

晶体中原子的运动

大音希声,大道无形.

- 李耳《道德经》

晶体中的原子并非静止不动. 即使在绝对零度附近, 量子涨落依然驱使着原子围绕平衡位置进行零点振动. 对晶体中原子运动的理论研究最初源于解释固体比热的温度依赖性. 1907年, 爱因斯坦将量子概念引入固体比热理论; 1912年, 德拜进一步改进, 提出声速连续的弹性体模型, 成功解释了低温下比热与温度的三次方关系 $c_V \sim T^3$. 然而, 这些早期工作把固体视为连续介质, 尚未考虑原子排列的周期性结构.

同年, 玻恩与冯·卡曼建立了基于离散原子链的晶格动力学理论, 通过引入周期性边界条件, 将原子振动分解为独立的简正模. 这一工作促使塔姆提出“声子”概念——源自希腊语“φωνή” (声音), 用以描述晶格振动的量子化准粒子. 当理论推广至三维体系时, 晶体的空间平移对称性赋予晶格动力学独特的简洁性: 在简谐近似下, $N \sim 10^{23}$ 个原子的集体运动可严格求解为 $3N$ 个独立简正模的叠加. 这些模式的激发态表现为具有能量 $\hbar\omega$ 和准动量 $\hbar\mathbf{q}$ 的声子, 其统计行为遵循玻色-爱因斯坦分布.

晶格动力学理论的发展与实验技术进步紧密相连. 早期依靠比热、热导率等宏观测量验证预言; 1955年, 布罗克豪斯团队利用非弹性中子散射首次直接观测声子色散关系. 时至今日, X射线非弹性散射、超快光谱等手段已能精确测定各种材料的声子谱.

在声子散射探测技术不断精进的背景下, 声子理论已成为理解现代凝聚态物理众多现象的核心支柱. 在理论层面, 声子不仅是解释固体热力学性质的基石, 更是理解电声耦合¹机制的关键——从常规超导体的BCS理论到高温超导体的配对机制, 晶格振动提供的有效吸引相互作用始终是配对理论不可或缺的要害. 此外, 非谐效应导致的声子-声子相互作用是有限热导率和晶格热膨胀的微观起源, 而近年来兴起的拓扑声子学²则揭示了声子能带拓扑性质受对称性保护的非常平庸边界态, 为拓扑物态研究提供了新的平台.

在实验与应用前沿, 超快光谱技术³使得在飞秒时间尺度上实时观测声子相干演化成为可能, 揭示了光致相变和能量弛豫过程中电子-声子耦合的超快动力学. 在低维材料如石墨烯和过渡金属硫化物中, 声子模式的维度限制和柔性应变调控展现出与体材料截然不同的行为, 为热管理器件和声子工程⁴提供了新的设计思路.

与此同时, 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法⁵已能定量预测材料的声子色散关系. 通过线性响应理论计算力常数矩阵, 进而求解动力学矩阵的本征值问题, 可以得到与实验吻合的声子谱. 更为重要的是, 结合电声耦合矩阵元的计算, 可以定量估计BCS超导转变温度 T_c , 为新型超导材料的理论筛

3.1 晶体势能	2
§1. 绝热近似	2
§2. 晶体势能展开式	3
3.2 简谐晶体的经典理论	6
§1. 单原子链模型	6
§3. 简谐晶格动力学	9
§4. 双原子链模型	12
3.3 简谐晶体的量子理论	15
§1. 一维谐振子量子化	15
§2. 晶体振动量子化	16
3.4 长波极限与连续介质力学	18
3.5 本章小结	20

- 1: electron-phonon coupling
- 2: topological phononics
- 3: ultrafast spectroscopy
- 4: phonon engineering
- 5: ab initio calculation

选和实验合成提供指导. 这些现代发展不仅深化了对晶格动力学的理解, 也为量子信息和能源材料等领域的应用奠定了基础. 本章从绝热近似出发, 建立晶格动力学的完整理论框架. 首先讨论晶体势能的微观起源, 引入简谐近似, 分析力常数矩阵的对称性约束; 继而以一维单原子链为切入点, 阐明声学支与光学支的物理图像; 推广至三维复式晶格, 导出动力学矩阵与简正坐标, 严格求解经典晶格动力学问题; 最后通过量子化处理, 将晶格集体运动提升为声子激发. 我们将看到, 力常数矩阵——表征原子间相互作用的“弹簧系数”——是连接微观相互作用与宏观弹性性质的核心量. 下一章将讨论非谐效应及热力学性质的微观起源.

3.1 晶体势能

6: adiabatic approximation

考察任何固态物质, 其微观粒子——原子核与电子——通过长程库仑相互作用耦合在一起. 随着原子核的运动, 电子波函数随之改变, 同时考虑两者的理论将变得极为复杂. 为此, 引入所谓的绝热近似⁶, 将电子与原子核自由度有效解耦.

绝热近似的物理基础在于: 原子核质量远大于电子, 其运动速度也远小于电子. 固体中典型的电子费米速度约为 10^6 m/s, 而原子核的热运动速度不超过 10^3 m/s. 因此可以认为, 在任何时刻电子都能迅速弛豫到当前原子核位形所对应的基态. 在此框架下, 晶体能量作为原子核位形的函数——即晶体势能——自然包含电子能量的贡献. 本节将简述绝热近似、晶体势能展开式的基本性质, 并导出简谐近似.

§1. 绝热近似

固体物理所研究的物质主要由原子核与电子构成, 其哈密顿量具有如下结构:

$$H_{\text{total}} = \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + H_e(x; R) \equiv T(P) + H_e(x; R), \quad (3.1)$$

7: 暂不考虑自旋轨道耦合及外电磁场.

其中第一项为所有原子核 (以 I 标记) 的动能, $x = \{\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i\} \equiv (p, r)$ 表示电子自由度, $R = \{\mathbf{R}_I\}$ 为原子核坐标. 电子哈密顿量的具体形式为⁷

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i, I} \frac{k_e Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{k_e Z_I Z_{I'} e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|}, \quad (3.2)$$

8: 国际单位制下 $k_e = 1/(4\pi\epsilon_0) \approx 8.9876 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$.

其中 k_e 为库仑常数⁸.

给定原子核位形 R , $H_e(x; R)$ 的定态薛定谔方程满足

$$H_e(x; R)\psi_n(r; R) = E_n(R)\psi_n(r; R). \quad (3.3)$$

9: Born ansatz

引入波恩拟设⁹, 完整哈密顿量(3.1)的波函数可展开为*

$$\Psi(r, R, t) = \sum_n \psi_n(r; R)\chi_n(R, t), \quad (3.4)$$

* M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, 1954).



其中展开系数 $\chi_n(R, t)$ 称为原子核波函数. 代入含时薛定谔方程, 得到原子核波函数的演化方程

$$i\hbar \frac{\partial \chi_n}{\partial t} = [T(P) + E_n(R)] \chi_n + \sum_l C_{nl} \chi_l. \quad (3.5)$$

这里 C 为算符矩阵, 体现原子核运动的非绝热耦合, 即 χ_n 与 χ_l 通过电子态耦合, 反映电子跃迁对核运动的调制:

$$C_{nl} = \sum_I \left[\frac{1}{2M_I} \langle \psi_n | P_I^2 | \psi_l \rangle + \frac{1}{M_I} \langle \psi_n | P_I | \psi_l \rangle \cdot P_I \right]. \quad (3.6)$$

至此, 关于原子核与电子的理论仍是严格的. 此处可引入两种绝热近似:

- ▶ 玻恩-黄近似仅保留对角项

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

此项表征电子态对核动能的量子修正.

- ▶ 玻恩-奥本海默近似¹⁰则完全忽略非绝热耦合 $C_{nl} = 0$, 将核运动退耦为绝热势能面 $E_n(R)$ 上的经典运动.

10: Born-Oppenheimer approximation

无论采用玻恩-黄近似还是玻恩-奥本海默近似, 对应于不同电子能级的原子核波函数 χ_n 所满足的薛定谔方程彼此解耦, 可分别独立求解. 对每个量子数 n , 原子核感受到的有效势能为

$$V(R) = E_n(R) + C_{nn}(R) \quad \text{或} \quad V(R) = E_n(R), \quad (3.7)$$

此即势能面¹¹. 由于电子质量远小于原子核, 其运动速度也远快于原子核; 若电子初始处于基态, 则在任意瞬间都能迅速弛豫到对应原子位形的基态. 因此通常只考虑电子基态对应的势能面, 此时原子核的哈密顿量为

11: potential energy surface

$$H(P, R) = T(P) + V(R). \quad (3.8)$$

一般而言, 电子处于绝热近似下的基态, 故采用基态势能面, 对应(3.7)中 $n = 0$. 任何势能面之间电子跃迁 (激发), 都是非绝热效应过程. 如果我们所考虑体系中非绝热过程显著, 则会导致绝热近似失效.

