

晶体中原子的运动

独立不改，周行而不怠。

— 李耳《道德经》

晶体中的原子在永不停歇地运动. 至少在低温下 (远低于熔点), 我们认为晶体中的原子在平衡位置附近做微小的振动. 从一开始, 人们对固体中原子运动的理论兴趣来自于需要解释固体的比热行为. 爱因斯坦 (1907 年) 和德拜 (1912 年) 的的固体比热理论已经考虑了固体中原子核的运动和量子效应. 然而, 这些理论没有考虑固体的微观结构, 尤其是晶体中原子的周期排列. 1912 年, 波恩和冯·卡曼给出了由理想弹簧连接最近邻原子的原子链的动力学模型, 并且展示这样的模型可以给出德拜模型所预期的 $c_V \sim T^3$. 苏联物理学家伊戈尔·塔姆提出了对应经典晶格振动的准粒子 – 声子¹

推广到三维, 由于晶体的空间周期性, 使得我们可以在简谐近似下, 严格简洁地求解宏观数量的原子核运动的多体问题. 这称为晶格动力学. 基于对原子核微观运动的量子理论, 我们可以结合统计力学讨论宏观材料的热力学特性. 实际上, 晶格动力学对于材料的力学, 光学, 电学等性质, 也是理解电声耦合介导的超导现象的基础.

早期的晶格动力学理论只能通过与热力学和热输运数据相互映证, 获得间接验证. 1955 年, 布洛克豪斯²与合作者首次报道了基于非弹性中子散射实验测量到的声子的频率和动量, 可以直接验证晶格动力学理论. 此后, 随着实验技术和理论方法的发展, 我们现在对许多材料可以精确测量和定量计算其声子激发谱, 为了解材料热力学行为, 热输运性质和超导电性等提供了微观层面的支持.

由于完整的晶格动力学理论的记号比较繁琐, 我们从简单的一维原子链的振动问题开始我们的讨论, 先熟悉一些基本概念, 再推广到一般的情形经典和量子晶格动力学理论. 在量子理论中, 我们将首次接触在凝聚态物理非常重要的概念: 准粒子. 晶体中小振动可以分解为晶格位移场的量子, 这样具有特定能量和准动量的玻色型准粒子称为声子. 我们将讨论基于声子理论的晶体热力学. 原子晶体由于相互作用由长程的库伦相互作用主导, 我们会讨论在计算结合能和离常数方面的困难和解决方案. 最后我们将讨论非谐效应和基于声子的热输运问题.

5.1 晶体中原子运动的经典理论	2
§1. 一维单原子链为例	2
§2. 晶体势能的导出	5
§3. 简谐晶格动力学	8
§4. 一维双原子链为例	10
5.2 简谐晶体的量子理论	13
5.3 晶体的热力学	15
§1. 简谐晶体的比热	15
§2. 晶体的状态方程	18
5.4 声子的实验探测	21
§1. 晶体的散射理论	21
§2. 动态结构因子	23

1: phonon, 来源于希腊词 φωνή (phonē), 义为声音.

2: Bertram Neville Brockhouse. 1994 年由于中子散射研究与克利福德·沙尔分享诺贝尔物理学奖.

5.1 晶体中原子运动的经典理论

§1. 一维单原子链为例

我们先来考虑一个一维的单原子链: 原子等间距排列, 形成一维晶体, 每一对最近邻原子有一个相同的无质量弹簧连接. 如果这个一维晶体处于基态, 不考虑量子效应, 原子间距 a 正好是弹簧的平衡长度, 我们用 $x = ja, j \in \mathbb{Z}$ 来标记所有的原子. 这个一维晶体每一个原胞有一个原子, 设质量为 M . 如果原子离开平衡位置, 那么势能可以写为

$$V = \sum_x \frac{1}{2} K [u(x+a) - u(x)]^2, \quad (5.1)$$

K 是弹簧的力常数, $u(x)$ 是处在 $x = na$ 处原子的位移. 我们可以写下牛顿运动方程

$$M \ddot{u}(x) = -\frac{\partial V}{\partial u(x)} = K [u(x+a) - 2u(x) + u(x-a)]. \quad (5.2)$$

我们发现运动方程和晶格常数 a 无关.

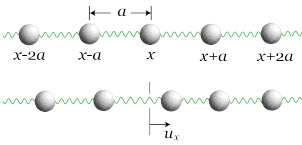


图 5.1: 一维单原子链.

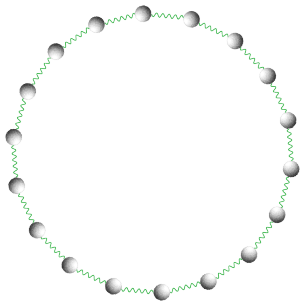


图 5.2: 波恩-冯卡门边条件.

- 3: boundary condition
- 4: Born-von Karman (BvK) boundary condition.

作为宏观晶体的模型, 我们考虑原子链有 N 个原子, 计算结束时取热力学极限 $N \rightarrow \infty$. 运动方程的求解需要指定边条件³. 对于宏观材料, 我们会认为边条件对其整体性质不会产生影响. 例如, 我们可以选择狄利克雷边条件, 认为原子链有两个端头, 端头的原子被固定, 不能运动. 然而, 最方便也、最常用的边条件是周期边条件⁴, 也称为伯恩-冯卡曼边条件. 在周期边条件下, 我们增加一个同样的弹簧, 将端头处的两个原子连接起来, 并允许端头的原子按照运动方程 (5.1) 运动. 这个附加的虚拟弹簧, 在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 对体系的热力学性质没有可观测的影响. 根据 BvK 边条件

$$u(x + Na) = u(x). \quad (5.3)$$

因此, 运动方程的解可以写作

$$u_q(x, t) = A_q e^{-i(qx - \omega t)}, \quad q = \frac{n 2\pi}{Na} \quad (5.4)$$

其中 n 为整数则可以满足 BvK 边条件, 而振幅 u_q 与初始条件有关. 将上式代入运动方程可以得出振动频率

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{K}{M}} |\sin(aq/2)|. \quad (5.5)$$

这就是说, 一维单原子晶体可以支持满足上述色散关系的振动模式. 需要注意, 由于 q 和 $q + 2\pi/a$ 对应同样的解 (稍后进一步解释), 所以频率 $\omega_{q+2\pi/a} = \omega_q$, 我们只需要考虑 q 在一个长度为 $2\pi/a$ 的区间上取值, 通常会选取第一布里渊区 $[-\pi/a, \pi/a]$. q 在这个区间上有 N 个不同的取值, 所以我们有 N 个不同解. 每一个解对应了具有特定准动量 q 和频率 ω 的振动模式. 在长波极限 $q \rightarrow 0$,

$$\omega_q \approx c|q|, \quad c = a\sqrt{\frac{K}{M}}, \quad (5.6)$$

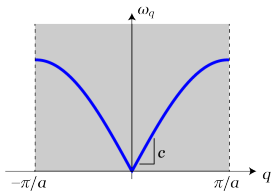


图 5.3: 一维单原子链振动的色散 ω_q . 只展示了布里渊区中的能带.

这其实对应了在连续介质中传播的密度波，也就是声波， c 是声速度。可以这样理解为什么我们会解出声波。如果我们将 x 视作连续变量，运动方程 (5.2) 右边放括弧内的项可以看做是 $u''(x, t)$ 的中心差分。所以，在连续极限下这实际上是波动方程

$$\ddot{u} - c^2 u'' = 0. \quad (5.7)$$

反过来，我们可以认为运动方程 (5.2) 是波动方程在晶格上离散化形式。不同之处在于，前者由于离散的平移对称性，出现布里渊区，且在 q 不小时群速度出现色散。因此，这样的低能简正模常被称为声学模态，或者在量子化（见后文）以后称为声学声子。 $q = 0$ 时，振动频率为零，此时对应的简正模实际上是整体的平移，并不改变体系的能量。

当然，原子的位移为实数。对于只有一个简正模的情形，只需要对 (5.4) 取实部即可，

$$\text{Re } u_q(x, t) = |A_q| \cos(qx - \omega t + \phi_q). \quad (5.8)$$

我们可以看到，这是在一维链上的行波，相速度为 ω/q ，群速度为 $d\omega_q/dq$ 。需要指出，在布里渊区的边界， $q = \pm\pi/a$ ， $u_q(x, t) \sim (-1)^{x/a} e^{-i\omega t}$ ，描述的是驻波模态，而非行波，一维原子链上每一对近邻原子在任意时刻反向运动。处在 x 的原子与 $x + a$ 的原子的位相差为 qa 。如图 5.2 所示，虽然 q 和 $q + 2\pi/a$ 所对应的位移 $u_q(x, t)$ 是不同的函数，但是在所有格点处，这两个函数完全重合，所以描述了同样的简正模。

虽然以上的求解非常简单，为了推广到三维晶体的情形和方便后来的量子化理论，我们引入所谓的简正坐标来重新求解运动方程。实际上体系中 x 处原子的位移所有简正模叠加所得。

$$u(x, t) = \sum_q A_q e^{-i(qx - \omega_q t)} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \frac{Q_q(t)}{\sqrt{M}} e^{-iqx} \quad (5.9)$$

其中，我们引入了简正坐标

$$Q_q(t) = \sqrt{NM} A_q e^{i\omega_q t}. \quad (5.10)$$

我们可以这样解读公式 (5.9)：设有原子位移的的基矢

$$\hat{e}_q(x) = \frac{e^{-iqx}}{\sqrt{N}} \quad (5.11)$$

那么位移（乘以一个质量权重因子）可以展开如下

$$\sqrt{M} u(x, t) = \sum_q Q_q \hat{e}_q(x), \quad (5.12)$$

其中简正坐标 $Q_q(t)$ 为展开系数。位移为实数， $u(x, t) = u(x, t)^*$ ，因此

$$Q_{-q} = Q_q^*. \quad (5.13)$$

我们选取的振动基矢 $\hat{e}_q(x)$ 称为简正模⁵，有如下正交归一和完备性

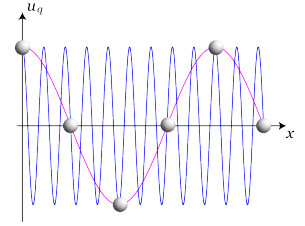


图 5.4: 一维单原子链的简正模。红色和蓝色曲线为某一时刻的 $u_q(x, t)$ ，分别对应了 $q = \pi/4a$ 和 $q = \pi/4a + 2\pi/a$ 。虽然两条曲线不在任意 x 一般不相等，但是在所有格点处相等，所以描述了同样的简正模。

$$\begin{aligned} \text{正交归一: } \sum_x \hat{e}_q(x)^* \hat{e}_{q'}(x) &= \frac{1}{N} \sum_x e^{-i(q-q')x} = \delta_{q,q'}; \\ \text{完备: } \sum_q \hat{e}_q(x) \hat{e}_q(x')^* &= \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(x-x')} = \delta_{x,x'}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

6: Kronecker delta function

这里使用克罗内克 δ 函数⁶. 需要注意, 上式中对 x 求和是对所有格点求和, 而对 q 求和是对布里渊区中所有 N 个 q 点求和.

