

声子物理：物性与探测

夫风生于地，起于青萍之末。

— 宋玉《风赋》

晶体中原子的集体振动——声子——是支配固体热力学性质、介电响应和光学特性的核心自由度。从 19 世纪对固体热容的经典困惑，到 20 世纪量子理论的建立，再到当代精密探测技术的突破，声子物理学的发展历程深刻反映了人类对物质微观运动认知的深化。

1907 年，爱因斯坦首次将普朗克的量子假说应用于固体热容问题，提出原子以单一频率独立振动的模型，成功解释了低温下热容趋于零的实验现象，开创了量子固体物理的先河。然而，爱因斯坦模型在极低温区与实验存在系统性偏差。1912 年，德拜 (P. Debye) 将晶格振动视为连续介质中的弹性波，引入频率分布的概念，建立了著名的德拜 T^3 定律，完美描述了绝缘体低温热容行为。这一工作不仅统一了热力学与电磁学理论，更为后续晶格动力学的发展奠定了方法论基础。20 世纪 30–40 年代，格林乃森 (E. Grüneisen) 提出的状态方程首次将宏观热膨胀系数与微观声子频率的体积依赖性联系起来，揭示了非谐效应在固体热力学中的核心地位。

离子晶体中晶格振动与电磁场的耦合是固体物理的另一重要里程碑。1951 年，黄昆先生建立了描述离子位移、极化强度与宏观电场相互作用的微观理论，即著名的黄昆方程。这一理论深刻揭示了长波光学声子与电磁场耦合导致的极化激元现象，以及 Lyddane-Sachs-Teller 关系所蕴含的介电响应与晶格动力学的内在关联。黄昆方程不仅系统解释了离子晶体的红外吸收光谱和剩余射线带特征，更为后续非线性光学和拉曼散射理论的发展提供了关键的理论工具。

与此同时，中子非弹性散射技术的成熟首次实现了对声子色散关系的直接测量。1950–60 年代，Brockhouse 和 Shull 等利用反应堆中子源测定了多种晶体的声子谱，验证了晶格动力学理论的预言，并揭示了声子-声子相互作用对热运输的影响。这一技术突破使声子从理论概念转变为可实验观测的物理实体，Brockhouse 因此获得 1994 年诺贝尔物理学奖。

进入 21 世纪，声子探测技术经历了革命性发展。同步辐射 X 射线非弹性散射利用第三代光源的高亮度和能量分辨，实现了对微小样品和高压条件下声子激发的精确测量。飞秒超快光谱技术则可实时追踪声子模式的相干演化，揭示电子-声子耦合的超快动力学过程。2010 年代以来，X 射线自由电子激光的毫电子伏特级能量分辨将声子谱测量精度推向新高度，使得探测非平衡态声子分布和声子-声子散射过程成为可能。

在理论计算方面，第一性原理晶格动力学基于密度泛函微扰理论，可准确预测复杂材料的声子谱和热力学性质。近年来，机器学习原子间势的兴起进一

4.1 晶体热力学	2
§1. 简谐晶体的比热	2
§2. 晶体的状态方程	5
§3. 非谐效应	7
4.2 电磁耦合与极化基元	9
§1. LST 关系式	9
§4. 极化激元	12
4.3 声子的实验探测	13
§1. 晶体的散射理论	14
§2. 动态结构因子	16
4.4 声子输运现象	19
4.5 本章小节	19

步拓展了计算时空尺度,使得大体系非谐效应和有限温度声子动力学的精确模拟成为现实.

当前,声子物理学正处于多学科交叉的前沿.在能源材料领域,声子工程通过调控声子散射机制优化热电优值,或设计低热导率材料用于热障涂层;在量子技术领域,声子与光子、超导量子比特的耦合为量子信息传输和存储提供了新途径;在拓扑物态研究中,拓扑保护的声子边界态展现出鲁棒性输运特性,为新型声学器件开辟了新原理.从石墨烯的超高热导率到负热膨胀材料的设计,从声子激光到量子声子学,声子研究持续释放着深刻的科学价值与技术潜力.

本章的具体安排如下.我们首先建立基于严格简谐近似的晶体热力学理论,导出比热的一般表达式,并在高温与低温极限下恢复经典结果与德拜行为;继而讨论晶体的状态方程,揭示声子激发对压强与自由能的贡献;最后引入格林乃森参数,将非谐效应纳入理论框架,阐明热膨胀的微观起源.之后系统阐述离子晶体中长波光学声子与电磁场的耦合,建立黄昆方程与LST关系,分析极化激元的色散特征与实验探测方法.最后从费米黄金律出发建立微分散射截面与动态结构因子的联系,揭示如何从实验数据中提取声子谱函数,并讨论不同探测粒子的适用场景与局限.第xxx节(待补充)将讨论声子输运现象.

4.1 晶体热力学

固体热容的温度依赖性量子理论诞生初期最重要的实验现象之一.在第一章中,我们已介绍了爱因斯坦模型和德拜模型这两个里程碑式的理论:爱因斯坦假设所有原子以单一频率独立振动,成功解释了低温下热容趋于零的定性行为,但忽略了晶格振动的集体性;德拜引入连续介质近似,将晶格视为具有线性色散的弹性波,建立了著名的 T^3 定律,完美描述了绝缘体低温热容.然而,这两个模型均为唯象理论——它们并未从晶格动力学的微观基础出发,而是对振动模式作简化假设后直接使用统计物理.

本节将建立基于严格简谐近似的晶体热力学理论.从声子作为玻色型准粒子的图像出发,我们首先导出声子气体的统计分布,建立比热的一般表达式,并在高温与低温极限下恢复经典结果与德拜行为;继而讨论晶体的状态方程,揭示声子激发对压强与自由能的贡献;最后引入格林乃森参数,将非谐效应(声子频率的体积依赖性)纳入理论框架,阐明热膨胀的微观起源,并建立热膨胀系数、压缩率与比热之间的普遍关系.一理论路径不仅使爱因斯坦-德拜模型获得了微观基础,更为理解真实材料的热力学性质提供了系统的方法论.

§1. 简谐晶体的比热

声子作为玻色子,其热平衡态下的平均占据数服从玻色-爱因斯坦分布:

$$n(\mathbf{q}s) = f_B(\hbar\omega(\mathbf{q}, s)) = \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega(\mathbf{q}s)] - 1}. \quad (4.1)$$



晶体振动体系的内能可分解为:

$$E = V_0 + \underbrace{\sum_{qs} \frac{1}{2} \hbar \omega(qs)}_{E_0} + \underbrace{\sum_{qs} \frac{\hbar \omega(qs)}{\exp[\beta \hbar \omega(qs)] - 1}}_{E_T}, \quad (4.2)$$

其中与温度无关的 E_0 包含两部分: 首项 V_0 对应系统处于平衡位形时的势能 (参见式(3.10)), 第二项则为零点振动能, 揭示零温下依然存在的量子涨落. 考虑到振动频率的平方正比于力常数与质量的比值 (参考式第 3 章《晶体中原子的运动》中式(3.24) 和 (3.xx)):

$$\omega(\mathbf{q}, s) \propto \sqrt{\frac{K}{M}},$$

这种量子涨落在质量较轻的原子体系中表现更为显著. 温度依赖项 E_T 承载着晶体内能与热涨动的关联, 其微观细节通过声子色散关系体现——相较于爱因斯坦模型和德拜模型的简化假设, 真实晶格动力学给出了更丰富的频率分布特征. 晶格振动对应的等容比热容可表示为:

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{V} \sum_{q,s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega(qs)}{\exp[\beta \hbar \omega(qs)] - 1} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{q,s} c_{V,q,s}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

最后一行中定义了单模比热 $c_V(qs)$, 在后面讨论非谐效应时会用到.

在高温极限 ($k_B T \gg \hbar \omega_{\max}$) 下, $\beta \hbar \omega$ 成为小量, 此时所有声子模式均处于高占据态. 借助泰勒展开:

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

可将比热容展开为温度倒数的级数. 领头阶贡献 $c_V^0 = ndk_B$ (n 为原子数密度, d 为原子自由度) 精确复现了经典杜隆-珀替定律. 有趣的是, 展开式中与温度无关的第二项在热力学量中并不显现——在内能表达式中, 该项恰好与零点振动能相互抵消¹. 若保留至三阶项, 可得量子修正:

$$\begin{aligned} c_V &= c_V^0 \left(1 - \frac{(\beta \hbar \langle \omega \rangle)^2}{12} \right), \\ \langle \omega \rangle &= \sqrt{\frac{1}{N_c d} \sum_{q,s} \omega(qs)^2}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

其中均方根频率 $\langle \omega \rangle$ 量化了晶格振动的平均能量尺度. 然而在实际材料中, 当温度达到量子修正显著时, 晶格非谐效应、原子扩散甚至结构相变等机制通常已主导热力学行为, 使得这些高阶量子项往往被掩盖.

转向低温极限 ($k_B T \ll \hbar \omega_{\min}$), $\beta \hbar \omega(\mathbf{q}, s) \gg 1$ 的高频声子模式因指数压低

表 4.1: 典型单质德拜温度 Θ_D (数据整理自 CRC 手册“Properties of Solids”, CRC Handbook of Chemistry and Physics 102nd Edition.). 其中碳为应金刚石同素异形体.

