



国外优秀科技著作出版专项基金资助

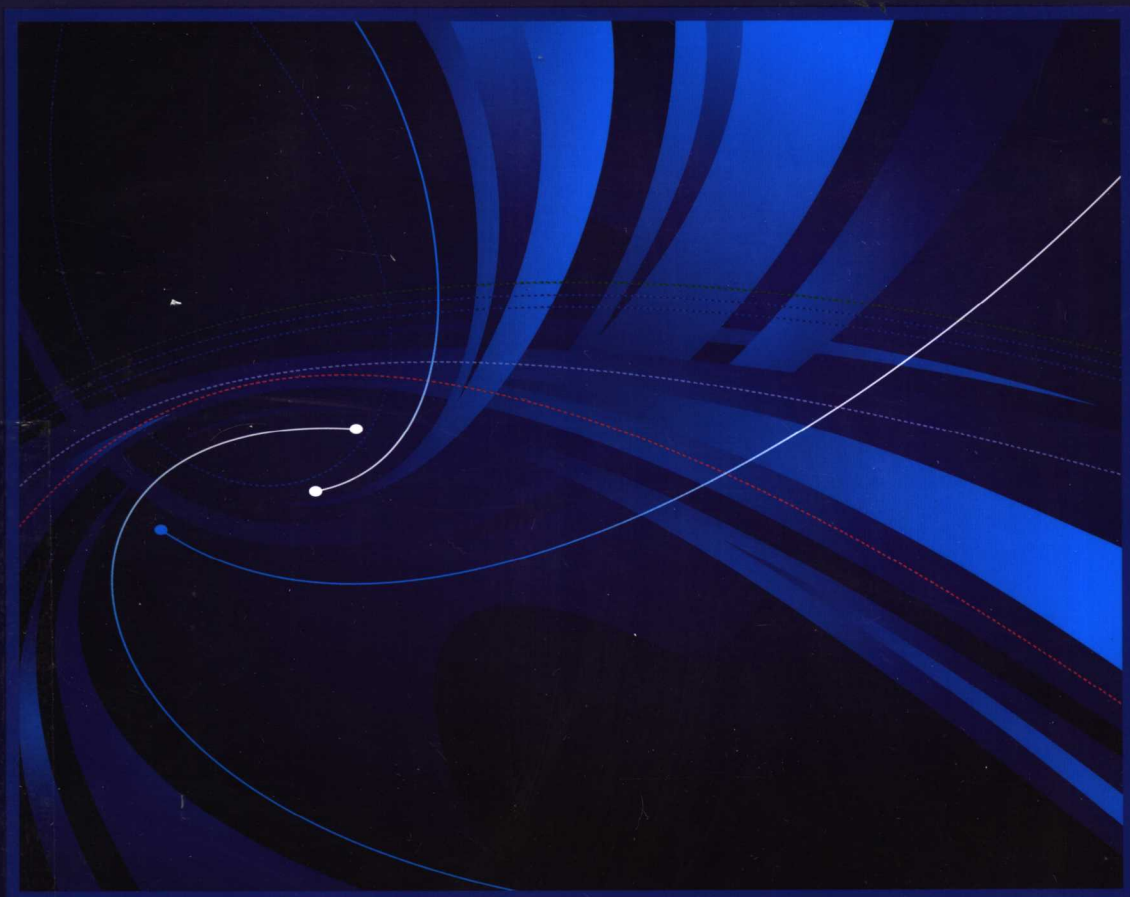
纳米力学基础

——从固态理论到器件应用

Foundations of Nanomechanics

—— *From Solid-State Theory to Device Applications*

[美] 安德鲁N. 克莱兰 (Andrew N. Cleland) 著 赵 军 刘竞业 译



化学工业出版社

本书描述了微观物体的力学性质,以建立宏观和微观两种力学研究方法之间的联系。本书不仅介绍了固体的经典力学和量子力学理论,还尝试对经典力学理论不适用,而必须采用量子力学理论解决的问题进行了讨论,比如纳米尺度物体的力学性质。本书还尝试把固体的连续介质理论与原子理论结合起来,并揭示量子力学的作用原理及适用场合,尤其是当系统尺寸减小到量子能级很大以及热振动的作用非常重要时。

本书适用于机械工程专业的本科生、研究生及相关科研人员。

图书在版编目(CIP)数据

纳米力学基础——从固态理论到器件应用/[美] 克莱兰(Cleland, A. N.); 赵军, 刘竞业译. —北京: 化学工业出版社, 2007. 7

书名原文: Foundations of Nanomechanics——From Solid-State Theory to Device Applications
ISBN 978-7-122-00621-9

I. 纳… II. ①克…②赵…③刘… III. 纳米材料-材料力学 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 086826 号

Authorized translation from the English language edition, entitled Foundations of Nanomechanics, ISBN 3-540-43661-8 by Andrew N. Cleland, published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, part of Spinger Science+Business Media, Copyright©2003 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Spinger-Verlag Berlin Heidelberg. CHINESE SIMPLIFIED language edition published by Chemical Industry Press, Copyright©2007.