在绝热近似下, 晶体势能 $V(R)$ (即总能量扣除原子核动能后的剩余部分) 可完全表示为原子位置的函数, 于是可直接用形如(3.7)的哈密顿量描述原子核运动. 后文将用“原子”统称原子核或离子, 尽管严格来说两者有所区别.

§2. 晶体势能展开式

实际晶体中的原子始终处于热运动状态. 在《晶体的结构》一章中讨论的理想晶体结构, 应理解为原子核的平均位形. 这一理解隐含了原子在平均位形附近具有稳定性的假设, 该位形可称为平衡位形, 且平衡位形具有理想晶体的周期性结构, 这与衍射实验观测到的晶体结构相符. 在此基础上, 我们进一步假设实际晶体中的原子在平衡位形附近作微小振动——典型位移的量级远



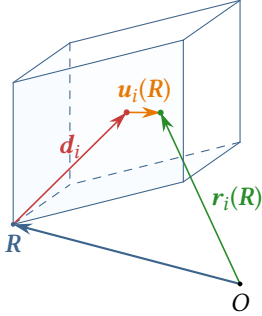


图 3.1: 晶体中原子位移场的几何表示。位于格矢 \mathbf{R} 处晶胞中的第 i 个原子, 其平衡位置为 $\mathbf{R} + \mathbf{d}_i$ (红色点), 实际位置 $\mathbf{r}_i(\mathbf{R})$ (绿色点) 由位移矢量 $\mathbf{u}_i(\mathbf{R})$ (橙色箭头) 偏离平衡位置。晶胞为晶格基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 张成平行六面体表示。

小于原子间距。小位移假设主要出于理论处理的便利, 使得引入简谐近似成为可能, 在此框架下晶体原子动力学可以得到严格求解。超出简谐近似的有限位移问题将产生非谐效应, 这将在下一章简要讨论。然而对于扩散、结构相变等现象, 原子位移接近甚至超过原子间距, 此时小位移近似不再适用。

可用原子位移场 \mathbf{u} 描述晶体中原子的瞬时位置。设位于格矢 \mathbf{R} 处原胞中的第 i 个原子, 其平衡位置为 $\mathbf{R} + \mathbf{d}_i$, 实际位置为

$$\mathbf{r}_i(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_i + \mathbf{u}_i(\mathbf{R}), \quad (3.9)$$

其中 $\mathbf{u}_i(\mathbf{R})$ 为相对平衡位置的位移。势能 V 是原子位置的函数, 也可以作为位移的函数, 可在平衡位置附近作泰勒展开:

$$\begin{aligned} V = V_0 &+ \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, j} \sum_{\alpha\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, j, k, \alpha\beta\gamma} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) u_k^\gamma(\mathbf{R}_3) + \dots \end{aligned} \quad (3.10)$$

各阶展开系数定义为 V 在平衡位形处对位移的相应阶偏导数:

$$\begin{aligned} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \partial u_j^\beta(\mathbf{R}_2)} \right|_0, \\ V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) &= \left. \frac{\partial^3 V}{\partial u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \partial u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \partial u_k^\gamma(\mathbf{R}_3)} \right|_0, \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

其中 $|_0$ 表示在平衡位形处取值。

平衡位置处一阶导数消失 (否则存在非零净力), 保证展开式无线性项。二阶展开系数 $V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ 为原子间力常数张量¹², 表征 (\mathbf{R}, i) 原子在 α 方向单位位移引起 (\mathbf{R}', j) 原子 β 方向的恢复力。晶体的力学稳定性要求势能在平衡位置处为极小值, 这表现为力常数的正定性条件。对于主导振动态的二次项, 系数矩阵需满足

$$\sum_{\substack{\mathbf{R}_1, i, \mathbf{R}_2, j \\ \alpha, \beta}} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \xi_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \xi_j^\beta(\mathbf{R}_2) > 0, \quad \forall \{\xi_i^\alpha(\mathbf{R})\} \neq 0. \quad (3.12)$$

该条件确保任意非零位移都会增加系统势能。

展开系数需满足一系列严格的对称性约束。首先, 势能的解析性要求系数在指标交换下对称; 例如, 力常数张量在如下指标交换下不变

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = V_{ji}^{\beta\alpha}(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1). \quad (3.13)$$

平移不变性为力常数引入更深层约束。考虑整体位移变换 $\mathbf{u}_i(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}_i(\mathbf{R}) + \boldsymbol{\xi}$, 势能变化量

$$\Delta V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, i, \mathbf{R}_2, j} \sum_{\alpha, \beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \left[\xi^\alpha u_j^\beta(\mathbf{R}_2) + u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \xi^\beta + \xi^\alpha \xi^\beta \right]$$



必须为零. 分离 ξ 的线性项与二次项可得声学求和规则¹³:

$$\sum_{R_{1,i}} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = 0, \quad \forall \mathbf{R}_2, j, \alpha, \beta. \quad (3.14)$$

类似地, 三阶系数需满足扩展求和规则:

$$\sum_{R_{1,i}} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = 0, \quad \forall \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, j, k, \alpha, \beta, \gamma. \quad (3.15)$$

这些对称性条件从根本上保证了晶体振动的物理合理性: 整体平移不产生能量变化, 且原子振动模式满足动量守恒. 在简谐近似下 (保留至二阶项), 这些条件将直接导致声学支在布里渊区中心 $\mathbf{q} = 0$ 处的零频模式——对应晶体的刚体平动.

除平移不变性外, 晶体势能还需满足连续旋转对称性约束. 考虑体系做整体无穷小旋转 $\mathbf{u}_i(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}_i(\mathbf{R}) + \boldsymbol{\theta} \times (\mathbf{R} + \mathbf{d}_i)$ ($\boldsymbol{\theta}$ 为旋转轴矢量), 势能变化量必须为零. 这导致力常数张量满足以下对称条件

$$\begin{aligned} \sum_{R_{2,j}} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) (R_2^\gamma + d_j^\gamma) &= (\beta \leftrightarrow \gamma), \\ \sum_{R_{3,k}} V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) (R_3^\eta + d_k^\eta) &= (\gamma \leftrightarrow \eta), \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.16)$$

其物理内涵是, 原子间耦合产生的力矩需相互抵消以保证整体转动自由. 类似约束条件也存在于高阶展开系数中.

以上对称性约束起源于空间的均一性, 宏观晶体的能量在任意整体平移和旋转下保持不变. 此外, 还需要确保晶体能量在晶格格矢离散平移下保持不变, 也就是说各阶展开系数需要有晶格周期性. 由此可得周期性条件

$$\begin{aligned} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, 0) \equiv V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2), \\ V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) &= V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3, 0) \equiv V_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3), \end{aligned} \quad (3.17)$$

此性质使得傅里叶变换成为处理晶格动力学的有力工具——将实空间的耦合关系转化为倒空间的动力学矩阵分析.

[composed by deepseek-R1] 若进一步考虑晶体的点群对称性 (如反射、旋转对称性等), 力常数张量将受到额外约束. 例如在具有镜面对称性的晶体中, 力常数需满足

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = (-1)^{n_\alpha + n_\beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(S\mathbf{R}), \quad (3.18)$$

其中 S 为空间反射操作, n_α 表示 α 方向在操作下的宇称. 这些对称性约束大幅减少了独立力常数的数量, 为实验测定或第一性原理计算提供了重要简化.

尽管精确构建势能展开需要系统考虑各类对称性, 但对理解晶格动力学的基本框架而言, 掌握平移不变性、稳定性条件以及上面的基本对称性特性已足够. 后续讨论将基于这些核心约束展开简谐近似的理论构建.