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

1: 这种精妙的抵消反映了量子涨落与热涨动在高温极限下的微妙平衡



效应而对比热贡献甚微. 此时主导贡献来自于长波声学支 ($\omega \rightarrow 0$), 其色散关系可线性近似为

$$\omega(\mathbf{q}s) = v(\hat{\mathbf{q}}s)q, \quad (4.5)$$

式中 $v(\hat{\mathbf{q}}s)$ 表示第 s 支声学模在 $\hat{\mathbf{q}}$ 方向的声速. 之前已经讨论过, 平移不变性破缺导致的声学支数目仅取决于晶体维度而与晶胞复杂度无关——三维体系始终保有 3 支声学模, 这是由声学求和规则决定的. 在此极限下, 布里渊区求和可延拓至整个动量空间, 因为高能态 ($\hbar\omega \gg k_B T$) 的贡献已被指数抑制. 基于这些近似, 我们可对三维晶体的低温比热展开系统计算.

将 (4.3) 中的离散求和转换为连续积分时, 考虑到低温下光学模冻结, 仅需考虑声学支贡献:

$$c_V \approx \sum_{s=1}^3 \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar v(\hat{\mathbf{q}}s)q}{\exp[\beta \hbar v(\hat{\mathbf{q}}s)q] - 1} \right]. \quad (4.6)$$

引入球坐标 $d^3 q = q^2 dq d\hat{q}$ 与无量纲变量 $\varepsilon = \beta \hbar v(\hat{\mathbf{q}}s)q$, 积分化简为

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

其中 \bar{v} 为声速的立方平均:

$$\frac{1}{\bar{v}^3} = \frac{1}{3} \sum_{s=1}^3 \int \frac{d\hat{q}}{4\pi} \frac{1}{v(\hat{\mathbf{q}}s)^3}. \quad (4.7)$$

利用 $\int_0^\infty \varepsilon^3 e^\varepsilon (e^\varepsilon - 1)^{-2} d\varepsilon = \pi^4/15$, 最终得到低温比热律:

$$c_V \approx \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{v}} \right)^3. \quad (4.8)$$

德拜模型的适用性受双重约束: 高温区需满足 $T \ll \Theta_D$ 以保证声学支主导, 低温区则要求 $k_B T \ll \hbar \omega_{\text{optical}}$ 来抑制光学支激发. 在这两个条件之间的过渡温区 (典型范围为 $\Theta_D/10 < T < \Theta_D/2$), 德拜模型通过引入德拜动量 q_D 的截断进行等效处理——选取德拜球体积 $4\pi q_D^3/3$ 等于布里渊区体积, 使总声子模式数 $3N_a$ 与实际自由度匹配². 这种几何近似虽无法精确再现色散关系, 但在实验数据拟合中展现出显著的鲁棒性.

2: 德拜温度 $\Theta_D \equiv \hbar v q_D / k_B$ 由此定义为材料特征参数, 见表4.1

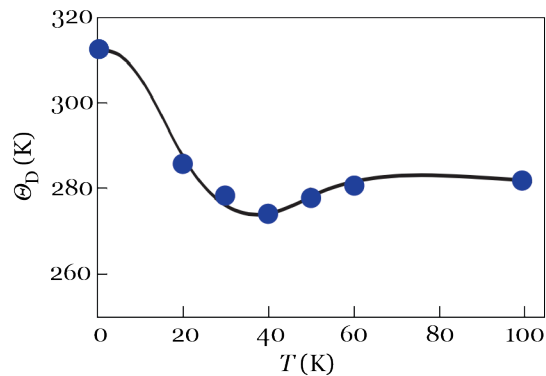


图 4.1: 氯化钠德拜温度的温度依赖性: 实线为实验测量值, 圆点为 Kellermann 基于各向异性连续介质模型的计算结果 [E. W. Kellermann, *Proc. R. Soc. Lond. A*178, 17 (1941).]



然而这种补偿机制本质上是唯象的: 理论上 Θ_D 应为材料常数, 实验观测却揭示其显著的温度依赖性. 例如图4.1显示 NaCl 的 Θ_D 在 50 – 200 K 区间变化达 15%, 这与 Kellermann 考虑晶格各向异性后的理论预测高度吻合. 实验上通常采用比热容降至杜隆-帕蒂值一半时的温度来定义 Θ_D , 该操作化定义使得 Θ_D 本质上成为反映声子态密度分布的有效参数. 当 $T > \Theta_D$ 时所有声子模式被激活, 而在 $T < \Theta_D/50$ 时仅有长波声学声子参与热激发, 这解释了德拜温度作为声子谱“截止能量标度”的物理内涵.

§2. 晶体的状态方程

在热力学框架下, 晶体的宏观状态由状态方程³描述, 其核心为热力学量压强 P 、体积 V 、温度 T 之间的约束关系 $f(P, V, T) = 0$. 热膨胀系数⁴作为关键响应函数, 量化等压条件下单位温升引起的体积相对变化 (量纲 K^{-1}), 其定义形式揭示不同实验测量的等效性

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,\end{aligned}\quad (4.9)$$

第二行的推导基于热力学微分恒等式:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1, \quad (4.10)$$

该恒等式保证不同系测量路径的物理自洽性.

实验测定 α 的方法主要有两种: (1) **直接法**: 通过热膨胀仪测量 $V(T)|_P$ 曲线, 计算斜率 $\partial V/\partial T$; (2) **间接法**: 联合测量等温压缩率 $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ 与热压系数 $\gamma = (\partial P/\partial T)_V$, 利用 $\alpha = \kappa_T \gamma$. 极端条件 (如高压 $P > 10$ GPa 或低温 $T < 10$ K) 下, 直接测量 $V(T)$ 面临技术挑战, 此时间接法通过独立测量 κ_T (压电传感器) 和 γ (热力学 Maxwell 关系), 可有效提取 α 值. 这种方法的有效性源于状态方程的全微分特性:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP,$$

通过控制变量实现系数的解耦测量.

我们首先从简谐近似出发, 计算晶体由于原子运动带来的自由能, 进而分析晶体的压强与声子激发的定量关系. 考虑简谐势下的晶格系统, 其振动配分函数可分解为各声子模的乘积

$$\begin{aligned}Z &= \text{Tr} e^{-\beta H} \\ &= e^{-\beta V_0} \prod_{qs} \sum_{n(qs)=0}^{\infty} e^{-\beta(n(qs)+1/2)\hbar\omega(qs)} \\ &= e^{-\beta V_0} \prod_{qs} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega(qs)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(qs)}},\end{aligned}\quad (4.11)$$

3: equation of state (EOS)

4: thermal expansion coefficient

表 4.2: 典型晶体热膨胀系数 (300 K). 数据来源: 《CRC 化学和物理手册》, Section 4 “Properties of Solids” → “Thermal Expansion”; 《Landolt-Börnstein 数据手册》, III/44A “Thermal Expansion of Solids”; Ashby 《Materials Engineering》, Chapter 12 “Thermal Properties”.

材料	α (ppm/K)
金刚石	1.1
硅	2.6
铜	17
铝	23
铅	29
石墨面内	0.5
石墨面间	27



其中 V_0 表征原子静态排列的势能. 通过自由能公式 $F = -k_B T \ln Z$, 可得

$$F = V_0 + \sum_{qs} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega(qs) + k_B T \ln (1 - e^{-\hbar \omega(qs)/k_B T}) \right], \quad (4.12)$$

式中第一项 $\frac{1}{2} \hbar \omega(qs)$ 对应量子零点能, 第二项描述温度相关的声子布居效应. 值得注意的是, 声子频率 $\omega(qs)$ 通过原子间力常数隐含体积依赖性, 这将成为热压力产生的微观机制.

根据热力学关系 $dF = -SdT - PdV$, 对自由能进行体积微分得到压强表达式

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial E_0}{\partial V} - \sum_{qs} \frac{\partial [\hbar \omega(qs)]}{\partial V} \frac{1}{e^{\hbar \omega(qs)/k_B T} - 1}, \quad (4.13)$$

其中 $E_0 = V_0 + \sum_{qs} \frac{1}{2} \hbar \omega_{qs}$ 为零温基态能量. 式 (4.13) 展示的压强表达式中, 第一项 $-\partial E_0/\partial V$ 反映静态晶格势能和零点能的体积依赖, 主导低温下的晶格压缩性, 第二项热声子贡献与声子占据数成正比, 其符号由 $\partial \omega/\partial V$ 决定. 该公式揭示热膨胀的微观起源: 当温度升高导致声子布居改变时, 声子频率的体积敏感度会通过第二项影响体系压强平衡. 这预示了后续引入格林乃森参数 $\gamma = -\partial \ln \omega/\partial \ln V$.