本书中文简体字版由 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何内容。

ISBN 978-7-122-00621-9

责任编辑:程树珍
责任校对:蒋 宇

文字编辑:金玉连
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张17¼ 字数420千字 2007年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY (FFBEST)

管理委员会名单

名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪
潘德润 朱静华 王印海 龚七一
俸培宗 魏 然

委 员（按姓氏笔画顺序排列）：

王子镐	王心芳	王印海	王光建	王行愚
申长雨	冯 霄	冯孝庭	朱家骅	朱静华
刘振武	杨晋庆	李 彬	李伯耿	李学勇
李静海	吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	俸培宗	徐 宇	徐静安
黄少烈	曹 光	曹湘洪	龚七一	盛连喜
阎三忠	葛 雄	焦 奎	曾宝强	谭竹洲
潘德润	戴猷元	魏 然		

秘 书 长：魏 然

副 秘 书 长：徐 宇

译 者 序

本书是根据 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 出版的《Foundations of Nanomechanics》译出的。该书作者是微、纳米理论和应用研究领域的著名学者安德鲁 N. 克莱兰教授。

本书是关于研究微、纳米尺度物体的固体理论和力学行为领域非常新颖的一本书，同时又是从理论到实验再到制造的系统完整的参考书，既可以作为固体物理、力学、材料等专业本科生及研究生的教学参考书，对研究纳米尺度各种相关问题的科技工作者也有一定的借鉴价值。

在翻译过程中，译者修改了个别文字、公式、符号的错误，对某些非惯常的说法进行了说明。此外，对一些英文词不同的书有不同的译法，本书在翻译中的原则是全书统一。但限于理论和文字水平，在理论阐述和文字表达上会有不够准确之处，恳请读者批评。

本书在翻译和成稿过程中，得到了化学工业出版社工作人员和译者单位许多人的支持和帮助，张娅博士、梁军讲师等校读了部分章节，魏征博士对译稿作了全面的校核，提出了许多具体的修改意见，对本书的译文质量起到了重要作用。北京化工大学的硕士研究生刘浩、李清娟、刘英林等也做了大量的具体工作，在此译者一并表示衷心的感谢。

译者

2007 年 5 月

序

为什么还要写这样一本力学书？的确，目前已有很多经典力学书籍对固体在静力和时变力作用下的力学性能做了详尽的论述，且其中很多内容本书也有引用。然而这些书籍都是将固体视为连续介质，并未涉及量子力学，而且论述过程也只隐含了固体的原子本性，并未将其作为核心内容。另一方面，以固体的量子力学性质为主要内容的凝聚态物理学书籍，虽然详细描述了固体中的声波特性，包括其动力学和热性能，以及固体中与电子的相互作用，但是却未涉及物体的变形。

本书致力于描述微观物体的力学性质，以建立宏观和微观两种力学研究方法之间的联系。本书不仅介绍了固体的经典力学和量子力学理论，还尝试对经典力学理论不适用，而必须采用量子力学理论解决的问题进行了讨论，比如纳米尺度物体的力学性质。本书还尝试把固体的连续介质理论与原子理论结合起来，并揭示量子力学的作用原理及适用场合，尤其是当系统尺寸减小到量子能级很大以及热振动的作用非常重要时。

对于物理学家和工程师来说，这是一本关于固体力学的基本理论（包括静力学和动力学）的书籍。论述由简单的固体原子理论开始：第1章的讨论由两个处于束缚态的原子入手，然后扩展到三个原子和 N 个原子，解决一维原子链的问题；第2章从凝聚态物理的角度对三维绝缘体力学进行了微观描述；第3章介绍了固体中量子力学激发时声子的热性质和输运性质；第4~7章将微观力学与连续体力学结合，引入应力应变的概念，它们之间的相互影响以及变形体力学的控制方程，然后用连续介质力学方法处理静力学和动力学问题；第8章讨论了力学系统的噪声和耗散问题；第9~11章，描述了诸多纳米机械装置的实验过程，并对布图、纳米机械结构制造等技术进行了综述。

本书适宜高年级本科生和低年级研究生阅读，同时对工程师和科学家也有所帮助。读者应该掌握经典刚体力学（大学一年级的课程）的知识，并具备线性代数和微积分知识，熟悉梯度算子、散度算子以及矩阵的转置、对角化和取行列式等内容。不过读者并不需要具有固体力学的背景和半导体加工的知识（这是纳米器件加工的主要方法）。此外，每章内容之后都附有习题，习题的难度随题号增加。

关于书中符号的说明：斜罗马黑体表示矢量，如 $\mathbf{u}$ ；正黑体表示张量，如 $\mathbf{R}^{\bullet}$ ；斜罗马体表示标量，如 G ；带有罗马体下标的斜罗马体表示矢量或张量的分量，如 R_{ij} 。本书最后还附有常用符号表，包括国际单位制（SI）、厘米-克-秒制（CGS）的单位及相互之间的转换。

作者对那些读过本书的手稿并提出建议的人表示感谢，包括 Dr. Robert Knobel, Derek Barge 以及 Kang-kuen Ni。同时也感谢我的夫人 Ning 及孩子 Agnetta 和 Nicholas，是他们在本书写作的过程中给予了我耐心和关爱。

安德鲁 N. 克莱兰 (Andrew N. Cleland)

加州大学圣巴巴拉分校和洛杉矶分校

(Santa Barbara and Los Angeles)