3.2 简谐晶体的经典理论

完整的晶格振动理论常常因复杂的数学表述而掩盖了其物理本质。为清晰呈现核心概念,在讨论三维复式晶格模型之前,我们首先研究一维单原子链这一简化模型,通过引入周期性边界条件、建立简正坐标、定义布里渊区等基本概念,搭建起理解晶格动力学的概念框架。在这个简化模型中,我们可以清晰地观察到集体运动模式这一核心物理图像的形成过程。

在此基础上,理论将自然延伸至三维复式晶格体系。从完整的晶体哈密顿量出发,我们引入绝热近似-波恩-奥本海默或者波恩-黄近似-导出晶体势能这一概念。鉴于我们主要关注原子在平衡位置附近的微振动,重点展开晶体势能泰勒展开的讨论就尤为必要。由于实际物理问题主要涉及原子在平衡位置附近的微幅振动,对晶体势能进行泰勒展开就显得尤为重要。特别值得注意的是,展开系数并非自由参数,而是严格受制于晶体的空间群对称性——这一约束条件从根本上保证了理论的正确性。最终,在简谐近似的框架下,我们将给出晶体经典动力学问题的完整解析解。

§1. 单原子链模型

首先考察由等间距排列原子构成的一维单原子链模型。假设每个原胞含单个质量为 M 的原子,原子通过无质量弹簧与左右近邻相连,平衡状态下的原子间距 a 即为弹簧原长。以格点位置 $x = ja (j \in \mathbb{Z})$ 标记各原子平衡位置, $u(x)$ 表示该原子相对于平衡位置的纵向位移。当原子偏离平衡位置时,系统的势能可表示为

$$V = \sum_{x \in \mathbb{Z}} \frac{1}{2} K [u(x+a) - u(x)]^2, \quad (3.19)$$

其中 K 为弹簧劲度系数。根据牛顿动力学,原子运动方程可写作

$$M \ddot{u}(x) = K [u(x+a) - 2u(x) + u(x-a)], \quad (3.20)$$

值得注意的是,该离散形式的运动方程并不显含晶格常数 a 。这种空间平移对称性暗示着格点振动模式具有波动的特征——这种直觉将在后续的波动解分析中得到严格验证。

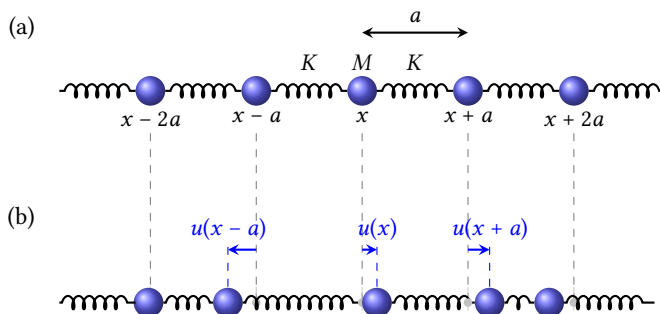


图 3.2: 一维单原子链模型。(a) 平衡位形,原子间距为晶格常数 a ,以劲度系数 K 的弹簧连接;(b) 纵向振动位形,原子沿链方向偏离平衡位置。平衡位形下处于 x 的原子位移记为 $u(x)$,虚线标记平衡位置。

14: boundary condition

15: periodic boundary condition

为构建宏观晶体的理论模型,我们考虑包含 N 个原子的一维链,最终取热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 。求解运动方程需引入边界条件¹⁴。鉴于宏观材料的边界效应可忽略,我们采用周期性边界条件¹⁵,即要求晶格位移满足



$$u(x + Na) = u(x). \quad (3.21)$$

这一边条件被称为波恩-冯·卡曼 (BvK) 边界条件¹⁶。这种边界条件消除了表面的影响, 允许行波解在链上传播。

不难验证, (3.20) 具有如下波动解

$$u_q(x, t) = A_q e^{-i(qx - \omega_q t)}. \quad (3.22)$$

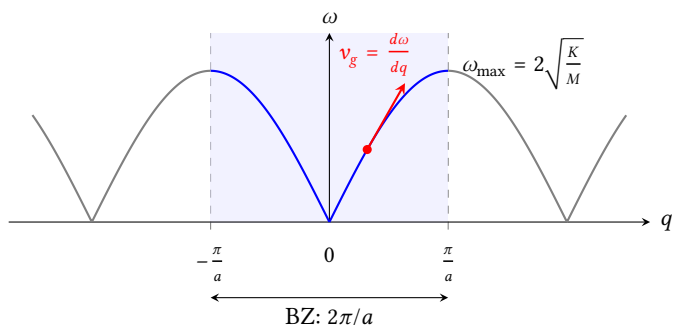
BvK 边条件使得波矢 q 被量子化为分立值:

$$q = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} \quad (n \in \mathbb{Z}), \quad (3.23)$$

将试探解代入运动方程 (3.20) 可得色散关系

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{aq}{2}\right) \right|, \quad (3.24)$$

其函数形态如图3.4所示。



16: Born-von Karman boundary condition

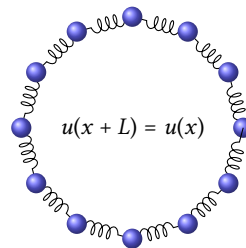


图 3.3: 一维单原子链的波恩-冯·卡曼周期性边界条件示意。将长度为 $L = Na$ 的有限链首尾相连成环, 要求第 n 个原子与第 $n+N$ 个原子等价。

图 3.4: 一维单原子链的声学色散关系。蓝色实线为第一布里渊区内的声学支; 灰色实线表示在扩展布里渊区表象中的周期重复。第一布里渊区 (BZ) 边界位于 $q = \pm\pi/a$ (竖直虚线), 对应最大频率。

在分析色散关系的物理内涵时, 有三个关键特征值得强调。首先注意到布里渊区的约束: 由于波矢 q 与 $q + 2\pi/a$ 对应相同的格点振动模式, 实际只需考虑第一布里渊区 $q \in [-\pi/a, \pi/a]$ 内的 N 个独立模式。长波极限下 ($q \rightarrow 0$) 的色散行为表现出连续介质特征, 此时频率近似为线性关系 $\omega_q \approx c|q|$, 其中 $c = a\sqrt{K/M}$ 对应弹性波速。这种过渡现象可通过连续极限理解: 当原子间距 $a \rightarrow 0$ 时, 运动方程 (3.20) 中的离散差分项自然过渡为二阶导数, 退化为经典波动方程 $\ddot{u} - c^2 \partial_x^2 u = 0$ 。

声学模式的特殊性质同样具有启发性。 $q = 0$ 情形对应整个晶体的刚体平移, 这种零频模式不改变体系能量。有限波矢的振动则表现为原子的集体波动, 其线性色散关系在低温下主导材料的热力学响应——这类模式因此被称为声学支, 量子化后对应声学声子。这种波状激发模式与连续介质中声波的对应关系, 揭示了离散晶格系统在长波极限下恢复连续性的深刻物理本质。

当然, 原子的实际位移必须为实数。对于单一简正模的情况, 只需对复数解 (3.22) 取实部即可得到物理位移:

$$\text{Re } u_q(x, t) = |A_q| \cos(qx - \omega_q t + \phi_q), \quad (3.25)$$

其中相位 ϕ_q 由初始条件确定。该式描述沿原子链传播的行波: 相速度 $v_p = \omega_q/q$ 反映波峰传播速率, 群速度 $v_g = d\omega_q/dq$ 则对应能量传播速率。值得注意

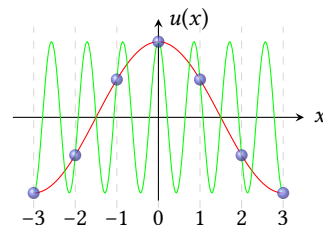


图 3.5: 一维单原子链的简正模。红色和绿色曲线为某一时刻的 $\text{Re } u_q(x, t)$, 分别对应了 $q = \pi/3a$ 和 $q = \pi/3a + 2\pi/a$ 。虽然两条曲线在任意 x 一般不相等, 但是在所有格点处完全重合, 所以描述了同样的简正模。



的是, 在布里渊区边界 $q = \pm\pi/a$ 处, 解的形式退化为 $u_q(x, t) \propto (-1)^{x/a} e^{-i\omega_q t}$, 其实部表现为驻波模式——相邻原子始终保持反相位振动, 如图3.3所示.

尽管波矢 q 与 $q + 2\pi/a$ 对应的复数解 $u_q(x, t)$ 在函数形式上不同, 但在所有格点位置 $x = ja$ 处给出的位移值完全相同. 这意味着这两个波矢实际上描述同一物理振动模式, 验证了将波矢约束在第一布里渊区的合理性. 这种等价性源于晶格的离散平移对称性: 任何超出布里渊区的波矢描述均可通过倒格矢平移映射回第一布里渊区内.

上述一维单原子链模型的求解过程相当简洁, 但其涉及的基本概念为推广至三维晶体及后续量子化理论奠定了基础. 为便于理解后文对三维复式晶格的推广, 此处引入简正坐标概念和振动基矢分解的基本形式.

17: 运动方程(3.20)为线性齐次偏微分方程.