考虑严格遵循简谐近似的单原子晶体, 其势能展开至二阶项

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} \sum_{\alpha\beta} V^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) u^\alpha(\mathbf{R}_1) u^\beta(\mathbf{R}_2), \quad (4.14)$$

其中 $V^{\alpha\beta}$ 为动力矩阵分量. 现考察晶体各向同性形变 $\mathbf{R}' = (1 + \epsilon)\mathbf{R}$, 体积变为 $(1 + \epsilon)^3 V_0$. \mathbf{R}' 和 \mathbf{R} 都可以用来标记原子, 因此同一个原子的位置可以写为 $\mathbf{r}(\mathbf{R}') = \mathbf{R}' + \mathbf{u}'(\mathbf{R}') = \mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$, 由此可见新旧坐标系下原子位移满足这样的关系

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

这里 \mathbf{u}' 为新坐标系中的相对位移. 将位移关系代入 (4.14), 经坐标变换可得形变后势能的三阶展开:

$$V = V_0 + \frac{\epsilon^2}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} V^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) R_1^\alpha R_2^\beta + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} V^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) (u')^\alpha(\mathbf{R}_1) (u')^\beta(\mathbf{R}_2), \quad (4.15)$$

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. 均匀膨胀或收缩形变下, 势能的变化包含两个贡献: (1) 静态形变导致的能量修正, 与 ϵ^2 成正比; (2) 保持原简谐势形式, 力常数张力 $V^{\alpha\beta}$ 未变化.

因此, 在严格简谐近似下, 声子频谱 ω_{qs} 与晶格常数无关. 结合压强公式 (4.13), 此时热压强项 $\sum (\partial \hbar \omega/\partial V) (e^{\hbar \omega/k_B T} - 1)^{-1}$ 严格为零, 压强仅由基态能量决定: $P = -\partial E_0/\partial V$. 再根据 (4.9), 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, 说明简谐近似并不严格成立. 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.

§3. 非谐效应

实际晶体中观测到的热膨胀现象明确显示必须突破简谐近似的理论框架. 为此, 我们引入格林乃森参数⁵:

$$\gamma(\mathbf{q}s) = -\frac{\partial \log \omega(\mathbf{q}s)}{\partial \log V} = -\frac{V}{\omega(\mathbf{q}s)} \frac{\partial \omega(\mathbf{q}s)}{\partial V}, \quad (4.16)$$

该参数量化声子模式 $\mathbf{q}s$ 的频率对体积变化的响应强度. 非零的 $\gamma_{\mathbf{q}s}$ 值直接表征非谐效应⁶的存在, 其微观起源主要包含两方面: 原子间作用势的三阶及以上非谐项导致的势能面非对称性, 以及声子-声子相互作用引发的声子频率重整化效应.

为建立宏观热力学量与微观参数的桥梁, 格林乃森提出加权平均方案:

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum_{\mathbf{q}s} c_V(\mathbf{q}s) \gamma(\mathbf{q}s)}{\sum_{\mathbf{q}s} c_V(\mathbf{q}s)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}s} \frac{c_V(\mathbf{q}s)}{c_V} \gamma(\mathbf{q}s), \quad (4.17)$$

其中 $c_V(\mathbf{q}s) = \partial[\hbar\omega(\mathbf{q}s)n(\mathbf{q}s)]/\partial T$ 为单个声子模对比热的贡献 (详见式4.3). 典型材料的平均格林乃森参数值呈现显著规律性: 金属材料如铝 ($\bar{\gamma} = 2.17$) 和铜 ($\bar{\gamma} = 1.96$) 处于 1-3 区间, 而强共价键合的金刚石因低非谐性表现出较小值 ($\bar{\gamma} = 0.8$). 这些数值差异生动反映了化学键类型对晶格非谐效应的影响.

基于格林乃森参数均匀化假设, $\gamma_{\mathbf{q}s} \approx \bar{\gamma}$, 可将状态方程 (4.13) 改写为更简洁的形式

$$P = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \bar{\gamma} \frac{E_T}{V} = P_0 + P_T, \quad (4.18)$$

其中 P_0 表征零温下晶格静态能随体积的变化率, P_T 则来源于热激发声子对体积的依赖效应. 该式被称为格林乃森状态方程, 其物理内涵在于将压强分解为量子基态贡献与热激发贡献的竞争机制.

典型材料的 $\bar{\gamma}$ 值分布于 1-3 区间, 由此可估算室温条件下热压强项 $P_T \sim \bar{\gamma} E_T/V \approx 10^8 - 10^9$ Pa. 这一量级远超环境大气压 ($\sim 10^5$ Pa), 故实际应用中常忽略外压影响. 在此近似下, 平衡条件简化为

$$\frac{\partial E_0}{\partial V} = \bar{\gamma} \frac{E_T}{V}. \quad (4.19)$$

该方程揭示热膨胀的微观平衡机制. 严格简谐体系中 $\bar{\gamma} = 0$, 此时方程右端恒为零, 对应零热膨胀的理论预言. 实际材料的热膨胀行为差异 (正/负/零膨胀) 本质上取决于其晶格振动模式的非谐特性, 这为材料热力学性能设计提供了重要调控维度.

零温时 $E_T = 0$, 体积 V_0 对应 $E_0(V)$ 极小值点; 有限温度下, 当 $\bar{\gamma} > 0$ 时, 方程右端为正数, 迫使体积膨胀至 $E_0(V)$ 曲线的上升段以满足平衡条件. 反之, $\bar{\gamma} < 0$ 将导致反常的负热膨胀现象——材料升温时体积收缩. 如立方/六方冰在 -200°C 以下的负膨胀行为⁷, 其机理可追溯至氢键网络的特殊振动模式.⁸

可以引入超越简谐近似的准简谐近似⁹, 将式 (4.17) 定义的平均格林乃森

5: Grüneisen parameter, 注意德文变音符号

6: anharmonic effect

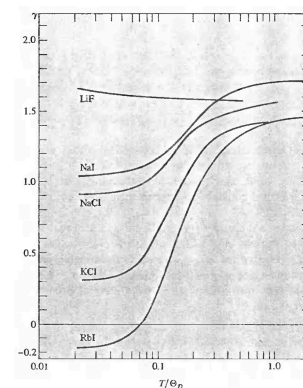


图 4.2: 典型碱金属卤化物的格林乃森参数分布 (数据来源: Ashcroft & Mermin). 可见离子半径越大, $\bar{\gamma}$ 值越小, 反映长程库伦作用对非谐效应的抑制.

7: Röttger, K.; Endriss, A.; Ihringer, J.; Doyle, S.; Kuhs, W. F. *Acta Cryst. Sect. B* 50, 644 (1994).

8: 一些材料的负热膨胀行为是电子驱动的.

9: quasiharmonic approximation



参数 $\bar{\gamma}$ 与宏观可测物理量—热膨胀系数和等温压缩率—直接关联. 该近似的基本假设为: 晶体势能在不同体积下保持简谐形式, 但力常数随体积变化, 且与温度无关. 由此推得 $\bar{\gamma}$ 仅为体积的函数.

考虑等温压缩率 $\kappa_T = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial P)_T$, 联合热膨胀系数定义式 (4.9) 与麦克斯韦关系, 可得比例关系

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

晶格振动的熵采用玻色气体形式

$$S = -k_B \sum_{qs} [n(qs) \ln n(qs) - (1 + n(qs)) \ln(1 + n(qs))], \quad (4.20)$$

其中 $n(qs)$ 为声子占据数, 即对应平衡态玻色-爱因斯坦分布函数. 利用链式法则:

$$\left(\frac{\partial n(qs)}{\partial V} \right)_T = -\frac{T}{\omega(qs)} \frac{\partial \omega(qs)}{\partial V} \left(\frac{\partial n(qs)}{\partial T} \right)_V,$$

可逐步推导熵的体积导数

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \sum_{qs} \frac{\hbar \omega(qs)}{T} \left(\frac{\partial n(qs)}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{1}{V} \sum_{qs} c_V(qs) \gamma(qs) \\ &= \bar{\gamma} c_V. \end{aligned}$$

由此建立宏观量间的普适关系:

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \bar{\gamma} c_V, \quad (4.21)$$

该式提供实验测定 $\bar{\gamma}$ 的途径: 通过测量 α (热膨胀系数)、 κ_T (等温压缩率) 和 c_V (等容比热), 即可反演确定材料的平均格林乃森参数. 此方法在半导体、金属及陶瓷材料的热力学表征中广泛应用.

通常情况下, 材料的等温压缩率 κ_T 对温度变化响应较弱. 若格林乃森参数 $\bar{\gamma}$ 与温度无关 (准简谐近似有效), 则热膨胀系数 α 将与等容比热 c_V 呈现相同的温度依赖特征: 在极低温区 ($T \rightarrow 0$) 表现出 $\alpha \propto T^3$ 的德拜行为, 而在高温极限 ($T \gg \Theta_D$) 趋于常数值. 尽管实际材料的 $\bar{\gamma}$ 存在温度依赖性, 但式 (4.17) 暗示在高低温度极限下 $\bar{\gamma}$ 应趋近于定值¹⁰, 从而保证上述 α 的渐进行为依然成立.

