

## 3.2 晶格振动的量子化—声子

- 一. 简谐近似和简正坐标
- 二. 晶格振动的量子化
- 三. 声子

参考黄昆书 3.1节 (p79-82)  
及p88-92  
Kittel 书 4.3和4.4 两节

引入简正坐标，用分析力学的方法重新处理晶格振动问题



将分析力学中的哈密顿量过渡到量子力学中—谐振子方程



晶格振动的能量量子化—声子

# 分析力学的回顾

牛顿定律 – 质点组运动 – 大量的微分方程组 – 质点组受到约束因而变得非常复杂



拉格朗日 – 分析力学 – 数学分析方法解决力学问题 – 二阶微分方程组/拉格朗日方程



哈密顿 – 将坐标和动量作为独立变量 - 微分方程降为一阶 – 哈密顿正则方程



运用变分法提出哈密顿原理 – 与牛顿定律等价



哈密顿 - 雅科比方程 (Hamilton – Jacobi equation)

## 分析力学解决问题的基本模式

- 引入广义坐标，减少约束变量
- 写出广义坐标下动能项 $T$ 和势能项 $V$
- 写出拉格朗日量  $L = T - V$
- 计算广义动量  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$
- 计算广义速度
- 计算哈密顿量  $H = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = \sum_i \dot{q}_i p_i - L$
- 利用哈密顿方程得到系统运动方程

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$$
$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

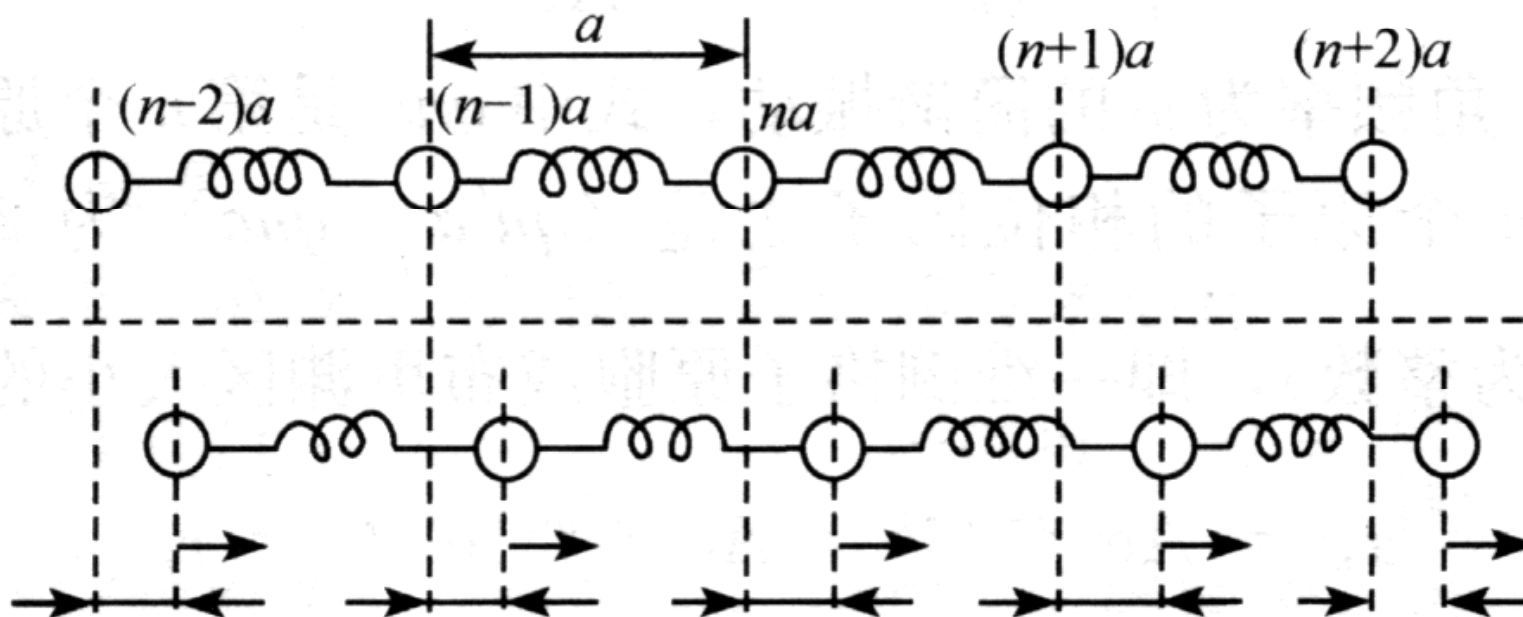
## 一. 简谐近似和简正坐标:

从经典力学的观点看，晶格振动是一个典型的小振动问题，由于质点间的相互作用，多自由度体系的振动使用正则方程处理比上节中使用的牛顿方程要简单明了。本节采用简正坐标重新处理。（见黄昆书p79-82）

N个原子组成的晶体，平衡位置为  $R_n$ ，偏离平衡位置的位移矢量为： $u_n(t)$

所以原子的位置表示为： $R_n'(t) = R_n + u_n(t)$

# 一维单原子链



动能:

$$T = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2$$

$$V = \sum_{n=1}^N \frac{\beta}{2} (u_n - u_{n-1})^2 = \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^N (u_n^2 + u_{n-1}^2 - \boxed{2u_n u_{n-1}})$$

交叉项

目的：重新选择正则坐标，消去交叉项，使动能项与势能项对角化

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

$$\begin{aligned} U_n &= \sum_q U_{nq} = \sum_q A_q e^{i(\omega t - naq)} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q \sqrt{Nm} A_q e^{i\omega t} e^{-inaq} \\ &= \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q e^{-inaq} \end{aligned}$$

(傅立叶变换：实空间-动量空间)

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$$

系统的拉格朗日量为:  $L = T - V$

正则动量:  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$

$$H = \sum_i \dot{Q}_i p_i - L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$$

经过变换后的哈密顿量已经不包含交叉项，成为我们所熟知的经典谐振子哈密顿量之和，也就是说在新的坐标系里，系统的原子振动可以被描述成简谐振子的运动，即用简正坐标来描述独立的简谐振动。

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j}$$
$$\dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

应用正则方程得到： $\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N$

系统振动由 **3N** 个独立的谐振子来表述

任意简正坐标的解：

$$Q_i = A \sin(\omega_i t - \delta)$$



$$U_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q e^{-inaq}$$

$$Q_q = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_{n=1}^N U_n e^{inaq}$$

简正坐标  $Q_i$  是各原子位移量的某种线性组合，所以一个简正振动并不是表示一个原子的振动，而是整个晶体所有原子都参与的运动。

# 三维体系

势能在平衡位置展开：

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial u_i} \right)_0 u_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right)_0 u_i u_j + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k} \right)_0 u_i u_j u_k + \dots$$

只保留  $u_i$  的二次项称作简谐近似。N个原子体系的动能函数为： $T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \left( \frac{du_i}{dt} \right)^2$  系统总能量  $E = T + V$ ，由于势能项中包含有依赖于两原子坐标的交叉项，这给理论表述带来了困难，同时，由于  $u_i$  的变化可以是连续的，所以总能量也是连续的。这是经典力学描述的结果。

为使系统的势能和动能表示更加简化，现引入简正坐标：

$$\sqrt{m_i} u_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j \quad Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, \dots, Q_{3N}$$

引入简正坐标的目的是为了使系统的势能函数和动能函数具有简单的形式，即化为平方项之和而无交叉项。由于动能函数是正定的，根据线性代数理论，总可以找到这样的线性变换，使动能和势能函数同时化为平方项之和（具体过程可以参见陈长乐《固体物理学》P76-78，李正中《固体理论》P29-31），即：

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$$

系统的拉格朗日量为： $L = T - V$

正则动量： $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$

$$H = \sum_i \dot{Q}_i p_i - L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$$

经过变换后的哈密顿量已经不包含交叉项，成为我们所熟知的经典谐振子哈密顿量之和，也就是说在新的坐标系里，系统的原子振动可以被描述成简谐振子的运动，即用简正坐标来描述独立的简谐振动。

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j}$$
$$\dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

应用正则方程得到： $\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N$

系统振动由 **3N** 个独立的谐振子来表述

任意简正坐标的解：

$$Q_i = A \sin(\omega_i t - \delta)$$

晶体中原子间的耦合振动，在简谐近似下也可以用  $3nN$  个简正坐标下的谐振子运动来描述。由于简正坐标  $Q_i$  是各原子位移量的某种线性组合，所以一个简正振动并不是表示一个原子的振动，而是整个晶体所有原子都参与的运动。