满足运动方程(3.20)的原子位移 $u(x, t)$ 应为波动解的线性叠加¹⁷

$$u(x, t) = \sum_{q \in \text{BZ}} A_q e^{-i(qx - \omega_q t)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q \in \text{BZ}} \frac{Q_q(t)}{\sqrt{M}} e^{-iqx}, \quad (3.26)$$

18: normal coordinate

其中 q 的取值满足(3.23), $\text{BZ} = [-\pi/a, \pi/a]$ 为一维布里渊区, 简正坐标¹⁸ Q_q 定义为

$$Q_q(t) = \sqrt{NMA} A_q e^{i\omega_q t}. \quad (3.27)$$

这种分解可理解为选取一组正交归一的振动基矢

$$\hat{e}_q(x) = \frac{e^{-iqx}}{\sqrt{N}}, \quad (3.28)$$

使得质量加权的位移场可展开为

$$\sqrt{M}u(x, t) = \sum_{q \in \text{BZ}} Q_q(t) \hat{e}_q(x). \quad (3.29)$$

由于位移 $u(x, t)$ 为实物理量, 可得约束关系 $Q_{-q} = Q_q^*$. 这一展开将复杂的多体运动分解为独立简正模的线性叠加.

振动基矢 $\hat{e}_q(x)$ 的正交归一性与完备性体现为

$$\begin{aligned} \text{正交归一: } \sum_x \hat{e}_q(x)^* \hat{e}_{q'}(x) &= \frac{1}{N} \sum_x e^{-i(q-q')x} = \delta_{q,q'}; \\ \text{完备性: } \sum_q \hat{e}_q(x) \hat{e}_q(x')^* &= \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(x-x')} = \delta_{x,x'}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

19: Kronecker delta

其中 δ 为克罗内克符号¹⁹, 对 x 的求和遍历所有格点, 对 q 的求和限于第一布里渊区的 N 个分立波矢. 这两组关系确保了解的唯一性与完备性.

20: Lagrangian

从分析力学角度考察, 体系拉格朗日量²⁰可写为

$$L(u, \dot{u}) = \sum_x \left[\frac{1}{2} M \dot{u}^2(x, t) - \frac{1}{2} K (u(x, t) - u(x-a, t))^2 \right], \quad (3.31)$$

对应的正则动量为

$$p(x, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{u}(x, t)} = M \dot{u}(x, t). \quad (3.32)$$



通过勒让德变换得到哈密顿量²¹

$$H = \sum_x p(x, t) \dot{u}(x, t) - L(u, \dot{u}) = \sum_x \left[\frac{p^2(x, t)}{2M} + \frac{K}{2} (u(x, t) - u(x - a, t))^2 \right], \quad (3.33)$$

21: Hamiltonian

该式将系统能量明确划分为动能与势能两部分. 这种正则形式的建立为后续量子化处理奠定了基础——在量子理论中, 位移 $u(x)$ 与动量 $p(x)$ 将提升为满足正则对易关系的算符.

§3. 简谐晶格动力学

晶格动力学理论建立在原子微振动假设之上, 即把原子位移视为小量处理. 将晶体势能 (3.11) 截断至二次项得到简谐近似, 并引入玻恩-冯·卡曼周期边界条件, 便可得到一个完全可解的动力学系统. 此时原子运动可分解为独立简正模的线性叠加, 而高阶项引起的模间耦合 (非谐效应) 留待后续讨论.

简谐近似下的拉格朗日量由动能项与势能项组成, $L = T - V_{\text{harm}}$, 其中简谐势能为

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{iR\alpha} \sum_{jR'\beta} u_i^\alpha(\mathbf{R}) V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_j^\beta(\mathbf{R}'), \quad (3.34)$$

这一表述适用于任意维度的晶体 (如 1D 碳纳米管、2D 石墨烯等), 具有普适性. 由于不同晶胞中的原子通过力常数张量 $V_{ij}^{\alpha\beta}$ 相互关联, 这看似一个复杂的多体问题. 虽然运动方程不难写出, 但其求解方法并不直观.

为求解这一问题, 类比一维位移场的傅里叶级数展开, 引入质量加权的傅里叶变换²²

$$\begin{aligned} u_i^\alpha(\mathbf{q}) &= \frac{\sqrt{M_i}}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} u_i^\alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \\ u_i^\alpha(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}\sqrt{M_i}} \sum_{\mathbf{q}} u_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

22: 质量因子 $\sqrt{M_i}$ 的引入使得动力学矩阵具有无量纲特性

其中 N 为晶格原胞数, 实空间求和遍历所有格矢 \mathbf{R} .

在 d 维晶体中, 满足 BvK 周期边界条件的晶体动量 \mathbf{q} 取分立值

$$\mathbf{q} = \sum_{h=1}^d \frac{l_h}{L_h} \mathbf{b}_h, \quad l_h = 0, 1, \dots, L_h - 1. \quad (3.36)$$

如前所述, 在 BvK 边界条件下只需使用第一布里渊区内的波矢 \mathbf{q} 即可完全描述原子运动, 因此(3.35)中的动量求和限定于第一布里渊区. 此后约定周期体系的动量求和均在布里渊区内进行, 不再显式注明. 该离散化方案确保倒空间与实空间的原胞总数 $N = L_1 \cdots L_d$ 严格对应. 由于位移为实物理量, 负波矢分量满足

$$u_i^\alpha(\mathbf{q})^* = u_i^\alpha(-\mathbf{q}). \quad (3.37)$$



将式(3.35)中的位移傅里叶级数代入简谐势表达式(3.34):

$$\begin{aligned}
 V_{\text{harm}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, i, \mathbf{R}_2, j} \sum_{\alpha, \beta} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, i, \mathbf{R}_2, j} \sum_{\alpha, \beta} u_i^\alpha(\mathbf{R}_1) u_j^\beta(\mathbf{R}_2) \frac{\sqrt{M_i M_j}}{N_c} \sum_{\mathbf{q}} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{i, j, \alpha, \beta} u_i^\alpha(\mathbf{q})^* D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_j^\beta(\mathbf{q}), \tag{3.38}
 \end{aligned}$$

其中用到了位移的实数性(3.37). 动力学矩阵 $D(\mathbf{q})$ 定义为力常数的质量加权傅里叶级数:

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}, \tag{3.39}$$

其逆变换关系为

$$V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{M_i M_j}}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}. \tag{3.40}$$

可以看到, 实空间中相互关联的简谐势能形式, 经傅里叶展开后, 在倒空间中化为分块对角形式: 不同 \mathbf{q} 的位移分量之间没有耦合. 这大大简化了问题的求解.

通过组合原子指标与空间分量, 可将动力学矩阵重构为矩阵形式: 行指标对应 $(i\alpha)$, 列指标对应 $(j\beta)$. 力常数的交换对称性 $V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = V_{ji}^{\beta\alpha}(-\mathbf{R})$ 保证了矩阵的厄米性, 具体表现为

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})^* = D_{ji}^{\beta\alpha}(\mathbf{q}) = D_{ij}^{\alpha\beta}(-\mathbf{q}). \tag{3.41}$$

以整体矩阵形式, 这可表示为

$$D(\mathbf{q})^\dagger = D(\mathbf{q}) = D(-\mathbf{q})^\top, \tag{3.42}$$

厄米性确保动力学矩阵的本征值为实数, 对应稳定的振动频率, 避免了虚频导致的指数发散解. 转置对称性 $D(\mathbf{q}) = D(-\mathbf{q})^\top$ 则反映了系统在时间反演操作下的不变性——将波矢反向等价于取复共轭操作.

动力学矩阵的厄米性允许我们进行本征分解

$$D(\mathbf{q}) = \sum_{s=1}^{N_b} \omega(\mathbf{q}s)^2 \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s) \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s)^\dagger, \tag{3.43}$$

其中 $N_b = N_a d$ 代表原胞内总振动自由度 (原子数 N_a 与维度 d 的乘积), 指数 $s = 1, \dots, N_b$ 标记不同的本征模态. 本征矢 $\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{q}s)$ 为 N_b 维列矢量, 称为极化矢量²³. 以三维双原子原胞为例, 其结构为

23: polarization vector



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

描述两个原子在三个方向上运动.

极化矢量满足严格的正交归一与完备性条件:

$$\sum_{i,\alpha} \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s)^* \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s') = \delta_{ss'}, \quad (3.44)$$

$$\sum_s \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_j^\beta(\mathbf{q}s)^* = \delta_{ij} \delta^{\alpha\beta}. \quad (3.45)$$

时间反演对称性 $D(-\mathbf{q}) = D(\mathbf{q})^*$ 允许选取规范

$$\hat{\epsilon}(-\mathbf{q}s) = \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)^*, \quad (3.46)$$

其中相位约定²⁴ 确保实空间位移场的实数性.