需特别注意, 前述理论框架主要适用于绝缘体. 当考虑金属体系时, 需计及自由电子气的压强贡献

$$P^{\text{el}} = \frac{2}{3} \frac{E^{\text{el}}}{V}, \quad (4.22)$$

此时总压强为晶格项与电子项之和 $P = P_0^{\text{latt}} + P_T^{\text{latt}} + P^{\text{el}}$. 根据式 (4.21), 电子自由度将引入附加贡献

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \bar{\gamma} c_V^{\text{latt}} + \frac{2}{3} c_V^{\text{el}}, \quad (4.23)$$

10: 参见 Ashcroft & Mermin 第 25 章相关讨论



其中 $\bar{\gamma}$ 典型值约为 1-3. 只有当电子比热 c_V^e 与晶格比热 c_V^{lat} 量级相当时, 电子项才对 α 产生可观影响. 这一差异导致低温区 ($T \rightarrow 0$) 不同体系的特征行为: 绝缘体中 $\alpha \sim T^3$ 由晶格振动主导; 金属中 $\alpha \sim T$ 则来自电子贡献¹¹. 该现象为区分晶格与电子热力学响应的主导温度区间提供了判据.

11: 实验验证见 G. K. White, *Proc. R. Soc. Lond. A* **286**, 204 (1965); K. Andres, *Phys. Kondens. Mater.* **2**, 294 (1964).

4.2 电磁耦合与极化基元

简谐晶格动力学预言了光学支的存在——元胞内原子相对振动的集体模式, 其频率在布里渊区中心趋于非零常数. 然而, 纯粹的力学图像不足以描述离子晶体中光学声子的完整物理: 正负离子反向位移必然伴随宏观极化的产生, 而这一极化又与电磁场发生深刻耦合. 这种晶格振动-电磁场相互作用是离子晶体介电响应、红外吸收及光学性质的微观根源.

历史上, 这一耦合机制的完整理论由黄昆先生于 1951 年建立. 黄昆方程首次将简谐近似下的晶格运动方程与宏观电动力学自治统一, 揭示了纵光学声子与横光学声子的频率劈裂、光子-横光学声子耦合形成的极化激元, 以及介电函数与声子频率的定量关联——即 Lyddane-Sachs-Teller(LST) 关系 $\omega_L^2/\omega_T^2 = \epsilon(0)/\epsilon(\infty)$. LST 关系的实验验证是黄昆理论的重要支撑: 以 NaCl 为例, 红外光谱测得 $\omega_L/\omega_T \approx 1.53$, 与通过静态和低频介电常数计算的理论值高度吻合, 确认了离子位移极化模型的正确性. 极化激元的存在则通过剩余射线带 (Reststrahlen band) 的观测得到证实——在 ω_T 与 ω_L 之间的频率区间, 离子晶体对电磁波表现出近乎全反射的特性, 这正是光子-横光学声子强耦合导致传播禁带的直接证据.

本节将系统阐述以下三方面内容. 首先, 从离子晶体的长波动力学出发, 建立 LST 关系与黄昆方程, 阐明光学声子与介电响应的微观联系. 其次, 分析极化激元的物理图像——光子与横光学声子强耦合导致的混合激发态, 讨论其色散特征、反交叉行为及实验探测方法. 最后, 补充介绍长波光学声子的物理本质, 及其与声学支在耦合机制上的根本区别. 这一理论路径将晶格动力学从微观理论拓展至宏观电磁响应, 是理解离子晶体光物理的关键桥梁.

§1. LST 关系式

在布里渊区中心附近 ($q \rightarrow 0$), 光学声子展现出独特的集体激发行为, 这对理解晶体的介电响应、红外吸收等光学性质至关重要. 本节将重点探讨长波极限下光学声子的动力学特征及其宏观效应.

在长波极限下, 纵光学模与横光学模的极限频率差异揭示了离子晶体特有的电磁耦合效应. 根据 Lyddane-Sachs-Teller (LST) 关系:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \quad (4.24)$$

纵光学声子频率 ω_L 显著高于横光学声子频率 ω_T , 其中 $\epsilon(0)$ 为静态介电常数, $\epsilon(\infty)$ 为高频介电常数 (对应电子云瞬态响应). 这一频率劈裂源于纵振动模式激发的宏观退极化电场——当正负离子沿波矢方向反向位移时, 产生的偶极矩梯度会引发额外恢复力, 其作用效果通过黄昆方程中的电磁耦合项定量体现.



12: Reststrahl band. Reststrahl: 德语, 残余射线.

长波横光学声子与电磁波的强相互作用导致两个重要现象: 首先, 在 ω_T 至 ω_L 频率区间内形成电磁波传播禁带¹², 宏观表现为晶体对该频段能量的完全反射; 其次, 在禁带边缘附近 ($\omega \approx \omega_T$ 和 $\omega \approx \omega_L$) 出现强烈的剩余射线反射峰, 这成为红外光谱识别离子晶体的指纹特征. 从微观机制看, TO 声子的横向振动模态与电磁场的横波分量发生共振耦合, 形成光子-声子混合激发的极化激发元态. 当入射光频率接近 ω_T 时, 晶格振动与电磁场之间的能量交换达到极大值, 引发强烈的共振吸收与反射.

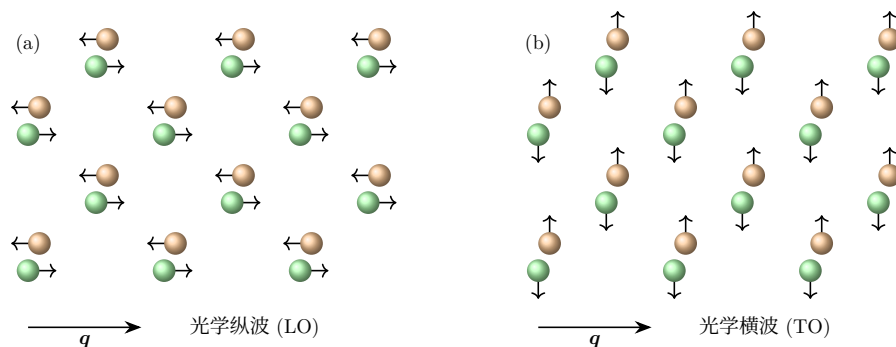


图 4.3: 离子晶体中的长波 (a) 光学纵波和 (b) 横波.

在二元离子晶体中, 每个原胞包含质量分别为 M_+ 和 M_- 的阳离子与阴离子, 其有效电荷分别为 $\pm Q$. 为描述离子对的相对振动, 引入约化位移矢量

$$\mathbf{w} = \sqrt{\frac{M}{V_c}}(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-), \quad (4.25)$$

13: $\rho_f = \rho - \rho_b$ 三个密度分别为自由电荷、总电荷、束缚电荷密度, 分别对应了 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} - \mathbf{P}$ 中三个矢量场 (电荷位移、总电场、极化强度) 的散度.

其中约化质量 $M = M_+ M_- / (M_+ + M_-)$, V_c 为原胞体积. 离子位移产生的电极化强度由 $\mathbf{P} = Q\mathbf{w} / \sqrt{MV_c}$ 给出, 并通过极化电荷与退极化电场 \mathbf{E} 耦合.¹³ 横向振动时, 极化矢量 \mathbf{P} 垂直于波矢 \mathbf{q} , 满足 $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$, 因此不产生退极化场; 而纵向振动中 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$ 导致 $\nabla \cdot \mathbf{P} \neq 0$, 激发纵向退极化场 $\mathbf{E}_L = -\mathbf{P} / \epsilon_0$.

初等的分析即可以得到长波光学横波和纵波的能量劈裂. 离子的相对运动方程为

$$\begin{aligned} M_+ \ddot{\mathbf{u}}_+ &= -K(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Q\mathbf{E}_L, \\ M_- \ddot{\mathbf{u}}_- &= +K(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) - Q\mathbf{E}_L, \end{aligned}$$

其中 K 为短程力常数. 消去质心运动后约化位移满足运动方程

$$\ddot{\mathbf{w}} = -\omega_T^2 \mathbf{w} + \frac{Q}{\sqrt{MV_c}} \mathbf{E}_L,$$

横光学声子频率 $\omega_T = \sqrt{K/M}$ 对应退极化场为零时的本征频率. 对于纵向振动, 退极化场 $\mathbf{E} = -Q\mathbf{w} / (\epsilon_0 \sqrt{MV_c})$ 引入附加恢复力, 修正后的纵光学声子频率为

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{Q^2}{\epsilon_0 MV_c} \equiv \omega_T^2 + \Omega_Q^2, \quad (4.26)$$

其中修正项 Ω_Q^2 与离子电荷密度 $\rho_{\text{ion}} = Q/V_c$ 成正比. Ω_Q 的形式类似于等离子体频率 $\Omega_P = \sqrt{ne^2 / (\epsilon_0 m_e)}$, 但以离子参数取代电子参数.

以 NaCl 晶体为例, 典型参数为原胞体积 $V_c \approx 1.8 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, 有效电荷



$Q \approx 1.2 \times 10^{-19}$ C, 约化质量 $M \approx 2.3 \times 10^{-26}$ kg. 计算得 $\Omega_Q \approx 5.8 \times 10^{13}$ rad/s, 对应频率 $\nu \approx 9.2$ THz, 与 $\omega_T \approx 7.5$ THz 同量级, 理论与实验观测的 $\omega_L/\omega_T \approx 1.2$ 吻合. 实际体系中, 由于离子电荷的极化形变与电磁屏蔽效应, 有效电荷通常小于标称值 (记作 Q^*), 其数值需通过红外谱或介电测量确定.

