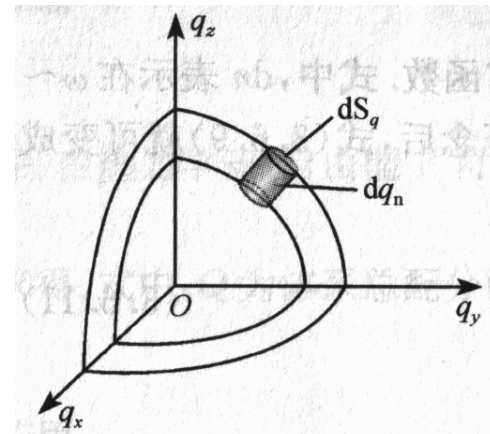
原则上说，知道了晶格振动谱（色散关系） $\omega(\mathbf{q})$ ，就知道了各个振动模式在各频率间隔内的分布，也就确定了态密度 $g(\omega)$ 。一般来说， ω 与 \mathbf{q} 的色散关系非常复杂，很难求得 $g(\omega)$ 的解析表达式，常常需要数值计算。这里我们给出由晶格振动谱求模式密度的原理性方法及 $g(\omega)$ 的一般表达式：

在 \mathbf{q} 空间， $\omega(\mathbf{q}) = \text{常数}$ 确定了一个等频面，所以 $\omega \sim \omega + d\omega$ 频率间隔之间的振动模式数目就是 \mathbf{q} 空间中 $\omega(\mathbf{q}) \sim \omega(\mathbf{q}) + d\omega(\mathbf{q})$ 两个等频面之间的波矢 \mathbf{q} 代表的数目。

在 \mathbf{q} 空间振动模式密度为：
$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

这样，在 $\omega(\mathbf{q})$ 及 $\omega(\mathbf{q}) + d\omega(\mathbf{q})$ 两个等频面之间的振动模式数目为：

$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3} dV_q$$



如图所示，如果用 dS_q 表示等频面 $\omega(\mathbf{q})$ 上的面积元， dq_n 表示沿 dS_q 面积元法线方向的增量，则 dV_q 可写成：

$$dV_q = \iint_{S_\omega} dS_q dq_n$$

积分是沿等频面 $\omega(\mathbf{q})$ 进行的。

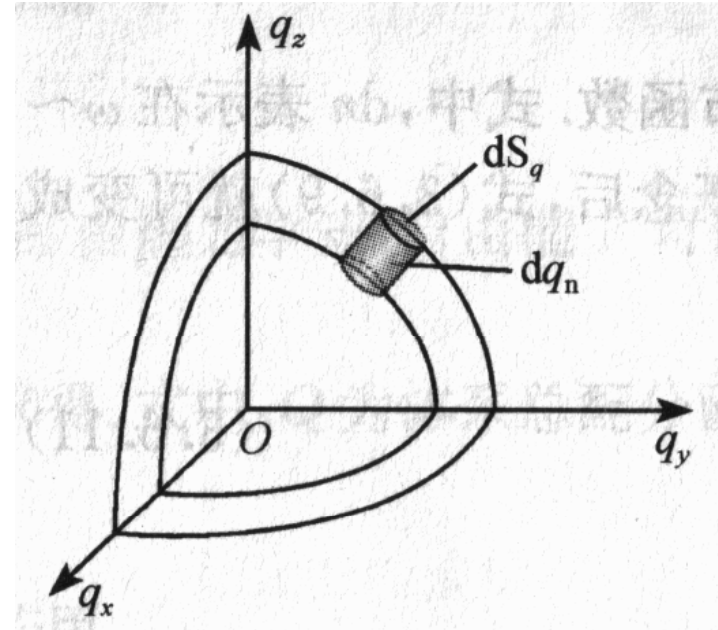
$$\therefore d\omega = |\nabla_q \omega(\mathbf{q})| dq_n$$

$$\therefore dV_q = \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{|\nabla_q \omega(\mathbf{q})|} d\omega$$

$$\therefore dn = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{|\nabla_q \omega(\mathbf{q})|} d\omega$$

所以态密度的一般表达式为：

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{|\nabla_q \omega(\mathbf{q})|}$$



$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

由上式可以看出：在 $\omega(q)$ 对 q 的梯度为 0 的地方， $\omega(q)$ 应显出某种奇异性。称 $\nabla_q \omega(q) = 0$ 的点为范霍夫奇点 (von Hove singularity)。范霍夫奇点是与晶体对称性相联系的，常常出现在布里渊区的某些高对称点上。在后面要讨论的能带理论中的电子态密度也会有类似的范霍夫奇点。

一维情况下的态密度:

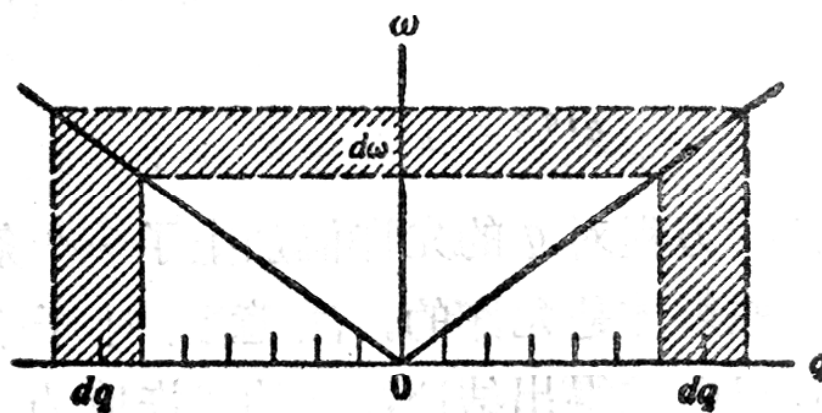
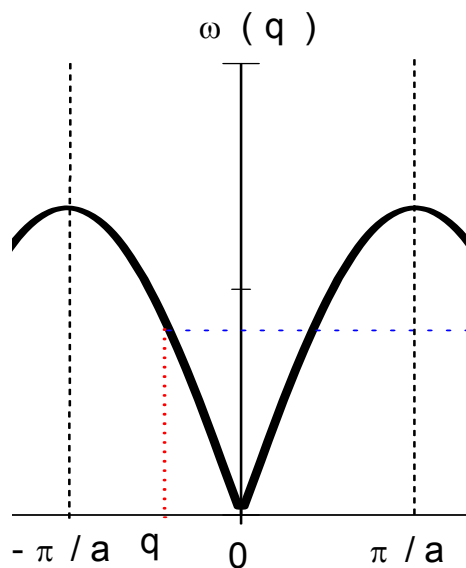
一维情形, 我们曾指出: 波矢空间单位长度上的模式

数: $\rho(q) = \frac{L}{2\pi}$, 所以 dq 间隔内的模式数为: $dn = \frac{L}{2\pi} dq$

于是:

$$g(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{L}{2\pi} \frac{dq}{d\omega}$$

$\frac{d\omega}{dq} = 0$ 处出现奇点



一维单原子链晶格振动的态密度:

$$\text{因为: } \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} a q \right| = \omega_m \left| \sin \frac{1}{2} a q \right|$$

$$\text{所以: } \frac{d\omega}{dq} = \frac{a}{2} \omega_m \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \quad L = Na$$

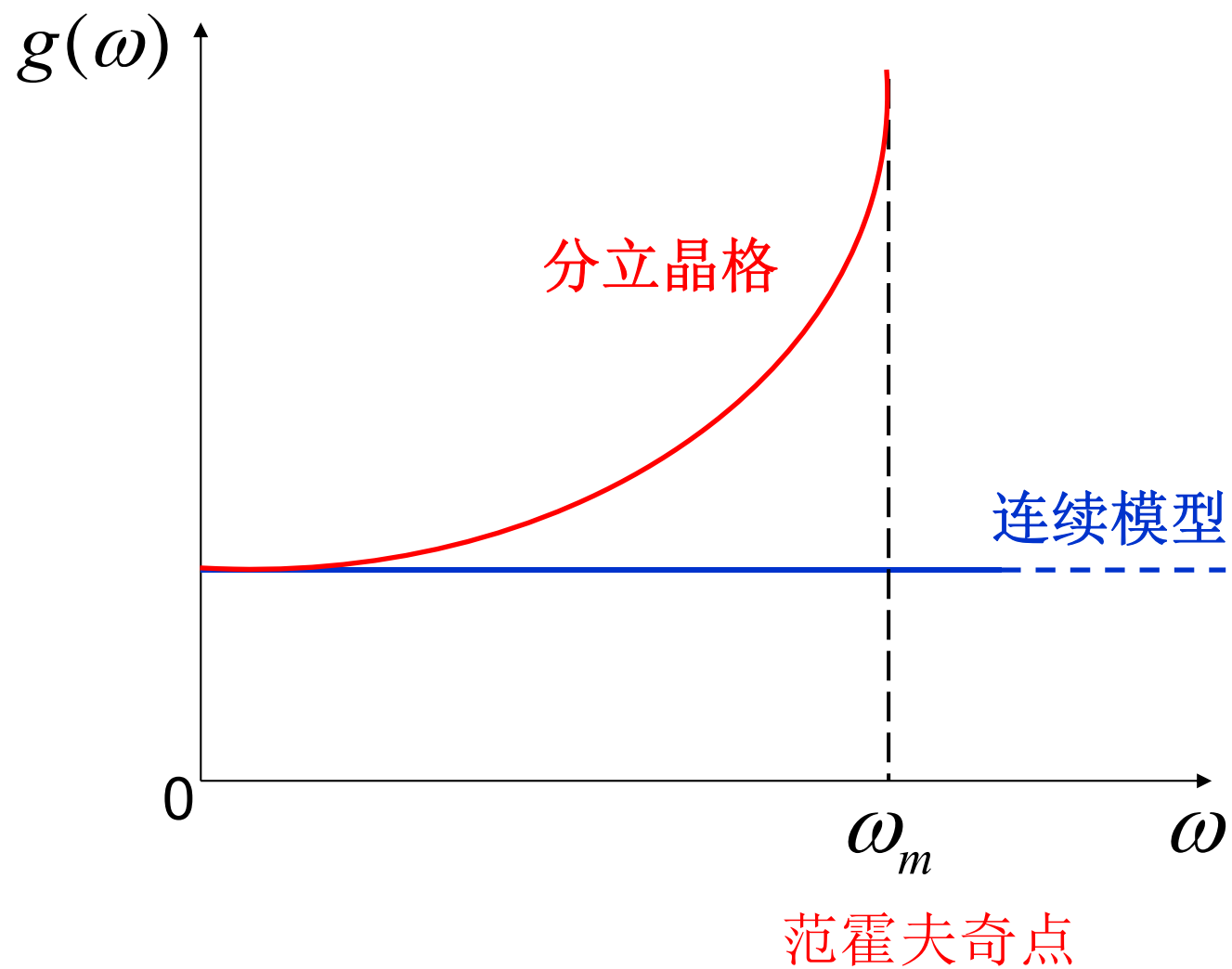
$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{dq}{d\omega} = \frac{2N}{\pi} \left(\omega_m^2 - \omega^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