7: Lagrangian

那么, 一维单原子链运动问题的拉氏量⁷ $L[u, \dot{u}]$ 为

$$L = \sum_x \left\{ \frac{1}{2} M \dot{u}(x, t)^2 - \frac{1}{2} K [u(x, t) - u(x-1, t)]^2 \right\}. \quad (5.15)$$

那么位移 u 对应的动量为

$$p(x, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{u}(x, t)}. \quad (5.16)$$

哈密顿量为 $H[p, u] = \sum_x p(x) \dot{u}(x) - L$ 是 p 和 u 的函数, 可以写为

$$H = \sum_x \left\{ \frac{1}{2M} p(x, t)^2 + \frac{1}{2} K [u(x, t) - u(x-1, t)]^2 \right\}. \quad (5.17)$$

注意到拉氏量中的动能部分可以写为

$$\frac{M}{2} \sum_x \sum_{qq'} \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} \hat{e}_q(x) \hat{e}_{q'}(x) = \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_{-q}$$

那么, 我们可以定义简正坐标对应的动量

$$P_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_q} = \dot{Q}_{-q} = P_{-q}^* \quad (5.18)$$

作为简正坐标和动量的函数, 哈密顿量可以写为

$$H = \sum_q \left(\frac{1}{2} \dot{P}_q \dot{P}_{-q} + \frac{1}{2} \omega_q^2 Q_q Q_{-q} \right) \quad (5.19)$$

可以看到, 在简正坐标下哈密顿量为简洁的双线性形式, 每一项只和 q 和 $-q$ 有关, 不同准动量 q 完全解耦. 容易验证, 简正坐标 (5.10) 满足哈密顿运动方程

$$\ddot{Q}_q = \dot{P}_{-q} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{-q}} = -\omega_q^2 Q_q. \quad (5.20)$$

§2. 晶体势能的导出

固体物理所考察的固体物质, 主要由原子核和电子构成. 其哈密度量具有如下结构

$$H_{\text{total}} = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + H_e(x; R) = T(P) + H_e(x; R) \quad (5.21)$$

其中第一项包含了所有原子核 (I 作为指标) 作为质点运动的动能, $x = \{\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i\} = (p, r)$ 是电子的运动自由度, $R = \{\mathbf{R}_I\}$ 是原子的空间坐标. 这里的电子哈密顿量的结构如下⁸

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i, I} \frac{k_e Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{k_e Z_I Z_{I'} e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|}, \quad (5.22)$$

其中 k_e 为库伦常数.⁹

给定原子核的位置 R , $H_e(x; R)$ 的定态薛定谔方程有如下解

$$H_e(x; R) \psi_n(r; R) = E_n(R) \psi_n(r; R). \quad (5.23)$$

引入波恩拟设¹⁰, 完整哈密顿量 (5.21) 的波函数可以展开如下

$$\Psi(r, R, t) = \sum_n \psi_n(r; R) \chi_n(R, t), \quad (5.24)$$

这里的展开系数 $\chi_n(R, t)$ 被称为原子核的波函数. 代入 (5.21) 对应的含时薛定谔方程, 我们可以得到 $\chi_n(R, t)$ 的动态薛定谔方程有如下

$$i\hbar \partial_t \chi_n = [T(P) + E_n(R)] \chi_n + \sum_l C_{nl} \chi_l \quad (5.25)$$

这里, C 是一个算符矩阵, 体现了原子运动的非绝热耦合, 也就是 χ_n 和 χ_l 之间的耦合, 这样的耦合来自于电子的介导

$$C_{nl} = \sum_I \left(\frac{1}{2M_I} \langle \psi_n | P_I^2 | \psi_l \rangle + \frac{1}{M_I} \langle \psi_n | \mathbf{P}_I | \psi_l \rangle \cdot \mathbf{P}_I \right). \quad (5.26)$$

到此为止, 我们关于材料中原子核和电子的理论还是严格的. 此处, 可以引入的近似有两种. **Born-Huang**⁵⁴ 第一种称为绝热近似或者波恩-黄近似¹¹, 只保留 C 的对角项的近似形式, 扔掉所有的非对角项 (非绝热)

$$C_{nn}(R) \approx \sum_I \frac{1}{2M_I} \langle \psi_n | P_I^2 | \psi_n \rangle.$$

这可以看做是电子对原子核动能的修正. 第二种近似则把 C 完全扔掉, 这就是有名的波恩-奥本海默近似¹².

不管使用波恩-黄近似还是波恩-奥本海默近似, 可以看到对应不同电子能级的原子波函数 χ_n 的薛定谔方程是解耦的, 可以分别独立求解. 对于每一个

8: 不考虑自旋轨道耦合和其他外加电磁场.

9: 在 S.I. 下,

$$k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \approx 8.9876 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}.$$

10: Born ansatz

11: Born-Huang approximation

12: Born-Oppenheimer approximation

n , 原子都感受到不同的势能,

$$V(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) + C_{nn}(\mathbf{R}) \quad \text{or} \quad V(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}). \quad (5.27)$$

13: potential energy surface

这称为势能面.¹³ 考虑到电子的质量远远小于原子核的质量, 电子运动的速度远远高于原子核, 如果初始的电子处于基态, 那么任意瞬间, 电子都可以迅速的弛豫到给定原子构型的基态, 所以通常我们都考虑电子处于基态的势能面, 对应的原子核哈密顿量为

$$H = T(P) + V(\mathbf{R}). \quad (5.28)$$

我们将假设晶体势函数 $V(\mathbf{R})$ 已知 (例如通过从头计算或者基于经验模型), 讨论晶体中原子运动的理论. 我们将从经典动力学开始, 然后讨论量子化的理论.

基于上面的波恩-奥本海默或者波恩-黄近似, 可以将晶体的能量 (不包括原子运动的能量) 写为原子位置的函数. 以下, 我们称晶体中所有原子构型为晶体构型, 或者构型. 在波恩-奥本海默近似下, 电子会处于当前晶体构型带来的势场下的基态. 因此, 我们可以写下除去原子动能的总能视为势能, 这显然是晶体构型的函数, 称为原子势能 V . 晶体中的处于格矢 \mathbf{R} 处的原胞内的原子 i 的位置记作

$$\mathbf{r}_i(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_i + \mathbf{u}_i(\mathbf{R}) \quad (5.29)$$

这里, 原子的平衡位置为 $\mathbf{R} + \mathbf{d}_i$, $\mathbf{u}_i(\mathbf{R})$ 是位移.

我们考虑晶体没有受到外力的情形, 也就是说所有原子的受力完全可以看做是来自原子之间的相互作用. 当然, 原子之间的相互作用可以分为两部分. 第一部分是来自于直接的原子间的相互作用, 可以包括静电力和核自旋的相互作用等. 第二部分来自于由于构型变化带来的电子基态的改变, 引起的能量变化, 称为电子介导的原子间相互作用 (例如 Hellmann-Feynman 力).

我们认为晶体的势能是 $\{\mathbf{r}_i(\mathbf{R})\}$ 的解析函数, 可以展开如下

$$\begin{aligned} V = V_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{R}_1 i, \mathbf{R}_2 j} \sum_{\alpha\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \\ + \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{R}_1 i, \mathbf{R}_2 j, \mathbf{R}_3 k} \sum_{\alpha\beta\gamma} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) u_k^\gamma(\mathbf{R}_3) + \dots \end{aligned} \quad (5.30)$$

V_0 是平衡构型的静态总能. 注意在平衡位置附近展开时, 一阶项为零, 否则无穷小的位移也可以带来势能的降低, 其中, 展开系数定义为 V 在平衡位置时对位移的各阶导数

$$\begin{aligned} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \partial u_j^\beta(\mathbf{R}_2)} \right|_0 \\ V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) &= \left. \frac{\partial^3 V}{\partial u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \partial u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \partial u_k^\gamma(\mathbf{R}_3)} \right|_0 \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.31)$$

其中 $|_0$ 表示在平衡构型求导. 这些展开系数必须满足一些对称性和物理约束, 讨论如下.

由于势能展开是基于平衡构型, 所以一阶导数为零, 否则原子受力不为零, 无穷小的位移即可降低总势能. 显然, 这些展开系数在指标 $(\mathbf{R}_1 i \alpha), (\mathbf{R}_2 j \beta), \dots$ 重排下不变. 例如

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = V_{ji}^{\beta\alpha}(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1). \quad (5.32)$$

我们考虑的体系没有受到任何外力, 那么由于空间的均匀性, 在任意平移下,

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}_i(\mathbf{R}) + \boldsymbol{\xi}, \forall \mathbf{R}, i \quad (5.33)$$

体系的势能不会发生改变, 这称为平移不变性.¹⁴ 例如, (5.31) 中的二阶项带来的能量变化为

14: translational invariance

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1 i, \mathbf{R}_2 j} \sum_{\alpha\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) [u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \xi^\beta + \xi^\alpha u_j^\beta(\mathbf{R}_2) + \xi^\alpha \xi^\beta] \\ &= \sum_{\mathbf{R}_2 j} \sum_{\alpha\beta} [u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \xi^\alpha + \frac{1}{2} \xi^\alpha \xi^\beta] \sum_{\mathbf{R}_1 i} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \end{aligned}$$

平移不变性要求上面的能量变化为零. 由于整体位移 ξ^α 是任意的, 可以推断

$$\sum_{\mathbf{R}_1 i} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \sum_{\mathbf{R}_2 j} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = 0. \quad (5.34)$$

这称为声学求和规则.¹⁵ 对于高阶的系数, 我们有类似的求和规则. 例如第三阶系数满足

15: acoustic sum rule

$$\sum_{\mathbf{R}_1 i} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \sum_{\mathbf{R}_2 j} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \sum_{\mathbf{R}_3 k} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = 0. \quad (5.35)$$

如果没有外加电磁场及其他外力, 晶体作为整体也不会感受到力矩, 因此其势能在转动下应不会变化. 因此, V 及其展开系数也要满足旋转不变性.¹⁶ 这对展开系数的要求如下

16: rotational invariance

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{R}_2, j} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) (R_2^\gamma + d_j^\gamma) = (\beta \leftrightarrow \gamma) \\ & \sum_{\mathbf{R}_3, k} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) (R_3^\eta + d_k^\eta) = (\gamma \leftrightarrow \eta) \\ & \dots \end{aligned} \quad (5.36)$$

这些关系的导出, 是考虑材料做整体无穷小旋转 $\hat{C} = I + \Omega$, 其中 Ω 是无穷小反对称张量, 要求在 \hat{C} 作用下晶体势能展开各阶为零. 具体证明过程跟上面考虑平移类似, 这里就不给出.

