

3.4 离子晶体的红外光学性质

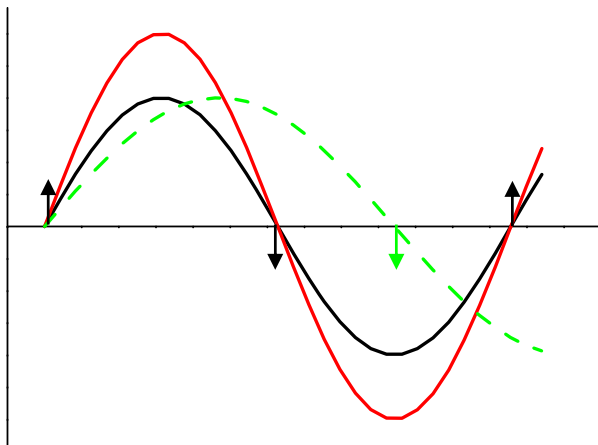
- 一. 离子晶体长光学波的特点
- 二. 长光学声波的宏观运动方程
- 三. **LST (Lyddane-Sachs-Teller)关系式**
- 四. 极化对离子晶体红外光学性质的影响
- 五. 极化激元 (**Polaritons**)
- 六. 黄昆方程

参考：
黄昆书 3.5 节 (p103)
Kittel 8版 (p280)

长声学波：把晶体看作连续介质时的弹性波，满足弹性波的宏观运动方程

长光学波：基元中原子相对运动，宏观上对应晶体的红外吸收性质
黄昆以较为简单离子晶体为研究对象，给出了长光学波的宏观运动方程

声子、光子共振条件：频率、波矢均相等时具有最强的耦合



和离子晶体光学声子典型频率值 10^{13}Hz 相近的红外电磁波对应的波长 (10^{-5} m) \gg 晶格常数

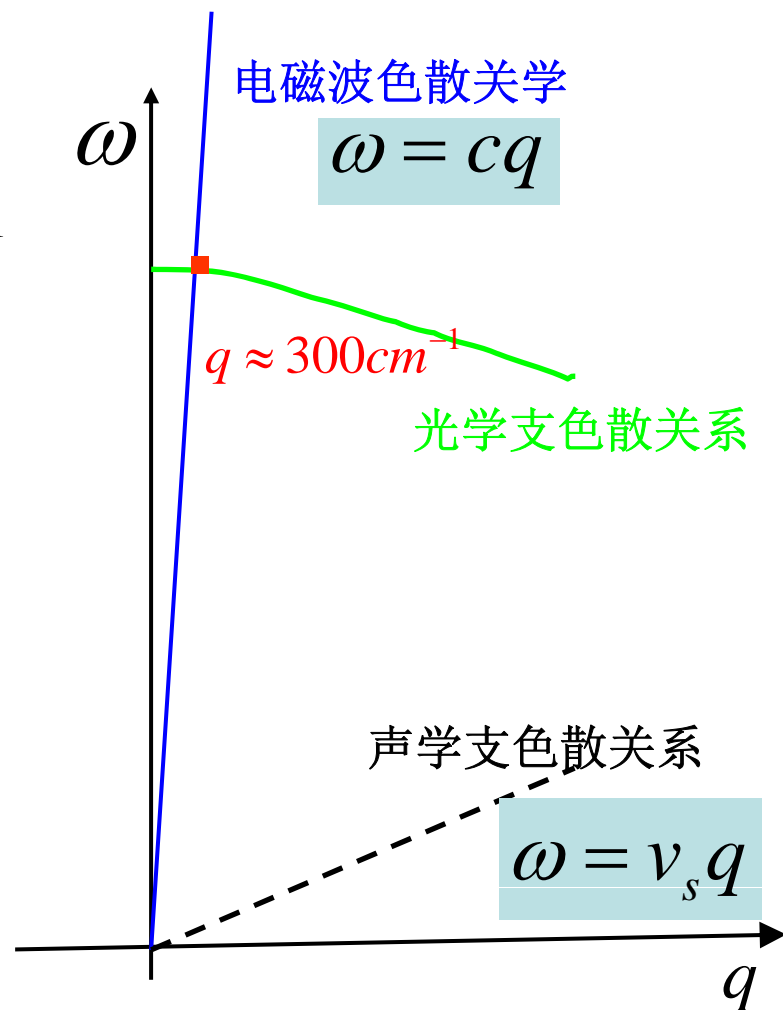
与红外电磁波发生作用的是长光学波声子，即Brilouin区附近的光学声子

我们的讨论从长光学波出发

因为：

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \gg v_s \approx 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

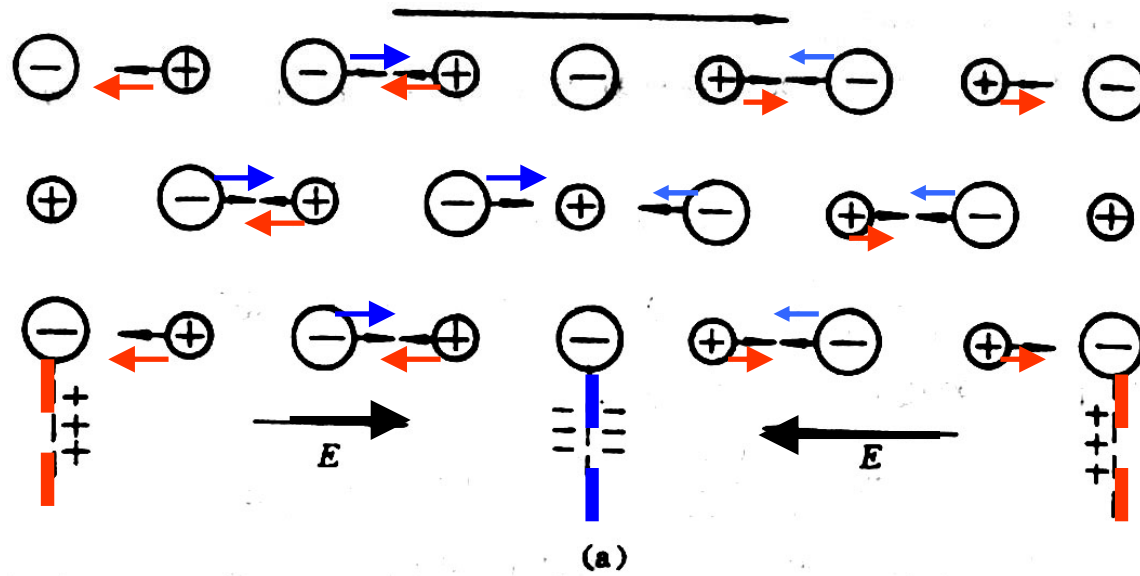
电磁波色散关系贴近纵轴，所以只会和 $q \rightarrow 0$ 的光学支耦合。当电磁波垂直入射到离子晶体表面时。如果它的频率和横光声子频率相同，就能激发TO声子，因为二者都是横波，它们会耦合在一起。但横光子不与纵光学声子发生耦合作用，垂直入射不能激发LO声子。