如是一维弹性波: $\omega = v_s q$

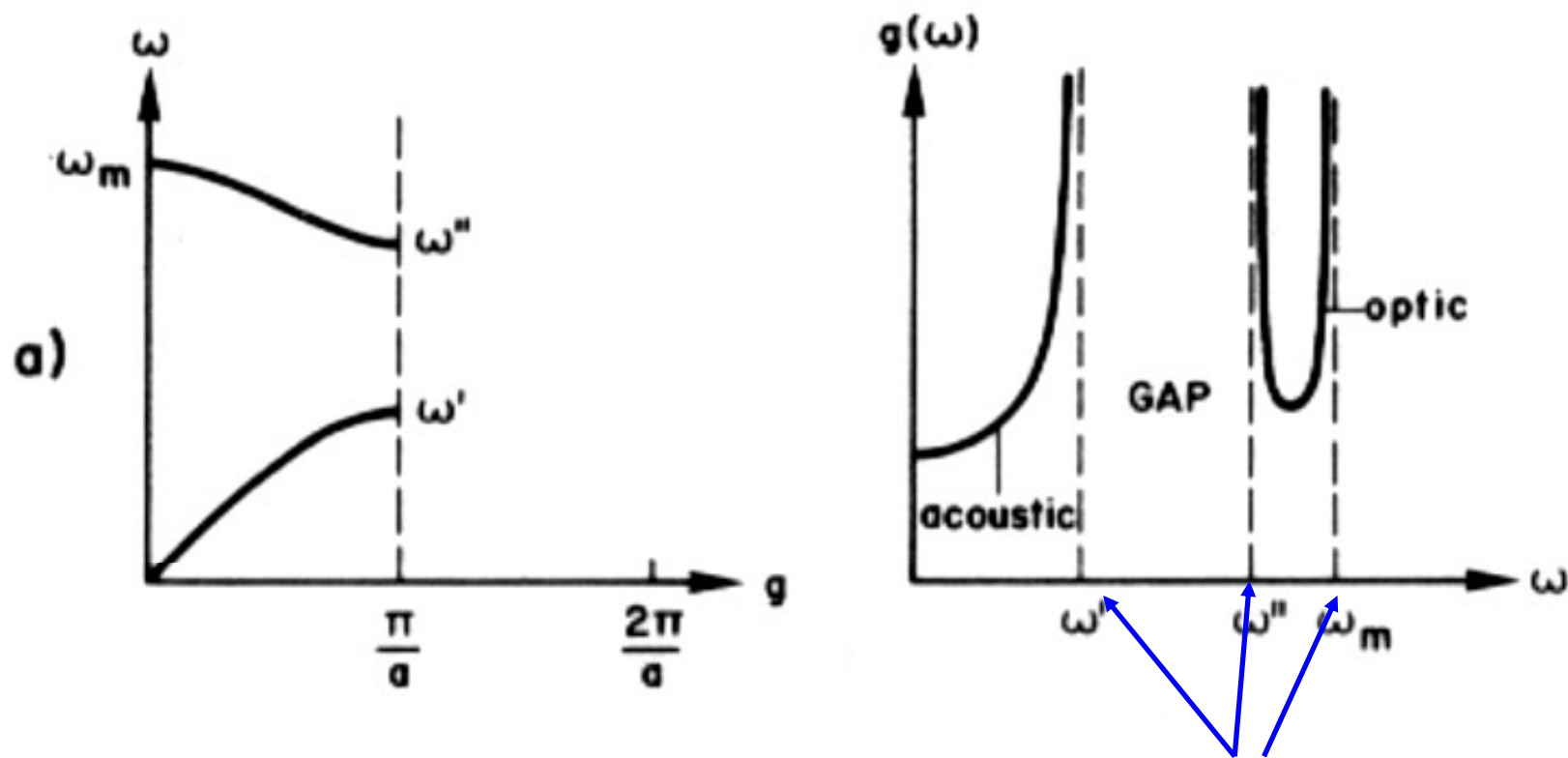
$$g(\omega) = \frac{1}{v_s} \cdot \frac{L}{\pi}$$