平衡构型通常是稳定的. 稳定性要求势能展开的最低阶非零系数为偶数阶, 且大于零. 一般而言, 最低非零偶数阶系数为二阶, 因此有

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) > 0 \quad (5.37)$$

上面讨论的晶体势能展开系数的不变性和稳定性, 并没有考虑晶体的对称性. 如果我们考虑晶体最基本的平移对称性. 也就是说, 对整个晶体进行任

意格矢平移, 晶体与自身重合, 体系不变. 因此

$$\begin{aligned} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \mathbf{0}) \equiv V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2), \\ V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) &= V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3, \mathbf{0}) \equiv V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3), \end{aligned} \quad (5.38)$$

如果我们进一步考虑晶体的离散对称性(见第二章), 我们还可以导出对展开系数的进一步约束. 虽然这对处理具体体系的势能和力场是必要的考虑, 对于我们现在的目标 - 了解晶体中原子运动的基本规律 - 并不必要. 我们就不展开详述了.

§3. 简谐晶格动力学

17: harmonic potential

18: harmonic approximation

19: anharmonic effect

晶格动力学的理论, 是所谓的小振动理论, 将原子位移视作小量. 基于小振动理论, 对将晶体势(5.31)截断到第二阶. 截断的势能为位移的二次函数, 称为简谐势,¹⁷ 同时, 通常忽略表面对原子运动的影响, 引入波恩-冯卡曼周期边界条件. 此时晶体的动力学可以严格求解, 可得出一系列特殊解, 称为简正模. 简正模之间完全独立, 晶体中原子的一般运动可以描述为简正模的线性叠加. 这被称为简谐近似.¹⁸ 在此基础上, 可以进一步引入高阶势: 原本在简谐近似下脱耦的简正模的发生耦合, 可以发生散射, 这称为非谐效应¹⁹. 本小节介绍完整的简谐晶体动力学. 我们将使用拉格朗日动力学来推导原子的运动方程. 这个处理方式可以自然地引入的正则动量, 便于之后量子化简谐近似理论.

在简谐近似下, 拉氏量可以写为 $L = KE - V_{\text{harm}}$,

$$L = \sum_{Ri\alpha} \frac{M_i}{2} \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}) \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1 i, \mathbf{R}_2 j} \sum_{\alpha\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2). \quad (5.39)$$

20: crystal momentum, 或者 quasimomentum

这里的二阶系数 $V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ 被称为力常数. 虽然传统材料是 3 维晶体, 近年来对低维体系的研究也很多, 例如 1 维的碳纳米管, 2 维的石墨烯晶体等. 为了使我们的讨论具有普适性, 我们考察体系维度 $d = 1, 2, 3, \dots$. 晶体的原胞由基矢 $\mathbf{a}_h, h = 1, 2, \dots, d$, 对应有倒格矢 \mathbf{b}_h , 满足 $\mathbf{a}_h \cdot \mathbf{b}_{h'} = \delta_{hh'} 2\pi$. 设晶体为 L^d 个原胞重复单元形成的 d 维阵列. 设 $N_c = L^d$ 是晶体中的原胞数, N_a 是原胞中的原子数. 我们用倒格矢展开晶体准动量 \mathbf{q} ²⁰

$$\mathbf{q} = \frac{1}{L} \sum_{h=1}^d l_h \mathbf{b}_h, \quad l_h = 0, 1, 2, \dots, L-1 \quad (5.40)$$

很快我们会发现, 如同在考虑 1 维原子链时一样, 选取这样的 \mathbf{q} 点可以满足 BkV 边条件.

21: dynamical matrix

现在我们定义动力学矩阵²¹为力常数的傅里叶级数

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}, \quad (5.41)$$

注意, 这里的傅里叶系数引入了一个质量因子 $\sqrt{M_i M_j}$, \mathbf{R} 是两个格矢的之差

$(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$, 当然也是格矢. 那么力常数的是动力学矩阵的傅里叶系数

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{M_i M_j}}{N_c} \sum_{\mathbf{q}} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \quad (5.42)$$

由于力常数在 $\mathbf{R}_1 i\alpha \leftrightarrow \mathbf{R}_2 j\beta$ 交换下不变, 对于给定准动量 \mathbf{q} 动力学矩阵 $D(\mathbf{q})$ 是厄米矩阵

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})^* = D_{ji}^{\beta\alpha}(\mathbf{q}). \quad (5.43)$$

所以, 一般而言晶体的动力学矩阵有如下性质

$$D(\mathbf{q})^\dagger = D(\mathbf{q}) = D(-\mathbf{q})^*. \quad (5.44)$$

将式 (5.42) 代入简谐势 V_{harm} , 我们发现

$$\begin{aligned} V_{\text{harm}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1 i, \mathbf{R}_2 j} \sum_{\alpha\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1 i, \mathbf{R}_2 j} \sum_{\alpha\beta} u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \frac{\sqrt{M_i M_j}}{N_c} \sum_{\mathbf{q}} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{ij, \alpha\beta} u_i^\alpha(-\mathbf{q}) D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_j^\beta(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (5.45)$$

在最后一步我们使用了位移的傅里叶变换²²

22: 引入根号质量 $\sqrt{M_i}$.

$$\begin{aligned} u_i^\alpha(\mathbf{q}) &= \frac{\sqrt{M_i}}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} u_i^\alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \\ u_i^\alpha(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N_c} \sqrt{M_i}} \sum_{\mathbf{q}} u_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (5.46)$$

动力学矩阵为厄米矩阵, 可以对其做么正本征值分解

$$D(\mathbf{q}) = \sum_{s=1}^{N_b} \omega(\mathbf{q}s)^2 \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s) \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s)^\dagger \quad (5.47)$$

其中 $N_b = N_a d$ 是原胞中所有原子的平动自由度. 本征矢 $\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s)$ 是 N_b 维列矢量, 称为极化矢量²³. 例如对于基元包含两个原子的三维晶体, $\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s)$ 可以排列如下

23: polarization vector

$$\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s) = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{e}}_1(\mathbf{q}s) \\ \hat{\mathbf{e}}_2(\mathbf{q}s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{e}_1^x(\mathbf{q}s) \\ \hat{e}_1^y(\mathbf{q}s) \\ \hat{e}_1^z(\mathbf{q}s) \\ \hat{e}_2^x(\mathbf{q}s) \\ \hat{e}_2^y(\mathbf{q}s) \\ \hat{e}_2^z(\mathbf{q}s) \end{bmatrix}.$$

么正性的意思是 $\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s)$ 具有如下正交归一

$$\sum_{i\alpha} \hat{e}_i^\alpha(\mathbf{q}s)^* \hat{e}_i^\alpha(\mathbf{q}s') = \delta_{ss'}, \quad (5.48)$$

和完备性

$$\sum_s \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_j^\beta(\mathbf{q}s)^* = \delta_{ij} \delta^{\alpha\beta}. \quad (5.49)$$

24: $\hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)$ 不是唯一的. $\hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)$ 乘以模为 1 的复数任然是本征矢, 且不会破坏正交归一性. 这可以被认为是 $U(1)$ 规范自由度.

由于 $D(-\mathbf{q}) = D(\mathbf{q})$, 可以选取²⁴

$$\hat{\epsilon}(-\mathbf{q}s) = \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)^*. \quad (5.50)$$

将式 (5.47) 代入 (5.45), 立刻发现

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s} \omega(\mathbf{q}s)^2 Q(-\mathbf{q})Q(\mathbf{q}s). \quad (5.51)$$

这里, 如同在一维单原子链问题中一样, 引入了简正坐标

$$\begin{aligned} Q(\mathbf{q}s) &= \sum_{i\alpha} \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s)^* u_i^\alpha(\mathbf{q}) = \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)^\dagger \cdot \mathbf{u}(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{Ri\alpha} \sqrt{M_i} \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s)^* u_i^\alpha(R) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (5.52)$$

简正坐标可以解读为原子位移在极化矢量上的投影. 从式 (5.51) 可以看出, 简谐势可以写作相互独立的一维简正坐标的双线性函数. 简正坐标的数量为 $N_c \times N_a \times d$, 恰好等于晶体中所有原子的平动自由度.

结合式 (5.52) 和 $\hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)$ 的完备性 (5.49),

$$\begin{aligned} u_i^\alpha(\mathbf{q}) &= \sum_s Q(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s), \\ u_i^\alpha(R) &= \frac{1}{\sqrt{N_c M_i}} \sum_{\mathbf{q}s} Q(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (5.53)$$

代入 (5.39), 我们发现

$$L = \sum_{\mathbf{q}s} \frac{1}{2} \dot{Q}(-\mathbf{q}s) \dot{Q}(\mathbf{q}s) - \frac{1}{2} \omega(\mathbf{q}s)^2 Q(-\mathbf{q}s)Q(\mathbf{q}s). \quad (5.54)$$

由此对 $Q(-\mathbf{q}s)$ 变分, 可得欧拉-拉格朗日运动方程

$$\ddot{Q}(\mathbf{q}s) + \omega(\mathbf{q}s)^2 Q(\mathbf{q}s) = 0. \quad (5.55)$$

简正坐标的运动方程完全解耦, 容易求解. 代入 (5.53) 可以得到

$$u_i^\alpha(R) = \frac{1}{\sqrt{N_c M_i}} \sum_{\mathbf{q}s} A(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s) e^{-i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - \omega(\mathbf{q}s)t]}. \quad (5.56)$$

§4. 一维双原子链为例

现在使用上一节中的结果, 求解基元包含两个原子的一维晶体的振动问题. 考虑 5.1 节中的单原子链, 不过相邻原子的质量变得不同, 分别为 M 和 m , 交错排列. 如此一来, 平衡构型的原胞就有两个原子, $N_a = 2$, 原胞参数为

$a' = 2a, d = 1$. 那么其动力学矩阵为

$$D(q) = \begin{bmatrix} \frac{2K}{M} & -\frac{K}{\sqrt{Mm}}(1 + e^{-iqa'}) \\ -\frac{K}{\sqrt{Mm}}(1 + e^{iqa'}) & \frac{2K}{m} \end{bmatrix} \quad (5.57)$$

现在我们需要对角化这个矩阵. 2×2 厄米矩阵 A 总是可以写为

$$A = a_0 \sigma^0 + a_x \sigma^x + a_y \sigma^y + a_z \sigma^z = a_0 \sigma^0 + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (5.58)$$