7, 2002

● 本译文的张量采用 GB 3102.11—1993《物理科学和技术中使用的数学符号》的规定，用黑斜体表示。

目 录

1 引言：一维原子链	
1.1 双原子分子	1
1.1.1 外力	2
1.1.2 动力学特征	4
1.2 三原子链	5
1.2.1 作用于三聚体的外力	6
1.2.2 三原子链的应变	6
1.2.3 动力学过程	6
1.3 N 链节分子： N 个原子的一维链	8
1.3.1 简正坐标	10
1.3.2 相速度和群速度	12
1.3.3 固定边界条件	13
1.3.4 横向运动	13
1.4 具有光学模的一维链	16
1.5 一维链的量子力学和热力学	17
1.6 一维链的温度影响	18
1.6.1 N 原子链的比热容	19
1.6.2 热膨胀	21
1.7 简正模的量子算符	22
1.7.1 简谐振子的量子算符	22
1.7.2 N 原子链的量子力学算符	23
习题	24
2 二维和三维晶格	
2.1 晶格	26
2.2 二维晶体	27
2.3 三维晶体	28
2.3.1 单基晶体结构	29
2.4 周期函数	30
2.4.1 一维傅立叶级数	30
2.4.2 二维和三维傅立叶级数：倒格子	31
2.4.3 倒易空间点阵：实例	32
2.5 布洛赫定理	33
2.6 晶格点阵的经典理论	34
2.6.1 双原子相互作用势	36
2.6.2 二维和三维的边界条件	37
2.6.3 晶格的简正模	38
2.6.4 光频支声子	45
2.7 简正模的哈密顿函数	46
2.7.1 简正模的量子算符	47
2.8 与固体经典连续介质理论的联系	48
习题	51
3 声子气的性质	
3.1 声子气的比热容	53
3.1.1 基本热声子波长	57
3.2 作为粒子的声子：位置、动量和散射	60
3.2.1 声子的动量和能量	62
3.3 点缺陷处的声子散射	63
3.4 声子间的相互作用	66
3.4.1 声子间的相互作用：温度的影响	69
3.4.2 高阶声子间的相互作用	69
3.4.3 Akhiezer 效应	70
3.5 电子-声子散射	72
3.5.1 压电互作用	77
3.6 声子的热导率	79
3.6.1 玻耳兹曼方程	81
3.6.2 热传导的量子论	84
3.6.3 金属中的热导率	85
习题	87
4 应力和应变	
4.1 相对位移和应变	88
4.2 应变主轴	92
4.3 叠加原理	94
4.3.1 应变的欧拉定义	95
4.4 应力张量	95
4.4.1 应力张量的对称性	98
4.5 应力张量的性质	98
4.5.1 应力张量的变换	98
4.5.2 任意斜截面上的应力	99
4.5.3 应力主轴	100

4.6 任意形状的物体和非均匀应力	101
4.7 体力	102
4.7.1 考虑体力作用时的力矩平衡	102
习题	104

5 弹性关系

5.1 弹性响应的分类	106
5.2 线弹性响应	107
5.2.1 应力应变的六矢量表示法	108
5.2.2 弹性刚度	108
5.3 正交各向异性材料和各向同性材料	109
5.4 晶体材料	112
5.5 应变-应力关系	113
5.6 多晶体材料	115
5.7 结论	115
习题	115

6 固体的静变形

6.1 静变形固体的方程组	117
6.1.1 边界条件	118
6.2 拉力	119
6.2.1 受端部力梁的伸长	119
6.2.2 体力作用下梁的伸长	120
6.3 梁的弯曲	121
6.3.1 纯弯曲	122
6.3.2 轴线的位移	123
6.3.3 圣维南原理	124
6.4 梁的欧拉-伯努利理论	124
6.4.1 由局部载荷引起的剪力和弯矩	126
6.4.2 剪切位移	127
6.4.3 边界条件	128
6.4.4 集中力	128
6.4.5 一般弯曲问题的结果	129
6.5 受扭转梁	130
6.5.1 非圆截面柱体的扭转	131
6.6 二维问题	131
6.6.1 平面应变	131
6.6.2 平面应力	133
6.7 三维问题	134
习题	135

7 固体的动力学特性

7.1 简单振动方式: 梁的振动	137
7.1.1 纵向振动	137
7.1.2 圆柱体的扭转振动	140
7.1.3 纵向振动和扭转振动的应力和应变	142
7.1.4 弯曲振动	143
7.2 各向同性固体的动力学方程	147
7.3 无限大各向同性体中的波	149
7.3.1 膨胀波和旋转波	149
7.3.2 标量势 Φ 与矢量势 H	150
7.3.3 与时间相关的体力	151
7.4 无限大晶体中的波	153
7.4.1 晶体中的能量流和坡印廷矢量	154
7.5 半无限大各向同性体中的波	156
7.5.1 以法向入射的入射波	157
7.5.2 任意角度的入射波	158
7.5.3 瑞利波	161
7.6 平板中的波	162
7.6.1 平板中的剪切水平波	163
7.6.2 平板中波的一般问题	164
7.7 杆中的波	167
7.7.1 扭转波	168
7.7.2 纵波	168
7.7.3 弯曲波	169
7.8 小结	169
习题	169