显然, 格波和弹性波是不同的。

分立晶格和连续模型的区别: $\omega > \omega_m, g(\omega) = 0$



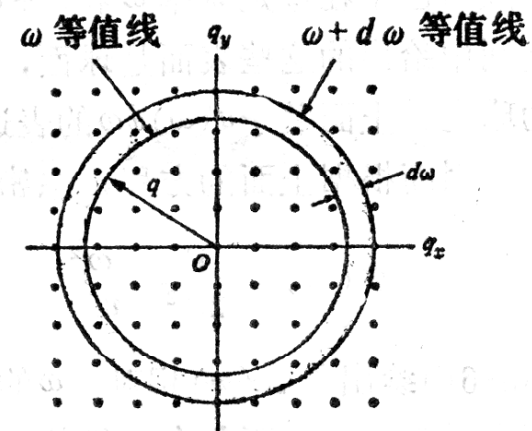
同样方法也可以得到一维双原子链晶格振动的态密度，
它们共同的特点是：在布里渊区边界， $g(\omega) \rightarrow \infty$



范霍夫奇点

三维长声学波或弹性波:

$$\omega = v_s q$$



由于波的传播速度与传播方向 q 无关，在 q 空间等频面是球面，所以有：

$$dn = g(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} dV_q$$

$$dV_q = 4\pi q^2 dq \quad \longrightarrow \quad g(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi q^2 dq$$

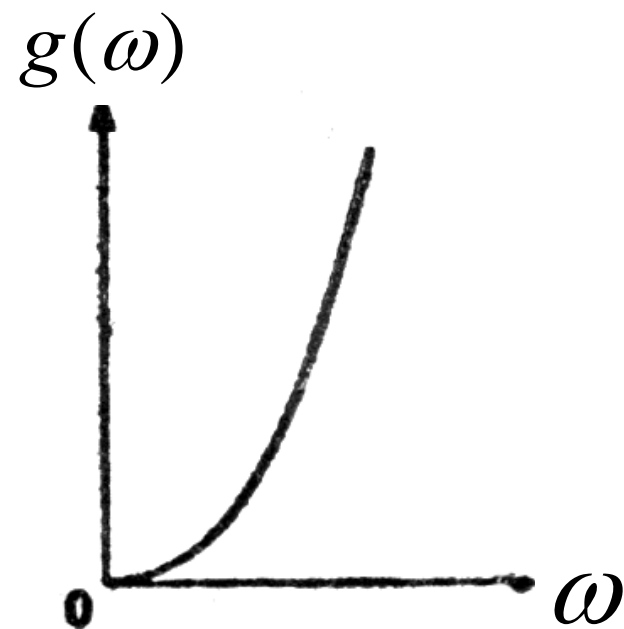
$$\therefore g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi q^2 \frac{1}{d\omega/dq} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{q^2}{v_s}$$

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

弹性波近似下的态密度:

$$\omega = v_s q \quad g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

态密度曲线呈抛物线变化
是弹性波的标志。



✿ 假设我们有线性色散关系

$$\omega = v_g q \quad (83)$$

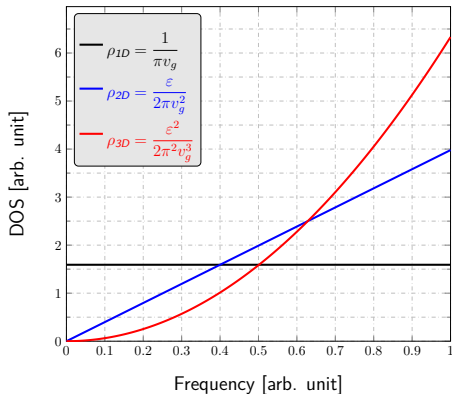


图 - 1D、2D 和 3D 线性色散的态密度示意图。

实际晶体的态密度:

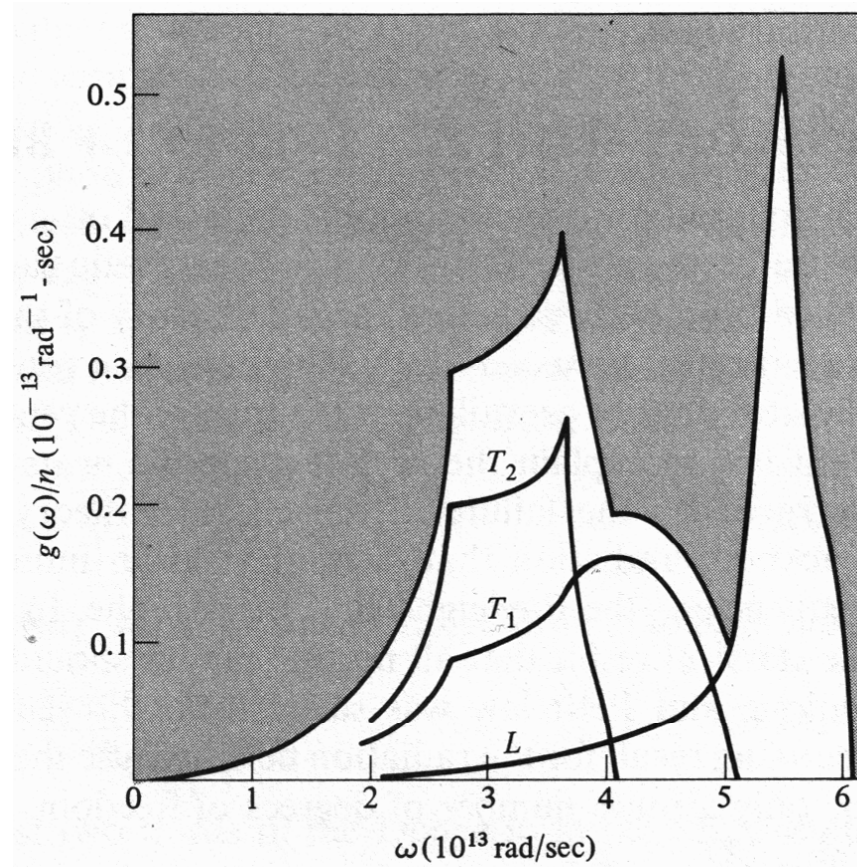
$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_\omega} \frac{dS_q}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

晶体的态密度函数原则上可以从理论上通过上述公式计算, 先求出每支色散曲线相应的态密度: $g_j(\omega)$

每个原胞有 n 个原子的晶体的总的态密度函数是:

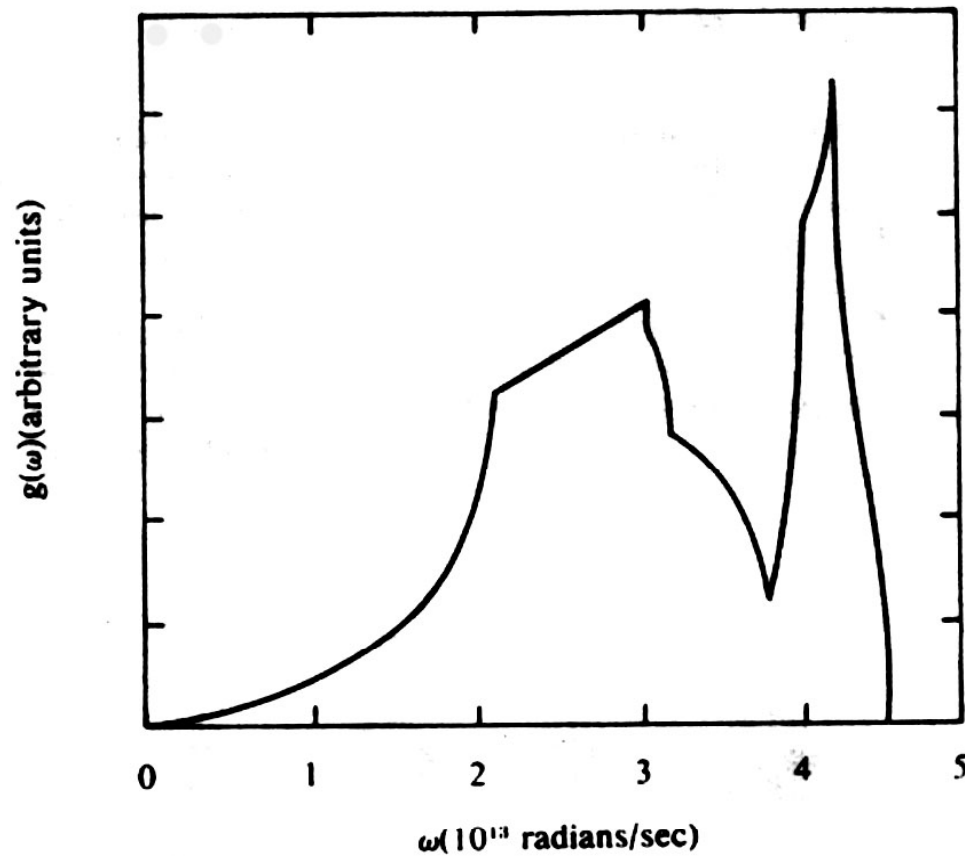
$$g(\omega) = \sum_j^{3n} g_j(\omega)$$

右图是金属 Al 的晶格振动态密度合成图, 总态密度是两支横波和一支纵波的叠加。



Cu晶体的总振动态密度函数谱

见黄昆书p133



可以明显看出铜晶体的态密度函数，低频部分呈抛物线形状，这和色散曲线低 q 部分接近弹性波线性关系是一致的。

范霍夫奇点 (von Hove singularity)

❁ 式(80)是布里渊区积分的一种，一般采用特殊点方法¹⁴、四面体方法等进行积分。¹⁵

❁ 根据态密度面积分公式(81)

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \oint_{\omega_{\nu\mathbf{q}}=\omega} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}}|} dS \quad (82)$$

在 $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}} = 0$ 的地方，态密度表现出某些奇异性，因此称 $\omega_{\nu\mathbf{q}}$ 梯度为零的点为范霍夫奇点。

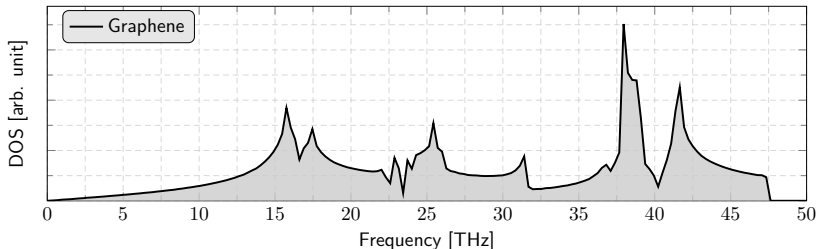


图 - 石墨烯振动态密度，数据来源于 Phonopy-VASP 计算 (1 THz \approx 33.4 cm^{-1})。

¹⁴"Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976)

¹⁵<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/LinearTetrahedronMethod/>

近似条件与使用范围:

最近邻近似:

只考虑了最近邻作用, 有时为了拟和实验曲线, 还必须考虑次级或更多级的紧邻作用。

简谐近似:

体系的势能函数只保留至二次方项, 称为简谐近似, 是我们能够求解问题的关键, 即便是必须考虑了三次以上的非谐项, 也只能通过修订简谐近似的结果来处理。

玻恩-卡门周期性边界条件:

或者说Born-Karman近似, 使用该近似最初是为了便于求解有限体积下的原子运动方程, 避免由于边界原子的差异给联立方程求解带来的困难。但使用该边界条件推出的结论却完全得到了实验结果的证实, 这充分表明了使用该周期性边界条件的合理性。