由简正坐标所代表的体系中所有原子一起参与的共同振动常被称作晶体的一个振动模。

$N$ 个原胞，每个原胞  $n$ 个原子的晶体总共有  $3nN$ 种振动模。或说可以用 $3nN$ 种简谐振子的运动来表述。

引入简正坐标后，我们可以方便地转入用量子力学的观点来理解晶格振动问题，这才是最为重要的。

## 二. 晶格振动的量子化:

经坐标变换后写出体系经典哈密顿量可以直接作为量子力学的出发点,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

薛定谔方程:

$$\left[ \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right) \right] \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = E \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N})$$

对于其中每一个简正坐标都有:

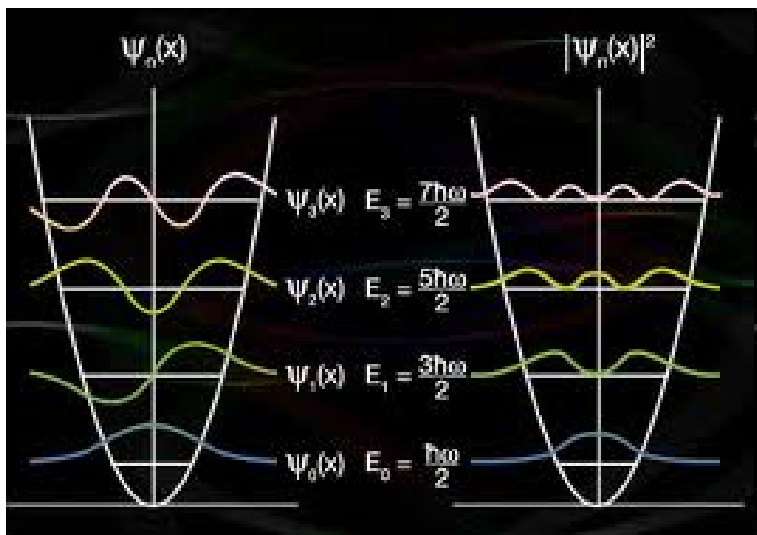
$$\frac{1}{2} \left[ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right] \varphi(Q_i) = \varepsilon_i \varphi(Q_i)$$

谐振子方程

谐振子的解是大家熟知的：

$$\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$$

独立谐振子能量量子化是量子力学的结论。



谐振子解的三个特征：

- 1、能量量子化（量子力学束缚态的共同特征）
- 2、等间距能级
- 3、基态能量不为0 – 零点能  $\hbar\omega$

而系统本征态的能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$$

通过经典力学，我们已经获得晶格振动频率  $\omega$  的色散关系。

谐振子的基态能量并不为0，而是大于0：

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

这个 $E_0$ 称为零点能。当温度趋于绝对零度时，晶格振动处于基态，但按照量子力学的观点，作为量子谐振子，它们依然振动着。能量量子化和零点能的存在是量子振子区别于经典振子的两大特点。

所有量子力学体系在他们的基态都仍然存在着波动，这是由他们波动性的本质决定的，量子力学的不确定原理要求所有的粒子即使在基态都具有比他们势阱更高的能量（例如，液氦在常压下任何温度下都不会冻结。）



显然，一旦找到了简正坐标，就可以直接过渡到量子理论。每一个简正坐标，对应一个谐振子方程，波函数是以简正坐标为宗量的谐振子波函数，其能量本征值是量子化的，所以把量子力学的基本结论应用到晶格振动上才揭示出了晶格振动的最基本的特征。

从量子力学的观点看，表征原子集体运动的简谐振子的能量是量子化的，每个振动模式能量的最小单位  $\hbar\omega_i$  被称为声子（**Phonon**）。这是晶格振动量子理论最重要的结论。

在经典理论中，能量函数是连续的，量子理论修正了这个错误，而保留了经典理论中原子振动要用集体运动方式描述的观点，因而按经典力学求出的色散关系是正确的，量子理论并没有改变其结论，只是对各模式振幅的取值做了量子化的规定。

声子概念引入后给我们处理具有强相互作用的原子集体——晶体带来了极大方便，而且生动地反映了晶格振动能量量子化的特点。这种高度抽象化出概念是固体物理的一大特征，他们被称作元激发（**Elementary excitation**）

## 元激发（准粒子）

有相互作用的多粒子体系的低能激发态, 可以看成是一些独立的基本激发单元的集合, 它们具有确定的能量, 有时还有确定的动量.