8 力学系统中的耗散和噪声

8.1 朗之万 (Langevin) 方程	171
8.1.1 耗散和品质因数	173
8.1.2 衰减	174
8.2 非弹性固体的齐纳 (Zener) 模型	174
8.2.1 双级系统	175
8.3 热弹性松弛	176
8.4 声子的相互作用	177
8.4.1 金属中的耗散	178
8.5 纳米尺度及机械谐振器的耗散	179
8.5.1 受激励有阻尼的梁	180
8.5.2 耗散引起的振幅噪声	181

8.5.3 耗散引起的相位噪声	183
8.5.4 频率噪声	184
8.5.5 阿伦 (Allan) 方差	185
习题	185

9 实验纳米结构

9.1 一个简单的制造程序	186
9.2 挠性谐振器	187
9.2.1 高频挠性谐振器	187
9.2.2 非线性谐振器	191
9.2.3 两端自由谐振器	195
9.3 参数谐振器: Mathieu 振子	197
9.3.1 光参数谐振器	202
9.4 机械静电计	202
9.5 纳米结构中的热传导	204
9.6 电子输运与机械运动的耦合	205
9.7 磁共振力显微技术	207

10 纳米结构制造 I

10.1 材料	212
10.2 光刻原理	213
10.2.1 光学曝光	213
10.2.2 电子束曝光	215
10.2.3 聚焦离子束	219
10.2.4 扫描探针技术: AFM 和 STM	219
10.2.5 压印技术	220
10.2.6 自组装单层	221
10.3 干法刻蚀技术	221
10.3.1 等离子体刻蚀	221
10.3.2 反应离子刻蚀	222
10.3.3 反应气体的化学性质	223
10.3.4 硅和硅酸盐反应离子刻蚀	223
10.3.5 GaAs 和 CaAlAs 反应离子刻蚀	224

10.3.6 金属的反应离子刻蚀	225
10.3.7 反应离子刻蚀掩模	225
10.3.8 离子束刻蚀	225
10.3.9 终点检测	226
10.4 湿法刻蚀技术	227
10.4.1 硅刻蚀剂	228
10.5 薄膜沉积	231
10.5.1 薄膜的蒸发与溅射沉积	231
10.5.2 化学气相沉积	233
10.5.3 硅掺杂	236
10.5.4 离子注入法	237
10.6 隧道结制造: 悬浮掩模	238

11 纳米结构制造 II

11.1 体单晶硅纳米加工	240
11.1.1 硅再生长结构	242
11.2 外延异质结构的纳米加工	243
11.2.1 SIMOX 和 SLICE 晶片	243
11.3 多晶结构纳米加工	244
11.4 以 GaAs 异质结构为基础的纳米加工	245
11.5 临界点干燥	246

A 数学工具

A.1 标量、矢量、张量	248
A.1.1 矢量	248
A.1.2 张量	250
A.2 本征值与本征矢	251
A.3 狄拉克 δ 函数	252

B 应力与应变的相容关系

C 符号

参考文献	258
------------	-----

1 引言：一维原子链

本书的主要目的是阐述“纳米力学”。“纳米力学”是指纳米尺度物体的力学行为，即物体至少在一个维度上的尺寸远小于 $1\mu\text{m}$ 。这里不讨论已经在许多经典力学和量子力学文献中详细阐述过的，相对于物体质心运动和物体绕质心转动的刚体力学，主要集中讨论固体有外力和无外力下的静变形和动变形。同时也将讨论固体的一些热力学参数以及它们之间的联系，这些参数是由自谐振模式所决定的，例如热容和热导率，在微观结构中，运动需用量子力学表述。

本书的第一部分给出了理解所述内容的统一体系，并列举一些简单的例子来说明小尺度微粒是如何影响和改变物体整体性质的；第二部分说明一些制备纳米结构和测量纳米尺度物体性质的方法，并提供一些实际纳米器件的例子。

本章从一个非常简单的力学问题入手，即首先讨论由相互作用链接的双原子分子的力学问题。原子的运动被限定在一维，即沿着两个原子的连线方向运动，考虑对外力的响应，然后算出分子的固有谐振频率。接下来讨论类似的三原子问题，进而推广到更加普遍的 N 个原子的原子链问题。随着内容深入，进入到这些系统量子力学表述的讨论，最后以关于 N 个原子的原子链的热力学性质的理论结束本章。

1.1 双原子分子

考虑由两个原子构成的分子。两个原子约束只能在其连线上运动，即一个原子只能靠近或者远离另一个原子。假设原子间仅存在引力，这可能是由于原子带有的异种电荷而产生的静电引力，也可能是由于两个原子共用最外层电子的化学共价键作用，或者是称为范德华力（由每个原子内相互感应的偶极矩产生）的引力。无论哪种情况，假设两个原子间存在一个力 $f(r)$ ，它只取决于两个原子间的距离 r 。如果这个力只是引力，原子就会加速运动并融合到一起。然而这是不可能发生的，因为当两个原子距离非常近时，每个原子核周围的电子就会通过静电作用排斥另外一个原子，此外还受到有关同样体积空间的量子力学基本原理的限制。所以当两个原子非常靠近时引力变为斥力。