其中 a_0, a_x, a_y, a_z 为实数, σ^0 是 2×2 单位矩阵, σ^α 是泡利矩阵²⁵. 那么, 容易验证, 厄米矩阵 A 的本征值为

$$\lambda = a_0 \pm |\mathbf{a}| = a_0 \mp \det(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (5.59)$$

立刻我们可以得到动力学矩阵 (5.57) 的本征值为

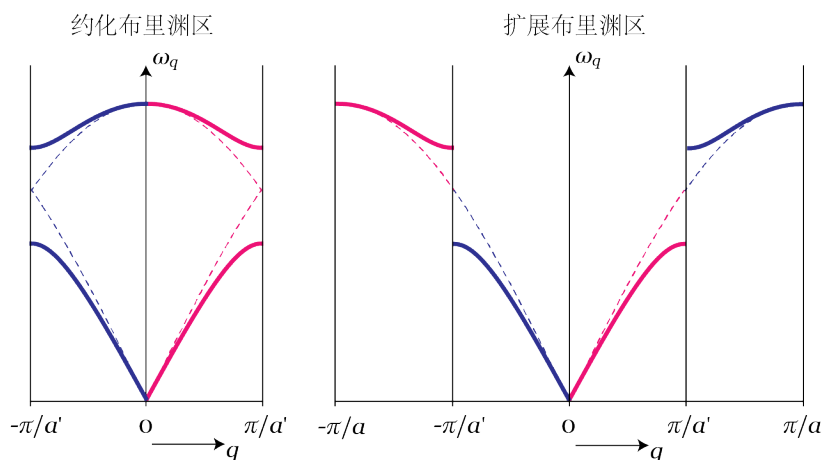
$$\omega(qs)^2 = \frac{K}{\mu_1} \left(1 + s \sqrt{1 - 4(\mu_1/\mu_2)^2 \sin^2(qa'/2)} \right) \quad (5.60)$$

其中 μ_1 是约化质量, $\mu_1^{-1} = M^{-1} + m^{-1}$, $\mu_2 = \sqrt{Mm}$ 是几何平均质量. 由于一个晶胞内有两个质量不同的原子, 具有两个平动自由度, 这里的振动频率色散关系分为两支, $s = \pm 1$.

图5.5展示一维双原子链振动的色散关系. 声子的能带明显地被分成了两支, 对应 $s = \pm 1$. 正如一维单原子链, 低能的振动趋近于 $\omega \sim |q|$, 对应了声波, 因此 $s = -1$ 这一支被称为声学支. 在长波极限, 晶体的振动频率趋近于零, 这实际上是一个普适规律. 这些低能集体激发模态实际上是由于晶体形成, 自发破缺空间的平移不变性带来的戈德斯通模态.²⁶ 在量子场论中, 戈德斯通模态玻色子是一种量子全同粒子. 我们这里讨论的还是经典理论. 下面会看到, 在量子化晶体振动理论后, 每个简正模态都会称为一个玻色型的能量量子. 在目前的经典理论中, 根据声学求和规则 (5.34) 可以推断动力学矩阵 (5.41) 满足如下求和规则

$$\sum_i \sqrt{M_i} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0) = \sum_j \sqrt{M_j} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0) = 0. \quad (5.61)$$

容易验证, (5.57) 中的动力学矩阵满足此求和规则.



25: Paul matrices.

$$\sigma^x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\sigma^y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix},$$

$$\sigma^z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

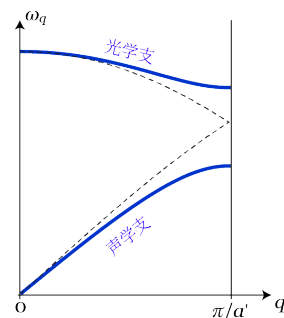


图 5.5: 一维双原子链振动的色散关系. 虚线为 $M = m$ 的情形. 由于 $\omega(-qs) = \omega(qs)$, 这里只展示了半个布里渊区.

26: Goldstone modes

图 5.6: 约化和扩展布里渊区.

考察 $q = 0$ 的本征值方程

$$\sum_{j\beta} D_{ij}^{\alpha\beta}(0) \dot{\epsilon}_j^\beta(0s) = \omega(0s)^2 \dot{\epsilon}_i^\alpha(0s) \quad (5.62)$$

稍作变形可得

$$\sum_{j\beta} \sqrt{M_j} D_{ij}^{\alpha\beta}(0) \frac{\dot{\epsilon}_j^\beta(0s)}{\sqrt{M_j}} = \omega(0s)^2 \dot{\epsilon}_i^\alpha(0s)$$

根据 (5.53), $\dot{\epsilon}_j^\beta(0s)/\sqrt{M_j}$ 按照 $(0s)$ 模态运动时所有原胞中 j 原子的位移. 对于所有原子均匀平移, $u^\beta = Q \dot{\epsilon}_j^\beta(0s)/\sqrt{M_j}$, 其中 Q 和 j 无关. 由动力学矩阵的声学求和规则 (5.61) 可以推断, 该平移模态的频率为零. 我们不用考虑无聊的情形 $u^1 = u^2 = \dots = u^d = 0$, 因此, (5.62) 一共会有到 d 个独立的零频解. 因此有如下普适结论: 由于空间平移不变性, 晶体的振动模态在长波极限一定会有 d 个频率趋近于零的声学模态, 对应的色散能带称为声学支.

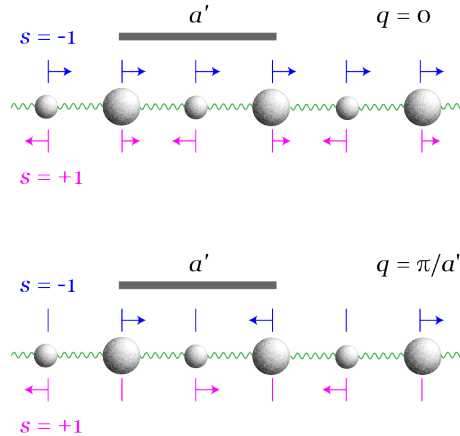


图 5.7: 一维双原子链的振动模态. 分别展示了 $q = 0, \pi/a'$ 处的声学 ($s = -1$) 和光学 ($s = 1$) 模态.

那么剩余的晶体振动模态称为光学模态, 这是因为这些高能模态和电磁波的相互作用很大程度上决定了原子晶体的光学响应, 对应的色散能带称为光学支²⁷. 一个晶体具有 $(N_a - 1) \times d$ 支声学模态. 对于我们现在考察的一维双原子链模型, 光学支 ($s = +1$) 的色散比声学支小, 频率集中在 $\sqrt{2K/\mu_1}$. 我们现在求解 $D(0)$ 和 $D(\pi/a')$, 来看看两支运动模态的差别.

$$\hat{\epsilon}(0, -1) = \frac{1}{\sqrt{M+m}} \begin{bmatrix} \sqrt{M} \\ \sqrt{m} \end{bmatrix}, \quad \hat{\epsilon}(0, +1) = \frac{1}{\sqrt{M+m}} \begin{bmatrix} \sqrt{m} \\ -\sqrt{M} \end{bmatrix}. \quad (5.63)$$

可以看到, 在长波极限, 声学支的运动确实是逼近整个晶体的整体平移, 因而频率也趋近于零. 然而, $q = 0$ 的光学模态描述原胞内两个原子异相²⁸运动, 时而相向而行, 时而背道而驰.

在 $q = \pi/a'$ 处的两个运动模态都是驻波, 群速度为零. 低能的模态是较重的原子的子晶格做往复运动, 而轻的原子的子晶格静止不动. 显然这时运动的原子之间是解耦的, 每个重原子由于左右两边的弹簧连接, 等效于一个 $2K$ 力常数的一维简谐振子, 因此振动频率为 $\sqrt{2K/M}$. 而高能的光学模态正好反过来, 轻的子晶格运动, 重的子晶格静止, 频率为 $\sqrt{2K/m}$. 注意由于位相 $qa' = \pi$,

27: optical branch

28: out-of-phase

这两个模态中, 相邻原胞的运动异相, 有 180° 相差.

我们可以总结一下晶体振动能带的一些普遍性质. 本节后面的讨论取 $d = 3$. 如果基元中有 N_a 个原子, 那么总共有 $3N_a$ 支能带, 其中有 3 支声学模态, $3N_a - 3$ 支光学模态. 声学支上的模态原胞内的原子大致是同相²⁹运动, 而光学支上的模态大致是原胞内的原子异相运动. 与一维原子链不同的是, 在三维晶体中的极化矢量可以具有三个分量. 对于各向同性的材料, 给定 \mathbf{q} 极化矢量的方向要么平行于 \mathbf{q} , 这样的振动模态被称为纵向模态³⁰, 要么垂直于 \mathbf{q} , 这样的振动模态被称为横向模态³¹. 当然, 实际的晶体是各项异性的, 那么对于一般的动量, 我们并不能严格的区分纵向和横向模态. 只有当 \mathbf{q} 平行于晶体某些转动轴时, 我们才能严格区分横向和纵向振动模态. 不过, 高对称的晶体 (如立方晶系) 具有许多转动轴, 很多时候 \mathbf{q} 要不在转动轴上, 或者距离某些转动轴不远, 人们会根据连续性统称某些模态为横向或纵向, 虽然这样的划分只在 \mathbf{q} 空间中高对称线上是严格的. 人们通常把声学支的横模简称为 TA 模态, 纵模为 LA 模态, 光学支的横模为 TO 模态, 纵模为 LO 模态.

29: in-phase

30: longitudinal mode

31: transverse mode

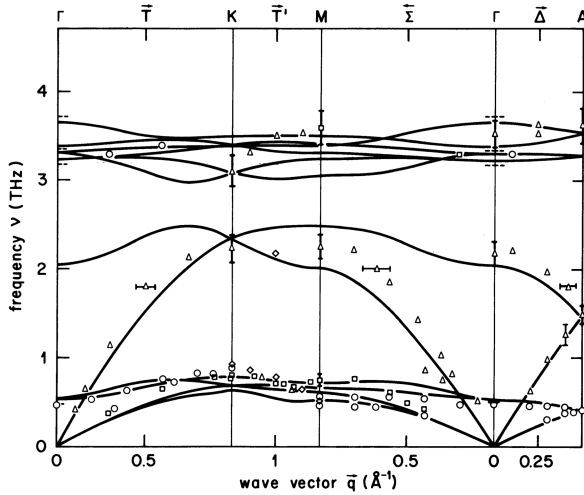


图 5.8: α -AgI 的声子色散. 黑色的线是模型计算的结果, 各种形状的点为实验测量 [W. Buhrer, R.M. Nicklov, P. Bruesch: Phys. Rev. 17, 3362 (1978)].