元激发使一个复杂的多体系统简化成接近于理想气体的准粒子系统. 元激发不是简单的数学简化, 可以在实验上被观测, 理论上进行推导.

实验: 中子非弹性散射, **Brillouin**散射, **Raman**散射

理论: 量子场论方法(**Green**函数, **Feynman**图和**Dyson**方法)

元激发: ①元激发能谱; ②满足的统计规律; ③散射机理

声子是固体中重要的元激发。

## 元激发分类

### 集体激发 (多为Bose型):

- (1)离子-离子相互作用引起的晶格振动--声子(phonon);
- (2)磁性材料中的自旋-自旋相互作用引起的自旋波--磁振子(magnon);
- (3)金属中电子气相互作用引起的等离子体集体振荡--等离子激元(plasmaron);
- (4)光子和光学模声子耦合一极化激元(polariton)

### 个别激发 (多为Fermi型):

- (1)正常金属中相互作用的电子, 变换成屏蔽电子或准电子, 其有效质量增大(quasi-electron);
- (2)离子晶体中的电子或空穴在运动时带着周围极化场一起运动而形成的极化子(polaron);
- (3)半导体中的电子和空穴对, 激子(electron-hole pair)

### 三. 声子:

- ◆ 声子是对晶格振动的量子化描述，在经典力学的语言中对应于振动模式，一个声子对应于一种振动模式，即晶格在某个固定频率下振动。对于有 $N$ 个原胞（每个原胞中 $n$ 个原子）组成的晶体，有 $3nN$ 种振动模式，对应于 $3nN$ 个声子。
- ◆ 声子的能量 $\hbar\omega_i$ ，晶格振动的能量是声子能量的整数倍，即：对于同一种振动模式，晶格振动的频率是固定不变的，但是振动的能量却是 $\hbar\omega_i$ 的整数倍，振动能量的大小实际对应于振动振幅，也即振幅的取值是量子化的。
- ◆ 声子是固体物理中典型的准粒子，具有能量、也具有准动量 $\hbar q_i$ ，可以用统计力学的方式来处理，声子的本质描述的是晶格振动的集体行为，本身是无法脱离固体而存在的，这与光子等真实粒子是不同的。

◆ 晶格振动与外界相互作用（光子、电子），能量变化是以声子能量为单位的，例如晶格振动能量升高  $\hbar\omega_1$ ，称为吸收一个声子，反之为发射一个声子