下面将看到，两原子间的作用势 $\phi(r)$ 要比由下式所定义的力 $f(r)$ 更加有用

$$f(r) = -\frac{d\phi}{dr} \quad (1.1)$$

注意此微分方程定义的势能有一个附加常数，这个常数是任意的且没有物理意义。势能也可以被描述为互作用力从零势点 r_0 开始，在位移 $r-r_0$ 上所做功的负值。

$$\phi(r) = -W = -\int_{r_0}^r f(r)dr \quad (1.2)$$

此关系式与式(1.1)等价。

作为一个特例,考虑雷纳德-琼斯的相互作用模型,该模型适用于受范德华相互作用力的原子。雷纳德-琼斯势有如下的表达式

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.3)$$

系数 A 决定引力的强度,系数 B 决定斥力的强度。与引力相关的因子 $1/r^6$ 是范德华力的特征,而斥力因子 $1/r^{12}$ 多少有些唯象。当原子相互靠近, r 很小的时候,斥力达到非常大,随着 r 的减小,斥力要比引力增长的快,而在 r 值较大时引力占主导。零势能的选择要求两个原子间的距离无限远时势能为零。与式(1.3)相对应的力表达式为

$$f(r) = 6\frac{A}{r^7} - 12\frac{B}{r^{13}} \quad (1.4)$$

图 1.1 画出了以距离 r 为变量的雷纳德-琼斯势和相应的力关系曲线,横轴以平衡间距 $r_0 = (2B/A)^{1/6}$ 为单位。在 $r=r_0$ 处力为零,势能有最小值。结合能 E_b 是势能最小值与两原子相距无穷远时势能的差值, $E_b = \phi(\infty) - \phi(r_0) = A^2/4B$ 。如果要破坏两个原子间的结合键,就必须将这些能量转移到原子上。

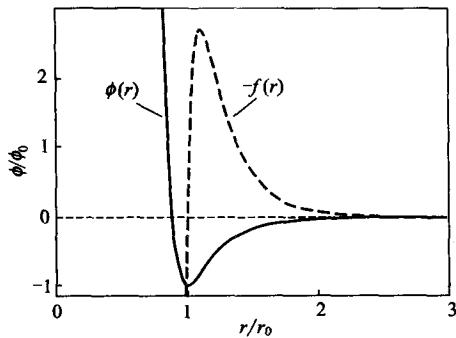


图 1.1 雷纳德-琼斯模型的相互作用力 $-f(r)$ 和势能 $\phi(r)$ 是距离 r/r_0 的函数(注意此处画出的是负值的力,以便正值与引力对应。

表示势能的纵轴以势能最小值 $\phi_0 = -\phi(r_0)$ 为单位)

雷纳德-琼斯势对于惰性气体原子间的作用给出了完善、定量的描述,如氩气、氦气、氙气。对于氩气分子 Ar_2 , 其平衡间距是 $r_0 = 3.8 \text{ \AA}$, 结合能是 $E_b = 10.4 \text{ meV} = 1.7 \times 10^{-21} \text{ J}^{[1]}$, 并可以写出常数 $A = 2r_0^6 E_b = 63 \text{ \AA}^6 \cdot \text{eV}$ 和 $B = r_0^{12} E_b = 9.4 \times 10^4 \text{ \AA}^{12} \cdot \text{eV}$ 。

室温下氩气的结合能比热能小, $k_B T = 26 \text{ meV}$ 。由于固态氩是通过前面所述的多键形成的,所以只有在低于 100 K 的低温情况下才能够形成固态氩。结合能在 $10 \sim 100 \text{ meV}$ 范围的范德华相互作用力很弱,然而平衡间距 r_0 对原子相互作用力是特定的。

对于固体中更强的离子键(静电的)、金属键、共价键作用的结合能会达到一到几十电子伏(约 $10^{-19} \sim 10^{-18} \text{ J}$),而不是几毫电子伏。但是这些结合键的类型并不像雷纳德-琼斯模型那样简单的参数化,而是需要更加复杂的方法来描述。然而,为了模拟其他的连接键,在雷纳德-琼斯模型中简单增加结合能也可以得到有意义的结果。正如将看到的,在许多情况下,正是在势能最小值附近的势能形式决定了固体重要的力学性能,并且这种形式对几乎所有不同键型是相同的。

1.1.1 外力

可以想像,对两个原子中的每一个原子施加等值、反向的外力 f_{ext} , 原子将会分开直到它们达到一个新的平衡点 r'_0 , 此时引力与外力平衡, $-f(r'_0) = f_{ext}$ 。如果外力大到超过了在图 1.1 中力 $-f(r)$ 的最大值,则平衡点不存在,并且两个原子将会彻底分开。

换一种方式理解,定义与外力相关的势 $\phi_{ext}(r) = -f_{ext}r$ 。应注意该外力势的零点选在 $r=0$ 处。两个原子均受外力作用,每个原子从 $r=0$ 处移到 $r/2$ 处,所以外力做功为势能的负值, $W = 2 \times f_{ext} \frac{r}{2}$ 。

