第三章

晶格振动和晶体的热学性质

分子、原子都在不停地运动

气体、固体、液体的分子原子的运动形式不同

晶体中的分子原子在其平衡位置做微振动

原子间的相互作用使晶体中各个原子间的运动是相互耦合的、相互有关系的。

晶格系统可以看成是一个相互耦合的振动系统，这种运动就称为：

晶格振动**(Lattice Vibrations)**

或晶体振动（**Crystal Vibrations**）

绝热近似 — 用一个均匀分布的负电荷产生的常量势场来描述电子对离子运动的影响

晶格具有周期性，晶格的振动具有波的形式 —— 格波

格波的研究
—— 先计算原子之间的相互作用力
—— 根据牛顿定律写出原子运动方程，最后求解方程

晶格振动与晶体的热学性质密切有关

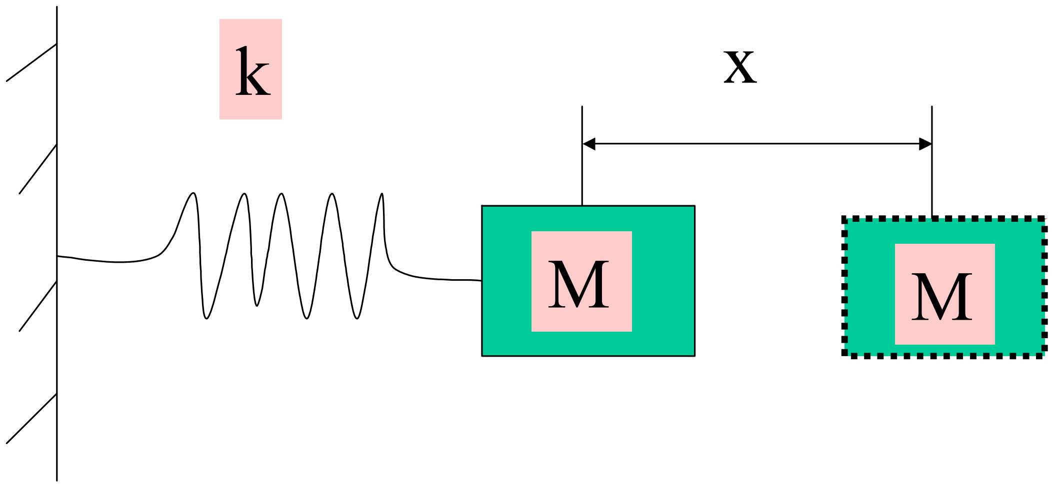
与电学、光学、介电等性质也密切有关。

但晶格的运动形式复杂

先考虑一维情况，再推广到三维情况。

3.1 一维布拉维晶格

简谐振子的运动方程：



显然；

$$F = -kx$$

弹簧的力常数**k;**

质量**M**；

离开平衡时的距离**x**；

运动方程：

$$F = ma = m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

解的形式：

$$x = A\sin(\omega t + \phi_0)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

频率：

$$f = \frac{\omega}{2\pi}$$

周期：

$$T = \frac{1}{f} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$$

动能：

$$E_{动}=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}\frac{(mv)^2}{m}=\frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

势能：

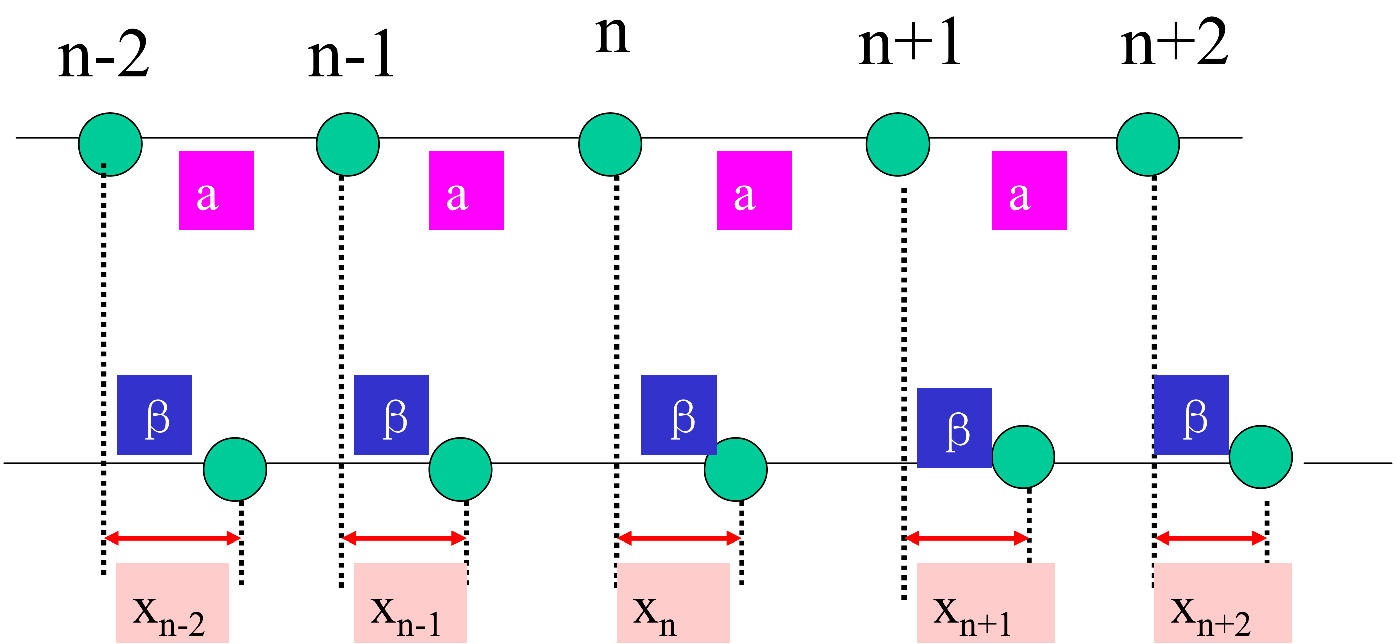
$$E_{势}=\frac{1}{2}kx^2$$

总能量(哈密顿量)：

$$E_{总}=E_{动}+E_{势}=\frac{1}{2}\frac{p^2}{m}+\frac{1}{2}kx^2$$

3.1.1、简谐近似

考虑一维单原子链：



设原子链为一维，则：

原子间距为*a*;

第n个原子的平衡位置为$r_n=na$

第n个原子离开平衡位置的位移为x_n

平衡位置时，两个原子间的互作用势能V(*a*)

发生相对位移 δ =x_n-x_{n-1} 后，

相互作用势能V=V(*a*+ δ)

$$V(a+\delta)=V(a)+\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{a_0}\delta+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{a_0}\delta^2+\text{高阶项}$$

简谐近似 —— 振动很微弱，势能展式中只保留到二阶项

相邻原子间的作用:

$$f=-\frac{\partial V}{\partial \delta}=-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{a_0}\delta=-\beta\delta$$

第n个原子离开平衡位置时受到的简谐振动力为：

$$F = [-\beta(x_n - x_{n-1})] - [-\beta(x_{n+1} - x_n)]$$

$$\therefore F = \beta(x_{n+1} - x_n + x_{n-1} - x_n)$$

$$\therefore F = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

$$\therefore m\frac{d^2x_n}{dt^2}=\beta(x_{n+1}-x_n+x_{n-1}-x_n) \qquad (3-1)$$

当m=1,2,3….N时，每一个原子均有和上式类似的方程

即有由N个方程组成的方程组

设方程的解为：

$$x_n = Ae^{i(\omega t - qr_n)} = Ae^{i(\omega t - qna)} \qquad (3-2)$$

式中：**A**为振幅、ω为角频率、

qna为位相因子

代入（3-1）式，则有：

方程的左端为：

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2}=m(i\omega)^2Ae^{i(\omega t-qna)}$$