为建立完整的 Lyddane-Sachs-Teller 关系, 需考虑离子电荷的极化形变效应. 构建系统的哈密顿量密度

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \Pi^2 + \frac{1}{2} b_{11} \mathbf{w}^2 - b_{12} \mathbf{E} \cdot \mathbf{w} - \frac{1}{2} b_{22} E^2, \quad (4.27)$$

其中广义动量密度 $\Pi = \dot{\mathbf{w}}$, $b_{11} = \omega_T^2$ 表征简谐恢复力刚度, b_{12} 描述位移电极化与电场的线性耦合 ($-\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$), b_{22} 反映离子极化形变对电场能量的响应 (电场和诱导偶极耦合). 此处电场为宏观电场, 包括外加电场和退极化电场. 通过正则方程可以导出联系光学声子位移、极化强度和宏观电场方程

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{w}} &= -b_{11} \mathbf{w} + b_{12} \mathbf{E}, \\ \mathbf{P} &= b_{12} \mathbf{w} + b_{22} \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

电极化强度 $\mathbf{P} = -\partial \mathcal{H} / \partial \mathbf{E}$ 包含了离子位移和离子极化两部分贡献. 这组方程由黄昆与 M. Born 在 1954 年出版的《晶格动力学理论》中系统建立, 被称为“黄方程”¹⁴.

考察直流极限 $\omega = 0$ 和 高频极限 $\omega \rightarrow \infty$. $\omega = 0$ 时 $\mathbf{w} = b_{12} \mathbf{E} / b_{11}$, 可以得到极化强度为

$$\mathbf{P}(0) = \left(\frac{b_{12}^2}{b_{11}} + b_{22} \right) \mathbf{E} = [\epsilon(0) - 1] \epsilon_0 \mathbf{E}(0),$$

其中 $\epsilon(\omega)$ 为介电函数.

在高频极限, 极化强度 \mathbf{P} 与 电场 \mathbf{E} 的耦合项 $b_{12} \mathbf{E}$ 消失, 极化强度仅与 b_{22} 相关

$$\mathbf{P}(\infty) = b_{22} \mathbf{E} = [\epsilon(\infty) - 1] \epsilon_0 \mathbf{E}(\infty).$$

物理上, 这可以理解为高频率极限下离子运动已经跟不上电场振荡, 然而电子的响应在我们的模型中是瞬时的, 当然在实际体系中电子的响应可以认为是远远比离子快的. 由此可以得到哈密顿量密度中的三个微观系数和宏观可观测测量之间的关系

$$\begin{aligned} b_{22} &= (\epsilon(\infty) - 1) \epsilon_0, \\ b_{12} &= \omega_T \sqrt{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \epsilon_0}, \\ b_{11} &= \omega_T^2. \end{aligned} \quad (4.29)$$

根据无外加电场时的物质方程 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = 0$ 和极化强度的表达式得到

$$\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + b_{12} \mathbf{w} + b_{22} \mathbf{E} = b_{12} \mathbf{w} + \epsilon(\infty) \epsilon_0 \mathbf{E} = 0,$$

利用此关系替代运动方程 (4.28) 中的纵向位移矢量 \mathbf{w}_L 可得纵向振动频率

$$\omega_L^2 = b_{11} + \frac{b_{12}^2}{\epsilon_0 + b_{22}}.$$

进一步结合式 (4.29) 即可得到 Lyddane-Sachs-Teller 关系式 (式 4.24). 这一关系

14: 见“Doctor of Science honoris causa: Professor Kun Huang. Citation”, 香港科技大学, Prof Richard Haynes 宣读 (2000).

表 4.3: 典型半导体晶体光学声子频率实验值.[数据来源: *Semiconductors - Basic Data*, Madelung (Springer, 1996); *Optical Properties of Solid*, Mark Fox (OUP, 2010)]

材料	$\frac{\omega_L}{\omega_T}$	$\sqrt{\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}}$
Si	1	1
GaAs	1.07	1.08
AlAs	1.12	1.11
ZnSe	1.19	1.19
BN	1.24	1.26
NaCl	1.53	1.51
GaN	1.58	1.58
AlN	1.65	1.65
ZnN	1.72	1.72
MgO	1.81	1.83
AgF	1.88	1.88



式深刻揭示介电响应与晶格动力学的内在联系, 其有效性已在 NaCl ($\omega_L/\omega_T = 1.51$ 理论值 vs 1.53 实验值)、GaAs 等典型离子晶体中得到验证, 确认了黄方程的自治性.

§4. 极化激元

黄昆方程通过描述光学声子激发所引起的离子位移及其伴随的电荷运动, 统一处理了晶格振动与电磁响应的耦合机制. 通过建立介电函数 $\epsilon(\omega)$ 与声子特征频率 ω_T 、 ω_L 之间的微观关联, 该理论揭示了晶格动力学与介电响应之间的内在联系. 当离子电荷运动与电磁场相互作用时, 需联合求解黄昆方程与麦克斯韦方程组, 从而自治地描述电磁波在离子晶体中的传播行为.

15: polariton

在电磁波色散关系 $\omega = c|\mathbf{q}|$ (其中 c 为光速, \mathbf{q} 为波矢) 与长波光学声子 ($|\mathbf{q}| \approx 0$) 的交叠区域, 电磁场与晶格振动的耦合将导致能量交换, 形成光子-声子混合态——即极化激元¹⁵. 这种耦合效应在色散曲线交叉点附近最为显著 (通常出现在太赫兹频段), 其理论框架成功解释了红外吸收峰位的温度依赖性和介电常数反常色散等现象. 值得注意的是, 在长波近似下 $\hbar|\mathbf{q}|$ 的量级保证了光学声子模式描述的合理性.

因此我们将麦克斯韦方程

$$\begin{aligned} \text{高斯定律: } & \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f, \\ \text{安培定律: } & \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \text{高斯磁定律: } & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \\ \text{法拉第定律: } & \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \end{aligned}$$

与黄昆方程 (4.28) 联立求解时, 我们关注对应电磁场的横场解 $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$. 不失一般性地选取光子传播方向为 z 轴方向, 引入试探解

$$\begin{aligned} E_x &= E_x(0)e^{i(kz-\omega t)}; & P_x &= P_x(0)e^{i(kz-\omega t)} \\ w_x &= w_x(0)e^{i(kz-\omega t)}; & H_y &= H_y(0)e^{i(kz-\omega t)}. \end{aligned}$$

由此得到方程组

$$\begin{aligned} ikH_y &= i\omega(\epsilon_0 E_x + P_x); & ikE_x &= i\omega\mu_0 H_y; \\ (-\omega^2 + b_{11})w_x &= \gamma_{12}E_x; & P_x &= b_{12}w_x + b_{22}E_x. \end{aligned}$$

整理后得到矩阵方程

$$\begin{bmatrix} \epsilon_0\omega & -k & 0 & \omega \\ -k & \mu_0\omega & 0 & 0 \\ b_{12} & 0 & \omega^2 - b_{11} & 0 \\ b_{22} & 0 & b_{12} & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ H_y \\ w_x \\ P_x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

其中第一、二行分别对应安培定律和法拉第定律, 第三、四行来自黄昆方程. 该方程存在非零解的条件是其系数矩阵行列式为零, 由此导出

$$\epsilon(\infty)\omega^4 - (\epsilon(0)\omega_T^2 + c^2k^2)\omega^2 + \omega_T^2c^2k^2 = 0.$$



在求解色散方程得到的显式解中, 频率平方可表示为

$$\omega^2 = \frac{\epsilon(0)\omega_T^2 + c^2k^2 \pm \sqrt{[\epsilon(0)\omega_T^2 - c^2k^2]^2 + 4\epsilon(\infty)\omega_T^2c^2k^2}}{2\epsilon(\infty)}, \quad (4.31)$$

这个表达式完整刻画了极化激元的色散特性. 当波矢趋近于零 ($k \rightarrow 0$) 时, 上下两个分支分别趋近于两种极限情况: 上分支表现为 $\omega = ck/\sqrt{\epsilon(0)}$ 的光子型传播模式, 而下分支则稳定在 $\omega = \omega_L$ 的横光学声子模式¹⁶. 值得注意的是, 每个模式在垂直于波矢 \mathbf{k} 的平面内具有两种可能的偏振方向, 形成二重简并态.

当波矢趋于无穷大 ($k \rightarrow \infty$) 时, 色散关系呈现新的渐进行为: 上分支演化为 $\omega = ck/\sqrt{\epsilon(\infty)}$ 的光子型模式, 而下分支则趋近于 $\omega = \omega_T$ 的横光学声子模式. 特别地, 在特征频率 ω_T 与 ω_L 之间形成的剩余射线带⁽¹⁷⁾, 系统既不支持横波模式传播, 也不存在可传播的纵波模式 (因光子模式为横波). 这一理论预测与实验观测高度吻合——在此频率范围内材料表现出强烈的电磁波反射特性, 对应于红外光谱中特征性的高反射平台.

从微观机制分析, 禁带的形成源于光子与横光学声子的强耦合作用. 当入射电磁波频率接近晶格振动本征频率时, 电磁场与离子位移之间发生共振能量转移, 导致电磁波在晶体表面发生反射而非透射. 这种现象为研究离子晶体的介电响应提供了重要的光谱学特征.