那么总势能为 $U_{tot} = \phi(r) + \phi_{ext}(r)$ 。当 $f_{ext} = 0$ 时，总势能等于相互作用势能。当 f_{ext} 很小时总势能 U_{tot} 的最小值将会转移到一个新的平衡点 r'_0 ， f_{ext} 太大时将不存在最小值。在图 1.2 中画出了施加不同外力作用的势能曲线族，说明了势能的最小值是如何从 r_0 处移开直到 f_{ext} 足够大时消失（见习题 1.2）。

一旦施加外力， r'_0 处的势能最小值将变为亚稳态。如果原子可以跨过势垒并逃逸至无限远，那么原子将得到较低的总能量。这就产生了一个有趣的现象，在此情况下允许有非零温度，那么原子被热激发越过势垒就有一定的可能性。讨论量子力学隧穿效应时，会出现同样的问题，即允许原子穿过势垒而逃逸。

除了结合问题外，很有必要了解固体或者例子中的两个原子如何与很弱的力相对应，例如原子只是从它们的平衡点偏移非常小的距离，即从 r_0 到 r'_0 。可以用雷纳德-琼斯模型来看它是如何作用的。对于一个非常小的 f_{ext} ，用泰勒级数对平衡点非常小的位移展开近似相互作用势

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \phi(r_0) + \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3\phi}{dr^3} \right|_{r_0} (r - r_0)^3 + \dots \\ &\approx \phi(r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_{r_0} (r - r_0)^2\end{aligned}\quad (1.5)$$

由于 $d\phi/dr(r_0) = 0$ ，并且略去高阶项，得到二阶近似等式，因此对于相互作用势具有简谐势能近似，仅取决于偏离平衡点位移 $u = r - r_0$ 的二次项。

对于雷纳德-琼斯势，根据平衡间距和结合能得出的曲率为

$$\left. \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_{r_0} = 72 \frac{E_b}{r_0^2} \quad (1.6)$$

图 1.3 画出了雷纳德-琼斯势的简谐近似曲线。近似值对偏离平衡点位移量很小时的近似效果较好，但是随着位移量的增加这种近似描述迅速失效。

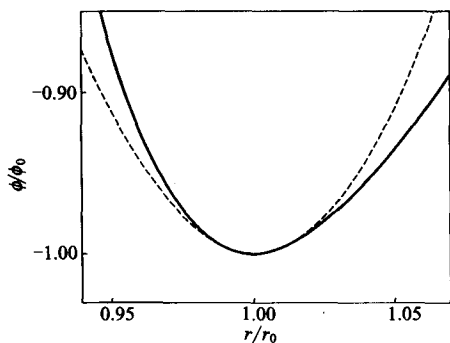


图 1.3 雷纳德-琼斯势的简谐近似（点线）

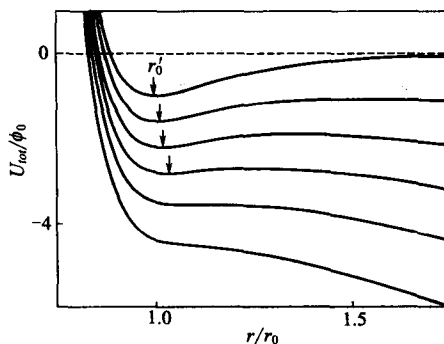


图 1.2 施加常外力时雷纳德-琼斯势的总势能 U_{tot} 曲线族。外力的变化范围从 0（最上端）到大于最大雷纳德-琼斯结合力（最底端）的所有总势能曲线。箭头指向对应每个外力的新平衡点 r'_0 。纵坐标是总势能与相互作用势能最小值的比值。

当施加一个小外力时，平衡点漂移到 $dU_{tot}/dr = 0$ ，对相互作用势用展开式(1.5)，有

$$-f_{ext} + \left. \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_{r_0} (r - r_0) = 0 \quad (1.7)$$

$$\text{或} \quad u \equiv r - r_0 = \frac{1}{d^2\phi/dr^2} f_{ext} = \frac{1}{k} f_{ext} \quad (1.8)$$

可以发现，当 f_{ext} 比较小时，偏离平衡点的位移 u 与外力是线性关系，与相互作用势 $\phi(r)$ 曲线的曲率成反比。因此，相互作用势曲线与弹簧常数为 k ，恢复力与位移成正比的弹簧等效。应用到氦气中，曲率 $d^2\phi/dr^2(r_0) = 52 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ，等效弹簧常数 $k =$

0.83N/m。

小位移 u 下的线性响应几乎是所有固体的普遍性质，适用于复杂的单晶材料和由蛋白质和塑料组成的非晶固体材料。

1.1.2 动力学特征

现在考虑在相互作用势模型中原子的动力学行为，即原子在运动的情况下，除了具有势能 $U=\phi(r)$ ，还有动能 T 。

假设系统的质心保持静止，两原子距原点的位置坐标分别是 r_1 和 r_2 ，间距为 $r=r_2-r_1$ ，若两原子质量分别为 M_1 和 M_2 ，质心坐标 r_{cm} 是其坐标的加权和，即

$$r_{cm} = \frac{M_1 r_1 + M_2 r_2}{M_1 + M_2} \quad (1.9)$$

根据 r_{cm} 和 r ，各原子坐标可写为

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= r_{cm} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} r \\ r_2 &= r_{cm} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} r \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