将本征分解式 (3.43) 代入势能表达式 (3.38), 得

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \omega_{\mathbf{q}s}^2 Q(-\mathbf{q}s) Q(\mathbf{q}s), \quad (3.47)$$

其中简正坐标

$$\begin{aligned} Q(\mathbf{q}s) &= \sum_{i\alpha} \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s)^* u_i^\alpha(\mathbf{q}) = \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)^\dagger \cdot \mathbf{u}(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}i\alpha} \sqrt{M_i} \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s)^* u_i^\alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

表示集体振动模式 (\mathbf{q}, s) 的振幅. 该坐标将 $N \times N_b$ 个耦合位移变量解耦为独立谐振子形式, 其数量精确对应晶体总振动自由度. 此时的简谐势表现为 $N \times N_b$ 个独立谐振子的能量求和, 每个模式 (\mathbf{q}, s) 对应频率为 $\omega_{\mathbf{q}s}$ 的简谐振动. 这种解耦形式为后续量子化处理提供了理想出发点——每个简正模可视为独立的量子谐振子.

结合简正坐标的定义式 (3.48) 与极化矢量的完备性条件 (3.45), 可反演得到位移场的表达式

$$\begin{aligned} u_i^\alpha(\mathbf{q}) &= \sum_s Q(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s), \\ u_i^\alpha(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{NM_i}} \sum_{\mathbf{q},s} Q(\mathbf{q}s) \hat{\epsilon}_i^\alpha(\mathbf{q}s) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

这种变换将实空间位移与倒空间简正模振幅直接联系起来.

将式 (3.49) 代入简谐拉格朗日量 $L = T - V_{\text{harm}}$, 经过详细推导可得

$$L = \sum_{\mathbf{q},s} \left[\frac{1}{2} \dot{Q}(-\mathbf{q}s) \dot{Q}(\mathbf{q}s) - \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{q}s}^2 Q(-\mathbf{q}s) Q(\mathbf{q}s) \right], \quad (3.50)$$

24: 规范自由度源于本征矢相位不确定性: $\hat{\epsilon}(\mathbf{q}s) \rightarrow e^{i\theta_{\mathbf{q}s}} \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s)$ 保持正交归一性



其中交叉项由于正交性条件 (3.44) 而完全消失. 对 $Q(-qs)$ 施加变分原理, 导出欧拉-拉格朗日方程

$$\ddot{Q}(qs) + \omega(qs)^2 Q(qs) = 0, \quad (3.51)$$

这组方程描述 $N_c \times N_b$ 个由简正坐标独立谐振子的运动, 具有波动解

$$Q(qs, t) = A(qs)e^{-i\omega(qs)t}. \quad (3.52)$$

将简正模解反变换至实空间, 得到原子位移的经典波动解:

$$u_i^\alpha(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_c M_i}} \sum_{q,s} [A(qs)\hat{e}_i^\alpha(qs)e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}-\omega(qs)t)} + \text{c.c.}], \quad (3.53)$$

其中“c.c.”表示复共轭项. 该表达式显示晶格振动可分解为传播的平面波模式, 每个模式由波矢 \mathbf{q} 、分支 s 和振幅 $A(qs)$ 唯一确定. 由此可见, 虽然原子间存在复杂的耦合作用, 但通过选取适当的集体坐标, 系统可表现为独立振动模的集合. 后续量子化处理将揭示, 每个简正模对应独立的量子谐振子.

§4. 双原子链模型

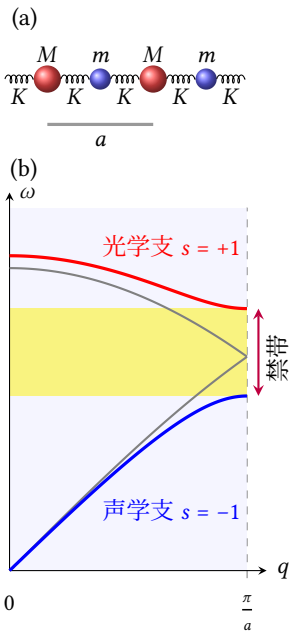


图 3.6: 一维双原子链模型. (a) 平衡位形, 原胞长度为 a , 包含质量分别为 M 和 m 的两个原子, 以劲度系数 K 的弹簧交替连接; (b) 声子色散关系, 灰色曲线为 $M = m$ 时的单原子链色散, 红色和蓝色曲线分别为 $M \neq m$ 时的声学支与光学支, 两支在布里渊区边界处存在频率能隙.

25: acoustic branch

26: optical branch

27: Goldstone mode

现在我们以图3.6(a)所示的一维双原子链为例, 具体应用简谐晶格动力学理论. 考虑两种质量分别为 M 和 m ($M \geq m$) 的原子交替排列, 平衡位形下最近邻原子等间距分布, 原胞包含两个原子. 设晶胞参数为 a , 则相邻原子间距为 $a/2$.

根据式(3.39), 双原子链模型动力学矩阵在倒空间表示为

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

其厄米性表现为 $D_{12}(q)^* = D_{21}(q)$. 解特征方程 $\det[D(q) - \omega^2 I] = 0$, 得到两支振动模式:

$$\omega(qs)^2 = \frac{K}{\mu} \left(1 + s \sqrt{1 - \frac{4\mu}{m+M} \sin^2(qa/2)} \right), \quad s = \pm 1$$

其中 $\mu = Mm/(M + m)$ 为约化质量.

从其色散关系可见 (图3.6(b)), 两支振动模式具有显著不同的物理特征, 分别称为声学支²⁵和光学支²⁶.

- ▶ 声学支 ($s = -1$) 位于低频区域, 在长波极限 ($q \rightarrow 0$) 下频率趋于零且 $\omega \propto |q|$, 对应声波传播, 因而得名声学支. 这一零频模式反映了原胞作为整体的平移运动, 对应于晶体平移对称性自发破缺产生的戈德斯通模式²⁷. 在布里渊区边界 $q = \pm\pi/a$ 处, 声学支频率达到最大值 $\sqrt{2K/M}$.
- ▶ 光学支 ($s = +1$) 是单原子链模型中未曾出现的新模式, 其频率最小值为 $\sqrt{2K/m}$, 且带宽相对较窄. 在 $q = 0$ 处, 光学支对应原胞内两个原子的相对振动, 若原子带相反电荷, 这种振动可与电磁波耦合, 这正是“光学支”名称的由来.



声学支与光学支之间存在一段没有振动模式的频率区间, 称为禁带²⁸或带隙²⁹. 这种两支分离的现象是复式晶格声子色散的典型特征.

28: forbidden band

29: band gap

为理解双原子链模型中长波极限下声学声子频率趋零的物理本质, 我们分析 $q \rightarrow 0$ 时其动力学矩阵的性质:

$$\begin{cases} \sum_i \sqrt{M_i} D_{i1}(0) = \sqrt{M} \cdot \frac{2K}{M} - \sqrt{m} \cdot \frac{2K}{\sqrt{Mm}} = 0 \\ \sum_i \sqrt{M_i} D_{i2}(0) = -\sqrt{M} \cdot \frac{2K}{\sqrt{Mm}} + \sqrt{m} \cdot \frac{2K}{m} = 0 \end{cases} .$$

这些等式表明动力学矩阵在布里渊区中心 ($q = 0$) 满足质量加权的行和为零条件. 该约束使 $D(0)$ 的秩降至 $N_b - 1$ (此处 $N_b = 2$), 导致特征方程必定存在零频解 $\omega = 0$. 该零频模式对应于声学支在长波极限 ($q \rightarrow 0$) 的戈德斯通模³⁰, 其物理表现为晶体整体平动.