4.3 声子的实验探测

理解晶格振动的量子化激发——声子——是现代固态物理研究的核心课题之一. 理论预言的声子谱不仅决定了材料的热力学性质 (如热容、热膨胀等), 更深刻影响着电声耦合、超导转变等量子现象. 然而, 理论模型的可靠性必须通过实验观测验证, 这催生了多种探测声子特性的实验手段.

历史上, 声子从理论概念到实验可观测实体的跨越, 以 1950 年代中子非弹性散射技术的成熟为标志. Brockhouse 和 Shull 等利用反应堆中子源首次实现了对声子色散关系的动量-能量分辨测量, 直接验证了简谐晶格动力学的预言, 并揭示了声子-声子相互作用导致的谱线展宽. 这一突破使中子散射成为探测晶格量子激发的“显微镜”, Brockhouse 因此获得 1994 年诺贝尔物理学奖.

非弹性中子散射、X 射线散射及拉曼光谱等技术通过测量激发态的动量-能量转移, 直接反演晶格动力学信息, 为理论参数 (如力常数、格林乃森参数) 提供关键实验约束. 传统热测量手段 (如比热测定) 仅能获取声子态密度的积分信息, 而现代散射技术则通过探测单声子激发过程, 实现声子色散关系的全动量空间测绘. 这相当于在动量空间重构晶格振动的“能带结构”, 其分辨率可达毫电子伏特级.

本节将系统阐述中子散射等技术的物理原理, 从费米黄金律出发建立微分散射截面与动态结构因子的联系, 揭示如何从实验数据中提取声子谱函数, 并讨论不同探测粒子 (中子、光子、电子) 的适用场景与局限, 为理解凝聚态物质中的量子激发提供实验方法论基础.

16: LO phonon mode

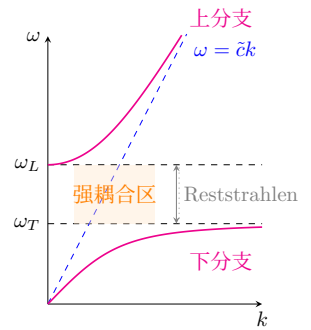


图 4.4: 光子-横光学声子耦合示意图, 虚线对应无相互作用时的光子模和 LO、TO 声子色散. $\tilde{c} = c/\sqrt{\epsilon(\omega)}$

17: Reststrahlen band. 德语, 指强反射频段



§1. 晶体的散射理论

散射实验通过测量微分散射截面来探测材料内部激发态, 该物理量定义为:

$$d\sigma = \frac{\text{单位时间散射至立体角 } d\Omega \text{ 的能量 } d\omega \text{ 内的粒子数}}{\text{入射粒子通量}} = \frac{J_{sc}(R, \Omega, t)}{J_{inc}} R^2 d\Omega, \quad (4.32)$$

其量纲为面积. 实验过程中, 入射粒子流 (如中子或光子) 与样品相互作用后发生散射, 探测器记录不同能量-动量通道的出射粒子. 根据量子跃迁理论, 样品在此过程中从初态 $|i\rangle$ 跃迁至末态 $|f\rangle$. 应用费米黄金律¹⁸, 微分散射截面可表示为:

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m\mathcal{V}}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{i,f} p_i |\langle f, \mathbf{k}' | V | i, \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i), \quad (4.33)$$

其中各参量含义如下: V 描述入射粒子与样品的相互作用势, $\hbar\mathbf{k}$ 和 $\hbar\mathbf{k}'$ 分别为入射与散射粒子的动量, E_i 、 E_f 对应样品初末态能量, E 为散射过程的能量转移. p_i 表示体系初态的热平衡分布概率. 由于实验观测仅针对出射粒子态而非样品末态, 需对样品末态进行求和. 值得注意的是, 式 (4.33) 的量纲为面积/能量, 完整表征散射过程在相空间中的分布特征.

该公式的物理意义可通过三个层面解读: 首先, k'/k 项反映散射过程中动量空间的雅可比因子; 其次, 矩阵元平方项 $|\langle f | V | i \rangle|^2$ 量化初末态间的跃迁概率; 最后, 狄拉克 δ 函数保证能量守恒条件 $E = E_f - E_i$. 对于声子散射过程, 相互作用势 V 通常取为粒子-原子位移的耦合形式, 从而将散射截面与晶格振动模式直接关联.

仅考虑入射粒子与晶体原子的两体相互作用, 其相互作用势可表述为:

$$V = \sum_j v_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (4.34)$$

其中 \mathbf{r} 为入射粒子坐标, \mathbf{r}_j 是样品中散射粒子 (如原子) 的坐标. 定义转移动量 $\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$, 计算跃迁矩阵元时需展开

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

此处引入相互作用势的傅里叶分量

$$v_j(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} v_j(\mathbf{r}). \quad (4.35)$$

基于如上两体相互作用, 并利用狄拉克 δ 函数的积分表示, 微分散射截面可重写为

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

18: J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley (1994). 式 (7.12.6)



通过引入海森堡绘景下的原子位置算符 $\mathbf{r}_j(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \mathbf{r}_j e^{-iH_0 t/\hbar}$, 并利用完备性关系 $1 = \sum_f |f\rangle \langle f|$, 得到

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k'}{2\pi k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{j',j} v_{j'}^*(\mathbf{Q}) v_j(\mathbf{Q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{j'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j(0)} \rangle\rangle, \quad (4.36)$$

其中系综平均 $\langle\langle \cdot \rangle\rangle$ 表示

$$\langle\langle A \rangle\rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i \rangle. \quad (4.37)$$

对于晶体体系, 原子位矢由格矢 \mathbf{R} 和基元中原子指标 j 共同标记. 此时散射截面可推广为

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k'}{2\pi k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\substack{\mathbf{R}'j' \\ \mathbf{R}j}} v_{j'}^*(\mathbf{Q}) v_j(\mathbf{Q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\mathbf{R}'j'}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\mathbf{R}j}(0)} \rangle\rangle, \quad (4.38)$$

该表达式允许原子散射势 v_j 同时依赖格矢 \mathbf{R} 和基元中原子编号 j . 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¹⁹; 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.

19: 费米黄金律是含时微扰论.

对于具有完美平移对称性的理想晶体, 考虑静态极限情形 (假设原子质量极大, 动能项可忽略, 位置算符对易子趋近于零). 此时式 (4.38) 中的关联函数退化为纯空间关联, 时间积分项简化为 $\delta(\omega)$ 函数, 对应弹性散射过程 ($k = k'$). 此时微分散射截面仅在动量转移 \mathbf{Q} 匹配倒格矢 \mathbf{G} 时非零

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{弹}}(\mathbf{Q}) = \left(\frac{mN}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{G}} |F(\mathbf{G})|^2, \quad (4.39)$$

其中 N 为晶胞总数, $F(\mathbf{G})$ 为晶体几何结构因子²⁰

20: 见第 x 章.

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{j \in \text{基元}} v_j(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_j}, \quad (4.40)$$

此处 \mathbf{d}_j 表示晶胞内第 j 原子的基矢位移. 这一结果揭示两个关键物理特征: 首先, $\delta_{\mathbf{Q},\mathbf{G}}$ 项导致布拉格衍射条件 $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$; 其次, 衍射强度由结构因子模方主导, 其相位信息反映晶胞内原子排列的对称性.

该推导验证了晶体衍射的选择定则: 只有当入射粒子动量转移满足 $\hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{G}$ 时, 弹性散射截面才显著非零. 这一结论与第 2 章中基于运动学框架的衍射理论自洽, 此处 $v_j(\mathbf{G})$ 可以被认为是原子形状因子, 体现了不同探测粒子 (中子/光子) 与物质相互作用的差异.



§2. 动态结构因子

动态结构因子定量描述体系在动量-能量空间中激发响应的时域演化, 其定义为

$$S(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{Rj} \sum_{R'j'} v_j^*(\mathbf{Q}) v_{j'}(\mathbf{Q}) \langle \langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{Rj}(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{R'j'}(0)} \rangle \rangle, \quad (4.41)$$

其中 $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ 表示热力学系综平均. 为了解动态结构因子的基本结构, 仅考虑单原子基元的晶体 (j 指标约化). 动态结构因子简化为

$$S(\mathbf{Q}, t) = \frac{|v(\mathbf{Q})|^2}{N} \sum_{R, R'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle \langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_R(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{R'}(0)} \rangle \rangle, \quad (4.42)$$

此处 $\mathbf{u}_R(t)$ 为格点 R 处的原子位移算符.