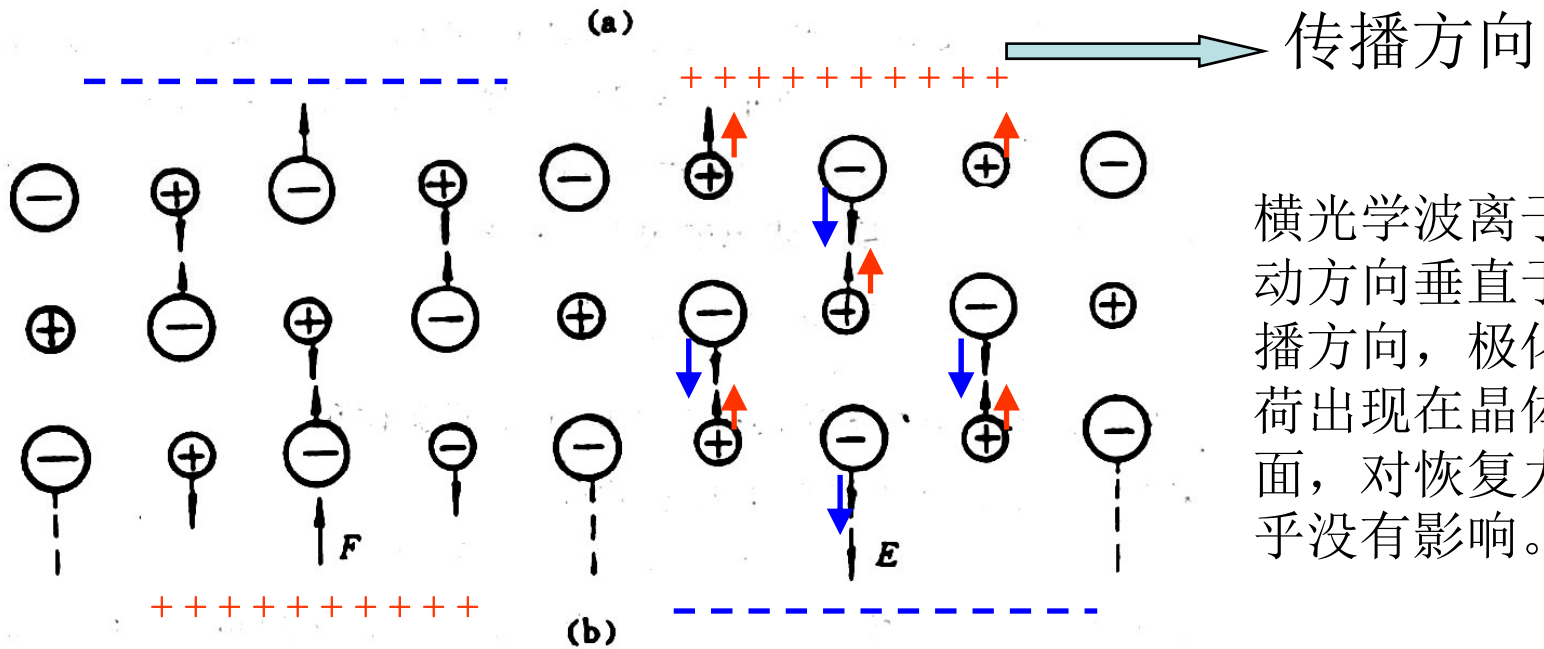
一. 离子晶体长光学波的特点：

离子晶体由正负离子组成，例如 NaCl 。离子晶体的长光学波描述的是原胞内正负离子之间的相对运动，因此在波长较大时，半个波长范围内可以包含许多个原胞，**在两个波节之间同种电荷的离子位移方向相同，异性电荷离子位移方向相反**，因此波节面就将晶体分成许多薄层，在每个薄层里由于异性电荷离子位移方向相反而**形成了退极化场 E_d** ，所以离子晶体的长光学波又称极化波。

由后面两张图可以清楚地看出：离子晶体长光学波的极化对纵波和横波的影响是不同的，纵波的极化场增大了原子位移的恢复力，从而提高了振动频率，而横波的极化场对频率基本没有影响，所以离子晶体中， $\omega_{LO}(0) > \omega_{TO}(0)$ 如 NaCl 而在共价晶体中，没有极化影响 $\omega_{LO}(0) = \omega_{TO}(0)$ 如金刚石