30: Goldstone mode, 其存在于晶格势能的平移对称性

在简谐近似框架下, 可以严格证明晶体振动谱在长波极限 ($q \rightarrow 0$) 必然存在 d 个零频戈德斯通模. 这一结论与声学求和规则 (3.14) 直接相关, 其动力学矩阵表现为

$$\sum_i \sqrt{M_i} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0) = \sum_j \sqrt{M_j} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0) = 0. \quad (3.54)$$

通过考察布里渊区中心 ($q = 0$) 的本征值问题

$$\sum_{j\beta} \sqrt{M_j} D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{0}) \frac{\hat{\epsilon}_j^\beta(0s)}{\sqrt{M_j}} = \omega(0s)^2 \hat{\epsilon}_i^\alpha(0s). \quad (3.55)$$

根据 (3.49), 式中归一化位移模式 $\hat{\epsilon}_j^\beta(0s)/\sqrt{M_j}$ 描述 $q = 0$ 振动模中第 j 原子的运动形态. 特别考察全体原子的均匀平动位移模式 $u_j^\beta(\mathbf{R}) = Q \hat{\epsilon}_j^\beta(0s)/\sqrt{M_j}$ (Q 与原子编号 j 无关), 结合动力学矩阵的声学求和规则 (3.54), 显而易见此类模式的频率为零. 排除平庸的全局静止解 $u^1 = u^2 = \dots = u^d = 0$ 后, 方程 (3.55) 必定存在 d 个独立零频解.

由此可得普适结论: 晶体自发破缺的平移对称性³¹导致振动谱在长波极限存在 d 支声学模³², 其色散关系满足 $\omega \propto |q|$. 这深刻体现了诺特定理³³的物理内涵——连续对称性破缺必然产生无能隙戈德斯通玻色子. 量子化后, 这些模式对应声子激发的线性色散分支, 主导晶体低温比热等热力学性质. 这一结论为德拜模型³⁴的成功提供了微观基础: 将晶格振动近似为连续介质中的弹性波, 本质上是抓住了长波声学模的主导贡献. 图3.6显示, 在低 q 区域德拜近似与真实色散曲线完美契合, 这正是戈德斯通定理在热力学观测量中的直接体现.

31: spontaneously broken translation symmetry

32: acoustic modes

33: Noether's theorem

34: Debye model

光学支上的高频振动模态被称作光学模³⁵, 其命名源于这些模式与电磁辐射的强耦合特性——它们主导着离子晶体的红外吸收等光学响应. 对于包含 N_a 个原子的原胞, 系统将产生 $(N_a - 1) \times d$ 支光学模. 在一维双原子链模型中, 光学支 ($s = +1$) 的最小频率出现在 $\sqrt{2K/\mu_1}$ 附近, 形成与声学支分离的能带结构.

35: optical modes

考察布里渊区特殊点的动力学矩阵可深入理解模的物理特性. 在 $q = 0$



处, 双原子模型的极化矢量分别为 (图3.7)

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

36: 全体原子同相位运动

其中声学模 (-1) 对应原胞整体平动³⁶, 而光学模 (+1) 表现为原胞内原子反向振动, 时而相向而行, 时而背道而驰. 这种相位差异直接导致光学模携带非零电偶极矩, 是其与电磁场强耦合的微观根源.

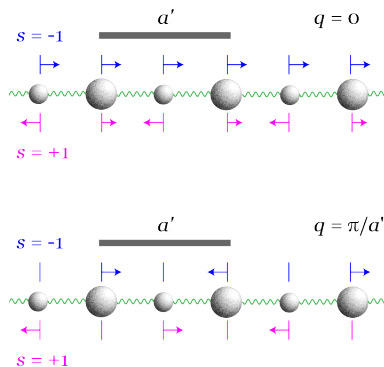


图 3.7: 一维双原子链在布里渊区边界 (\$q = \pi/a'\$, 左) 与中心 (\$q = 0\$, 右) 的振动模式. 蓝色 (\$s = -1\$) 和红色 (\$s = +1\$) 箭头长度正比于原子位移量, 灰色横线表示原胞的范围.

37: 轻原子 \$m\$ 几乎静止

在布里渊区边界 \$q = \pi/a'\$ 处, 两类模式均表现为驻波. 声学模 (-1) 呈现重原子 (\$M\$) 主导的振动³⁷, 其有效力常数为 \$2K\$, 对应特征频率 \$\sqrt{2K/M}\$; 光学模 (+1) 则以轻原子振动为主, 频率升至 \$\sqrt{2K/m}\$. 相邻原胞振动的 \$\pi\$ 相差特性 (由 \$e^{iqa'} = e^{i\pi} = -1\$ 导致) 使得原胞间形成节点, 这与单原子链的布里渊区边界振动模式形成有趣对比. 这些特征揭示了质量比对振动模式的调控机制: 当 \$M \gg m\$ 时, 声学/光学模分别局域于重/轻原子子晶格; 当 \$M \to m\$ 时, 两支模态恢复简并, 回归单原子链的连续谱. 这种过渡现象为理解复杂晶体中的模杂化效应提供了基础范式.

38: acoustic modes

39: optical modes

总结晶体振动能带的基本特征, 在三维体系下可得出若干普适结论. 当原胞包含 \$N_a\$ 个原子时, 系统共有 \$3N_a\$ 支振动模: 其中 3 支为声学模³⁸, 对应原胞整体平动自由度; 剩余 \$3N_a - 3\$ 支为光学模³⁹, 反映原胞内原子的相对运动. 声学模的特征在于原胞内原子近乎同相位振动, 而光学模则表现为原子间的异相位振动, 这种运动差异导致两类模式在电磁响应、热传导等物理过程中表现迥异.

40: longitudinal modes

41: transverse modes

三维晶体的独特之处在于极化矢量 \$\hat{\epsilon}(qs)\$ 具有空间取向自由度. 对于各向同性介质, 给定波矢 \$\mathbf{q}\$ 方向, 振动模式可分为两类: 纵向模⁴⁰ (原子位移平行于 \$\mathbf{q}\$ 方向) 和横向模⁴¹ (位移垂直 \$\mathbf{q}\$ 方向). 实际晶体普遍存在各向异性, 使得严格的纵/横模式区分仅限于 \$\mathbf{q}\$ 沿特定对称轴的情形. 以立方晶系为例, 沿着 \$[100]\$, \$[111]\$ 等高对称方向仍可明确定义

42: transverse acoustic

43: longitudinal acoustic

44: transverse optical

45: longitudinal optical

- ▶ 横声学模 (TA)⁴²;
- ▶ 纵声学模 (LA)⁴³;
- ▶ 横光学模 (TO)⁴⁴;
- ▶ 纵光学模 (LO)⁴⁵.

值得注意的是, 当 \$\mathbf{q}\$ 偏离对称轴时, 振动模式往往呈现混合偏振特性, 此时纵/横模式的划分仅为近似. 尽管存在这种复杂性, TA/LA/TO/LO 的分类体系在分析声子-光子耦合、中子散射截面计算等实际问题时仍具有价值.



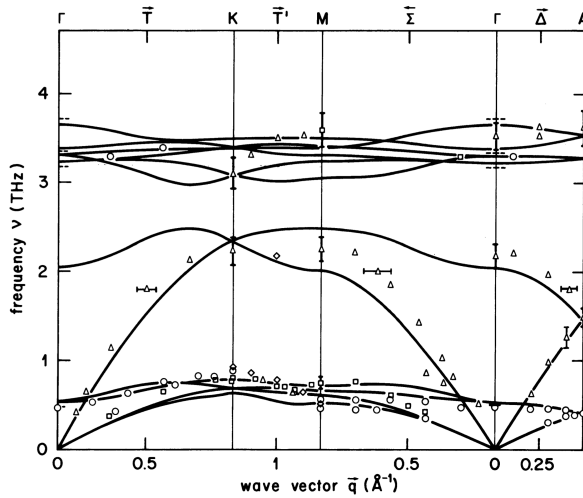


图 3.8: α -AgI 的声子色散. 黑色的线是模型计算的结果, 各种形状的点为实验测量 [W. Buhrer, R.M. Nicklov, P. Bruesch: Phys. Rev. 17, 3362 (1978)].

如图3.8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.⁴⁶

46: 1 THz = 10^{12} 赫兹

3.3 简谐晶体的量子理论

经典晶格动力学中的简谐近似为量子化奠定了坚实基础. 我们首先回顾一维谐振子的经典力学模型, 然后探讨如何通过正则量子化步骤将其转化为量子力学描述. 再将这个方法应用到晶体动力学中, 我们将展示如何将晶格振动转化为量子场论框架下的玻色子激发——这一过程揭示了固体中集体激发的深刻量子本质

§1. 一维谐振子量子化

在经典力学框架下, 一维谐振子的运动可由哈密顿量完整刻画

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2.$$

其中正则动量 p 的导出需追溯至拉格朗日量. 具体而言, 拉格朗日量

$$L = T - V = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 - \frac{1}{2} m\omega^2 x^2.$$

对速度 \dot{x} 求偏导, 直接给出正则动量

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}.$$

量子化过程始于变量的算符化提升——将经典坐标 x 与动量 p 替换为满



足对易关系的算符 \hat{x} 与 \hat{p} . 核心对易关系

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

的引入, 本质上反映了位置与动量在量子层面的不可同时确定性. 在此基础上, 哈密顿算符自然继承经典形式. 为解析该算符的本征态, 构造阶梯算符成为关键步骤. 通过线性组合 \hat{x} 与 \hat{p} , 定义无量纲算符

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right),$$

及其伴随算符 \hat{a}^\dagger , 满足对易关系

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.$$

可将哈密顿量转换为简洁形式

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right).$$

体系的激发可以看做是玻色型激发, 能量对应了玻色子的数量 $n = \hat{a}^\dagger \hat{a}$.