如图 5.8 所示, 实际晶体的振动谱可以比较复杂, 有时光学模态的频率也不一定比整个声学支更高. 人们往往会结合实验测量和计算模拟, 共同确定晶体的基本振动特性. 典型的晶格振动频率大约为数个 THz.³²

32: 1 THz = 10^{12} 赫兹

5.2 简谐晶体的量子理论

前面的晶格动力学理论是基于简谐近似的经典理论. 我们可以通过正则量化得出相应的量子理论. 由于简谐近似, 晶格振动的量子理论是一个严格可解的多体理论.

正则量子化只需要指定算符的对易关系. 在晶格动力学问题里, 我们需要考虑位移和其对应的动量的对易关系

$$[u_i^\alpha(\mathbf{R}), p_j^\beta(\mathbf{R}')] = i\hbar\delta_{ij}\delta^{\alpha\beta}\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}. \quad (5.64)$$

那么, 这里的正则动量 $p_i^\alpha(\mathbf{R})$ 由拉氏量 (5.39) 得出

$$p_i^\alpha(\mathbf{R}) = \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R})} = M_i \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}) \quad (5.65)$$

$$= \sqrt{\frac{M_i}{N_c}} \sum_{\mathbf{q}s} P(-\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (5.66)$$

上式的第二行使用了 (5.53), 并定义了广义动量

$$\begin{aligned} P(\mathbf{q}s) &= \dot{Q}(-\mathbf{q}s) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{Ri\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_i}} \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s) p_i^\alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (5.67)$$

得出第二行时我们使用了 (5.52). 这么选择 $\pm\mathbf{q}$ 的对应关系, 是因为根据 (5.54), 可以满足

$$P(\mathbf{q}s) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}(\mathbf{q}s)}. \quad (5.68)$$

使用对易关系 (5.64) 极化矢量 $\hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)$ 的正交归一性, 我们发现简正坐标 Q 和广义动量 P 满足如下对易关系

$$\begin{aligned} [Q(\mathbf{q}s), P(\mathbf{q}'s')] &= i\hbar \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{ss'}; \\ [Q(\mathbf{q}s), Q(\mathbf{q}'s')] &= [P(\mathbf{q}s), P(\mathbf{q}'s')] = 0. \end{aligned} \quad (5.69)$$

那么, 体系的哈密顿量是位移和与之共轭的动量的函数, 可以写为

$$\begin{aligned} H &= \sum_{Ri\alpha} \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}) p_i^\alpha(\mathbf{R}) - L \\ &= \sum_{Ri\alpha} \frac{p_i^\alpha(\mathbf{R})^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{R_1i, R_2j} \sum_{\alpha\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) u_i^\alpha(\mathbf{R}) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \\ &= \sum_{\mathbf{q}s} \frac{1}{2} P(-\mathbf{q}s) P(\mathbf{q}s) + \frac{1}{2} \omega(\mathbf{q}s)^2 Q(-\mathbf{q}s) Q(\mathbf{q}s). \end{aligned} \quad (5.70)$$

在最后一步, 我们借用了 (5.54) 的结果, 只是让势能部分反号, 并把广义速度 $\dot{Q}(\mathbf{q}s)$ 替代为广义动量 $P(\mathbf{q}s)$.

现在的哈密顿量非常象许多解耦的一维简谐振子, 只有 $\pm\mathbf{q}$ 的模态还相互耦合. 借鉴一维简谐振子的解法, 我们引入产生和湮灭算符

$$\begin{aligned} a(\mathbf{q}s) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\mathbf{q}s)}} [\omega(\mathbf{q}s) Q(\mathbf{q}s) + iP(-\mathbf{q}s)], \\ a(\mathbf{q}s)^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\mathbf{q}s)}} [\omega(\mathbf{q}s) Q(-\mathbf{q}s) - iP(\mathbf{q}s)]. \end{aligned} \quad (5.71)$$

从 (5.69) 我们可以得到如下对易关系

$$\begin{aligned} [a(\mathbf{q}s), a(\mathbf{q}'s')^\dagger] &= \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{ss'}; \\ [a(\mathbf{q}s), a(\mathbf{q}'s')] &= [a(\mathbf{q}s)^\dagger, a(\mathbf{q}'s')^\dagger] = 0. \end{aligned} \quad (5.72)$$

可见,如上定义的算符 $a(\mathbf{q}s)$ 和 $a(\mathbf{q}s)^\dagger$ 对应 $N_c N_a d$ 个相互独立的玻色子. (5.71) 中简谐晶体的哈密顿量是动量和坐标的函数,通过 (5.69) 转化为生成和湮灭算符的函数

$$H = \sum_{\mathbf{q}s} \left(a(\mathbf{q}s)^\dagger a(\mathbf{q}s) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\mathbf{q}s). \quad (5.73)$$

$\frac{1}{2}$ 因子来自于零点振动,每一个自由度贡献 $\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{q}s}$ 的零点振动能.

虽然晶体的振动问题是具有非常多自由度的多体问题,但是在简谐近似下,我们看到其哈密顿量可以具有非常简单的形式. 体系的能量可以分解为 $\hbar\omega(\mathbf{q}s)$ 的能量量子,对应了 $a(\mathbf{q}s)$ 和 $a(\mathbf{q}s)^\dagger$ 所描述的集体激发或者集体模态.³³ 人们把晶体振动的集体激发模态和其对应的能量量子称为声子.³⁴ 正如电磁理论中的光子是电磁场的能量量子,声子是简谐近似下晶体中原子位移的场的能量量子.

一方面,晶体振动是一种波,称为格波.³⁵ 另一方面,声子这个说法突出了粒子的特征. 正如普通粒子一般,声子具有特定的能量和动量. 在凝聚态物理中,我们把复杂多体体系中在特定能量尺度上的具有特定动量和能量的激发模态或者说激发态称为准粒子.³⁶ 例如,能带论中会讨论的电子和空穴激发. 玻色型准粒子,如声子和等离激元等,又常常被称为集体激发,以示区别.³⁷ 需要注意,集体激发并不是真正的粒子,因为通常这些在复杂多体系统在特定能量尺度展现的激发,由于相互作用,准粒子通常具有有限的寿命,远远低于我们通常讨论的物质粒子(如电子,质子,中子)等. 玻色性集体激发(如声子)甚至没有粒子数守恒的约束,可以自由地产生和湮灭,因此其化学势为零.

33: collective excitation, collective mode

34: phonon

35: lattice wave

36: quasiparticle

37: "As we have seen, the quasiparticle consists of the original real, individual particle, plus a cloud of disturbed neighbors. It behaves very much like an individual particle, except that it has an effective mass and a lifetime. But there also exist other kinds of fictitious particles in many-body systems, i.e. 'collective excitations'. These do not center around individual particles, but instead involve collective, wave-like motion of all the particles in the system simultaneously." in *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, by Richard D. Mattuck, pp. 10.

5.3 晶体的热力学

基于对原子核微观运动的理解,我们可以建立关于晶体热力学. 在本节,我们介绍基于晶格动力学的晶体热力学理论,此处的讨论,我们忽略晶体中电子的贡献,当我们谈论晶体的热力学量时,仅仅考虑由于原子(原子核或者原子)的势能和动能的贡献.

§1. 简谐晶体的比热

声子是玻色子,在热平衡下,每一个 $\mathbf{q}s$ 声子的平均数量由玻色-爱因斯坦分布给出

$$n(\mathbf{q}s) = f_B(\hbar\omega(\mathbf{q}s)) = \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega(\mathbf{q}s)] - 1}. \quad (5.74)$$

晶体的由振动带来的内能为

$$E = \underbrace{V_0 + \sum_{\mathbf{q}s} \frac{1}{2} \hbar\omega(\mathbf{q}s)}_{E_0} + \underbrace{\sum_{\mathbf{q}s} \frac{\hbar\omega(\mathbf{q}s)}{\exp[\beta\hbar\omega(\mathbf{q}s)] - 1}}_{E_T}, \quad (5.75)$$

其中前两项与温度无关,合称 E_0 . 第一项来自于体系处于平衡构型的势能(见公式 (5.30)). 第二项是零点振动能,反映了晶体在零温下也有量子涨落.

由于简谐振动频率的平方通常正比于力常数与质量的比值 (见公式 (5.5) 和 (5.60))

$$\omega(\mathbf{q}s) \sim \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (5.76)$$

晶体位移场的量子涨落通常对质量较轻的原子更为重要. 第三项则体现了体系内能和温度的关系, 记作 E_T . 由于这里声子的能量考虑了晶体的微观原子构型和相互作用, 所以声子的色散关系具有爱因斯坦和德拜理论没有的更多细节. 来自于晶格振动的等容比热容为³⁸

38: 下面热力学的讨论参考 Ashcroft and Mermin.

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega(\mathbf{q}s)}{\exp[\beta\hbar\omega(\mathbf{q}s)] - 1} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}s} c_{V,\mathbf{q}s}. \end{aligned} \quad (5.77)$$

在高温极限, $\beta\hbar\omega$ 成为小量. 这时, 所有的声子模态都有很高的占据数. 使用如下泰勒展开

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} + O(x^2),$$

可以得到在高温极限, 比热容的领头阶为 $c_V^0 = ndk_B$ (其中 n 为原子数密度, d 是原子运动自由度). 这正是杜隆-珀蒂定律. 高温展开的第二项跟温度无关, 因此对比热容没有影响.³⁹ 如果我们保留到第三项, 那么对杜隆-珀蒂定律的修正可以写为

39: 在内能展开中, 这一项和零点振动能恰好抵消.

$$\begin{aligned} c_V &= c_V^0 \left(1 - \frac{(\beta\hbar\langle\omega\rangle)^2}{12} \right), \\ \langle\omega\rangle &= \sqrt{\frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{q}s} \omega(\mathbf{q}s)^2}. \end{aligned} \quad (5.78)$$

$\langle\omega\rangle$ 是所有声子频率的均方根. 不过通常当温度足够高, 以上展开适用时, 其他效应 (例如非谐效应, 扩散, 甚至融化) 会变得重要, 从而掩盖了上述高温极限的量子修正.

在低温极限下, $\beta\hbar\omega(\mathbf{q}s) \gg 1$ 的声子对比热容 (5.77) 的贡献非常小. 不过, $\omega(\mathbf{q}s) \rightarrow 0$ 的长波声学声子即便在低温下也会对比热容有贡献. 此时, 我们可以把色散关系替换为

$$\omega(\mathbf{q}s) = v(\hat{\mathbf{q}}s)q \quad (5.79)$$

其中 $v(\hat{\mathbf{q}}s)$ 是第 s 支声学模态在 $\hat{\mathbf{q}}$ 的声速. 当然, 不管晶胞中有多少原子, 总共只有 d 支声学声子. 在低温极限下, 光学声子对比热的贡献都可以忽略不计. (5.77) 中的布里渊区动量求和也可以延伸到整个动量空间求和, 因为 $\hbar\omega(\mathbf{q}s) \gg k_B T$ 对求和的贡献可以忽略不计. 以下, 我们对三维晶体的低温比热容展开计算.