如果质心是静止的，即 $\dot{r}_{cm}=0$ ($\dot{r}=\frac{dr}{dt}$) 那么原子速度一定满足

$$M_1 \dot{r}_1 = -M_2 \dot{r}_2 \quad (1.11)$$

动能可表示为

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} M_1 \dot{r}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{r}_2^2 \\ &= \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 \end{aligned} \quad (1.12)$$

使用约化质量 $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ ，那么动量 $p = \mu \dot{r}$ ，动能可写为

$$T = \frac{p^2}{2\mu} \quad (1.13)$$

系统的哈密顿函数 $H=T+U$ 写为

$$H = \frac{1}{2\mu} p^2 + \phi(r) \quad (1.14)$$

而哈密顿运动方程（见 Goldstein^[2]）为

$$\mu \ddot{r} = -\frac{d\phi}{dr}(r) = f(r) \quad (1.15)$$

只考虑相对于平衡距离 r_0 产生的非常小的位移 $u=r-r_0$ ，将相互作用势作泰勒展开，关于 $u(t)$ 的运动方程可以写成

$$\mu \ddot{r} = -\left. \frac{d^2 \phi}{dr^2} \right|_{r_0} u \quad (1.16)$$

式(1.16)是简谐振子的运动方程，其解为

$$u(t) = u_0 \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (1.17)$$

其中谐振频率 ω_0 为

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{d^2 \phi}{dr^2}} \quad (1.18)$$

振幅 u_0 和初相位 ϕ 由初始条件决定。对式(1.17) 可使用复指数简化表示

$$u(t) = u_0 e^{-i\omega_0 t} \quad (1.19)$$

其中振幅 u_0 可以是复数，考虑相位因子 ϕ ，而通过取式(1.19) 的实部得到实际解。

可以看出，系统的固有谐振频率是由约化质量 μ 和相互作用势曲率 $d^2\phi/dr^2$ 所决定的，式(1.8)中由外力作用产生的位移反比于同样的曲率。这个密切关系是由于对势能利用了简谐近似。在这个近似中相互作用势的另外一种表示方法是把原子考虑成由具有弹簧常数 k 的简单线弹簧连接起来。

$$k = \left. \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_{r_0} \quad (1.20)$$

弹簧的平衡长度是 r_0 ，那么原子间距为 r 的势能 $U = k(r - r_0)^2/2 = ku^2/2$ ，与简谐近似相同，明显的差别在于它的零势能点在平衡位置 r_0 处，而不是在无穷远处。对于弱外力和自然动态谐振响应都可以在这种简单模型中得到，如图 1.4 所示。

两个质量为 $M_1 = M_2 = 2\mu = 6.6 \times 10^{-23} \text{ g}$ 的氩原子，对应雷纳德-琼斯势的弹簧常数 $k = 52 \text{ meV}/\text{\AA}^2 = 0.83 \text{ N/m}$ ，现在可得到固有谐振频率 $\omega_0/2\pi = 0.8 \text{ THz}$ 。这个值比机械原子谐振频率稍低，这是由于范德华力具有平缓的曲率，降低了共价键或者离子键合的原子频率，而这些原子典型的谐振频率的量级为 $10 \text{ THz} = 10^{13} \text{ Hz}$ 。与这类键对应的弹簧常数 k 较大，其范围为 $10 \sim 100 \text{ N/m}$ 。

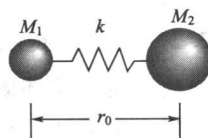


图 1.4 两个原子间相互作用势的弹簧模型

1.2 三原子链

现在在双原子系统中增加第三个原子，为简便，假设所有的原子均相同，质量均为 M 。将三个原子排列成一行，并且所有的原子只有一维的运动，即沿原子的连线运动。进一步假设将三个原子聚集在一起的作用力是两质点相互作用力，即该力只是原子 1 和 2 的坐标 r_1 和 r_2 的函数，因此将相互作用势记为 $\phi(r_1, r_2)$ 。另外，假设势能只是原子间距离 r 的函数，因此 $\phi(r_1, r_2) = \phi(r_2 - r_1)$ 。对于三个全同的原子，在无外力的情况下总势能 U 可以写成

$$U(r_1, r_2, r_3) = \phi(r_2 - r_1) + \phi(r_3 - r_2) + \phi(r_1 - r_3) \quad (1.21)$$

进一步假设势能相互作用的范围很小，因此只需考虑相邻原子间的相互作用。对如图 1.5 所示的以顺序为 (1, 2, 3) 的原子排列构成的原子链，意味着可以忽略式(1.21) 中的第三项。

最终用简谐近似结果代替相互作用势进行简化，取平衡间距 $r_3 - r_2 = r_0$ 为零势点，因此对于原子 2 和原子 3

$$\phi(r = r_3 - r_2) = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_{r_0} (r - r_0)^2 \quad (1.22)$$

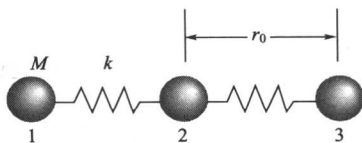
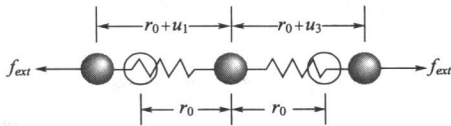