这一量子化方案蕴含深刻的物理图景: 基态能量 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 的存在, 源于位置与动量算符的非对易性, 是纯粹量子效应的体现; 而能级间距 $\hbar\omega$ 的均匀性, 则保证了跃迁过程的频率选择性. 当量子数 n 趋于宏观尺度时, 能级密集度使得量子离散性逐渐湮没, 体系行为回归经典连续描述——这种对应原理的展现. 正则动量在此过程中的角色尤为特殊. 虽然其算符形式 $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 在位置表象中表现为微分操作, 但本质上仍继承自经典正则变量的对应关系. 这种从经典到量子的映射并非简单替换, 而是通过引入非对易代数重构物理量的本质属性.

§2. 晶体振动量子化

正则量子化过程的核心在于建立量子算符的对易关系. 在晶格振动体系中, 位移算符 $\hat{u}_i^\alpha(\mathbf{R})$ 与其正则动量算符 $\hat{p}_j^\beta(\mathbf{R}')$ 满足基本对易关系:

$$[\hat{u}_i^\alpha(\mathbf{R}), \hat{p}_j^\beta(\mathbf{R}')] = i\hbar \delta_{ij} \delta^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}, \quad (3.56)$$

其中正则动量由经典拉格朗日量 $L = T - V_{\text{harm}}$ 导出:

$$\hat{p}_i^\alpha(\mathbf{R}) = \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R})} = M_i \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{M_i}{N}} \sum_{\mathbf{q}s} P(-\mathbf{q}s) \hat{e}_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3.57)$$

此处第二行表达式通过简正坐标分解 (3.49) 实现, 其中广义动量定义为

$$P(\mathbf{q}s) = \dot{Q}(-\mathbf{q}s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}i\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_i}} \hat{e}_i^\alpha(\mathbf{q}s) \hat{p}_i^\alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3.58)$$



该定义确保了正则动量与广义速度的对应关系:

$$P(\mathbf{q}s) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}(\mathbf{q}s)}, \quad (3.59)$$

其符号约定与 (3.50) 保持一致.

利用对易关系 (3.56) 及极化矢量的正交归一性, 可推导简正坐标的量子对易关系:

$$\begin{aligned} [\hat{Q}(\mathbf{q}s), \hat{P}(\mathbf{q}'s')] &= i\hbar \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{ss'}, \\ [\hat{Q}(\mathbf{q}s), \hat{Q}(\mathbf{q}'s')] &= [\hat{P}(\mathbf{q}s), \hat{P}(\mathbf{q}'s')] = 0. \end{aligned} \quad (3.60)$$

体系的量子哈密顿量通过勒让德变换获得:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{Ri\alpha} \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}) \hat{p}_i^\alpha(\mathbf{R}) - L \\ &= \sum_{Ri\alpha} \frac{\hat{p}_i^\alpha(\mathbf{R})^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{R_1i, R_2j} V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \dot{u}_i^\alpha(\mathbf{R}_1) \dot{u}_j^\beta(\mathbf{R}_2) \\ &= \sum_{\mathbf{q}s} \left(\frac{1}{2} \hat{P}(-\mathbf{q}s) \hat{P}(\mathbf{q}s) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{q}s}^2 \hat{Q}(-\mathbf{q}s) \hat{Q}(\mathbf{q}s) \right). \end{aligned} \quad (3.61)$$

最终表达式得益于 (3.50) 的对称分解, 其中势能项通过广义坐标的二次型表示, 展现了简谐近似的内在可解性.

此时哈密顿量展现出优美的解耦结构: 每个 (\mathbf{q}, s) 模式对应独立的谐振子, 仅 $\pm\mathbf{q}$ 模式间存在耦合. 借鉴一维谐振子的二次量子化方案, 定义产生湮灭算符

$$\begin{aligned} \hat{a}(\mathbf{q}s) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\mathbf{q}s)}} [\omega(\mathbf{q}s) \hat{Q}(\mathbf{q}s) + i\hat{P}(-\mathbf{q}s)], \\ \hat{a}^\dagger(\mathbf{q}s) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\mathbf{q}s)}} [\omega(\mathbf{q}s) \hat{Q}(-\mathbf{q}s) - i\hat{P}(\mathbf{q}s)]. \end{aligned} \quad (3.62)$$

由对易关系 (3.60) 可导出标准的玻色对易关系:

$$\begin{aligned} [\hat{a}(\mathbf{q}s), \hat{a}^\dagger(\mathbf{q}'s')] &= \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{ss'}, \\ [\hat{a}(\mathbf{q}s), \hat{a}(\mathbf{q}'s')] &= [\hat{a}^\dagger(\mathbf{q}s), \hat{a}^\dagger(\mathbf{q}'s')] = 0. \end{aligned} \quad (3.63)$$

这表明 $\hat{a}^\dagger(\mathbf{q}, s)$ 可理解为在 (\mathbf{q}, s) 模式产生一个玻色型准粒子——声子⁴⁷. 此时哈密顿量转化为

47: phonon

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega(\mathbf{q}s) \left(\hat{a}^\dagger(\mathbf{q}s) \hat{a}(\mathbf{q}s) + \frac{1}{2} \right). \quad (3.64)$$

该表达式展现出两个关键特征: 其零点能项 $\frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q}s)$ 对应量子涨落效应, 表明即使在没有声子占据的基态仍存在非零能量, 这源于位置与动量的非对易性; 其能级结构表现出量子化特征, 第 n 激发态具有 $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega(\mathbf{q}s)$ 的等间距能谱.



类似于光子作为电磁场量子化的产物, 声子可视为晶格位移场的能量量子. 这种对应关系展示了二次量子化方法在凝聚态物理中的普适价值——将集体激发态映射为准粒子行为. 在此框架下, 我们可以将晶体振动的基态视作真空

$$|0\rangle = \bigotimes_{qs} |0_{qs}\rangle, \quad (3.65)$$

对对应于没有任何声子激发的状态. 激发态可通过逐模激发构建, 例如一个声子激发产生一个玻色型准粒子

$$|1_{qs}\rangle = \hat{a}^\dagger(qs)|0\rangle,$$

具有能量 $\hbar\omega(qs)$ 和准动量 q .

48: quasiparticle

在凝聚态体系中, 准粒子⁴⁸作为描述多体系统集体激发的理论构建, 本质上表征着海量微观粒子协同运动的量子化模式. 与基本粒子的本质不同, 准粒子并非真实存在的物理实体, 而是通过重整化方法将强关联系统的相互作用“封装”后形成的等效激发单元. 例如: 声子对应晶格振动的量子化波包, 能带理论中的电子与空穴描述半导体中缺失电子的等效正电荷载体, 等离子激元⁴⁹则反映电子气系统的集体密度涨落 (见第一章). 这些准粒子在特定能量窗口内表现出类粒子行为——具有准确定义的能量-动量色散关系, 但其有效质量、平均自由程及相互作用强度均受材料微观结构调制. 通过这种等效描述框架, 复杂多体系统的动力学可约化为“准自由粒子”在重整化势场中的运动图像, 为理解超导能隙形成、量子霍尔平台涌现等现象提供直观物理图景, 最终搭建起沟通微观相互作用与宏观物性测量的理论桥梁.

49: plasmon

3.4 长波极限与连续介质力学

前几节发展的晶格动力学理论基于离散原子模型, 在微观尺度上精确描述了晶格振动. 然而, 当波长远大于晶格常数时, 位移在空间中的变化极为缓慢, 原子级别的微观细节不再重要, 晶体可被视作连续弹性介质, 位移场 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 成为空间坐标的连续函数. 在此极限下, 固体的形变与动力学可用连续介质弹性力学描述. 这一联系不仅揭示了离散与连续描述之间的过渡, 建立了晶格动力学与德拜模型的明确对应, 也为实验测定弹性常数提供了理论基础. 本节将建立这种对应, 并讨论由此得到的物理结果.