可以将 (5.77) 中的求和写为对准连续变量 \mathbf{q} 的积分, 对 s 的求和只包括声学支

$$c_V \approx \sum_s \int_{\text{BZ}} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar v(\hat{\mathbf{q}}s)q}{\exp[\beta\hbar v(\hat{\mathbf{q}}s)q] - 1}. \quad (5.80)$$

这个积分可以变换到球坐标, $d^3q = d\hat{q}dq^2$, 并引入变量替换 $\varepsilon = \beta\hbar v(\hat{q}s)q$, 可以得到

$$c_V \approx k_B \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{v}} \right)^3 \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^\varepsilon - 1}, \quad (5.81)$$

其中 \bar{v} 是如下方向平均的声速

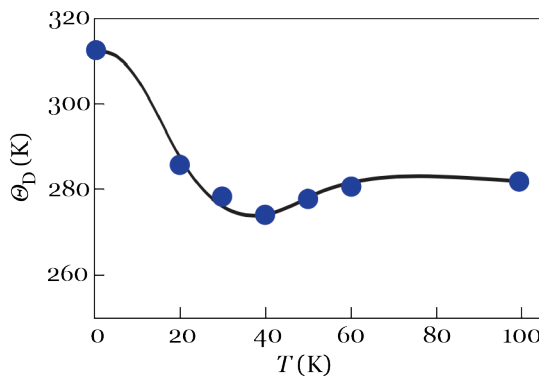
$$\frac{1}{\bar{v}^3} = \frac{1}{3} \sum_{s=1}^3 \int \frac{d\hat{q}}{4\pi} \frac{1}{v(\hat{q}s)^3}. \quad (5.82)$$

(5.81) 中的积分为 $3!\zeta(4) = \pi^4/15$.⁴⁰ 可得低温比热容为

$$c_V \approx \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{v}} \right)^3 k_B. \quad (5.83)$$

固体的声速可以通过实验测量 (比如固体的弹性系数), (5.83) 可以和低温下测定的晶格比热容直接定量比较.⁴¹

在低于室温时通常度隆-帕蒂定律就失效了. 然而, 需要足够低温时我们才能保证 (5.83) 的准确性, 也就是 $k_B T$ 远小于光学声子的能量. 那也就是需要 $k_B T$ 远小于布里渊区边界的声子能量, 如此我们才能安全地把动量积分范围扩展到无穷. 因此我们会得到一个温度区间上述高温和低温的固体比热理论都不太适用. 在这个范围, 实际上人们都采用德拜模型进行处理. 德拜模型我们在第一章已经介绍过了. 与上面的低温展开一样, 德拜模型用三支声学声子取代完整的声子色散关系, 然而的德拜模型的动量积分并不延伸到整个动量空间, 而是截断到德拜动量 q_D 所指定的德拜球内. q_D 的选取, 是使得球内的声子模态数能完全对应实际晶体的平动自由度的数量, 这样在布里渊区外的动量空间补偿光学声子的贡献.



40: 见附录.

41: J.T. Lewis et al., *Phys. Rev.* **161**, 877 (1967).

表 5.1: 一些单质的德拜温度. 数据来自**维基百科**.

铝	428 K	铜	343 K
铍	1440 K	锆	374 K
镉	209 K	金	170 K
铯	38 K	铁	470 K
碳	2230 K	铅	105 K
铬	630 K	锰	410 K
镍	450 K	银	215 K
铂	240 K	钽	240 K
铷	56 K	锡	200 K
硅	645 K	钛	420 K
锌	327 K	钨	400 K

图 5.9: 氯化钠的德拜温度. 实线是实验测量数据, 点是模型计算的结果. E. W. Kellermann, *Proc. R. Soc. Lond.* **A178**, 17 (1941).

但是, 这种补偿显然不是精确的. 例如, 按照定义德拜温度对一个材料应该是常数, 然而事实上用 (1.107) 计算德拜温度 Θ_D 可以有明显的温度依赖. 1941 年, Kellerman 基于模型计算, 给出 NaCl 的德拜温度作为温度的函数, 与实验结果高度一致. 表 5.1 列举了一些元素的德拜温度. 实验上取比热容在度隆-帕蒂极限的一半时, 拟合 (1.107) 来确定一个材料的德拜温度. 从概念上讲, 德拜温度对应了最高的声子能量, 在德拜温度以上, 所有的声子都开始被热激发, 低于德拜温度, 高能声子被冻结起来.

§2. 晶体的状态方程

42: equation of state (EOS)

在热力学里, 联系宏观热力学状态量 (温度、体积、压强、热力学势) 的等式被称为状态方程⁴². 由于温度, 体积, 压强是最容易测量的状态量, 所以状态方程通常以 $f(P, V, T) = 0$ 的形式给出. 在展开下面的讨论之前, 我们注意到这些状态量之间有如下关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \quad (5.84)$$

43: thermal expansion coefficient

热膨胀系数⁴³定义为

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \end{aligned} \quad (5.85)$$

得到第二行时使用了恒等关系 (5.84).

由麦克斯韦关系 $dF = -SdT - PdV$, 压强可以写作自由能对体积的偏导数

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (5.86)$$

统计力学中, 自由能由配分函数给出

$$F = -k_B T \log Z. \quad (5.87)$$

对于简谐近似适用的情形, 晶格振动的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta H} \\ &= \prod_{q_s} \sum_{n_{q_s}=0}^{\infty} e^{-\beta[V_0 + (n_{q_s} + 1/2)\hbar\omega_{q_s}]} \\ &= e^{-\beta V_0} \prod_{q_s} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{q_s}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{q_s}}} \end{aligned} \quad (5.88)$$

因此, 自由能为

$$F = V_0 + \sum_{q_s} \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_{q_s} + k_B T \log(1 - e^{-\hbar\omega_{q_s}/k_B T}) \right]. \quad (5.89)$$

上式中, 求和号下的第一项来自于零点振动能, 与温度无关. 第二项来自于晶格热振动, 给出了自由能对温度的依赖关系.

注意, 在公式 (5.89) 中振动频率 ω_{q_s} 依赖于晶体的体积 (或者密度), 因为体积的变化会改变原子之间的相互作用. 因此

$$P = -\frac{\partial E_0}{\partial V} - \sum_{q_s} \frac{\partial \hbar\omega_{q_s}}{\partial V} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{q_s}/k_B T} - 1}, \quad (5.90)$$

其中 $E_0 = V + \sum \frac{1}{2} \hbar \omega_{qs}$ 是体系在零温度的内能, 包括零点振动能. 第二项是有限温度热振动的贡献.

考察严格遵循简谐近似的晶体, 其原子间作用势为

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} \sum_{\alpha\beta} V^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) u^\alpha(\mathbf{R}_1) u^\beta(\mathbf{R}_2). \quad (5.91)$$

简单起见, 我们考虑单原子晶体. 当晶体发生各向同性的压缩或者膨胀, $\mathbf{R}' = (1 + \epsilon)\mathbf{R}$, 晶体的体积为初始晶体的 $(1 + \epsilon)^3$ 倍. 在新的晶体密度下, 原子的位置为

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(\mathbf{R}) &= \mathbf{R}' + \mathbf{u}'(\mathbf{R}') \\ &= \mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

可见

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \epsilon \mathbf{R} + \mathbf{u}'(\mathbf{R}').$$

将上式带入 (5.91) 可得在均匀膨胀或压缩的晶体势能为

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \frac{\epsilon^2}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} \sum_{\alpha\beta} V^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) R_1^\alpha(\mathbf{R}_1) R_2^\beta(\mathbf{R}_2) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} \sum_{\alpha\beta} V^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) (u')^\alpha(\mathbf{R}_1) (u')^\beta(\mathbf{R}_2). \end{aligned} \quad (5.92)$$

在上式中, 我们把 $u'(\mathbf{R}')$ 写作 $u'(\mathbf{R})$, 因为 \mathbf{R} 和 \mathbf{R}' 一一对应. 显然, 均匀形变的晶体的平衡构型能量发生了正比于 ϵ^2 的变化, 由上式等号右边第二项给出. 上式右边最后一项, 给出了新的构型下依赖于位移的势能, 仍然保留简谐势的形式, 且系数与初始晶体一致. 因此, 均匀形变后, 严格简谐晶体的振动频率与初始晶体是一样的.

因此, 根据 (5.90), 严格简谐晶体的压强只是体积的函数, 与温度无关. 再根据 (5.85), 可以推断严格简谐晶体的热膨胀系数为零, 也就是说, 严格简谐晶体的不会发生热膨胀. 同理, 可以推断严格简谐晶体的等压比热和等容比热相等. 当然, 实际的晶体会发生热膨胀 (或收缩), 等温和等容比热一般也不相同, 说明简谐近似并不成立. 要描述晶体的热膨胀等效应, 我们需要超越简谐近似的微观理论.

定义无量纲的热力学参数, 称为格鲁奈森参数⁴⁴

$$\gamma_{qs} = - \frac{\partial \log \omega_{qs}}{\partial \log V}. \quad (5.93)$$

44: Grüneisen parameter

若格鲁奈森参数不为零, 体现了晶体中有非谐效应⁴⁵, 导致声子频率与晶体体积有关. 一般而言, γ_{qs} 并不容易得到. 格鲁奈森引入了一个简化问题的假定, 对于所有的 qs , 使用同样的格鲁奈森参数 $\bar{\gamma} = \text{常数}$. 通常使用如下加权平均

45: anharmonic effect

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum_{qs} c_{V,qs} \gamma_{qs}}{\sum_{qs} c_{V,qs}} = \frac{1}{V c_V} \sum_{qs} c_{V,qs} \gamma_{qs}, \quad (5.94)$$

$c_{V,qs}$ 的定义见式 (5.77).

如果假设格鲁奈森参数相同, 根据式 (5.90)

$$P = -\frac{dE_0}{dV} + \bar{\gamma} \frac{E_T}{V} = P_0 + P_T. \quad (5.95)$$

其中, P_0 是零温度下给定当前体积晶体感受到的压强, 第二项则是有限温度下由于原子热运动和非谐效应带来的压强修正. 式 (5.95) 称为格鲁奈森状态方程.