方程的右端为：

$$\beta(x_{n+1}-x_n+x_{n-1}-x_n)$$
$$=\beta[Ae^{i(\omega t-q(n+1)a)}+Ae^{i(\omega t-q(n-1)a)}-2Ae^{i(\omega t-qna)}]$$

$$\therefore m(i\omega)^2Ae^{i(\omega t-qna)}$$
$$=\beta[Ae^{i(\omega t-q(n+1)a)}+Ae^{i(\omega t-q(n-1)a)}-2Ae^{i(\omega t-qna)}]$$

故有：

$$m(i\omega)^2 = \beta[e^{-iqa} + e^{iqa} - 2]$$

$$\therefore -m\omega^2 = 2\beta[\cos(qa) - 1]$$

$$\therefore \omega^2 = \frac{2\beta}{m}[1 - \cos(qa)] = \frac{4\beta}{m}\sin^2(\frac{1}{2}qa)$$

即与**n**无关，表明**N** 个联立方程都归结为同一个方程。

或者：只要ω与 q满足：

$$\therefore \omega^2 = \frac{2\beta}{m}[1-\cos(qa)] = \frac{4\beta}{m}\sin^2(\frac{1}{2}qa)$$

则：

$$x_n = Ae^{i(\omega t - qna)}$$

简谐近似下，格波是简谐平面波

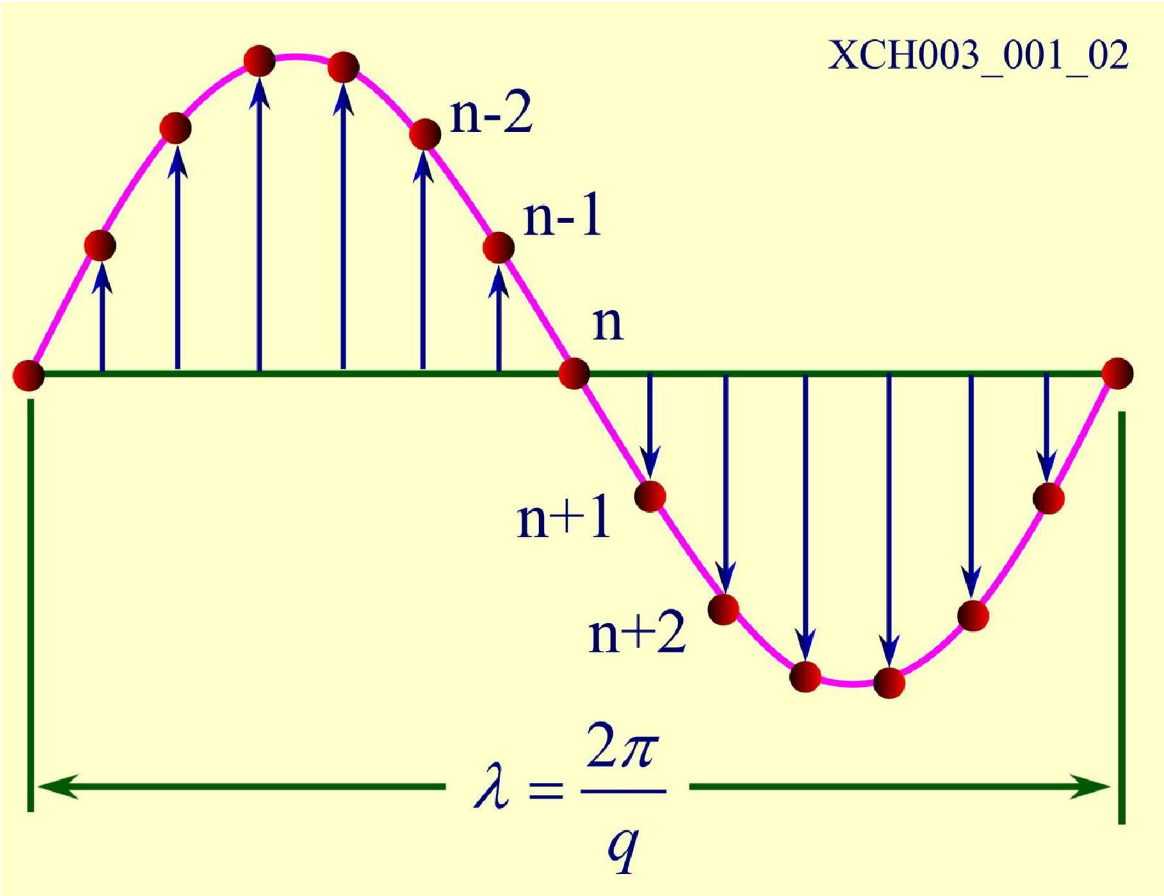
满足：

$$m\frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} - x_n + x_{n-1} - x_n)$$