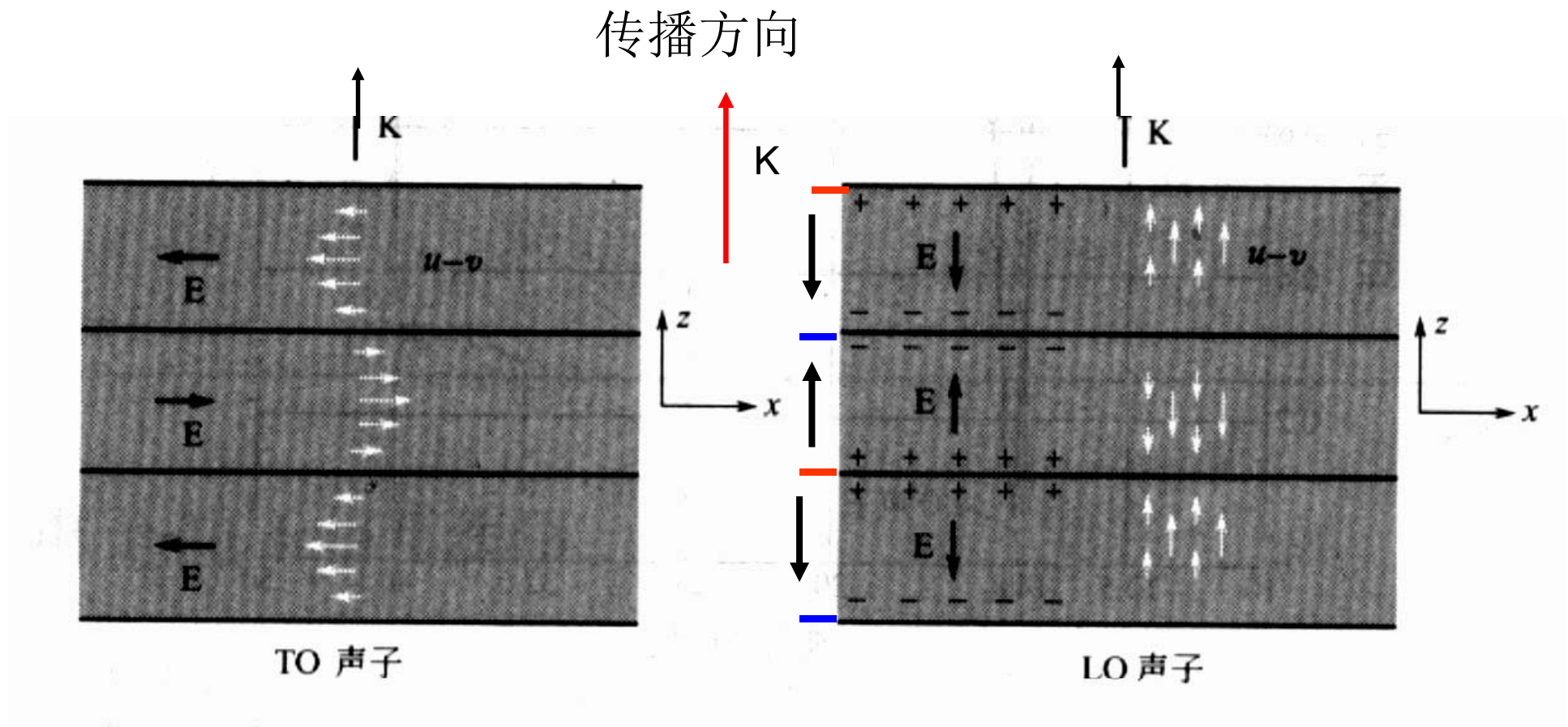
纵光学波离子振动方向与传播方向相同，退极化场加强了恢复力



横光学波离子振动方向垂直于传播方向，极化电荷出现在晶体表面，对恢复力几乎没有影响。

图 3.5-1 长光学波振动的特点

(a) 纵波 (b) 横波 离子上的箭头表示运动方向

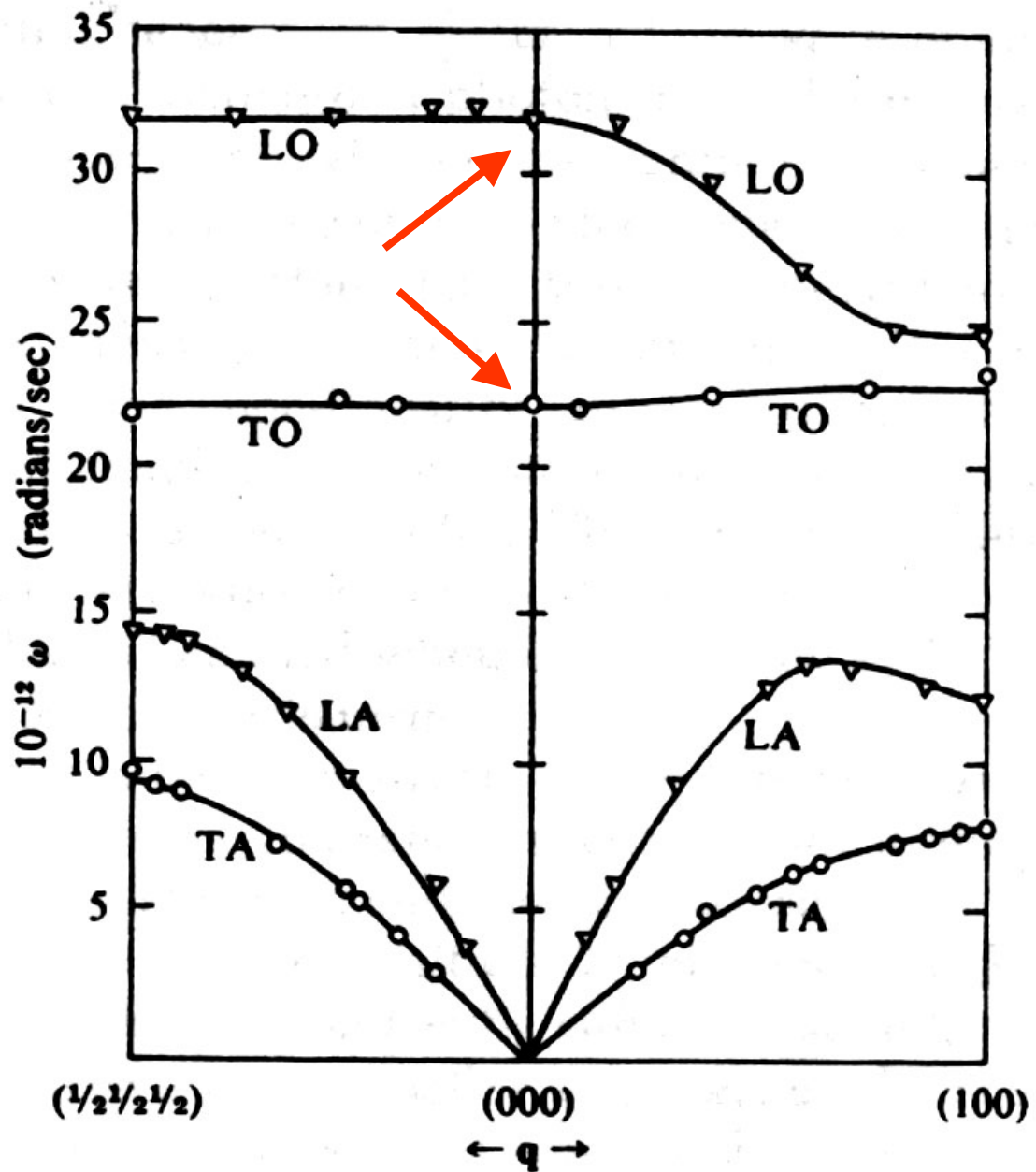


离子晶体的长光学波是极化波，纵波中存在的极化电场会提高其传播频率，横波不受影响。

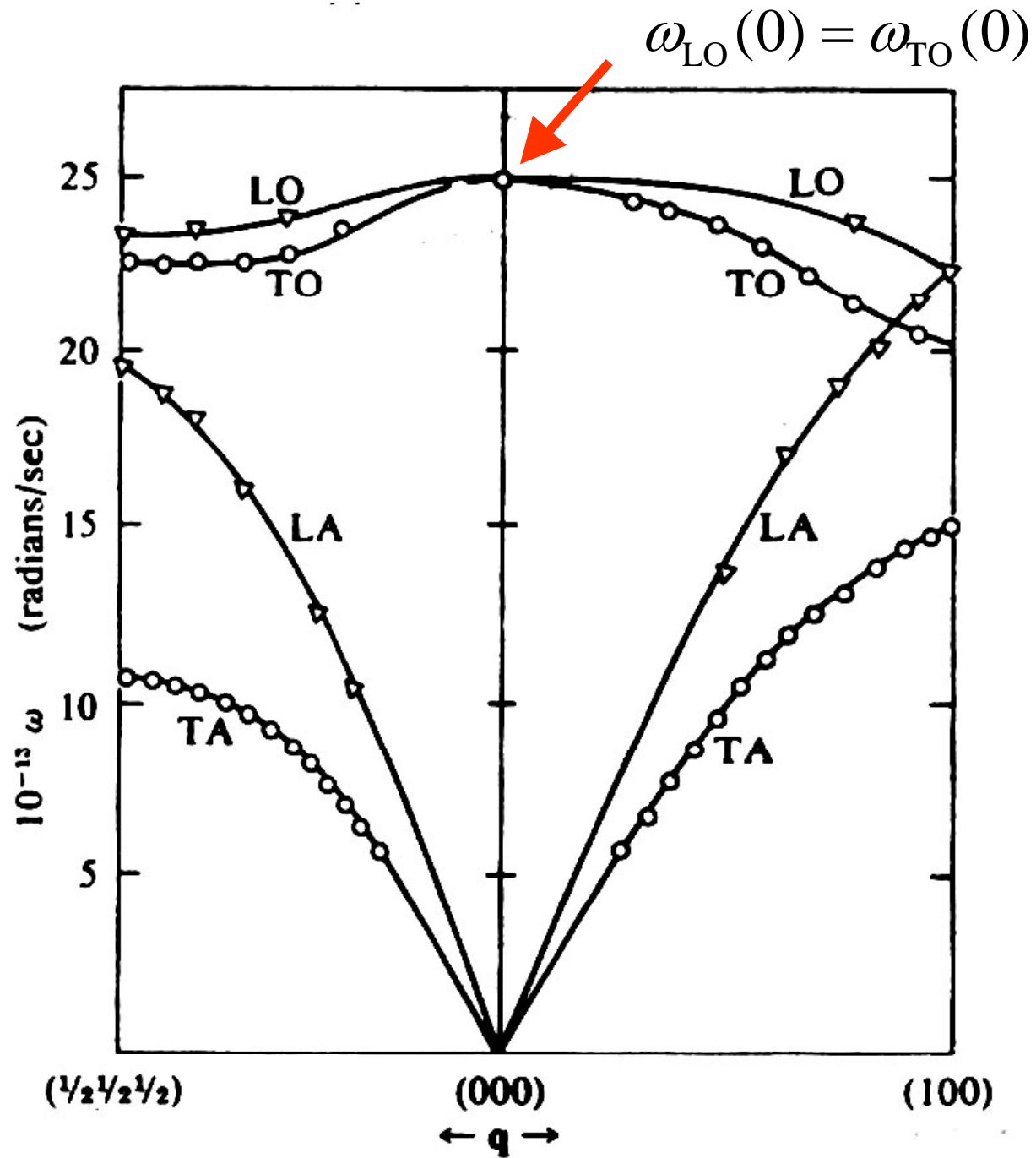
NaCl 的色散曲线

很明显看到:

$$\omega_{LO} > \omega_{TO}$$



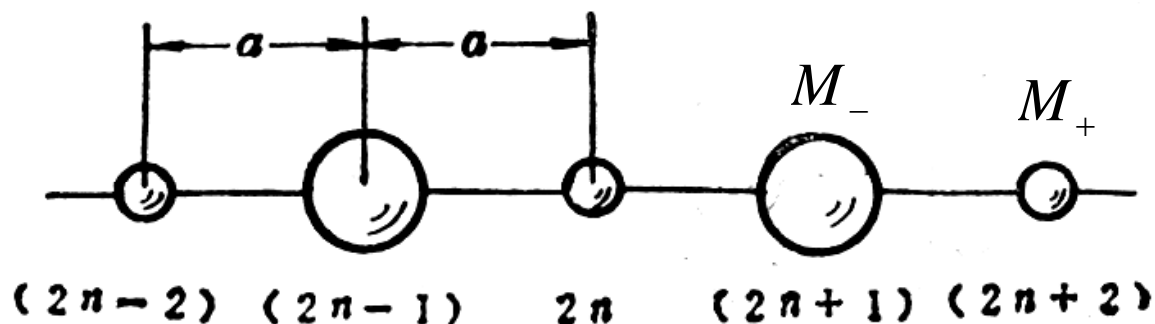
见 Blakemore: Solid State Physics P111



金刚石的振动谱

见 Blakemore: Solid State Physics P112

二. 长光学声波的宏观运动方程



仍以双原子链为例，讨论一维离子晶体的振动，考虑到正负离子受到极化场的作用，其运动方程写作：

$$\textcircled{1} \begin{cases} M_+ \ddot{u}_{2n} = -\beta(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) + e^* \vec{E}_{eff} \\ M_- \ddot{u}_{2n+1} = -\beta(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) - e^* \vec{E}_{eff} \end{cases}$$

假定： $\vec{E}_{eff} = E_0 e^{i\omega t}$ 只考虑长波，令 $q=0$

和1.1节相比，这里考虑的是受迫振动。我们只考虑 $q=0$ 解。

只考虑长波情形，即 $q \rightarrow 0$ ，所有原子都有相同位移时：

$$\textcircled{2} \quad \begin{cases} u_+ = u_{0+} e^{i\omega t} \\ u_- = u_{0-} e^{i\omega t} \end{cases}$$

代入运动方程求解：消去相同项并整理后有：

$$\textcircled{3} \quad \begin{cases} (2\beta - M_+ \omega^2) u_{0+} - 2\beta u_{0-} = e^* E_0 \\ -2\beta u_{0+} + (2\beta - M_- \omega^2) u_{0-} = -e^* E_0 \end{cases}$$

$$\textcircled{4} \quad \begin{cases} u_{0+} = \frac{e^* E_0}{M_+ \left[2\beta \left(\frac{M_- + M_+}{M_+ M_-} \right) - \omega^2 \right]} = \frac{e^* E_0}{M_+ (\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)} \\ u_{0-} = \frac{-e^* E_0}{M_- (\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)} \end{cases}$$

其中 $\omega_{\text{TO}}^2 = 2\beta \frac{M_- + M_+}{M_- M_+} = \frac{2\beta}{\mu}$ ⑤ 是光学支 $q=0$ 时的频率。

只考虑长波情形，即 $q \rightarrow 0$ ，所有原子都有相同位移时：

$$\textcircled{2} \quad \begin{cases} u_+ = u_{0+} e^{i\omega t} \\ u_- = u_{0-} e^{i\omega t} \end{cases}$$

代入运动方程求解：消去相同项并整理后有：

$$\textcircled{3} \quad \begin{cases} (2\beta - M_+ \omega^2) u_{0+} - 2\beta u_{0-} = e^* E_0 \\ -2\beta u_{0+} + (2\beta - M_- \omega^2) u_{0-} = -e^* E_0 \end{cases}$$

$$\textcircled{4} \quad \begin{cases} u_{0+} = \frac{e^* E_0}{M_+ \left[2\beta \left(\frac{M_- + M_+}{M_+ M_-} \right) - \omega^2 \right]} = \frac{e^* E_0}{M_+ (\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)} \\ u_{0-} = \frac{-e^* E_0}{M_- (\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)} \end{cases}$$

其中 $\omega_{\text{TO}}^2 = 2\beta \frac{M_- + M_+}{M_- M_+} = \frac{2\beta}{\mu}$ ⑤ 是光学支 $q=0$ 时的频率。

三. LST (Lyddane-Sachs-Teller) 关系式:

从电磁学知道: 电位移

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_i + \vec{P}_e$$

\vec{P}_e 是电子极化强度

\vec{P}_i 是离子极化强度

相对介电常数:

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\vec{D}}{\vec{E}}$$

ϵ_0 是真空介电常数

利用上面得到的结果②④, 可以给出离子极化率

$$\begin{aligned} P_i &= \frac{N}{V} e^* (u_+ - u_-) = n_m e^* (u_+ - u_-) \\ &= \frac{n_m e^{*2} E_0 e^{i\omega t}}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)} = \frac{n_m e^{*2} \vec{E}}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)} \end{aligned}$$

n_m 单位体积的分子数 (原胞数)