在小振幅振动近似下, 对位移指数项作泰勒展开至二阶, 得到

$$\begin{aligned} \langle \langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_R(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{R'}(0)} \rangle \rangle &\approx 1 + i\mathbf{Q} \cdot \langle \langle \mathbf{u}_R(t) - \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{Q} \cdot \left[\langle \langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_R(t) \rangle \rangle + \langle \langle \mathbf{u}_{R'}(0) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle \rangle - 2\langle \langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle \rangle \right] \cdot \mathbf{Q}. \end{aligned}$$

其中利用平移对称性 $\langle \langle \mathbf{u}_R \rangle \rangle = \langle \langle \mathbf{u}_{R'} \rangle \rangle$ 消除一阶项. 结合平衡态的时间不变性, 还可以推断 $\langle \langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_R(t) \rangle \rangle = \langle \langle \mathbf{u}_{R'}(0) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle \rangle$. 重组指数形式得

$$S(\mathbf{Q}, t) = e^{-2W(\mathbf{Q})} \frac{|v(\mathbf{Q})|^2}{N} \sum_{R, R'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} e^{\mathbf{Q} \cdot \langle \langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle \rangle \cdot \mathbf{Q}}, \quad (4.43)$$

21: Debye-Waller factor.

此处引入德拜-沃勒因子²¹

$$e^{-2W(\mathbf{Q})} = \exp(-\langle \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_R)^2 \rangle \rangle), \quad (4.44)$$

该因子量化原子涨落对散射信号的抑制. 在简谐近似下此表达式严格成立, 更一般的情形下德拜-沃勒因子为 $\langle \langle \exp(-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_R) \rangle \rangle^2$. 式 (4.43) 揭示散射截面的双重特性: 指数前因子 e^{-2W} 描述晶格整体振动导致的散射 (包括衍射) 强度衰减, 而指数项包含声子关联函数 $\langle \langle \mathbf{u}(t) \mathbf{u}(0) \rangle \rangle$, 反映特定声子模式在时域的相干演化.

对动态结构因子进行时间傅里叶变换, 并展开指数项中的声子关联函数

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}, \omega) &= \sum_{n=0}^{\infty} S_n(\mathbf{Q}, \omega), \\ S_n(\mathbf{Q}, \omega) &= e^{-2W(\mathbf{Q})} \frac{|v(\mathbf{Q})|^2}{N} \sum_{R, R'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \\ &\quad \times \frac{1}{n!} \int dt e^{i\omega t} [\mathbf{Q} \cdot \langle \langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle \rangle \cdot \mathbf{Q}]^n. \end{aligned} \quad (4.45)$$

此展开式具有清晰的物理诠释: 第 n 阶项 S_n 对应 n 声子过程. 在绝对零度时, n 表征散射事件中创建 n 个声子的量子过程; 有限温度下则允许声子的湮灭与产生并存.

特别地, 零声子项 ($n = 0$) 对应纯弹性散射过程, 其动态响应函数在 $\omega = 0$



处呈现 δ 函数峰:

$$S_0(\mathbf{Q}, \omega) = 2\pi\delta(\omega)N \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q}, \mathbf{G}} e^{-2W(\mathbf{G})} |\nu(\mathbf{G})|^2, \quad (4.46)$$

该式再次给出布拉格衍射的严格选择定则: 仅当 $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$ 时存在弹性散射信号, 与运动学理论和弹性散射结论式(4.39)完全自治. 不仅如此, 该式还反映了原子涨落调制效应: 德拜-沃勒因子 $e^{-2W(\mathbf{G})}$ 定量表征原子热运动导致的衍射强度衰减. 这种衰减可等效理解为原子位置存在 $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ 量级的空间模糊化²², 其模糊化程度通过 $\langle u^2 \rangle$ 与倒空间分辨率 $|\mathbf{G}|$ 的耦合作用体现.

22: 类比实空间高斯分布 $e^{-x^2/(2\langle u^2 \rangle)}$ 的傅里叶变换 $e^{-(u^2)G^2/2}$, 详见习题.

实验上, X 射线波长 $\lambda \sim 0.1 \text{ nm}$ 的亚埃量级特性使其对原子位置涨落具有原子尺度的探测灵敏度 ($\delta x \sim \lambda/2\pi \sim 0.016 \text{ nm}$). 通过采集不同倒格矢 \mathbf{G} 对应的衍射峰强度 $I(\mathbf{G}) \propto e^{-2W(\mathbf{G})}$, 可提取衍射德拜-沃勒因子 $2W(\mathbf{G})$ 随倒空间坐标的依赖关系, 进而通过张量微分提取原子均方位移张量

$$\langle u^a u^b \rangle = \frac{\partial^2 W}{\partial G_a \partial G_b}, \quad (4.47)$$

其中 a, b 表示笛卡尔坐标分量. 对于各向异性体系 (如正交或单斜晶系), 需通过非对称衍射几何测量多个独立 \mathbf{G} 方向的 $2W(\mathbf{G})$ 值, 利用最小二乘法解耦振动张量的非对角项²³.

23: 具体实验方案参见《International Tables for Crystallography》Volume C 第 4.3.3 节

现代同步辐射光源 (如欧洲 X 射线自由电子激光器 EuXFEL) 的毫电子伏特级能量分辨率 ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) 可将 $\langle u^2 \rangle$ 的测量精度提升至 10^{-4} \AA^2 量级. 结合反常散射技术 (anomalous scattering) 在元素吸收边附近的衍射测量, 可实现化合物中不同原子物种的振动特性解耦²⁴. 这种原子级分辨的振动谱学能力, 使得 X 射线衍射技术在纳米晶界动力学 (界面原子振幅增强效应)、高温超导相变 (声子软化监测) 等前沿领域发挥关键作用.

24: 例如在 Fe 的 K 边 (7.1 keV) 测量 FeO_2 中 Fe 与 O 的振动异质性

考虑单声子过程 ($n = 1$) 的贡献, 首先需将原子位移算符用声子简正坐标展开. 根据简谐近似下的晶格动力学理论, 声子模态 qs (波矢 \mathbf{q} 与支指标 s) 对应的简正坐标为

$$Q(qs) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(qs)}} [a(qs) + a^\dagger(-qs)],$$

其中 $a^\dagger(qs)$ 与 $a(qs)$ 分别为声子的产生与湮灭算符. 原子位移场可展开为格点位置的函数:

$$\mathbf{u}_R = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{qs} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(qs)}} [a(qs) + a^\dagger(-qs)] \hat{\mathbf{e}}(qs) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}},$$

此处 $\hat{\mathbf{e}}(qs)$ 为声子极化矢量, 满足正交归一条件 $\hat{\mathbf{e}}(qs) \cdot \hat{\mathbf{e}}^*(qs') = \delta_{ss'}$.

关联函数的计算需考虑格点平移对称性 $\langle\langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle\rangle = f(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)$, 具体



展开为

$$\begin{aligned} & \langle\langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle\rangle \\ &= \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{q}_s, \mathbf{q}'_s} \sqrt{\frac{\hbar^2}{4\omega(\mathbf{q}_s)\omega(\mathbf{q}'_s)}} \\ & \times \langle\langle [a(\mathbf{q}_s, t) + a^\dagger(-\mathbf{q}_s, t)] [a(\mathbf{q}'_s) + a^\dagger(-\mathbf{q}'_s)] \rangle\rangle \\ & \times \hat{\epsilon}(\mathbf{q}_s) \hat{\epsilon}(\mathbf{q}'_s) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}'}. \end{aligned}$$

利用平移对称性约化后仅需要保留 $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$ 项. 同时注意海森堡绘景中声子算符的时间演化规律

$$a(\mathbf{Q}_s, t) = e^{-i\omega(\mathbf{Q}_s)t} a(\mathbf{Q}_s, 0), \quad (4.48)$$

并结合热平衡系综下声子数算符的统计平均 $\langle\langle a^\dagger(k)a(k') \rangle\rangle = n(k)\delta_{kk'}$ (其中 $n(k) = [e^{\hbar\omega(k)/k_B T} - 1]^{-1}$ 为玻色-爱因斯坦分布), 非对角项因相位快速振荡而相消, 仅保留声子数算符的统计平均项

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathbf{u}_R(t) \mathbf{u}_{R'}(0) \rangle\rangle &= \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{q}_s} \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{q}_s)} \hat{\epsilon}(\mathbf{q}_s) \hat{\epsilon}^*(\mathbf{q}_s) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \\ & \times [e^{-i\omega(\mathbf{q}_s)t} (n(\mathbf{q}_s) + 1) + e^{i\omega(\mathbf{q}_s)t} n(\mathbf{q}_s)]. \end{aligned}$$

其中 $n_s \equiv n(\mathbf{q}_s) = [e^{\hbar\omega(\mathbf{q}_s)/k_B T} - 1]^{-1}$ 为玻色-爱因斯坦分布函数.

最终得到单声子过程的动态结构因子

$$\begin{aligned} S_1(\mathbf{Q}, \omega) &= e^{-2W(\mathbf{Q})} |v(\mathbf{Q})|^2 \sum_s \frac{\hbar^2 \mathbf{Q} \cdot \hat{\epsilon}(\mathbf{Q}_s) \hat{\epsilon}^*(\mathbf{Q}_s) \cdot \mathbf{Q}}{2M\hbar\omega(\mathbf{Q}_s)} \\ & \times 2\pi [\delta(\omega - \omega(\mathbf{Q}_s))(n(\mathbf{Q}_s) + 1) + \delta(\omega + \omega(\mathbf{Q}_s))n(\mathbf{Q}_s)]. \end{aligned} \quad (4.49)$$

根据能量-动量守恒关系, 散射过程中试探粒子的能量转移 $\hbar\omega = E_f - E_i$ 需与晶格振动量子交换精确匹配. 式(4.49)中的动态响应函数包含两个特征峰: 当 $\delta(\omega - \omega(\mathbf{Q}_s))$ 项主导时, 对应试探粒子损失能量 $\hbar\omega$ 以激发一个 \mathbf{Q}_s 模态的声子, 此即斯托克斯过程²⁵, 其强度正比于 $n(\mathbf{Q}_s) + 1$, 其中“+1”源于量子真空涨落的贡献; 而当 $\delta(\omega + \omega(\mathbf{Q}_s))$ 项起作用时, 描述试探粒子通过吸收材料中已存在的 \mathbf{Q}_s 声子获得能量 $\hbar\omega$, 称为反斯托克斯过程²⁶, 此时强度仅依赖于热激发的声子数 $n(\mathbf{Q}_s)$.