对于许多材料, 格鲁奈森参数 $\gamma \sim 1 - 3$. 由此可以估算室温下一般固体的 $P_T \sim 10^8 - 10^9$ Pa, 远远大于大气压. 事实上, 相对于 P_0 和 P_T , 通常环境压强 P 可以忽略不计. 因此, 根据格鲁奈森状态方程 (5.95) 可以有如下近似

$$\frac{dE_0}{dV} = \bar{\gamma} \frac{E_T}{V} \quad (5.96)$$

在零温度, $E_T = 0$, 因此 $[dE_0/dV](V_0) = 0$; 晶体处于平衡构型, 晶体体积处于 $E_0(V)$ 函数的最低点. 在有限温度, 严格简谐晶体的 $\bar{\gamma} = 0$, 则 $[dE_0/dV](V_0) = 0$, 体积不用发生变化. 对于大多数材料 $\bar{\gamma} > 0$, 在有限温度 $dE_0/dV > 0$, 则需要体积膨胀, 使得 $E_0(V)$ 处于正斜率区间. 如果 $\bar{\gamma} < 0$, 则可能发生体积收缩. 材料的体积随着温度的升高而减小, 称为负热膨胀⁴⁶. 例如常见的立方和六方冰在 -200°C 以下呈现负热膨胀.⁴⁷ 负热膨胀可以是晶格驱动的, 也可能是电子驱动的.

46: negative thermal expansion

47: Röttger, K.; Endriss, A.; Ihringer, J.; Doyle, S.; Kuhs, W. F. *Acta Crysta. Sec. B.* 50, 644 (1994).

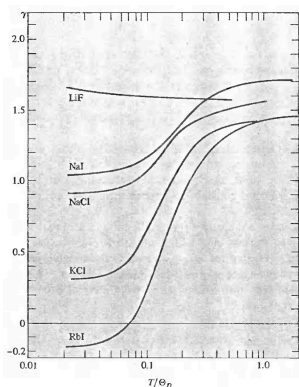


图 5.10: 一些碱金属卤化物的格鲁奈森参数 (摘自 Ashcroft & Mermin).

48: quasi-harmonic approximation

49: compressibility

50: 朗道理论物理教程第五卷《统计物理学 I》(中译版, 高等教育出版社, 143 页 (55.3)).

(5.94) 给出的平均格鲁奈森参数是基于微观物理量的. 如果能建立与可观测的宏观物理量的关系, 则可以通过实验测量得到格鲁奈森参数. 事实上, 我们只需要引入准简谐近似⁴⁸下, 就可以做到这一点. 准简谐近似认为在不同的体积下, 晶体势能严格简谐, 但是势能展开的二阶系数是体积的函数, 与温度无关; 因此格鲁奈森参数也与温度无关, 而只是体积的函数.

$$\sum_{qs} \gamma_{qs} \omega_{qs}$$

考虑宏观量等温可压缩性⁴⁹

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (5.97)$$

使用式 (5.85) 和麦克斯韦关系, 有

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

玻色气体的熵可以写作⁵⁰

$$S = -k_B \sum_i [f_i \log f_i - (1 + f_i) \log(1 + f_i)], \quad (5.98)$$

其中 $f_i = f_B(\epsilon_i)$ 是玻色-爱因斯坦分布, 指标 i 在这里是 qs . 按照定义

$$c_{V,i} = \hbar \omega_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_V,$$

同时注意到

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial V}\right)_T = \frac{d\omega_i}{dV} \frac{\partial f_i}{\partial \omega_i} = -\frac{T}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dV} \left(\frac{\partial f_i}{\partial T}\right)_V$$

我们计算

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial V} &= -k_B \sum_i [\log f_i - \log(1 + f_i)] \frac{\partial f_i}{\partial V} \\ &= \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{T} \frac{\partial f_i}{\partial V} \\ &= -\frac{1}{V} \sum_i c_{V,i} \bar{\gamma}_i \\ &= -c_V \bar{\gamma}. \end{aligned}$$

于是得到如下关系

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \bar{\gamma} c_V. \quad (5.99)$$

热膨胀系数, 等容比热和可压缩性都可以通过实验测量, 因此在准简谐近似下, 可以确定给定晶体的格鲁奈森参数.

一般而言, 材料的可压缩性对温度变化并不敏感. 那么, 如果格鲁奈森参数与温度无关, 则说明热膨胀系数 α 和等容比热 c_V 成正比, 具有相似的温度依赖关系. 当温度趋近于零度时, $\alpha \sim T^3$; 当温度远高于德拜温度时, α 趋近于常数. 虽然实际晶体的 $\bar{\gamma}$ 呈现温度依赖, 但是 (5.94) 的形式提示, 高温和低温的极限, $\bar{\gamma}$ 应该各自趋于常数⁵¹. 因此, 上述热膨胀系数的两个极限的行为应该依旧成立.

51: 见 Ashcroft & Mermin 中的讨论.

以上对晶体热膨胀的讨论, 适用于绝缘体. 如果我们用自由电子气理论来估算金属中电子压强

$$P^{\text{el}} = \frac{2}{3} \frac{E^{\text{el}}}{V}, \quad (5.100)$$

所以 $P = P_0^{\text{latt}} + P_T^{\text{latt}} + P^{\text{el}}$. 根据 (5.85), 电子对 (5.99) 会有和式⁵²贡献

52: additive

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \left(\bar{\gamma} c_V^{\text{latt}} + \frac{2}{3} c_V^{\text{el}} \right). \quad (5.101)$$

$\bar{\gamma}$ 的典型取值为 1-3, 因此近当电子比热和晶格比热接近时, 电子对热膨胀系数的温度依赖才有可观的影响. 尤其是在低温下, 绝缘体的热膨胀系数由晶格主导, 因而 $\alpha \sim T^3$; 而金属的热膨胀系数由电子主导, 因而 $\alpha \sim T$.⁵³

53: See G. K. White, Proc. Roy Soc. London, A286, 204 (1965), and K. Andres, Phys. Kondens. Mater. 2, 294 (1964).

5.4 声子的实验探测

§1. 晶体的散射理论

散射实验测量的是微分散射截面⁵⁴, 具有面积的量纲

54: differential scattering cross section

$$d\sigma = \frac{\text{scattered flux into } d\omega d\Omega}{\text{incoming flux}} = \frac{J_{\text{scattered}}(R, \Omega, t)}{J_{\text{incoming}}} R^2 d\Omega. \quad (5.102)$$

55: Fermi's golden rule

56: J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley (1994). 公式 (7.12.6) pp. 430.

入射的试探粒子流轰击样品, 受到样品的散射, 谱仪在不同的能量和动量通道捕捉到出射的粒子, 而样品从初态 i 跃迁到末态 f . 根据费米黄金律⁵⁵, 微分散射截面为⁵⁶

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m\mathcal{V}}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{i,f} p_i |\langle f, \mathbf{k}' | V | i, \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i). \quad (5.103)$$

这里 V 是粒子和样品的相互作用, $\hbar\mathbf{k}$ 和 $\hbar\mathbf{k}'$ 分别是入射和出射 \approx 粒子的动量. E_i, E_f 是样品初、末态能量, E 是试探粒子的能量损失. p_i 是体系初态的分布, 通常是平衡热分布. 由于探测器探测的是出射粒子的状态, 而不是样品的末态, 所有我们对样品的末态也求和. 注意微分散射截面 (5.103) 的量纲是面积/能量.

如果只考虑外来粒子和材料中的原子的两体作用势, 相互作用势可以写为

$$V = \sum_j v_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (5.104)$$

上式中 \mathbf{r} 是外来试探粒子的坐标. 现在来看矩阵元

$$\begin{aligned} \langle f, \mathbf{k}' | V | i, \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3r e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \langle f | V | i \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3r e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \sum_j \langle f | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | i \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_j v_j(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \langle f | e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j} | i \rangle \end{aligned}$$

这里引入了相互作用势的傅里叶系数

$$v_j(\mathbf{q}) = \int d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} v(\mathbf{r}). \quad (5.105)$$

定义转移动量 $\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$, 微分散射截面可以写为

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{i,f} \sum_{j,j'} v_{j'}(\mathbf{Q})^* v_j(\mathbf{Q}) p_i \langle i | e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'}} | f \rangle \langle f | e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} | i \rangle \delta(E - E_f + E_i) \\ &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{j,j'} v_{j'}(\mathbf{Q})^* v_j(\mathbf{Q}) \sum_{i,f} p_i \langle i | e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'}} | f \rangle \langle f | e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} | i \rangle \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E - E_f + E_i)t/\hbar}, \end{aligned}$$

最后一步引入了狄拉克 delta 函数的积分表示.

上式中的几项可以合并如下

$$\langle i | e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'}} | f \rangle e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} = \langle i | e^{iH_0 t/\hbar} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'}} e^{-iH_0 t/\hbar} | i \rangle = \langle i | e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} | f \rangle,$$

其中 H_0 是未与粒子发生相互作用时的样品哈密顿量, $\mathbf{r}(t)$ 是海森堡绘景下的位置算符

$$\mathbf{r}_j(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \mathbf{r}_j e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (5.106)$$

同时, 使用 $1 = \sum_f |f\rangle\langle f|$, 并定义 $\omega = E/\hbar$, 得到

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k'}{2\pi k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{j',j} v_{j'}(\mathbf{Q})^* v_j(\mathbf{Q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{j'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j(0)} \rangle\rangle. \quad (5.107)$$

到此为止, 只引入了两个近似: 第一, 样品和探测粒子的相互作用足够弱, 可以通过微扰论处理⁵⁷; 第二, 探测粒子和样品中的粒子的相互作用可以用两体作用势描述. 对于晶体, 格矢和在基元中的指标来指定任一原子核, $j \rightarrow \mathbf{R}j$. 微分散射截面可以写为

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} &= \frac{k'}{2\pi k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\mathbf{R}'j', \mathbf{R}j} v_{j'}(\mathbf{Q})^* v_j(\mathbf{Q}) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\mathbf{R}'j'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\mathbf{R}j}(0)} \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (5.108)$$

虽然理想晶体具有完美平移对称性, 为了方便后面的讨论, 这里我们允许原子散射势同时依赖 \mathbf{R} 和 j .