代入相对介电常数表达式中，有：

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} + \frac{\vec{P}_i}{\varepsilon_0 \vec{E}} = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 E} + \frac{n_m e^{*2}}{\varepsilon_0 \mu \omega_{TO}^2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)^2}$$

$$\omega = 0$$

$$\varepsilon_r(0) = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} + \frac{n_m e^{*2}}{\varepsilon_0 \mu \omega_{TO}^2} \quad \text{是静态介电常数}$$

$$\omega \rightarrow \infty$$

$$\varepsilon_r(\infty) = 1 + \frac{\vec{P}_e}{\varepsilon_0 \vec{E}} \quad \text{是高频介电常数，离子极化没有贡献（离子的位移跟不上迅速变换的电场）。}$$

$$\therefore \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)^2}$$

相对介电常数表示为可

测量： $\varepsilon_r(0)$, $\varepsilon_r(\infty)$, ω_T

分析表明： $\varepsilon_r(\omega) = 0$ 的条件是：

$$\omega = \omega_{LO} = \left(\frac{\varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(\infty)} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_{TO}$$

ω_{LO} 是电磁波传播禁带的高截止频率，它和纵光学支频率相同。

或写作：

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(\infty)}$$

称作**LST** 关系式。它表明长光学波的纵波频率与横波频率之间有非常简单的关系

$$\because \varepsilon_r(0) > \varepsilon_r(\infty),$$

$$\therefore \omega_{LO} > \omega_{TO} \quad \text{与前面的定性分析是一致的}$$

而从上页表达式中可以看出：

$$\omega = \omega_{TO}$$

$$\varepsilon_r(\omega) = \infty$$

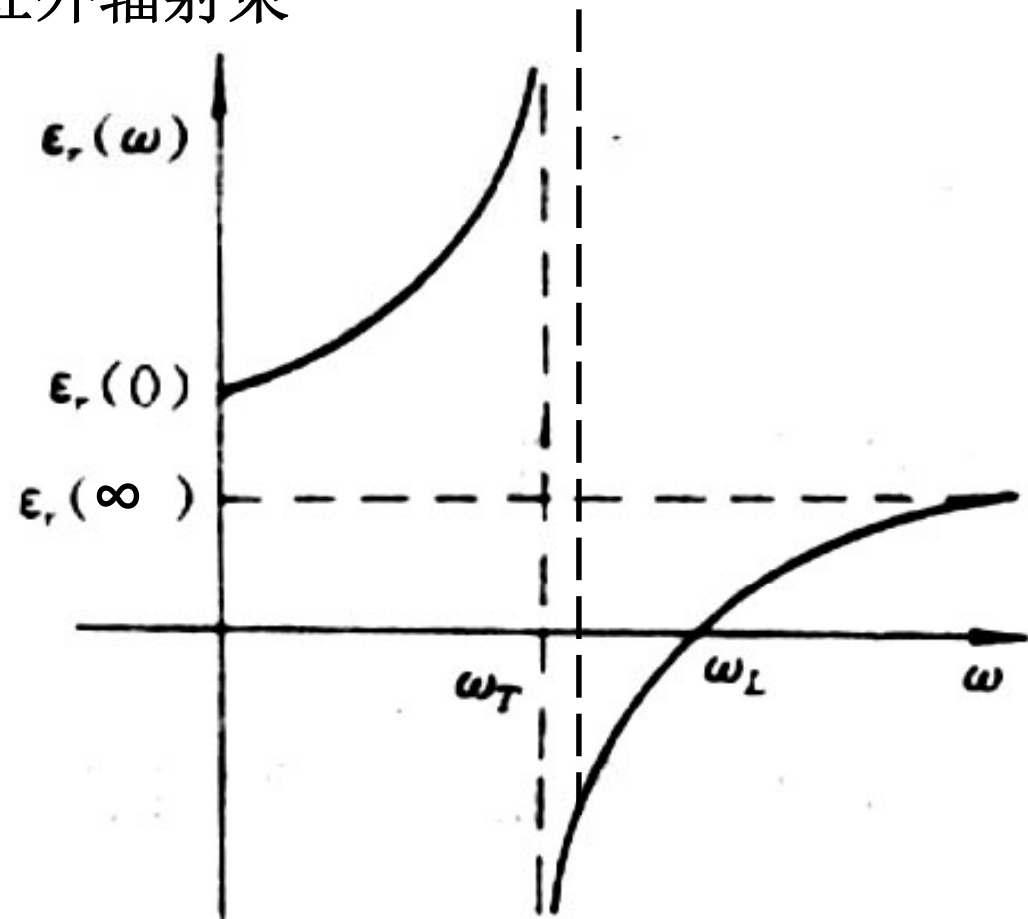
相对介电函数 $\epsilon_r(\omega)$ 与频率的关系，在 ω_T 处 $\epsilon_r(\omega)$ 趋于无穷大， $\omega_T < \omega < \omega_L$ 时，介电函数为负，折射率为虚数，此频率范围的电磁波通过晶体时将按指数规律迅速衰减，不能在晶体中传播。在此频率禁区入射波受到全反射，入射的电磁波将被晶体表面完全反射。利用这种效应可以获得带宽比较窄 $[\omega_T, \omega_L]$ 的红外辐射束

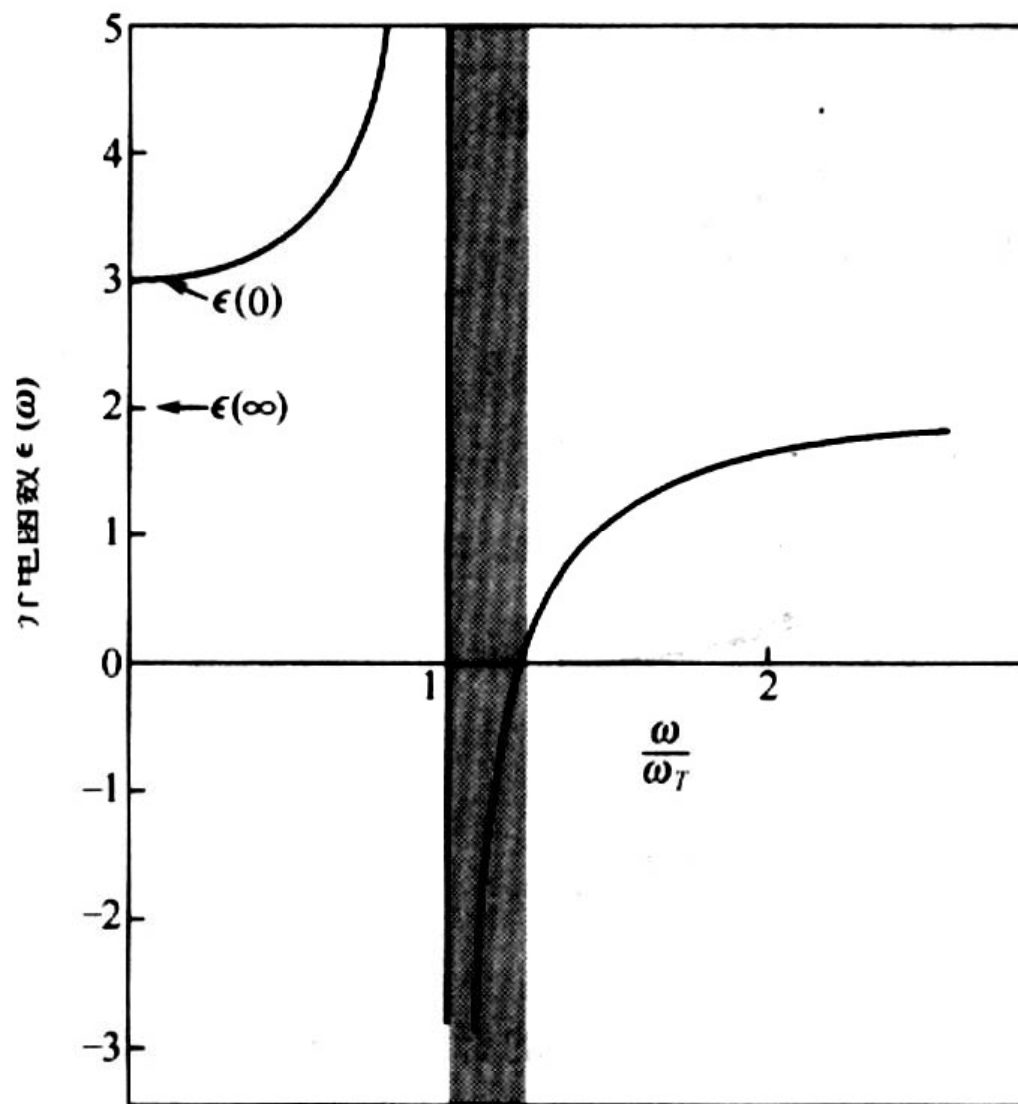
$$\epsilon_r(\omega) = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2$$

\tilde{n} 是复数折射率

n 是折射率，

k 是消光系数





(a)

取 $\epsilon_r(\infty) = 2$, $\epsilon_r(0) = 3$

绘出的 $\epsilon_r(\omega) - \omega$ 图

$\omega_T < \omega < \omega_L$ 时

介电函数为负，频率
在此范围的电磁波不能
在介质中传播。

见 Kittel p283 图13

四. 极化对离子晶体红外光学性质的影响:

知道了晶体的复数介电常数, 可以分析离子晶体的光学性质。
介质的反射率:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

吸收系数:

$$\alpha = 2kq$$

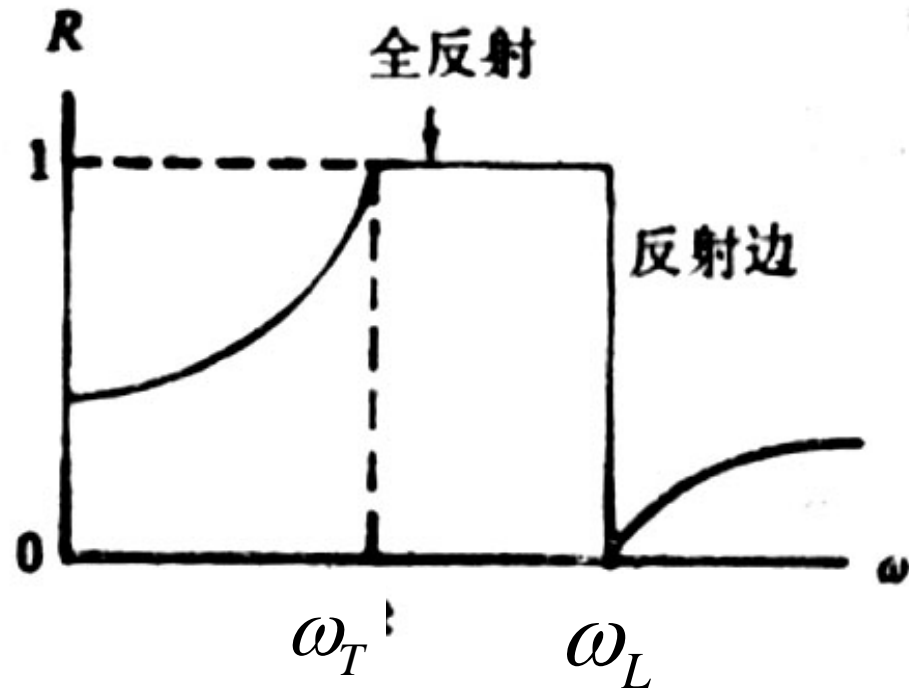
在: $\omega_T < \omega < \omega_L$

$$\varepsilon_r(\omega) < 0$$

$$n = 0, k \neq 0$$

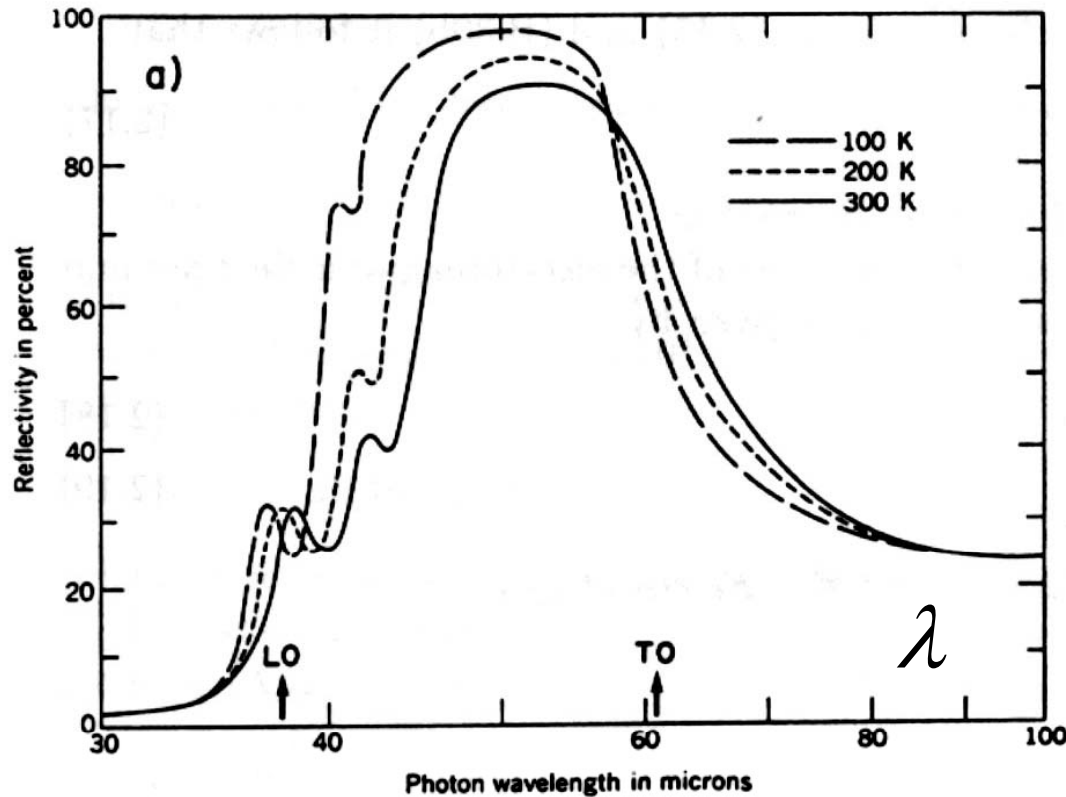
$$R = 1$$

离子晶体在红外区域有强烈的光反射并伴有强吸收。



理想晶体的反射率和频率的关系

大块NaCl 晶体的反射率和波长关系：在频率禁区内的电磁波不能在晶体中传播，在这个频率区间内反射率最大。



相应于 ω_L, ω_T 的波长分别为：

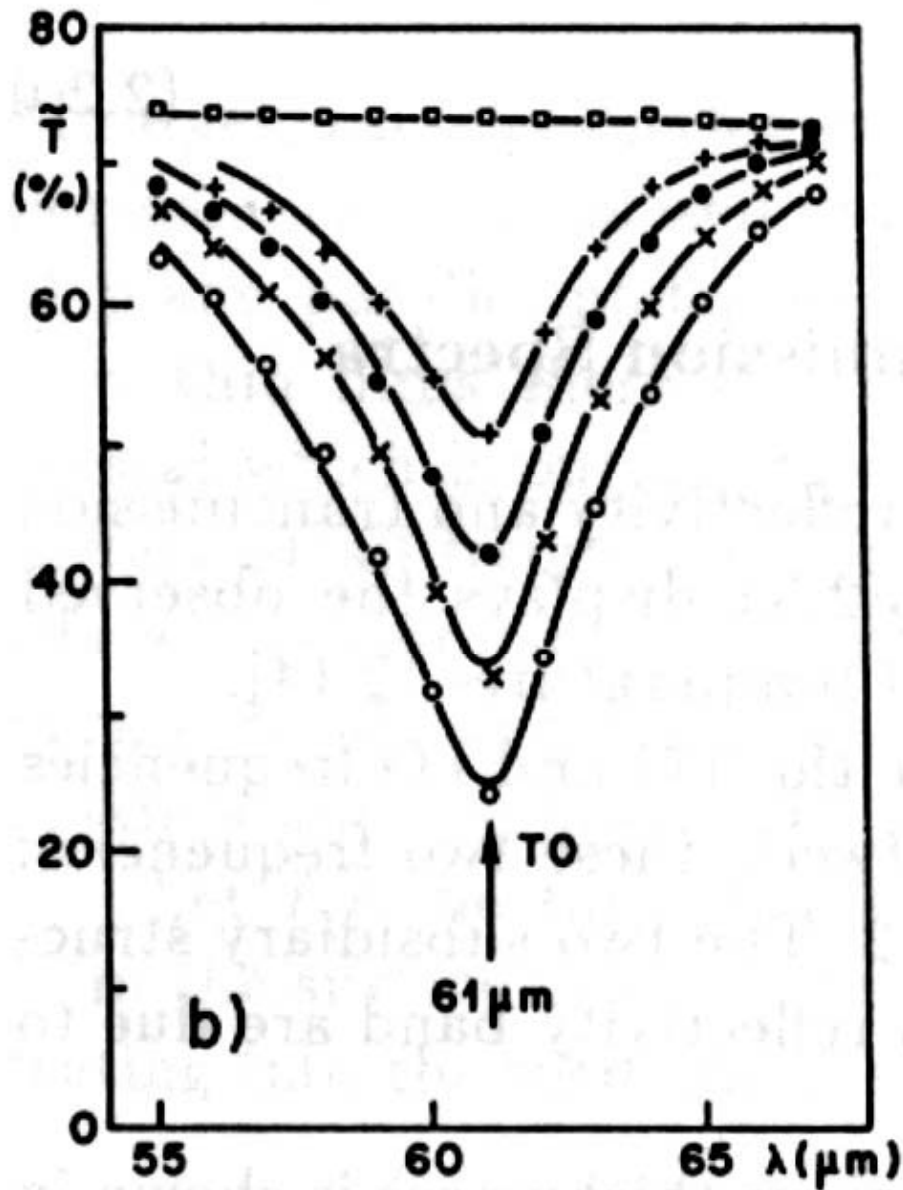
$$38 \times 10^{-4} \text{ cm},$$

$$61 \times 10^{-4} \text{ cm},$$

实验曲线在边缘区变圆滑了，是因为运动方程没有考虑阻尼项的缘故，非简谐声子—声子碰撞可以说明反射曲线依赖于温度，

Phonons p16 Kittel 8版 p284 图15,

黄昆书p112 有一类似图



不同厚度的NaCl 薄膜的 红外透射谱

- 只有衬底
- + 膜厚 $0.07\mu\text{m}$
- 膜厚 $0.11\mu\text{m}$
- × 膜厚 $0.17\mu\text{m}$
- 膜厚 $0.26\mu\text{m}$