至目前为止, 尚未找到其它边界条件可以获得与实验更加符合的结果, 所以周期性边界条件成为我们处理的晶格振动唯一选项。

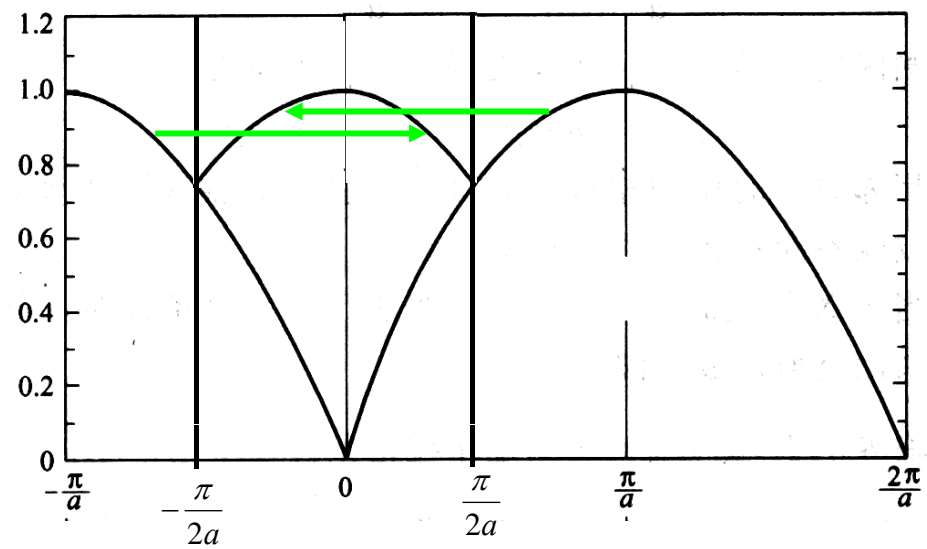
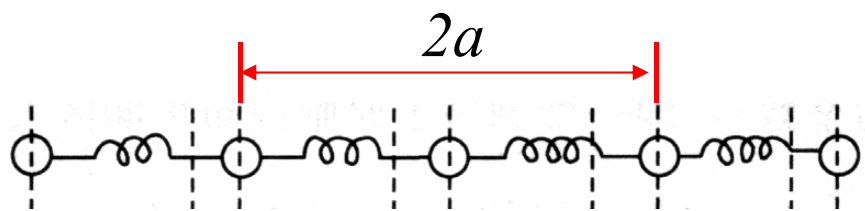
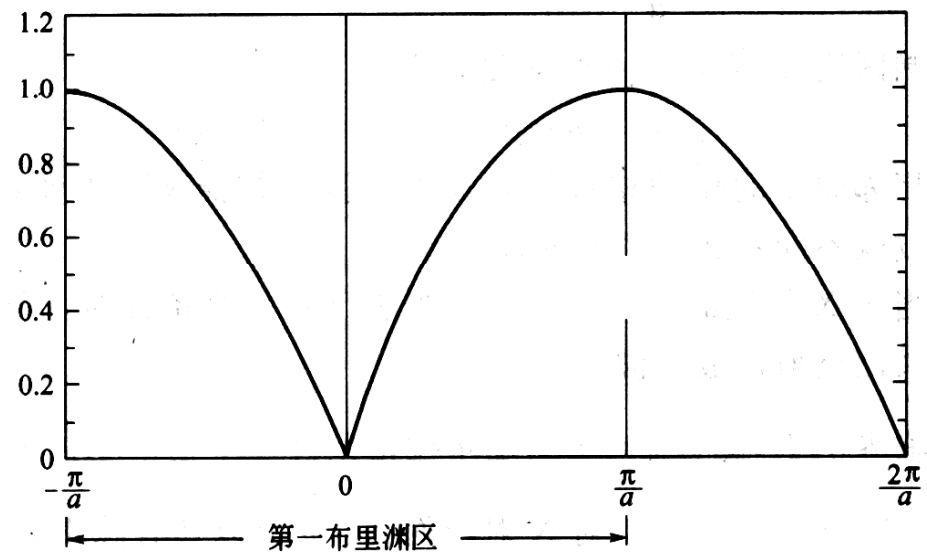
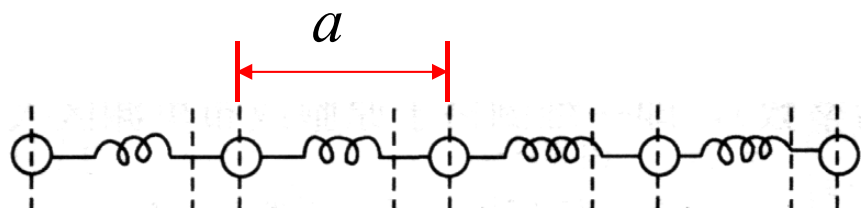
特别需要指出：

本节给出格波解都是运动方程的特解，按照微分方程理论，任一原子的通解应是这 $3nN$ 个特解即 $3nN$ 个独立模式的叠加。即晶体中原子的任何运动都可以分解为它所允许的简谐波的叠加。