考察静态极限的理想晶体. 对于理想晶体, 可以假设完美平移对称: $v_{\mathbf{R}j} = v_j$. 静态极限下, 可以想象所有的原子都非常重, 使得哈密顿量中的动能项如此之小, 与位置算符的对易子可以忽略不计. 那么 (5.108) 中的关联函数不包含任何动力学, 只有同一时刻的空间关联. 那么散射截面只有在体系能量守恒时非零, $\omega = 0$. 入射和出射的试探粒子的能量守恒也意味着 $k = k'$. 因此, 对于弹性散射

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}\right]_{\text{elastic}}(\mathbf{Q}) &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{j',j} v_{j'}(\mathbf{Q})^* v_j(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}'+\mathbf{d}_{j'})-\mathbf{R}-\mathbf{d}_j} \\ &= \left(\frac{mN_c}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{G}} \left| \sum_j v_j(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_j} \right|^2. \end{aligned} \quad (5.109)$$

可以看到, 静态极限下只有在动量为倒格矢时才会有非零散射截面, 这一现象称为衍射.⁵⁸ 给定倒格矢 \mathbf{G} , 衍射强度正比于如下定义的晶体几何结构因子(见第二章)的模方

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{j \in \text{晶胞}} v_j(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_j}. \quad (5.110)$$

§2. 动态结构因子

现在考察动态结构因子⁵⁹

$$S(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{R}'j', \mathbf{R}j} v_{j'}(\mathbf{Q})^* v_j(\mathbf{Q}) \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\mathbf{R}'j'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\mathbf{R}j}(0)} \rangle\rangle. \quad (5.111)$$

简单起见, 我们考虑单原子晶体, 动态结构因子可以写作

$$S(\mathbf{Q}, t) = \frac{|v(\mathbf{Q})|^2}{N_c} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_{\mathbf{R}'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_{\mathbf{R}}(0)} \rangle\rangle. \quad (5.112)$$

57: 费米黄金律是含时微扰论.

58: diffraction

59: dynamical structure factor

对于小振动问题, u_R 为小量, 可以对指数因子做泰勒展开, 可得到

$$\begin{aligned} \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_{R'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_R(0)} \rangle\rangle &= 1 + i\mathbf{Q}\cdot\langle\langle\mathbf{u}_{R'}(t) - \mathbf{u}_R(0)\rangle\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2}\mathbf{Q}\cdot\langle\langle\mathbf{u}_{R'}(t)\mathbf{u}_{R'}(t) + \mathbf{u}_R(0)\mathbf{u}_R(0)\rangle\rangle\cdot\mathbf{Q} \\ &\quad + \mathbf{Q}\cdot\langle\langle\mathbf{u}_{R'}(t)\mathbf{u}_R(0)\rangle\rangle\cdot\mathbf{Q} \\ &\quad + \dots \end{aligned}$$

60: 简谐近似下实际上是严格的.

由平移对称性有: $\langle\langle\mathbf{u}_{R'}(0)\rangle\rangle = \langle\langle\mathbf{u}_R(t)\rangle\rangle$, 且 $\langle\langle\mathbf{u}_R(t)\mathbf{u}_R(t)\rangle\rangle = \langle\langle\mathbf{u}_{R'}(0)\mathbf{u}_R(0)\rangle\rangle$. 因此, 在上面的展开式截断到 Q^2 阶时动态结构因子可以写为⁶⁰

$$S(\mathbf{Q}, t) = e^{-2W(\mathbf{Q})} \frac{|v(\mathbf{Q})|^2}{N_c} \sum_{R,R'} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \exp[\mathbf{Q}\cdot\langle\langle\mathbf{u}_{R'}(t)\mathbf{u}_R(0)\rangle\rangle\cdot\mathbf{Q}]. \quad (5.113)$$

61: Debye-Waller factor. 此处的德拜-沃勒因子在简谐近似下是精确的. 更一般的情形下德拜-沃勒因子为 $\langle\langle\exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u})\rangle\rangle^2$.

其中引入了德拜-沃勒因子⁶¹

$$e^{-2W} = \exp(-\langle\langle(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_R)^2\rangle\rangle), \quad (5.114)$$

描述了由于原子运动造成的散射 (包括衍射) 信号的减弱.

对时间做傅里叶变换, 并对 (5.113) 被积函数的指数项做泰勒展开

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}, \omega) &= \sum_{n=0}^{\infty} S_n(\mathbf{Q}, \omega), \\ S_n(\mathbf{Q}, \omega) &= e^{-2W(\mathbf{Q})} \frac{|v(\mathbf{Q})|^2}{N_c n!} \sum_{R,R'} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \\ &\quad \times \int dt e^{i\omega t} [\mathbf{Q}\cdot\langle\langle\mathbf{u}_{R'}(t)\mathbf{u}_R(0)\rangle\rangle\cdot\mathbf{Q}]^n. \end{aligned} \quad (5.115)$$

62: 在有限温度, n 个声子中的一部分也可能是被湮灭.

在这个展开中, 第 n 阶项被称为 n 声子项, 对应了 (在零温) 散射产生 n 个声子的散射过程.⁶²

对于 $n = 0$, 0 声子结构因子为

$$S_0(\mathbf{Q}, \omega) = 2\pi\delta(\omega)N_c \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{G}} e^{-2W(\mathbf{G})} |v(\mathbf{G})|^2. \quad (5.116)$$

这就是静态 ($\omega = 0$) 或者弹性结构因子也就是 $|F(\mathbf{Q})|^2$, 当 $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$ 时, 正比于衍射信号. 不过, 此处推导考虑原子的运动, 这带来了德拜-沃勒因子, 造成了衍射信号随 G 的增大而衰减. 实际上, 我们可以把晶体中的原子运动, 在平均的意义上看做是原子在平衡位置附近有一个有限展宽. 在时空间的局域展宽可以造成傅里叶变换在 \mathbf{q} 空间的衰减⁶³.

63: 参见作业 04, 1(b).

现在考察 $n = 1$ 的项. 由 (5.71) 可得模态 $\mathbf{q}s$ 的简正坐标为

$$Q(\mathbf{q}s) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{q}s)}} (a(-\mathbf{q}s) + a(\mathbf{q}s)^\dagger). \quad (5.117)$$

因此

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{R'} &= \frac{1}{\sqrt{N_c M}} \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{q}s)}} (a(-\mathbf{q}s) + a(\mathbf{q}s)^\dagger) \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'}, \\ \mathbf{u}_R &= \frac{1}{\sqrt{N_c M}} \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{q}s)}} (a(\mathbf{q}s) + a(-\mathbf{q}s)^\dagger) \hat{\mathbf{e}}(-\mathbf{q}s) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned}$$

可以得到单声子项为

$$\begin{aligned} S_1(\mathbf{Q}, \omega) &= e^{-2W(\mathbf{Q})} \frac{\hbar |\mathbf{v}(\mathbf{Q})|^2}{2M} \sum_{ss'} \frac{\mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}s) \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}s')^* \cdot \mathbf{Q}}{\sqrt{\omega(\mathbf{Q}s) \omega(\mathbf{Q}s')}} \\ &\quad \times \int dt e^{i\omega t} \langle\langle (a(-\mathbf{Q}s, t) + a(\mathbf{Q}s, t)^\dagger)(a(\mathbf{Q}s', 0) + a(-\mathbf{Q}s', 0)^\dagger) \rangle\rangle. \end{aligned}$$

其中使用了海森堡绘景波色算符

$$a_j(t) = e^{iHt/\hbar} a_j e^{-iHt/\hbar}. \quad (5.118)$$

由运动方程 $\partial_t a_j(t) = (i/\hbar)[H, a_j(t)]$ 可以得到

$$a(\mathbf{Q}s, t) = \exp(-i\omega(\mathbf{Q}s)t) a(\mathbf{Q}s, 0). \quad (5.119)$$

在热平衡系宗平均下, 仅有声子数守恒的项会留下来, 我们最后得到

$$\begin{aligned} S_1(\mathbf{Q}, \omega) &= e^{-2W(\mathbf{Q})} |\mathbf{v}(\mathbf{Q})|^2 \sum_s \frac{\hbar^2 \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}s) \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}s)^* \cdot \mathbf{Q}}{2M} \frac{1}{\hbar \omega(\mathbf{Q}s)} \\ &\quad \times 2\pi [\delta(\omega - \omega(\mathbf{Q}s)) [n(\mathbf{Q}s) + 1] + \delta(\omega + \omega(\mathbf{Q}s)) n(\mathbf{Q}s)], \end{aligned} \quad (5.120)$$

其中 $n(\mathbf{Q}s) = f_B(\hbar\omega(\mathbf{Q}s))$ 为玻色-爱因斯坦分布, 对应了热平衡体系中给定模式的平均声子数.

根据能量守恒条件, $E = \hbar\omega = E_f - E_i$ 对应试探粒子的能量损失. 所以 (5.120) 第二行第一项对应了试探粒子失去能量, 在材料中激发一个声子的过程, 称为斯托克斯过程⁶⁴; 第二项则描述试探粒子吸收一个声子获得能量的过程, 称为反斯托克斯过程⁶⁵. 显然, 即便在零温度斯托克斯过程也会有贡献, 但是在零温度反斯托克斯过程则不会发生. 因此试探粒子和晶体中的原子相互作用, 可以发生由 S_0 描述衍射和 S_1 描述的单声子散射. 高阶过程会有更多的声子参与, 不过计算会越来越繁琐, 这里就不介绍了.

根据 (5.120) 第一行中的 Q^2 项, 可以引入有效质量张量, 其矩阵逆写作

$$M_*^{-1}(\mathbf{Q}s) = \frac{\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}s) \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}s)^*}{M}. \quad (5.121)$$

从这一项看, 似乎只有纵向声子 ($\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q} \neq 0$) 会发生散射. 然而, 根据 (5.41) 可知, 动力学矩阵 $D(\mathbf{q})$ 是 \mathbf{q} 的周期函数

$$D(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = D(\mathbf{q}). \quad (5.122)$$

所以可以选取 $\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s) = \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, s)$, 这样只需要用第一布里渊区即可以描述所有的声子 (和能带论中的约化区表象一样). 但是试探粒子的转移动量 \mathbf{Q} 并不需

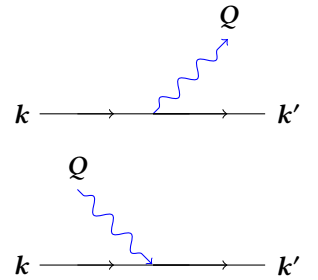


图 5.11: 单声子斯托克斯和反斯托克斯过程.

64: Stokes process

65: anti-Stokes process

66: 行话为“高阶布里渊区信号”.

67: 德语, 大概是折叠的意思.

68: N for normal.

要局限在第一布里渊区. 这就意味着 $(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s) \neq 0$ 的情况下, 这样的横向声子也可以发生散射, 只不过要在 $G \neq 0$ 的转移动量区间探测⁶⁶. $G \neq 0$ 的声子散射过程被称为 Umklapp⁶⁷过程, 或者 U-过程; $G = 0$ 的散射则通常被称为 N-过程⁶⁸. 因此, 在单声子非弹性散射中的动量守恒条件为

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} \pm \mathbf{q}. \quad (5.123)$$

这与能带论中电子和外场的相互作用相似, 只不过在推导有效质量理论时我们第一时间忽略了 U-过程的贡献.