见 Phonons II p16

吸收极大发生在横向频率

ω_T 处，介电函数 $\epsilon_r(\omega) \rightarrow \infty$

因而， k, α 具有极大值。

表 几种离子晶体的最大吸收和最大反射波长

晶 体	最大吸收波长 (μm)	最大反射波长 (μm)
NaCl	61.1	52
KCl	70.7	63.4
CsCl	102.0	~
TiCl	117.0	91.9

下面是介电常数测量值和非弹性中子散射给出的频率值，表明与LST关系符合很好。

	NaI	KBr	GaAs
ω_L / ω_T	1.44 ± 0.05	1.39 ± 0.02	1.07 ± 0.02
$[\epsilon(0)/\epsilon(\infty)]^{1/2}$	1.45 ± 0.03	1.38 ± 0.03	1.08

五、极化激元(Polaritons)

光子为横波，当光子垂直入射，频率与横波光学支声子 ω_T 接近时，耦合很强，光子与声子的色散关系都发生变化，形成光子—横光声子的耦合模式，其量子化单元为极化激元)

这是离子晶体中的一种元激发（准粒子）。

由于这个频率的波长比晶格常数大很多，因此极化激元是长波横向光学声子与光子（电磁波）的耦合

电磁波在晶体
中传播时：

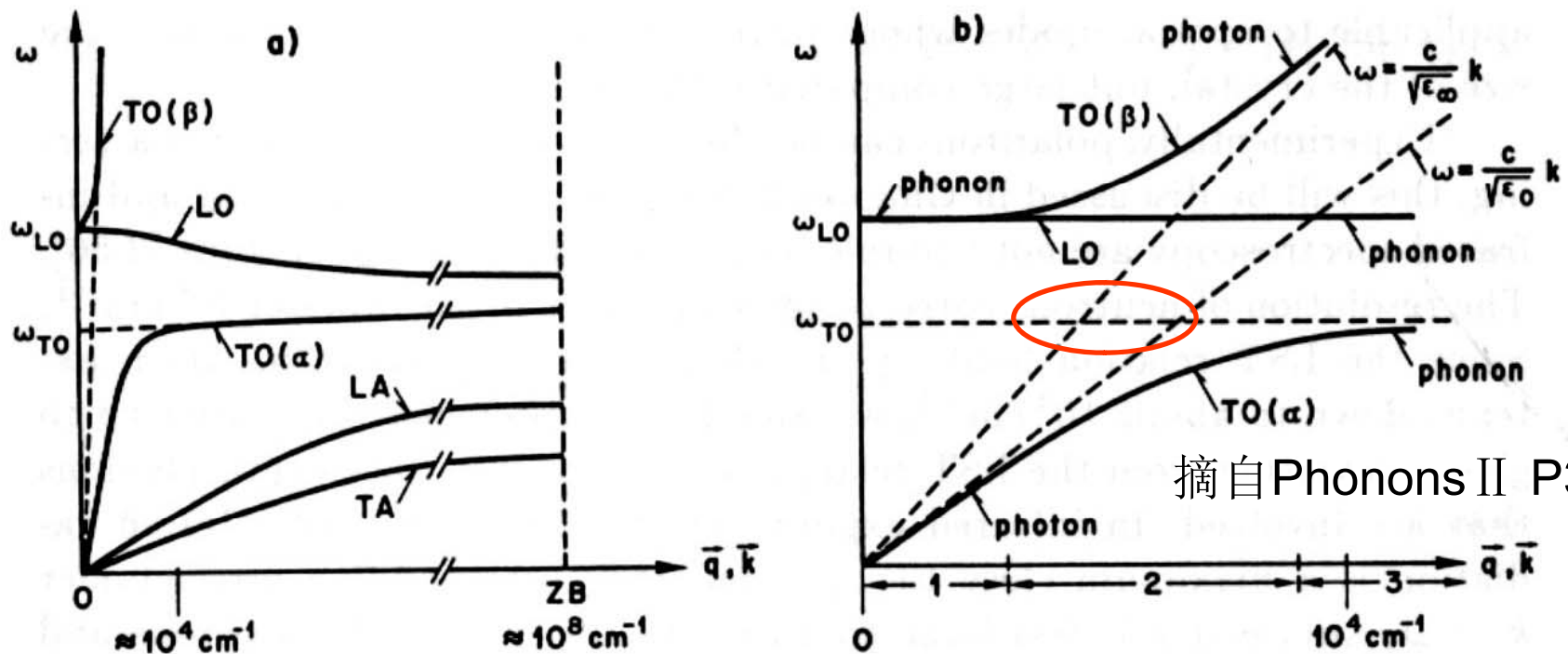
$$\omega = cq \Rightarrow \omega = \frac{cq}{n} = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_r(\omega)}}$$

$$\therefore \omega^2 \left[\epsilon_r(\infty) + \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)}{1 - \omega^2/\omega_T^2} \right] = c^2 q^2$$

该方程代表两支色散关系，对于给定的 q 值，频率 ω 的根有两个，所以改变 q 值时，**两个根给出两支分离的色散曲线**。它们既不和纯光子的色散曲线相符，也不和声子色散曲线相符，事实上，这里描述的模式既不是纯光子，也不是纯声子，而是**光子一声子混合物**：取名叫**极化激元**，或称**电磁激元**。这一切都来自离子晶体的极化，使两种纯模式之间产生强耦合的结果。在 $\omega = \omega_T$ 附近耦合最强，远离该区，两个混合模式实际上化为纯模：例如较低一支极化激元曲线，

在 $q \approx 0$ 处，色散关系是： $\omega = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_r(0)}}$ 实质上是纯光子模

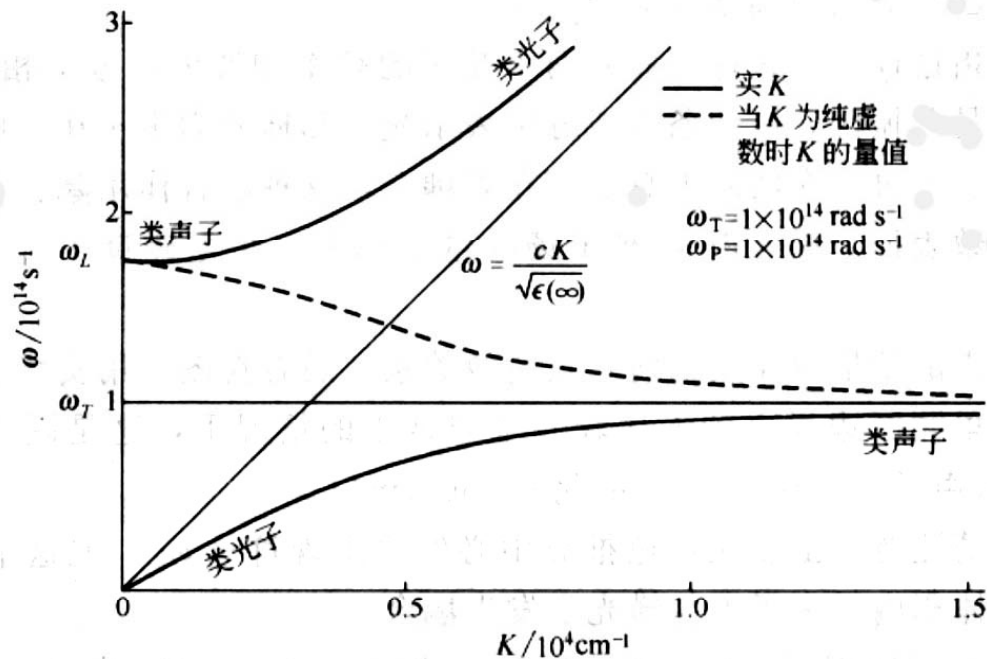
这是因为 $\omega \ll \omega_T$ ，晶格振动并不明显，晶体仅起着刚性介质的作用；相反的极限处，那里 q 值很大，且 $\omega \approx \omega_T$ ，极化激元模式几乎变成纯横向声子。而在中等的 q 值区，极化激元是电磁场和机械场两者的混合，并具有中间行为。频率较高的一支也可做类似的讨论。



摘自Phonons II P31

Fig. 2.13a,b. Dispersion curves for TO and LO polaritons in diatomic cubic crystals

离子晶体中光子与TO声子的耦合模：Kittel p282 之解释：频率为 ω_T 的振子与电磁场耦合，一是产生了 ω_T 和 ω_L 间的频率空隙，在此隙中波矢是纯虚量（虚线表示），电磁波按指数规律衰减；二是在耦合点附近出现一个电学—力学混合特性的区域，从中我们还可以直观地看出，介质中光的群速度小于光速。



虽说共振是指两个粒子的频率和波数均近似相同，但在实际上总是存在耦合的，耦合作用暗含在 Maxwell 方程中，并由介电函数表征。耦合声子—光子场的量子叫电磁耦子，或电磁激元，俗称极化激元：