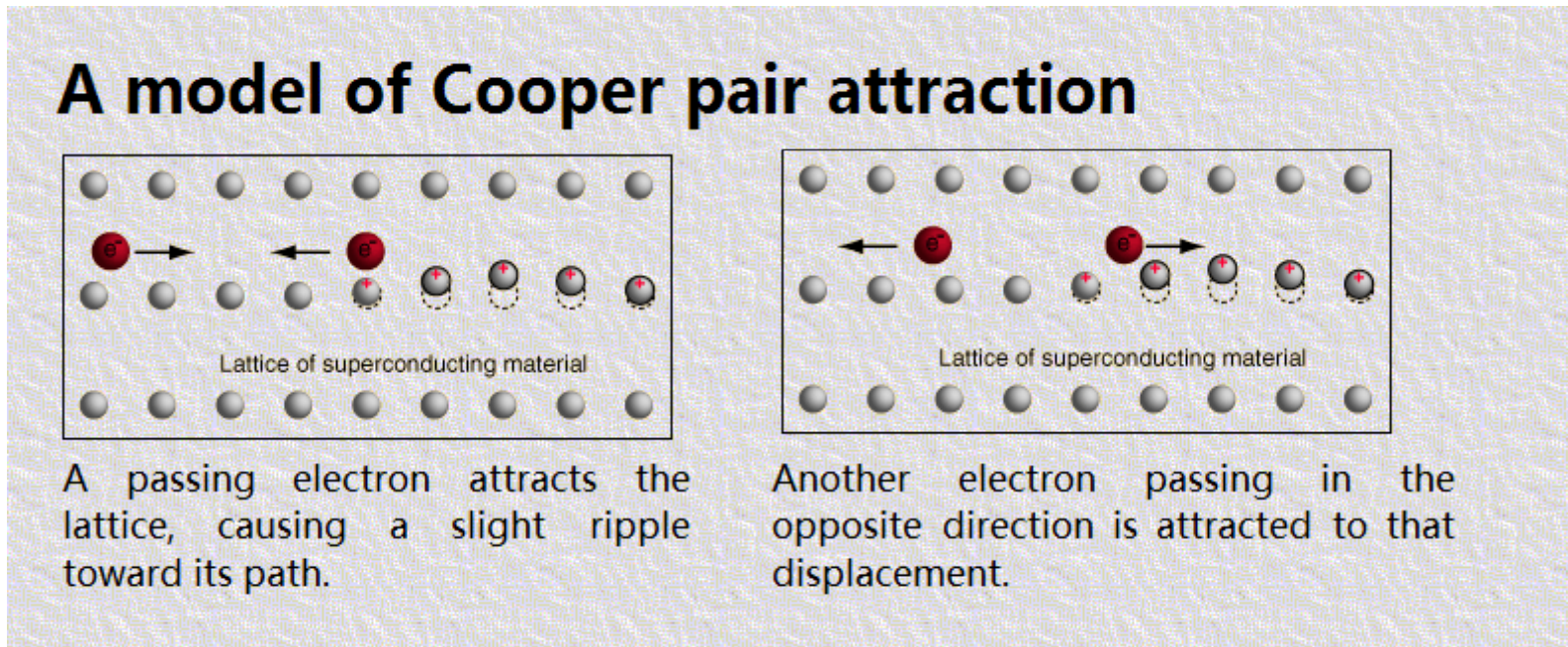
◆ 简谐近似下，声子为典型的玻色子，粒子数不守恒，可以产生或湮灭，可以用二次量子化中的产生湮灭算符来描述。声子之间无相互作用，非简谐近似下可以引入声子之间的相互碰撞

◆ 引入声子概念后，在处理有关晶格振动的问题上将会更加方便。

例如：处理晶格振动对电子的散射时，便可以当作电子与声子的碰撞来处理。声子的能量是  $\hbar\omega_1$ ，动量是  $\hbar q_1$

又例如：**热传导可以看成是声子的扩散；热阻是声子被散射等等。**使许多复杂的物理问题变得如此形象和便于处理是引入声子概念的最大好处。

## 电子-声子耦合典型例子：cooper对的产生



The theory describes superconductivity as a microscopic effect caused by a condensation of pairs of electrons into a boson-like state.

声子是典型的波色子系统，服从 **Bose-Einstein** 统计，当系统处于热平衡状态时，频率为  $\omega_i$  的格波的平均声子数由波色-爱因斯坦统计给出：

频率为  $\omega_i$  的声子的平均声子数：

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

其平均能量：

$$\bar{\varepsilon}_i = \left( \bar{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i$$

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

零点能

平均热能



# 晶体中原子的热运动

使用牛顿力学处理

使用哈密顿方程处理

量子力学处理

在简谐近似下，任何运动都可以看成是 $3nN$ 种简谐平面波的线性叠加。

在简谐近似下，原子间的耦合运动也可以用 $3nN$ 个简正坐标下的独立谐振子运动来描述。

在简谐近似下，可以当作是 $3nN$ 种无相互作用的声子的运动。

给出原子集体运动的方式，确定色散关系和态密度。

+

揭示了原子热运动的本质表现：能量量子化。

## 习题

1、黄昆书3.7 设三维晶格的光学振动在 $q=0$ 附近的长波极限有：

$$\omega(q) = \omega_0 - Aq^2$$

求证，晶格振动态密度为：

$$f(\omega) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{1}{A^{3/2}} (\omega_0 - \omega)^{1/2}, \omega < \omega_0$$
$$= 0, \omega > \omega_0$$

2、黄昆书3.11 一维复式格子 $m=5 \times 1.67 \times 10^{-24}g$ ,  $M/m=4$ ,  $\beta=1.5 \times N/m$ ,求：

(1)光学波  $\omega_{\max}^O, \omega_{\min}^O$ , 声学波  $\omega_{\max}^A$

(2)相应声子能量是多少电子伏

(3)在300K时的平均声子数

(4)与  $\omega_{\max}^O$  相对应的电磁波波长在什么波段