通过下一节的进一步讨论，第 n 个原子在 t 时刻的位移应该表示为：

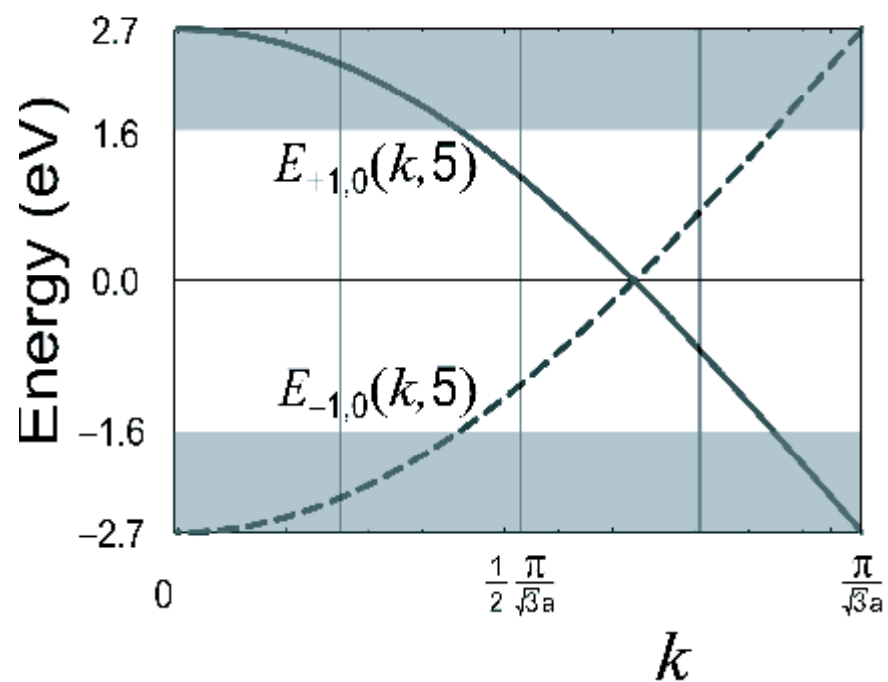
$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{-iqna}$$

其中 Q_q 是简正坐标，它表述的是整个晶体所有原子都参与的集体运动。

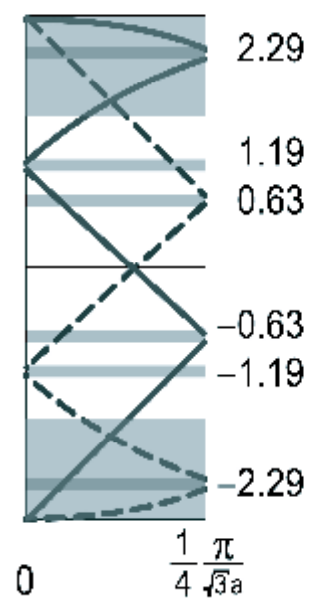


周期性条件改变后能带的折叠

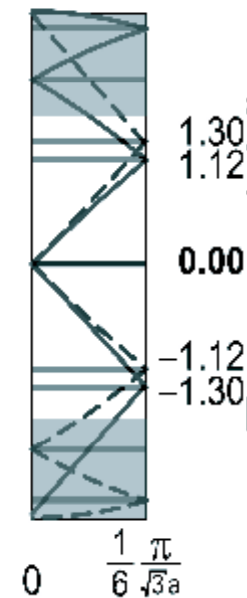
a) INITIAL



b) FOLDING



c)



习题

- 1、 讨论 N 个原胞的一维双原子链（相邻原子间距为 a ），其 $2N$ 个格波解在 $M=m$ 时与一维单原子链的结果一一对应。
（黄昆书3.2题）
- 2、 考虑一双原子链的晶格振动，链上最近邻原子间的力常数交错地等于 c 和 $10c$ 。令两种原子的质量相等，并且最近邻的间距是 $a/2$ ，试求在 $k=0$ 和 $k=\pi/a$ 处的 $\omega(q)$ 值。
并粗略画出色散关系。
本题模拟双原子分子晶体，如 H_2 。（黄昆书3.3题）
- 3、 考虑一个全同原子组成的平面方格子，用 $u_{l,m}$ 记第 l 行第 m 列的原子垂直于格平面的位移，设每个原子质量为 M ，最近邻原子的力常数为 β ，试：

(a) 证明运动方程为:

$$M \left(\frac{d^2 u_{l,m}}{dt^2} \right) = \beta [(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})]$$

(b) 设解的形式为:

$$u_{l,m} = u(0) \exp[i(lk_x a + mk_y a - \omega t)]$$

这里 \mathbf{a} 是最近邻原子的间距, 证明运动方程是可以满足的, 如果

$$\omega^2 M = 2\beta(2 - \cos k_x a - \cos k_y a)$$

就是该方程的色散关系。

(c) 证明独立解存在的 \mathbf{k} 空间区域是一个边长为 $\frac{2\pi}{a}$

的正方形, 这就是平方格子的第一布里渊区。
画出 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_x$, 而 $\mathbf{k}_y = 0$ 时和 $\mathbf{k}_x = \mathbf{k}_y$ 时的
 ω 对 \mathbf{k} 的关系曲线。

(d) 对于 $ka \ll 1$, 证明:

$$\omega = \left(\frac{\beta a^2}{M} \right)^{1/2} (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = \left(\frac{\beta a^2}{M} \right)^{1/2} k$$

(e) 在第一布里渊区中画出一些等 ω 线, 其中包括通过点

$(k_x = \pi/a, k_y = 0)$ 的, 并请标出 ω 的极大点、极小点和鞍点。

(黄昆书 3.4题, 阎守胜书 5.7题)