格波的波形图

向上代表原子
沿*X*轴向右振动

向下代表原子
沿*X*轴向左振动



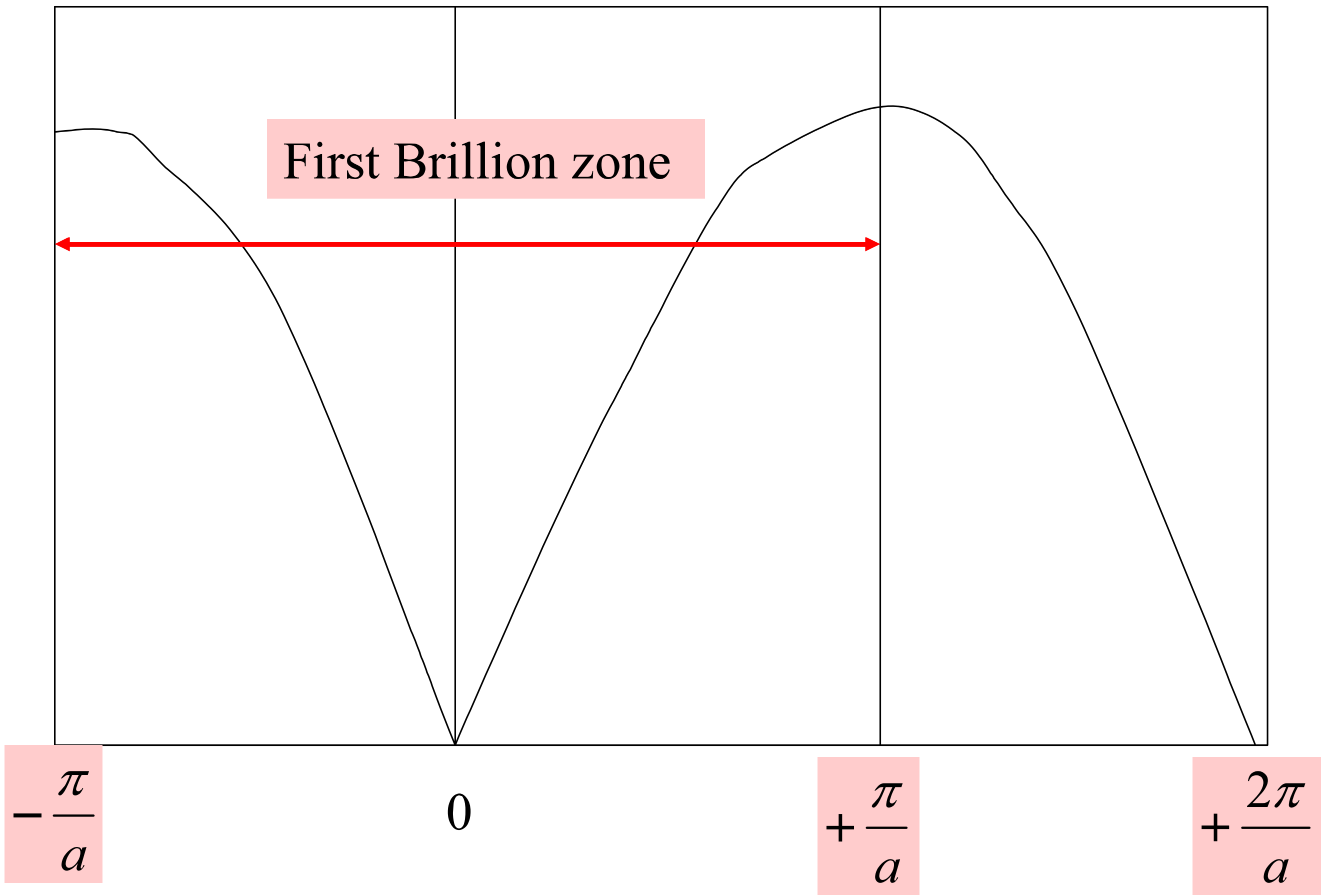
3.1.2 格波频率与波矢关系

$$\because \omega^2 = \frac{2\beta}{m}[1-\cos(qa)] = \frac{4\beta}{m}\sin^2(\frac{1}{2}qa)$$

ω 与 q的这种函数关系称为色散关系或色散曲线。

$$\therefore \omega = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}\left|\sin(\frac{1}{2}qa)\right|$$

ω与 q的函数关系如图所示：



可以证明：

$$\frac{d\omega^2}{dq} = \frac{2a\beta}{m}[\sin(qa)] = 0$$

$$\therefore q = \pm\frac{\pi}{a}$$

q的取值范围为：

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$$

q的取值区间称为**布里渊区**（**Brillion zone**）

$$x_n = Ae^{i(\omega t - qna)}$$ 的物理意义；

比较一般连续介质波：

$$x_n = Ae^{i(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda})}$$

x可以连续取值

$$x_n = Ae^{i(\omega t - qna)}$$

n只可以为整数

显然：

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

称为波矢（**wave vector**）

相邻原子的之间的位相差为 **qa**

注意到：

$$x_n = Ae^{i(\omega t - qna)} = Ae^{i(\omega t - q(na + 2\pi))}$$

即**qa**改变**2π**的整数倍，原子的振动是一样的。

这样，**q**的取值范围只需要控制在 $\pm\frac{\pi}{a}$ 之间即可。这个区间称为第一布里渊区。

3.1.3 晶格振动的色散关系

1、色散关系的特点

色散关系特点：

一是偶函数： $\omega(q) = \omega(-q)$，

二是周期函数：

$$\boxed{\omega(q) = \omega(q + \frac{2\pi}{a}s)}$$

这表明，当二个波矢相差为倒格矢的整数倍时，它们对应的频率是一样的。

色散关系的上述二个性质对更为复杂的晶格振动也是适用的。

它们实际上与晶格振动系统的对称性有关，前者涉及时间反演对称性，后者与晶格的周期结构有关。

$$\omega(q) = \omega(q + \frac{2\pi}{a}s)$$

由于色散关系的周期性，可以把它约化到第一（或简约）布里渊区中来表示。

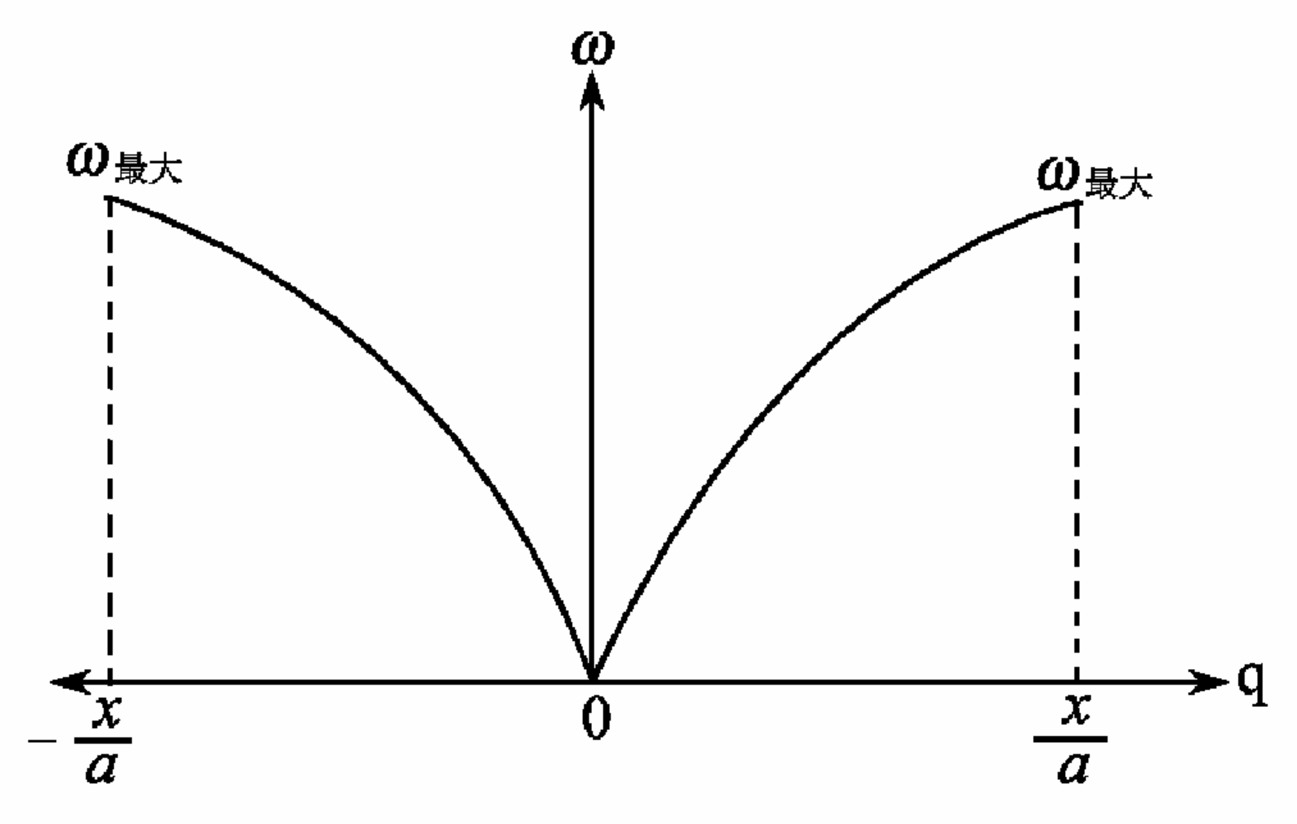
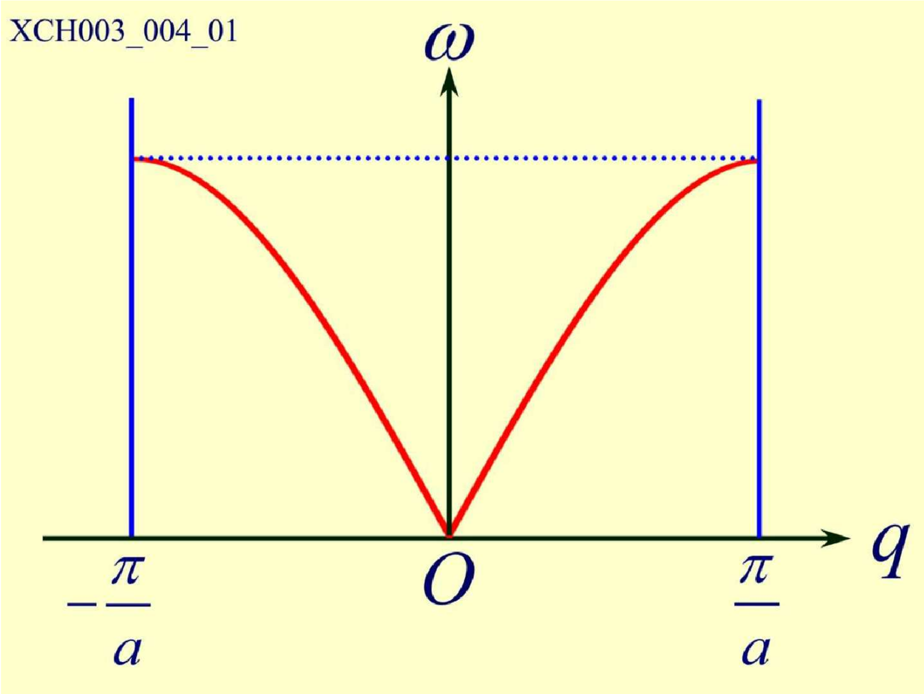