特别地, 在绝对零度极限 ($T \rightarrow 0$ 时 $n(\mathbf{Q}_s) \rightarrow 0$), 反斯托克斯过程因缺乏可吸收的声子而消失, 但斯托克斯过程仍保持有限强度——这揭示了量子力学中声子场的零点涨落即使在基态仍对散射过程产生可观效应. 这种量子效应使得非弹性中子散射成为探测晶格量子涨落的有力工具.

根据式(4.49)中与 $\mathbf{Q} \cdot \hat{\epsilon}(\mathbf{Q}_s)$ 相关的二次项, 可定义声子模式相关的有效质量张量

$$M_*^{-1}(\mathbf{Q}_s) = \frac{\hat{\epsilon}(\mathbf{Q}_s) \hat{\epsilon}^*(\mathbf{Q}_s)}{M}, \quad (4.50)$$

该表达式暗示只有纵向声子, 满足 $\hat{\epsilon}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q} \neq 0$, 才能参与散射过程. 然而, 动力学矩阵 $D(\mathbf{q})$ 的周期性特征 [见式《晶体中原子的运动》(3.30)]

$$D(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = D(\mathbf{q}), \quad (4.51)$$

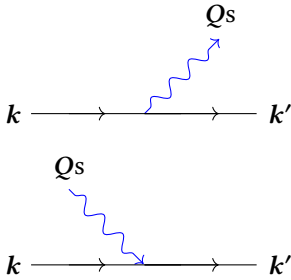


图 4.5: 单声子斯托克斯和反斯托克斯过程.

25: Stokes process

26: anti-Stokes process



允许将极化矢量延拓至整个倒空间 $\hat{\epsilon}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, s) = \hat{\epsilon}(\mathbf{q}, s)$, 类似于能带理论中的约化区方案. 此时, 即使横向声子 ($\hat{\epsilon}(\mathbf{q}s) \cdot \mathbf{q} = 0$) 在高阶布里渊区 ($\mathbf{G} \neq 0$) 仍可能参与散射, 因为 $(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \hat{\epsilon}(\mathbf{q}s) \neq 0$ 的情况可能成立²⁷.

这种 $\mathbf{G} \neq 0$ 的散射事件被称为 Umklapp 过程 (U 过程)²⁸, 而 $\mathbf{G} = 0$ 的情况则对应正常过程 (N 过程). 单声子非弹性散射的动量守恒条件因此扩展为

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} \pm \mathbf{q}, \quad (4.52)$$

这与能带理论中电子-声子耦合的动量选择定则具有形式相似性, 区别在于有效质量近似通常忽略 U 过程的贡献.

实验观测中, 散射谱的组成遵循层级结构: 弹性峰 (S_0 项) 反映晶格静态结构, 其强度受德拜-沃勒因子调制; 单声子非弹性峰 (S_1 项) 通过双 δ 函数映射声子色散 $\omega(\mathbf{Q}s)$ 及极化特性; 多声子连续谱 ($S_{n \geq 2}$ 项) 则需借助高阶微扰计算或分子动力学模拟解析. 这种分层特征使得非弹性散射成为解码晶格动力学的多尺度探针.

27: 实验上观测此类信号需在非第一布里渊区进行动量转移扫描

28: 德语“Umklapp”意为折叠, 描述动量跨越布里渊边界的“折返”效应

4.4 声子输运现象

[暂无内容]

4.5 本章小节

本章从简谐近似下的晶格动力学理论出发, 系统阐述了声子作为玻色型准粒子对晶体热力学性质、电磁响应及实验可观测效应的支配作用, 建立了从微观振动模式到宏观物性的完整理论框架. 以下从三个维度总结本章的核心内容, 并展望该领域的未来发展方向.

基于声子气体的玻色-爱因斯坦统计, 我们导出了晶体热容的量子理论. 德拜 T^3 定律在低温区的成功, 源于对简谐声学支色散 $\omega = v|\mathbf{q}|$ 的积分处理; 而高温下的杜隆-珀蒂定律则对应经典能量均分. 这一跨越量子与经典的行为, 深刻揭示了声子激发的温度依赖性. 通过引入格林乃森参数 $\gamma_{qs} = -\partial \ln \omega_{qs} / \partial \ln V$, 我们建立了非谐效应与宏观热力学响应的定量联系: 格林乃森状态方程 $P = -\partial E_0 / \partial V + \bar{\gamma} E_T / V$ 将压强分解为零温晶格势能与热激发声子贡献的竞争, 而格林乃森关系 $\alpha / \kappa_T = \bar{\gamma} c_V$ 则统一描述了热膨胀系数、等温压缩率与比热的关联. 严格简谐晶体 $\bar{\gamma} = 0$ 的预言——零热膨胀——反衬出实际材料中非谐效应的普遍存在, 而负热膨胀材料 (如立方冰) 的发现更拓展了热力学性能设计的维度.

离子晶体中长波光学声子与电磁场的耦合, 通过黄昆方程实现了晶格动力学与电动力学的自洽统一. Lyddane-Sachs-Teller 关系 $\omega_L^2 / \omega_T^2 = \epsilon(0) / \epsilon(\infty)$ 深刻揭示了介电响应与声子频率的内在关联, 而极化激元作为光子-横光学声子的混合激发, 其色散关系中的反交叉特征和剩余射线带 (Reststrahlen band) 的形成, 为红外光谱识别离子晶体提供了理论依据. 这一理论框架不仅解释了经典电磁学中的介电极化机制, 更为理解拉曼散射、非线性光学等现象奠定了微观基础.



基于费米黄金律的散射理论为声子探测提供了统一的微观描述. 动态结构因子 $S(Q, \omega)$ 作为联系实验与理论的核心量, 其展开式中的各项具有清晰的物理诠释: 零声子项对应弹性布拉格衍射, 强度受德拜-沃勒因子调制; 单声子项通过能量-动量守恒 $\hbar\omega = \pm\hbar\omega_{qs}$ 直接映射声子色散, 区分斯托克斯 (声子产生) 与反斯托克斯 (声子湮灭) 过程; 多声子连续谱则反映高阶非谐效应. Umklapp 过程的引入将动量选择定则扩展至整个倒空间, 使得高阶布里渊区的声子激发成为可能. 中子非弹性散射、X 射线非弹性散射及超快光谱等技术, 正是通过测量 $S(Q, \omega)$ 实现声子态的动量-能量分辨表征.

晶格动力学研究正站在理论与技术深度融合的新起点, 以下几个方向展现出蓬勃的生命力.

拓扑声子学. 受拓扑能带理论的启发, 研究人员发现声子体系也可呈现非平庸的拓扑态. 通过设计特定的晶体结构或利用外场调控, 可实现受拓扑保护的声子边界态, 这类态对缺陷和扰动具有鲁棒性, 为声学信息传输和新型声波器件提供了全新原理. 拓扑声子绝缘体、外尔声子等概念的提出, 正在重塑对晶格振动分类的认知.

低维材料热运输. 石墨烯、氮化硼等二维材料展现出超高热导率或显著的热整流效应, 其背后独特的声子散射机制——如长声学支的线性色散、面外弯曲模的二次色散、以及边界效应导致的尺寸依赖——为热管理材料的设计开辟了新思路. 理解并调控这些机制, 对电子器件散热和热电能量转换具有重要应用价值.

超快声子动力学. 飞秒激光泵浦-探测技术的进步使得实时观测声子模式的相干演化成为可能. 通过追踪电子-声子耦合的超快过程, 不仅可以揭示能量弛豫的微观路径, 还可实现声子态的相干操控, 为量子声子学奠定基础. 在极端条件 (高压、低温) 下, 声子软化与结构相变的关联研究也取得重要突破.

计算方法革新. 基于密度泛函微扰理论的第一性原理晶格动力学计算, 结合机器学习原子间势的分子动力学模拟, 正突破传统方法的时空尺度限制. 这些工具使得预测复杂材料的声子谱、非谐热导率及有限温度自由能成为可能, 加速了新材料的理性设计.

未来, 晶格动力学研究将继续向多学科交叉方向深化. 从简谐近似出发但不断超越其局限的理论发展, 与同步辐射、自由电子激光、中子源等大科学装置的技术进步相结合, 必将推动声子工程在能源、信息和量子技术领域的创新应用, 使我们对“晶体中原子的运动”这一古老而常新的课题获得更加深入的理解.