考察简谐势能(3.34), 利用力常数的指标交换对称性及声学求和规则, 可将其改写为差分形式:

$$V_{\text{harm}} = -\frac{1}{4} \sum_{iR\alpha} \sum_{jR'\beta} [u_i^\alpha(\mathbf{R}) - u_i^\alpha(\mathbf{R}')] V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_j^\beta(\mathbf{R}) - u_j^\beta(\mathbf{R}')], \quad (3.66)$$

其中线性项因声学求和规则而消失. 在长波极限下, 位移在原胞间的变化远小于原子间距, 可对连续位移场 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 作一阶泰勒展开:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}') \approx \mathbf{u}(\mathbf{R}) + [(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla] \mathbf{u}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}}. \quad (3.67)$$



代入简谐势, 得到长波极限下的势能表达式:

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, ij} \frac{\partial u_i^\alpha(\mathbf{R})}{\partial r_\gamma} E_{ij}^{\gamma\alpha\eta\beta} \frac{\partial u_j^\beta(\mathbf{R})}{\partial r_\eta}, \quad (3.68)$$

其中四阶张量 $E_{ij}^{\gamma\alpha\eta\beta}$ 定义为力常数矩阵的二阶矩:

$$E_{ij}^{\gamma\alpha\eta\beta} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} R^\gamma R^\eta V_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}). \quad (3.69)$$

显然, 这一变换的有效性依赖于力常数矩阵的短程性, 使得上述求和收敛. 此处及本章剩下部分, 我们将引入爱因斯坦求和规则, 对重复的笛卡尔指标自动求和, 从而简化表达式.

当 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 在晶格尺度上变化缓慢时, 离散求和可近似为体积分:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d\mathbf{r} \tilde{E}_{ij}^{\gamma\alpha\eta\beta} \frac{\partial u_i^\alpha(\mathbf{r})}{\partial r_\gamma} \frac{\partial u_j^\beta(\mathbf{r})}{\partial r_\eta}, \quad (3.70)$$

其中

$$\tilde{E}_{ij}^{\gamma\alpha\eta\beta} = \frac{1}{V_c} E_{ij}^{\gamma\alpha\eta\beta}, \quad (3.71)$$

V_c 为晶胞体积.

晶体在刚性旋转下能量不变的要求意味着, V 仅依赖于位移梯度的对称部分, 即基元中原子 i 对应的应变张量⁵⁰:

50: strain tensor

$$\phi_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i^\beta}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial u_i^\alpha}{\partial r_\beta} \right). \quad (3.72)$$

于是, 连续弹性介质在简谐近似下的势能表示为

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d\mathbf{r} C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu} \phi_i^{\alpha\beta} \phi_j^{\mu\nu}, \quad (3.73)$$

其中 $C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu}$ 为弹性常数⁵¹:

51: elastic constant

$$C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu} = -\frac{1}{8} \sum_{\mathbf{R}} \left[R^\alpha R^\mu V_{ij}^{\beta\nu}(\mathbf{R}) + R^\beta R^\mu V_{ij}^{\alpha\nu}(\mathbf{R}) + R^\alpha R^\nu V_{ij}^{\beta\mu}(\mathbf{R}) + R^\beta R^\nu V_{ij}^{\alpha\mu}(\mathbf{R}) \right]. \quad (3.74)$$

尽管弹性常数 C_{ij} 作为四阶张量有 81 个分量,⁵² 但是对称性约束使其独立非零张量元的数目远小于此. 具体而言, $\phi_i^{\alpha\beta} \phi_j^{\mu\nu}$ 在如下指标交换下保持不变:

52: 对于三维体系.

$$\alpha \leftrightarrow \beta, \quad \text{或} \quad \mu \leftrightarrow \nu, \quad \text{或} \quad (\alpha \leftrightarrow \mu, \beta \leftrightarrow \nu, i \leftrightarrow j).$$

因此有

$$C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu} = C_{ij}^{\beta\alpha\mu\nu} = C_{ij}^{\alpha\beta\nu\mu} = C_{ji}^{\mu\nu\alpha\beta}. \quad (3.75)$$

例如, 对于单原子晶胞 ($i = j$), C_{ii} 最多有 21 个独立分量. 若进一步考虑晶体



的宏观对称性（如立方、六方等），独立分量的数目还将大幅减少。[†]

此处不深入讨论对称性分析的详细细节，而是直接展示如何用宏观连续介质力学描述弹性波。为此，引入动能密度 $\frac{1}{2}\rho_i\dot{\mathbf{u}}_i^2$ ，其中 ρ_i 为原子 i 的质量密度， $\dot{\mathbf{u}}_i$ 为速度场。体系的拉格朗日量可写为

$$L = \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{2} \sum_i \rho_i |\dot{\mathbf{u}}_i|^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu} \phi_i^{\alpha\beta} \phi_j^{\mu\nu} \right). \quad (3.76)$$

根据欧拉-拉格朗日方程，得到弹性波的动力学方程：

$$\rho_i \ddot{u}_i^\alpha = \sum_j C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu} \frac{\partial^2 u_j^\mu}{\partial r^\nu \partial r^\beta}. \quad (3.77)$$

设平面波解 $\mathbf{u}_i \propto \boldsymbol{\epsilon}_i e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ ，代入可得色散关系的本征值问题：

$$\rho_i \omega^2 \epsilon_i^\alpha = \sum_j \left(C_{ij}^{\alpha\beta\mu\nu} k^\nu k^\beta \right) \epsilon_j^\mu. \quad (3.78)$$

求解该本征值问题可得 $N_a d$ 支振动模式：其中 d 支为声学支，对应宏观声波；其余 $(N_a - 1)d$ 支为光学支，在长波极限下频率趋于有限常数。这明确建立了离散晶格动力学与连续介质弹性波理论之间的联系。反之，通过超声实验测量弹性常数，亦可反推出动力学矩阵在长波极限（ $\mathbf{q} \rightarrow 0$ ）下的行为特征。

3.5 本章小结

本章从绝热近似出发，建立了晶体中原子振动的基础理论框架。

在理论基础部分，通过玻恩-奥本海默近似将电子与原子核自由度解耦，引入小位移假设，将晶体势能展开至二次项得到简谐近似。力常数矩阵作为核心量，受平移不变性、旋转不变性和晶格周期性等对称性约束，其中声学求和规则确保了长波极限下零频戈德斯通模的存在。

在经典动力学部分，以一维单原子链为范例，求解牛顿运动方程得到行波解，色散关系 $\omega_{\mathbf{q}} = 2\sqrt{K/M} |\sin(\mathbf{q}a/2)|$ 揭示了第一布里渊区的必要性。引入玻恩-冯·卡曼周期性边界条件后，通过正交完备的振动基矢建立简正坐标，将多体耦合问题转化为独立谐振子的集合。推广至三维复式晶格，质量加权的傅里叶变换将实空间力常数映射为倒空间动力学矩阵 $D_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ 。本征分解得到频率 $\omega(\mathbf{q})$ 和极化矢量 $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}(\mathbf{q})$ ，晶格振动被解耦为 $N_c \times N_b$ 个独立简正模。双原子链模型展示了复式晶格特有的声学支-光学支结构，前者对应原胞整体平动，后者反映原子相对振动，两支间的频率禁带源于质量差异。

在长波极限下，离散晶格动力学过渡到连续介质弹性力学。力常数矩阵的二阶矩给出弹性常数张量 $C_{\alpha\gamma\beta\delta}$ ，建立了微观相互作用与宏观弹性性质的定量联系。Christoffel 方程将声速与弹性常数直接关联，为超声实验测定力常数提供了理论基础，也为德拜模型的微观图像提供了支撑。

[†] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 3rd ed., translated by J. B. Sykes and W. H. Reid (Pergamon Press, 1970).



在量子理论部分, 通过正则量子化将经典简正坐标提升为算符, 引入满足玻色对易关系的产生湮灭算符 $\hat{a}^\dagger(\mathbf{q}s)$ 和 $\hat{a}(\mathbf{q}s)$. 晶格振动的激发被量子化为声子——具有能量 $\hbar\omega(\mathbf{q}s)$ 和准动量 $\hbar\mathbf{q}$ 的玻色型准粒子. 哈密顿量表示为各模式谐振子能量之和, 基态存在由非对易性导致的零点能. 这一图像将晶体中原子的集体运动描述为声子气体的激发态.

简谐近似的局限性在于忽略高阶项, 导致声子间无相互作用、热导率无穷大、无热膨胀等非物理结果. 这些非谐效应——声子-声子散射、格林乃森参数、热输运等——以及声子谱的实验探测方法, 将是下一章的主题.