图3.2 单原子链的色散曲线

色散关系

频率极大值

频率极小值



只有频率在 $0 \le \omega \le 2\sqrt{\beta / m}$ 之间的格波才能在晶体中传播，其它频率的格波被强烈衰减

2、相速度和群速度

由于有色散关系，格波可用相速度和群速度来描述：

相速度： $v_p = \dfrac{\omega}{q}$ 群速度： $v_g = \dfrac{\partial \omega}{\partial q}$

相速度是指特定频率为ω，波矢为$\boldsymbol{q}$的波的传播速度；

群速度则描述平均频率为ω，平均波矢为$\boldsymbol{q}$的波包（波矢紧密相近的波群）速度，它表征能量和动量的传输速度。

3、长波和短波近似

在布里渊区中心附近（$q\to 0$），由于qa很小

$$\because \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \frac{qa}{2}$$

$$\therefore \omega(q) = \sqrt{\frac{\beta}{m}}\, qa$$

此时频率与波矢为线性关系。相速度与群速度相等，为与波矢无关的常数。

由于q取小值属于长波振动模，故上述线性关系为长波近似时的结果。

由于长波近似下，格波的波长远大于原子间距，晶格就象一个连续介质。

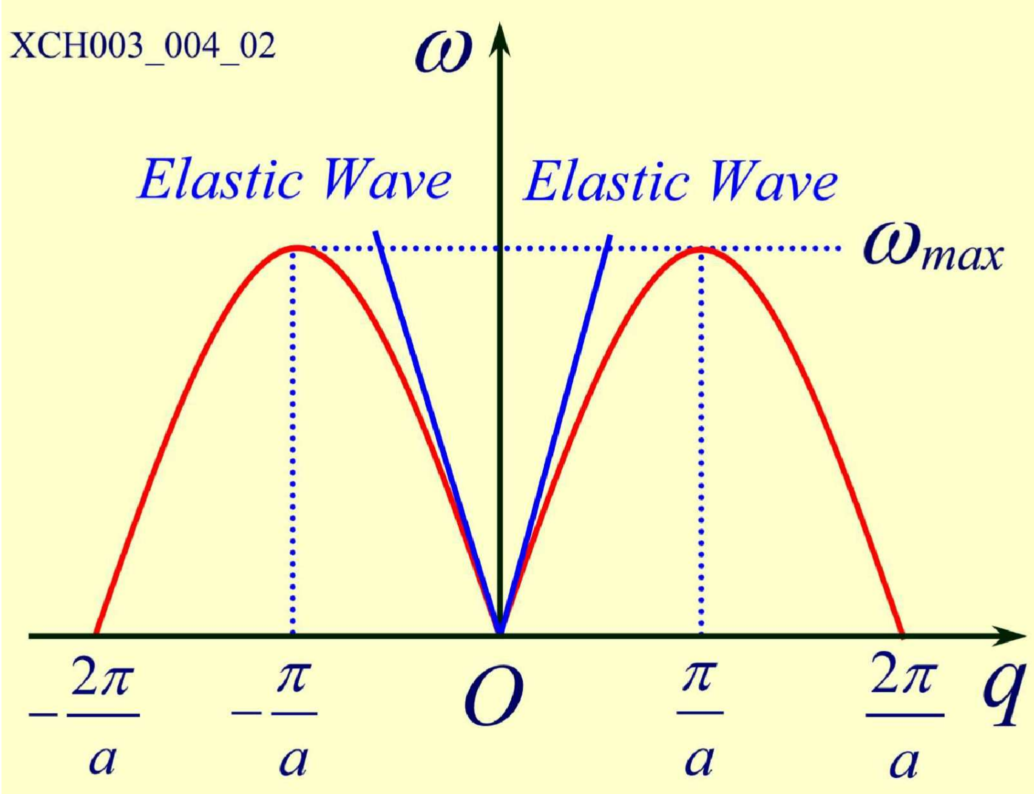
在连续介质中传播的波为弹性波，其波速为声速，它是与波矢无关的常数。

故单原子链中传播的长波近似下的格波叫声学波。

长波近似：

$q \to 0$

$\lambda >> a$



格波的色散关系与连续介质中弹性波的一致

在短波近似时，$(|q| \to \frac{\pi}{a})$ 频谱是非线性的。

群速度就与波矢有关：

$$v_g = \sqrt{\frac{\beta}{m}}\, a \left| \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