(Polariton)

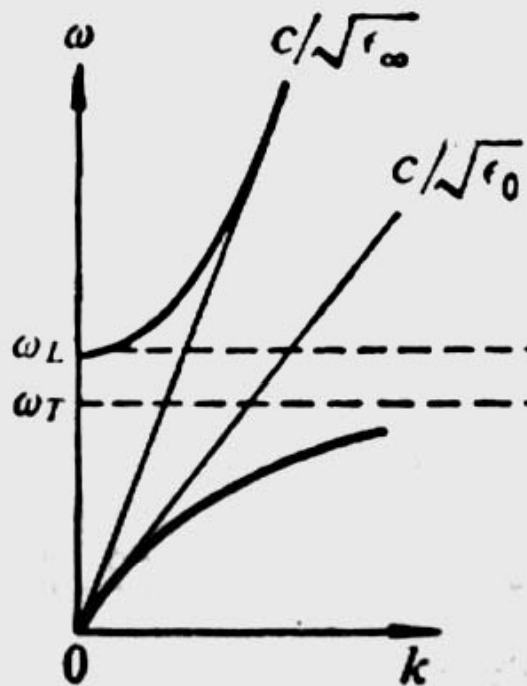


图 2.8 极化激元的色散曲线

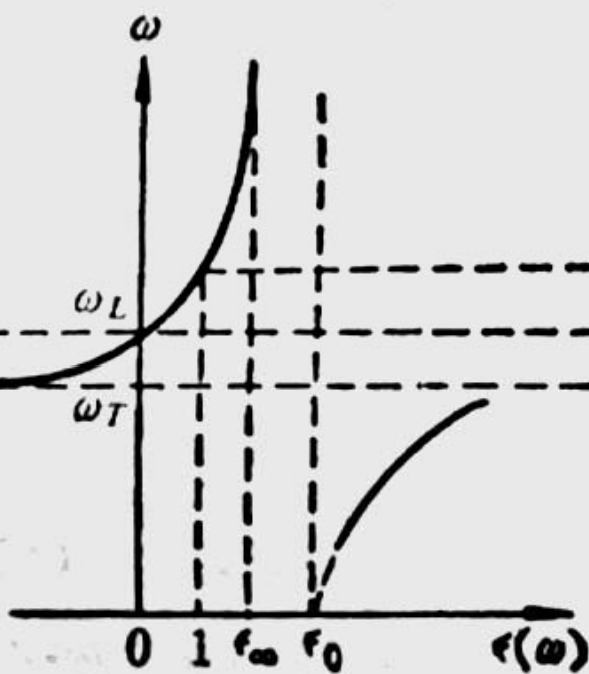


图 2.9 极化激元的介电函数

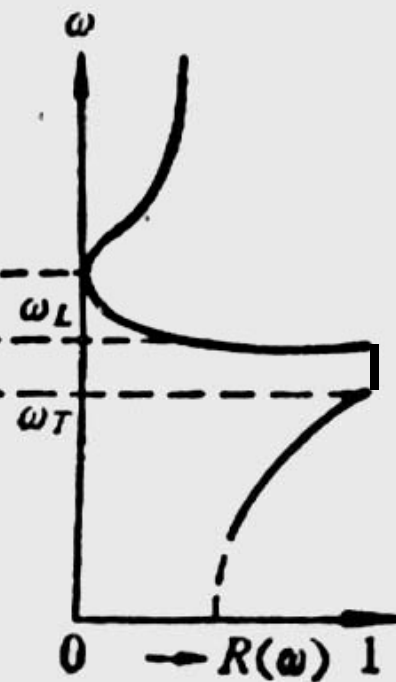
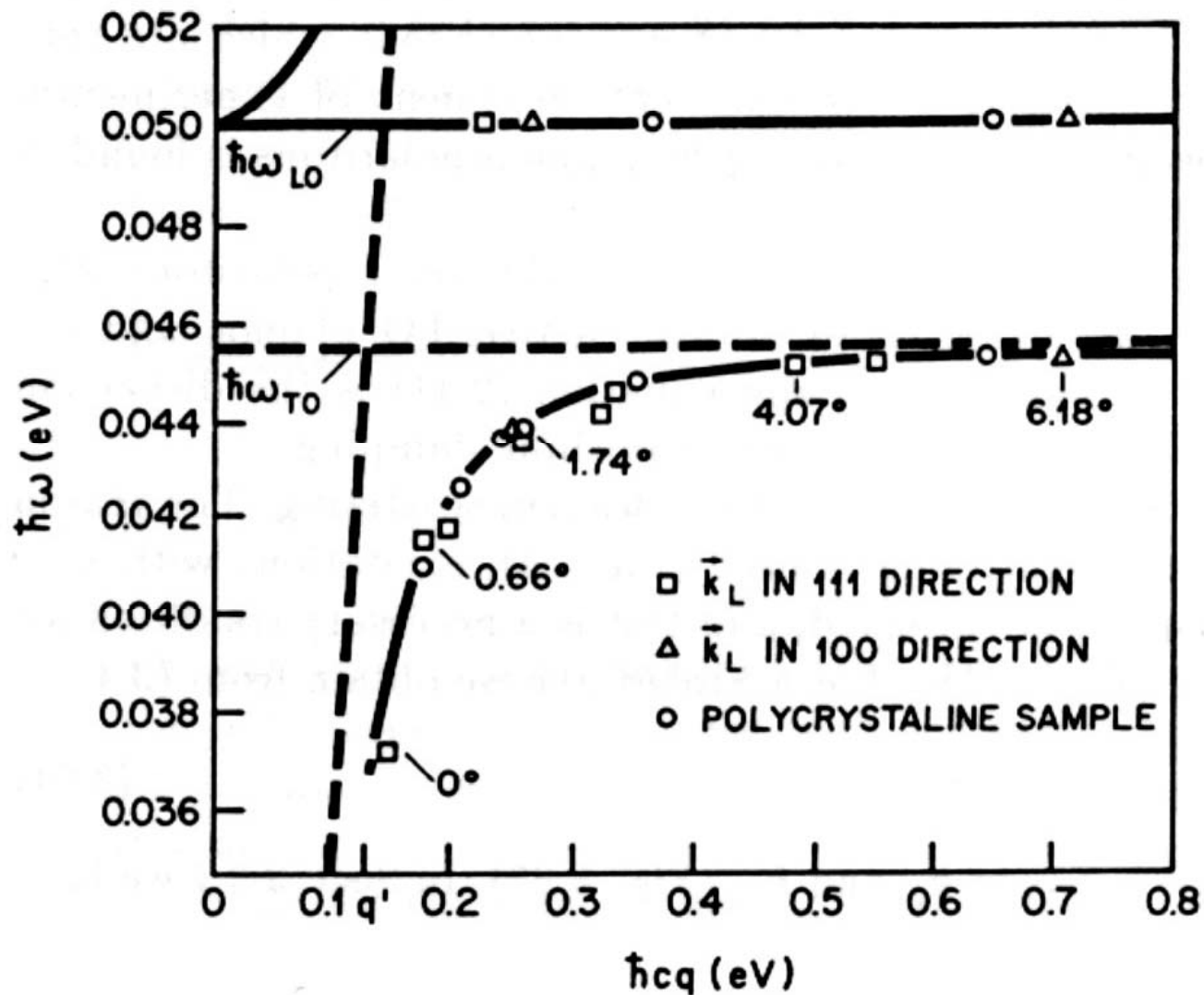


图 2.10 反射比曲线

李正中书 p57 关于极化激元的图解说明



GaP中电磁激元和LO声子能量观测值与波矢关系图。

Kittel p281图11

Phonons II p102

Fig. 3.28. A plot of the observed energies and wave vectors of the polaritons and the LO phonons of GaP; the theoretical dispersion curves are shown by (—). The dispersion curves for the uncoupled photons and phonons are shown by (- - -). Some of the experimental angles 2θ are indicated next to the data points [3.27]

polaritons are quasiparticles resulting from strong coupling of electromagnetic waves with an electric or magnetic dipole-carrying excitation.