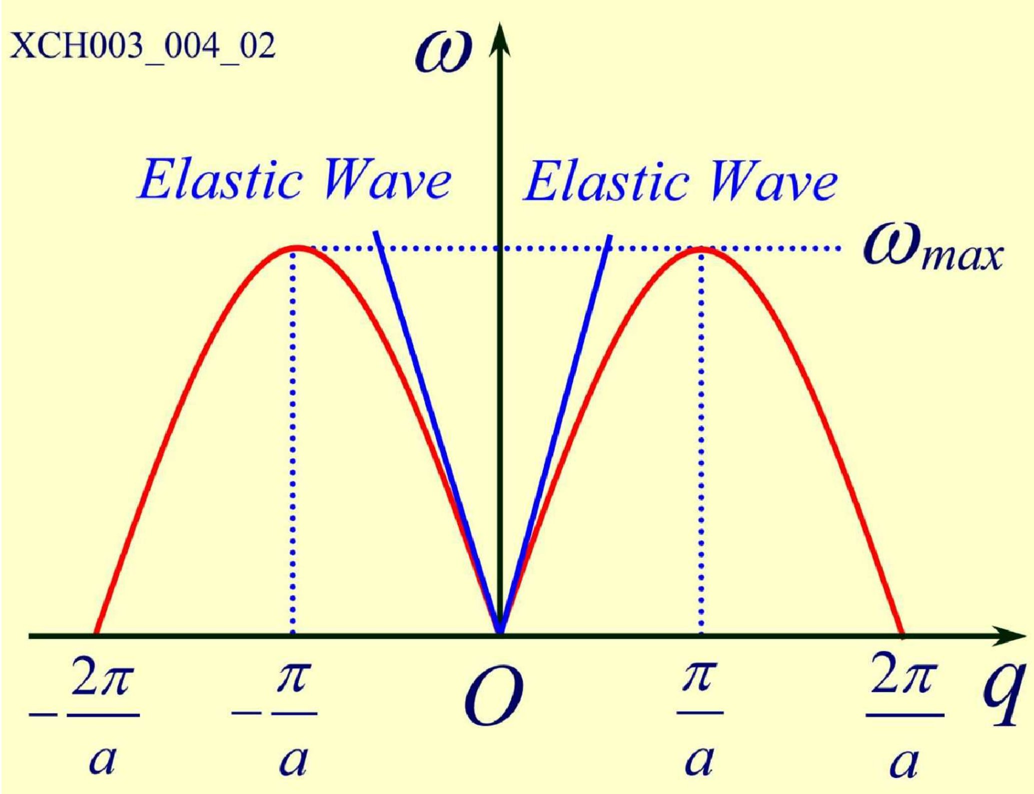
在短波极限： $q = \pm\frac{\pi}{a}$

$$\omega(\pm\frac{\pi}{a}) = \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

$$\boldsymbol{v_g = 0}$$

短波近似：

$$q \to \frac{\pi}{a}$$

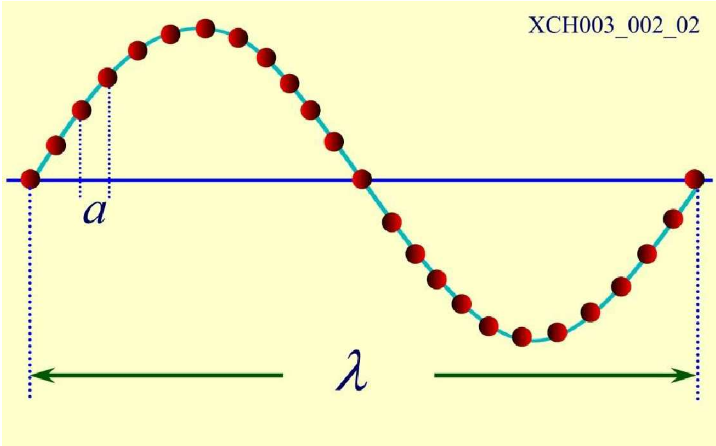


格波的色散关系与连续介质中弹性波的不一致；不同频率的格波传播速度不同。

长波极限下

$$q \to 0;\lambda \to \frac{2\pi}{q} \to \infty$$

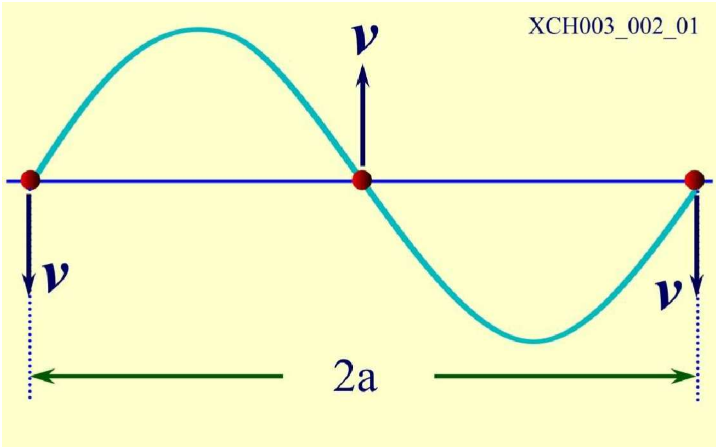
相邻两个原子振动相位差为**0**



晶格可看作是连续介质

短波极限下

$$q \to \frac{\pi}{a};\lambda \to \frac{2\pi}{q} \to 2a$$



相邻原子的振动相位相反

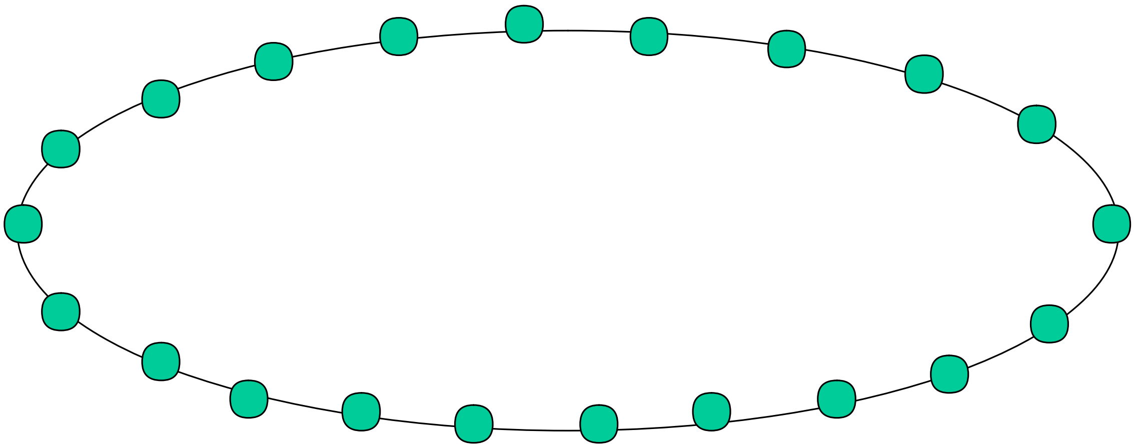
3.1.4 周期边界条件

对长度有限的原子链，必须考虑边界条件。

Born-Von Karman提出了周期边界条件：

由**N**个原子组成一个环状链——原子数目有限，但各原子完全等价。第**j**个原子的运动与第 **mN+j**个原子的运动情况完全一样。

一维链的Born-Von Karman条件：



在Born Von Karman条件下，第一个原子与第N+1个原子的运动状态一样：

$$x_1 = x_{N+1}$$

$$\because x_1 = Ae^{i(\omega t - qa)}$$

$$x_{N+1} = Ae^{i(\omega t - q(N+1)a)}$$

$$\therefore Ae^{i(\omega t - qa)} = Ae^{i(\omega t - q(N+1)a)}$$

因此：

$$1 = e^{iqNa}$$

$$\therefore q = n\frac{2\pi}{Na}$$

n为整数。

表明描述有限晶格振动状态的波矢**q**不能连续取值，只能取一些分立的值。

对一维布拉维晶格，

$$\because -\frac{\pi}{a} < q \le \frac{\pi}{a}$$

$$\therefore -\frac{\pi}{a} < n\frac{2\pi}{Na} \le \frac{\pi}{a}$$

$$\therefore -\frac{N}{2} < n \le \frac{N}{2}$$

对一维单原子链组成的布拉维晶格：

n的取值只能取从-N/2到N/2包括0在内的N个整数值。

q也只能取N个不同的值。

q的取值数目恰好等于晶体中原胞的数目。

每个**q**对应一个格波，

N为一维单原子链的自由度数，

表明已经得到了全部振动模。

3.2 一维双原子链

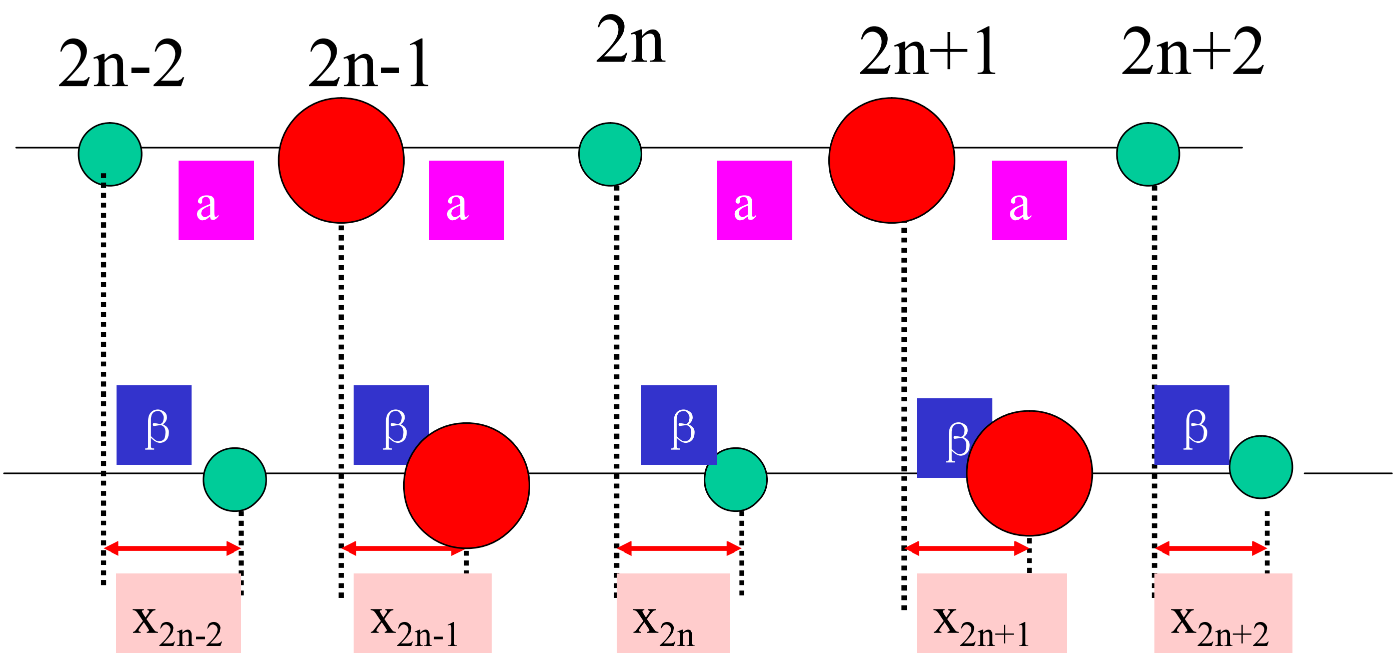
许多晶体的原胞里含有的原子数多于一个。

为了表示复式格子的晶格振动特性，考虑由两个不同原子组成的一维双原子链：

一维双原子链：

红色原子质量M

绿色原子质量m



对绿色原子：

$$m\frac{d^2x_{2n}}{dt^2}=\beta(x_{2n+1}-x_{2n}+x_{2n-1}-x_{2n})$$

对红色原子：

$$M\frac{d^2x_{2n+1}}{dt^2}=\beta(x_{2n+2}-x_{2n+1}+x_{2n}-x_{2n+1})$$

当原子链包含N个原胞（即有N个绿色原子和N个红色原子共2N个原子）时，应有2N个方程组成的联立方程组。

令方程有解：

$$x_{2n} = Ae^{i(\omega t - q2na)}$$

$$x_{2n+1} = Be^{i(\omega t - q(2n+1)a)}$$

代入

$$m\frac{d^2x_{2n}}{dt^2}=\beta(x_{2n+1}-x_{2n}+x_{2n-1}-x_{2n})$$

$$\therefore m(i\omega)^2 Ae^{i(\omega t-q2na)}=\beta[Be^{i(\omega t-q(2n+1)a)}$$
$$+Be^{i(\omega t-q(2n+1)a)}-2Ae^{i(\omega t-q2na)}]$$

因此：

$$-m\omega^2 A = \beta(e^{-iqa} + e^{iqa})B - 2\beta A$$

同理：

$$-M\omega^2 B = \beta(e^{-iqa} + e^{iqa})A - 2\beta B$$

方程组与**n**无关：

$$-m\omega^2 A = \beta(e^{-iqa} + e^{iqa})B - 2\beta A$$

$$-M\omega^2 B = \beta(e^{-iqa} + e^{iqa})A - 2\beta B$$

整理后得到：

$$(m\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta\cos(qa)B = 0$$

$$(M\omega^2 - 2\beta)B + 2\beta\cos(qa)A = 0$$

改写：

$$(m\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta\cos(qa)B = 0$$

$$2\beta\cos(qa)A + (M\omega^2 - 2\beta)B = 0$$

齐次方程组有非零解的条件是：

$$\begin{vmatrix} (m\omega^2 - 2\beta) & 2\beta\cos(qa) \\ 2\beta\cos(qa) & (M\omega^2 - 2\beta) \end{vmatrix} = 0$$

故：

$$(M\omega^2-2\beta)(m\omega^2-2\beta)-[2\beta\cos(qa)]^2=0$$

$$Mm\omega^4-2\beta(m+M)\omega^2+4\beta^2-4\beta^2\cos^2(qa)$$
$$=0$$

$$\therefore Mm\omega^4-2\beta(m+M)\omega^2+4\beta^2\sin^2(qa)=0$$

可以得到两个ω ²的值：

$$\omega^2\begin{cases}\omega_+^2\\ \omega_-^2\end{cases}=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1\pm\sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)}\right\}$$

把 ω_+^2,ω_-^2 代回方程组：

则有：

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{+} = -\frac{m\omega_{+}^{2} - 2\beta}{2\beta\cos(qa)}$$

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{-} = -\frac{m\omega_{-}^{2} - 2\beta}{2\beta\cos(qa)}$$