激化激元是一种准粒子，描述的是电磁波与系统某种元激发的强烈耦合。

phonon-polaritons, resulting from coupling of an infrared photon with an optic phonon; 近红外光与光学支声子的耦合。

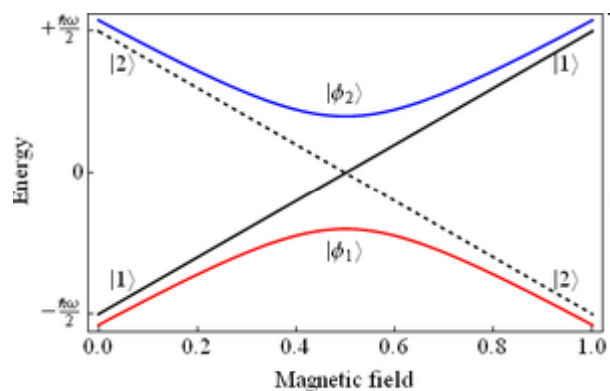
exciton-polaritons, resulting from coupling of visible light with an exciton; 可见光与激子（电子空穴对）的耦合

intersubband-polaritons, resulting from coupling of an infrared or terahertz photon with an intersubband excitation; 近红外光与能带内激发耦合

surface plasmon-polaritons, resulting from coupling of surface plasmons with light (the wavelength depends on the substance and its geometry). 表面等离激元与光子的耦合

Level repulsion (Avoided crossing) 原理

A system of two coupled oscillators has two natural frequencies. As the coupling strength between the oscillators increases, the lower frequency decreases and the higher increases. This effect can be viewed as a 'repulsion' between the frequencies. The quantum mechanical equivalent to this repulsion effect as known as level repulsion or the Wigner–von Neumann non-crossing (anti-crossing) rule



六. 黄昆方程:

长光学波的宏观理论是黄昆先生首先建立的, 并首次提出了极化激元的概念, 但他的处理方法与上面介绍的有所不同, 他引入一个相对运动 w 作为描述长光学波的宏观量:

$$\textcircled{1} \quad w = \left(\frac{\mu}{\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} (u_+ - u_-) \quad \mu = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-} \quad \text{是约化质量。}$$

Ω 是原胞体积, u_+, u_- 是正负离子位移。

晶体的哈密顿量可以写为:

$$H = \frac{1}{2} \dot{w}^2 - \frac{1}{2} b_{11} w^2 - b_{12} E \cdot w - \frac{1}{2} b_{22} E^2$$

于是可以写出离子运动方程——黄昆方程

$$\textcircled{2} \quad \ddot{w} = -\frac{\partial H}{\partial w} = b_{11} w + b_{12} E \quad b_{11}, b_{12}, b_{22} \text{ 是三个待定系数。}$$

$$\textcircled{3} \quad P = -\frac{\partial H}{\partial E} = b_{12} w + b_{22} E \quad \text{可以由实验确定。}$$

从黄昆方程出发，同样可以给出 LST 关系式。讨论离子晶体的光学性质，详见黄昆书p104-115

结论：“格波产生了晶体的极化，极化与电磁波相互作用，两种波（格波和电磁波）互相耦合出来新的耦合波模式，

在 $q \rightarrow 0$ 时， ω_- 趋于 $\frac{cq}{\sqrt{\epsilon_r(0)}}$ 这是低频电磁波。

ω_+ 趋于 ω_{LO} ，它就是晶体中的纵光学波。

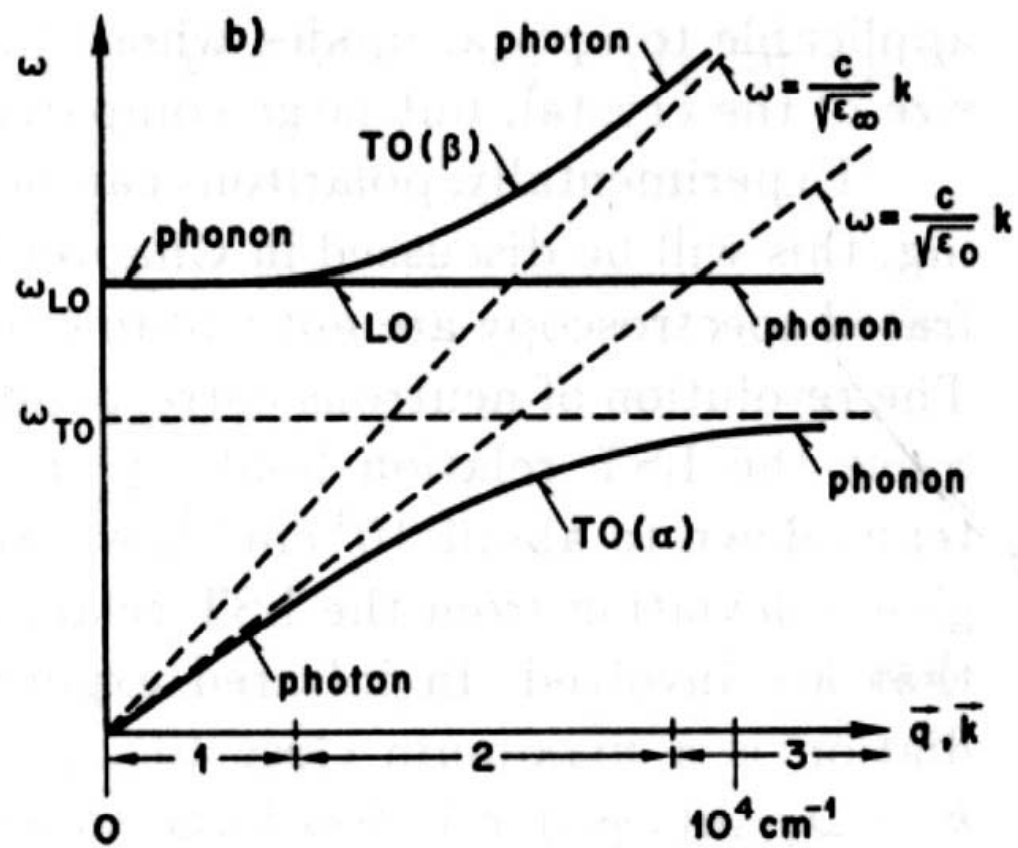
在 $|q|$ 很大时， ω_+ 趋于 $\frac{cq}{\sqrt{\epsilon_r(\infty)}}$ ，这是高频电磁波。

ω_- 趋于 ω_{TO} 是晶体的横光学波。

在 q 中间区域，耦合很强，出现的是电磁波和格波的混合模式

$\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ 是禁区，该区域中将不会有电磁波在晶体中传播

见黄昆 书p115



离子晶体光学波特征 – 退极化场的产生

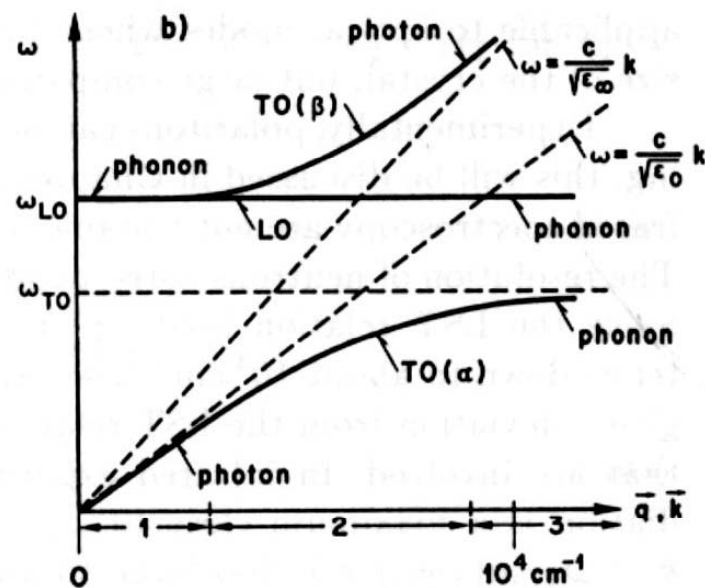
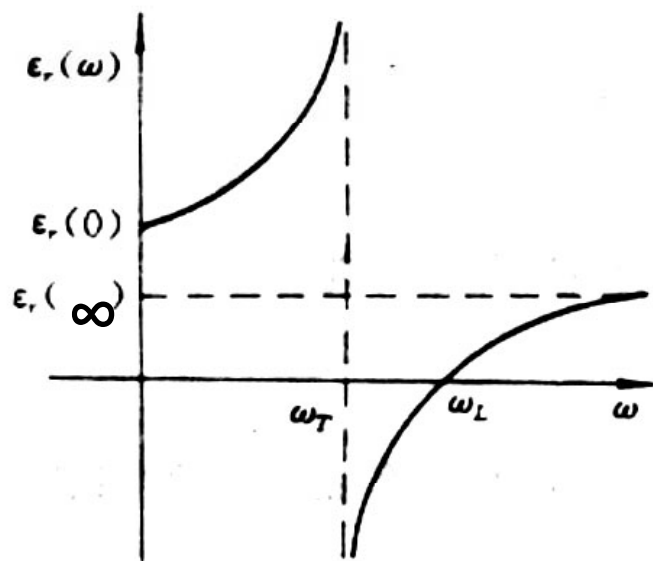
纵波与横波的不同 – 纵波频率 > 横波

LST 关系

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_r(0)}{\epsilon_r(\infty)}$$

$\omega_T < \omega < \omega_L$ 时，介电函数为负，光吸收禁带，全反射。

光子与横光学波声子的耦合：极化激元



习题:

3.8 已知NaCl晶体平均每对离子的相互作用能为 $U(r) = -\frac{\alpha \cdot q^2}{r} + \frac{\beta}{r^n}$
其中马德隆常数 $\alpha = 1.75, n = 9$
平衡离子间距 $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$

- (1) 试求离子在平衡位置附近的振动频率。
- (2) 计算与该频率相当的电磁波的波长, 并与NaCl红外吸收频率的测量值进行比较。

黄昆书 3.5 题

3.9 一维复式格子 $m = 5 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{ g}, \frac{M}{m} = 4, \beta = 1.5 \times 10^1 \text{ N/m}$
求: $= 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$
(1) 光学波和声学波频率 $\omega_{\max}^O, \omega_{\min}^O, \omega_{\max}^A$

(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 ω_{\max}^O 相对应的电磁波波长在什么波段

黄昆书 3.11 题

3.10 设三维晶格的光学振动在 $q=0$ 附近的长波极限有:

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

黄昆书 3.7 题

求证: 频率态密度分布函数为:

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

$$g(\omega) = 0, \omega > \omega_0$$