由格波解：

$$x_{2n} = Ae^{i(\omega t - q2na)}$$

$$x_{2n+1} = Be^{i(\omega t - q(2n+1)a)}$$

可知：相邻原胞之间的位相差为**2qa**

(原胞长度为**2a)**

如果把2qa改变2π倍，则原子的运动状态没有改变：

$$\therefore -\pi < 2qa \le +\pi$$

$$\text{或} -\frac{\pi}{2a} < q \le +\frac{\pi}{2a}$$

即为一维双原子链的布里渊区。在这个范围内任意一个q有两个格波解：频率为

$$\omega_+^2 \text{和} \omega_-^2$$

仍然采用周期性边界条件：

$$N(2qa) = 2n\pi \qquad (n\text{为整数})$$

$$\therefore q = \frac{2n\pi}{2Na} \qquad (n\text{为整数})$$

又因为：

$$-\frac{\pi}{2a} < q \le +\frac{\pi}{2a}$$

$$\therefore -\frac{\pi}{2a} < \frac{2n\pi}{2Na} \le +\frac{\pi}{2a}$$

$$\therefore -\frac{N}{2} < n \le +\frac{N}{2}$$

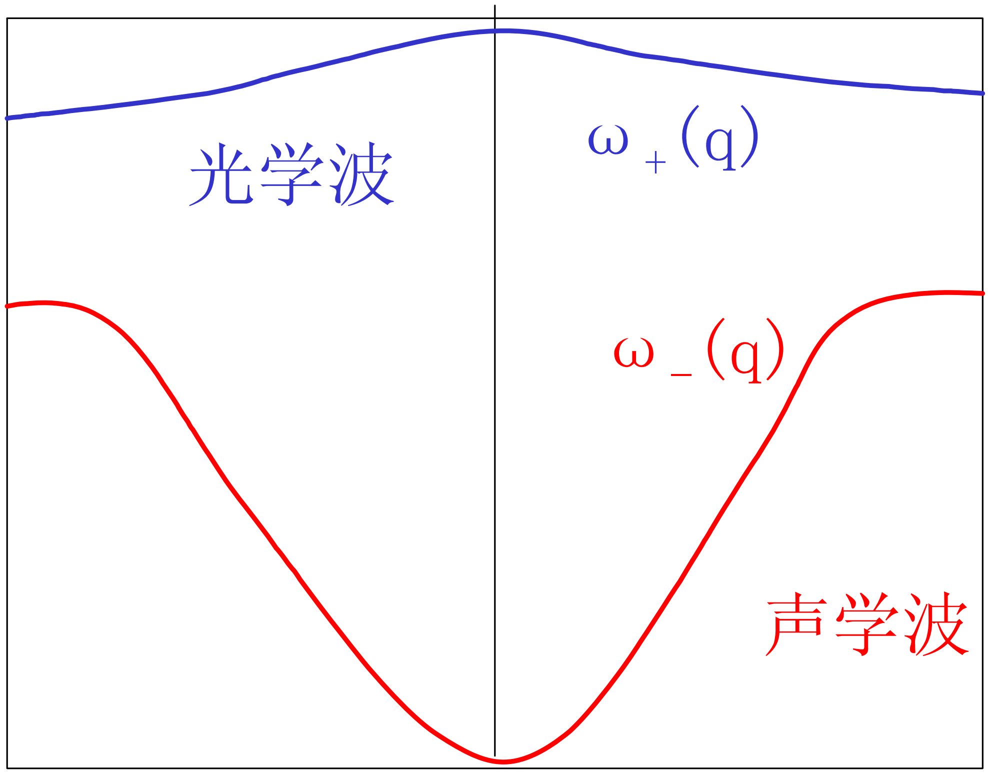
即**n**共有**N**个不同的取值：

由**N**个原胞（共含**2N**个原子）组成的的一维双原子链，**q**可以取**N**个不同的值，每个**q**对应两个解。

一共**2N**个不同的格波，数目正好等于链的自由度

得到了链全部的振动模式。

双原子链的色散关系：



3.2.2 晶格振动的一般结论

晶格振动的波矢数=晶体的原胞数

晶格振动的模式数=晶体的自由度数

一维单原子链，只有一支声学波

一维双原子链，有一支声学波、一支光学波

一般地：对m维空间

晶格振动的格波数=晶体的自由度数

其中有m支声学波，有m(n-1)支光学波

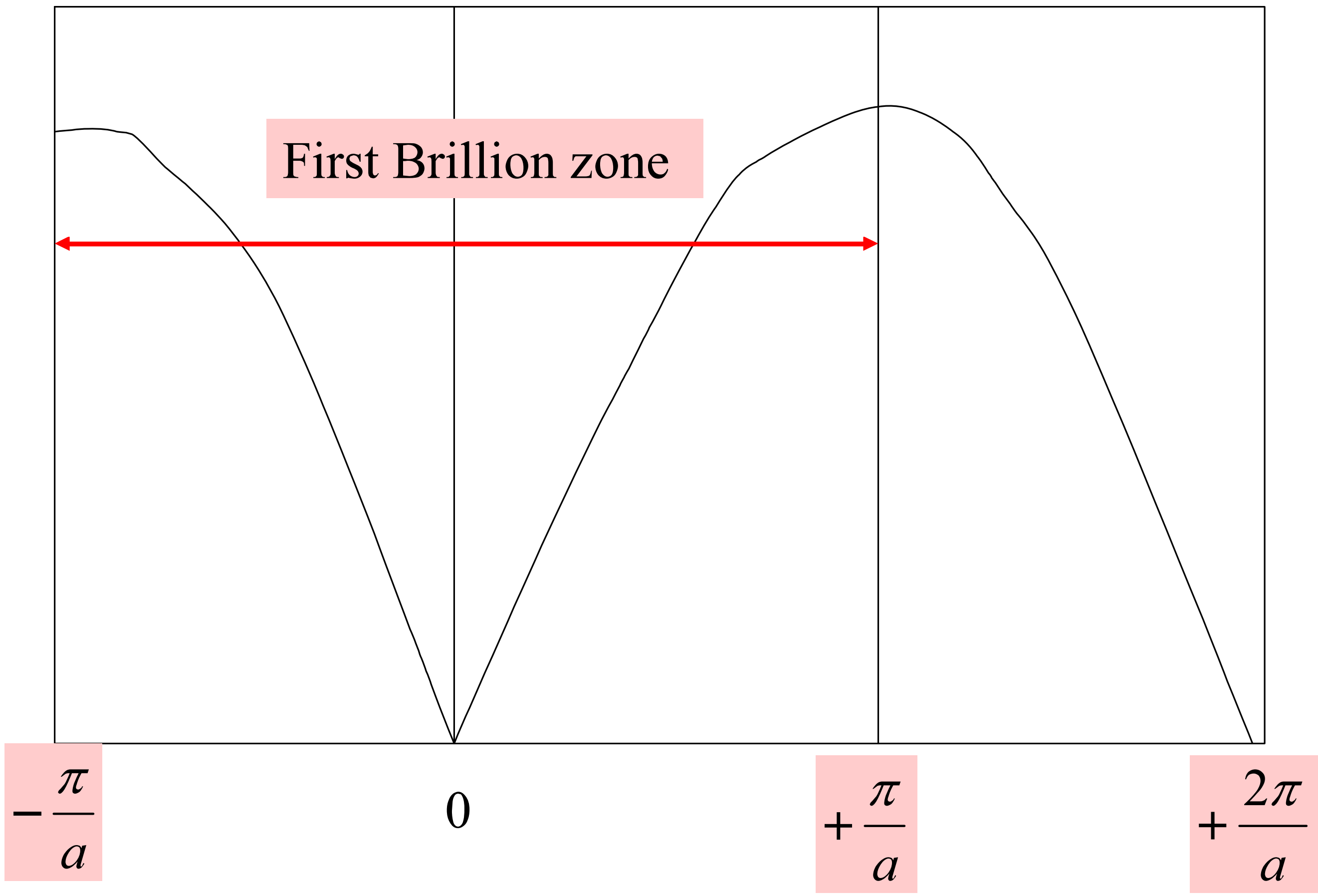
n为原胞中不同种类原子的个数

3.2.3 声学波与光学波

研究$\mathbf{q} \longrightarrow \mathbf{0}$时 $\omega(q)$ 的关系具有特殊意义：

对一维单原子链：

ω与 q的函数关系如图所示：



有：

$$\because \omega^2 = \frac{2\beta}{m}[1 - \cos(qa)] = \frac{4\beta}{m}\sin^2(\frac{1}{2}qa)$$

$$\therefore \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin(\frac{1}{2}qa)\right|$$

当

$$q << \frac{\pi}{a}\text{时，而}q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\therefore \frac{2\pi}{\lambda} << \frac{\pi}{a}\text{时，即}\lambda >> a$$

$$\therefore \sin(\frac{1}{2}aq) \approx \frac{1}{2}aq$$

显然；

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin(\frac{1}{2}qa)\right| \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\frac{1}{2}qa\right| = (a\sqrt{\frac{\beta}{m}})|q|$$

对于连续介质的弹性波，有：

$$\omega = c|q|$$

c为波速

表明当 $q << \frac{\pi}{a}$ 时

一维单原子链中的格波相当于连续介质中的弹性波。

如果相邻原子的相对位移为δ时，则：相对伸长为：$\frac{\delta}{a}$

相互作用力为： $F = \beta\delta = (\beta a)\frac{\delta}{a}$

其中：链的伸长模量为： βa

链的密度为： $\dfrac{m}{a}$

故：

$$c = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} = \sqrt{\frac{a\beta}{(\frac{m}{a})}} = \sqrt{\frac{\text{伸长模量}}{\text{密度}}}$$

即当把原子链看成是弹性波时，c为弹性波的波速。

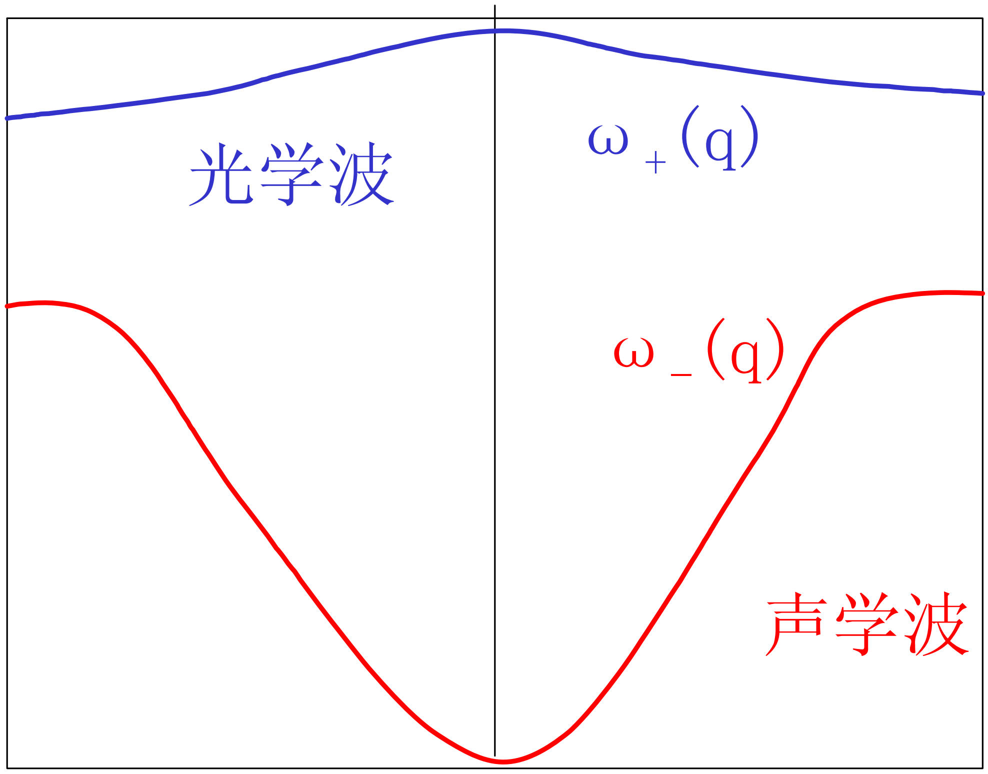
对一维双原子链，有：

$$\omega^2\begin{cases}\omega_+^2\\ \omega_-^2\end{cases}=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1\pm\sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)}\right\}$$

光学波：$\omega_+^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1+\sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)}\right\}$

声学波：$\omega_-^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1-\sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)}\right\}$

双原子链的色散关系：



对声学波：

当 $q \to 0$时$\omega_{-} \to 0$

注意 $$\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa) \approx \frac{4mM}{(m+M)^2}(qa)^2 << 1$$

$$\because \sqrt{1-x} \approx 1-\frac{1}{2}x$$

$$\therefore \sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)} \approx 1-\frac{2mM}{(m+M)^2}(qa)^2$$

$$\therefore \omega_-^2 = \beta\frac{m+M}{mM}\left\{1-\sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)}\right\}$$

$$\approx \beta\frac{m+M}{mM}\left[\frac{2mM}{(m+M)^2}(qa)^2\right]$$

$$= \frac{2\beta}{(m+M)}(qa)^2$$

或：

$$\therefore \omega_- = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}(aq) = (a\sqrt{\frac{2\beta}{m+M}})q$$
$$= cq$$

这里：

$$c = a\sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} = \sqrt{\frac{2\beta a}{\frac{m+M}{a}}} = \sqrt{\frac{\text{伸长模量}}{\text{密度}}}$$

其中：伸长模量=β (2a)

密度=（m+M/a）

即长声学波的频率正比于波数，就是把一维链看成是连续介质时的弹性波。

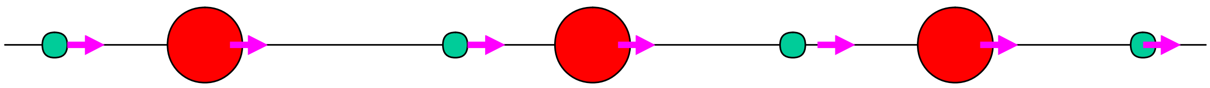
对于长声学波， $q \to 0$时$\omega_{-} \to 0$

$$\therefore (\frac{B}{A})_{-} = -\frac{m\omega_{-}^{2} - 2\beta}{2\beta\cos(qa)} \to 1$$

表明原胞里的两种原子的运动是一样的，振幅和位相都没有差别。

即长声学波代表了原胞的质心的振动，

而**q=0**时则代表了整个晶体的平动。



或者说声学波时两种原子是同向运动的。

对光学波：

$$\because \omega_+^2 = \beta \frac{m+M}{mM}\left\{1+\sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(qa)}\right\}$$

当$q=0$时

$$\therefore \omega_+^2 = \beta \frac{2(m+M)}{mM}$$

即与n无关，表明N 个联立方程都归结为同一个方程。

或者：只要ω 与 q满足：

$$\therefore \omega_+ = \sqrt{\frac{2\beta(m+M)}{mM}} = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$$

其中：

$$\mu = \frac{mM}{m+M}\text{为折合质量}$$

两种原子的振幅比为：

$$\because (\frac{B}{A})_+ = -\frac{m\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta\cos(qa)}$$

当$q \to 1$时，$\cos(qa) \to 1$

$$\therefore (\frac{B}{A})_+ = -\frac{m\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta\cos(qa)} = -\frac{m(\frac{2\beta}{\mu}) - 2\beta}{2\beta}$$

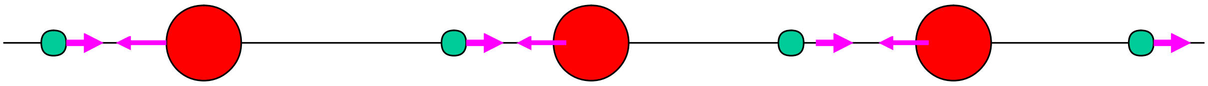
即当$q \to 0$时,

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{+} = -\frac{m}{\mu} = -\frac{m}{\dfrac{mM}{m+M}} \approx -\frac{m}{M}$$

表明原胞内的两个原子以相反的位相、不同的振幅进行振动。

$$Am + BM = 0$$

即光学波的长波极限描述的是同一原胞里的两个原子相对于质心的振动。



或者说光学波时两种原子是反向运动的。

作业：

一、P.82~83

3.1; 3.2;3.4;3.5;3.7

二、**Consider the normal modes of a linear chain in which the force constants between nearest-neighbor atoms are alternately C and 10C. Let the masses be equal, and let the nearest-neighbor separation be a/2. Please find** $\omega(q)$ at $q=0$ and $q=\pi/a$. Sketch in the dispersion relation by eye.