图 1.5 三原子链的弹簧模型

正如上面所讨论的，双原子势能对于弱外力和弱机械运动的特征曲线与两原子被一个弹簧系数为 k [其值由 $\phi(r)$ 曲率得出] 的线弹簧所连接的特征曲线完全相同。因此可以类比得出，一维的三原子系统可视为由三个被线弹簧 k 连接的质量为 M 的原子组成，如图 1.5 所示。


 图 1.6 外力 f_{ext} 作用下三原子链的伸长

首先考虑当使用等值反向的力 f_{ext} 来拉原子链两端的原子所出现的情况，如图 1.6 所示。由于对称，原子链中间的原子 2 不运动。两端的原子 1 和 3 将发生位移，直到它们与原子 2 间的相互作用提供的恢复力与外力平衡为止。因此原子 1 相对于从其静止位置的位移 u_1 与双原子链受拉力产生的位移相同。

$$\begin{aligned} u_1 &= r_2 - r_1 - r_0 = f_{ext} / k \\ &= \frac{1}{\frac{d^2 \phi}{dr^2}} f_{ext} \end{aligned} \quad (1.23)$$

对 $u_3 = r_3 - r_2 - r_0$ 有同样的表达式。

1.2.2 三原子链的应变

现在定义描述固体形变时一个非常有用的量——应变。应变定义为静止固体内一点的相对位移，记为 e （注意与电子电荷区分）。对三原子链来说，原子 1 和 2 间的应变 e 是

$$e = \frac{u_1}{r_0} = \frac{f_{ext}}{kr_0} \quad (1.24)$$

原子 3 和 2 间的应变同样也是 $e = u_3 / r_0 = f_{ext} / kr_0$ 。应变是无量纲量，对受均匀外力的均匀物体，其应变为常数。

1.2.3 动力学过程

下面主要研究三原子链的动力学过程。同双原子链一样，假设系统的质心静止，运动可用原子距离系统质心的相对位移 u_1 、 u_2 和 u_3 描述。那么对于全同原子构成的三原子系统，质心的运动条件为

$$\dot{u}_1 + \dot{u}_2 + \dot{u}_3 = 0 \quad (1.25)$$

与每个原子相关的动量是

$$p_n = M\dot{u}_n$$

三个原子的动能和其（最近邻）弹性势能有哈密顿函数

$$H = T + U = \frac{1}{2M}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{k}{2}(u_1 - u_2)^2 + \frac{k}{2}(u_2 - u_3)^2 \quad (1.26)$$

相应的运动方程为

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{u}_1 &= k(u_2 - u_1) \\ M\ddot{u}_2 &= k(u_1 - 2u_2 + u_3) \\ M\ddot{u}_3 &= k(u_2 - u_3) \end{aligned} \right\} \quad (1.27)$$

为了解此耦合方程，可以寻求系统的简正模。所有的自由度（ u_1 、 u_2 和 u_3 ）均有相同的、简谐含时解，用指数表示的形式为

$$u_n = A_n e^{-i\omega t} \quad (n=1, 2, 3) \quad (1.28)$$

频率 ω 和（复）振幅 A_n 待定，将解代入式(1.27)，得到线性方程组

$$\left. \begin{aligned} -M\omega^2 A_1 &= k(A_2 - A_1) \\ -M\omega^2 A_2 &= k(A_1 - 2A_2 + A_3) \\ -M\omega^2 A_3 &= k(A_2 - A_3) \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

这里消去了共有的含时项。定义频率 $\omega_0 = (k/M)^{1/2}$ ，方程组 (1.29) 可写成本征值-本征矢方程

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

本征值是这个方程组存在非零解时 ω/ω_0 的三个值，本征矢是对应于每一个本征值的振幅 (A_1, A_2, A_3) 的集合，不熟悉这种方法的读者可以参考有关线性代数，或者数学物理方法的教科书，例如 Arfken^[3] 和 Morse^[4] 等。

令 $z = (\omega/\omega_0)^2$ ，在方程(1.30) 两边减去左端项，可以得到

$$\begin{bmatrix} 1-z & -1 & 0 \\ -1 & 2-z & -1 \\ 0 & -1 & 1-z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (1.31)$$

此方程组只有在系数矩阵的行列式为零时有非零解

$$\begin{vmatrix} 1-z & -1 & 0 \\ -1 & 2-z & -1 \\ 0 & -1 & 1-z \end{vmatrix} = -z^3 + 3z^2 - 3z = 0 \quad (1.32)$$

上式称作特征方程。这个三次方程的解为 $z = (\omega/\omega_0)^2 = 0, 1$ 和 3 。

首先处理非零解。如果取解 $z=1$ ，也就是 $\omega = \omega_0$ ，相应的本征矢 (A_1, A_2, A_3) 可以由式(1.31) 得到。得出的振幅一定满足 $A_1 = -A_3$ 及 $A_2 = 0$ 。本征矢的所有振幅是任意的。由本征矢方程式(1.31) 只能得到三个原子运动的相对振幅。将解归一化可使本征矢 (A_1, A_2, A_3) 长度等于 1，解为

$$\omega = \omega_0 \leftrightarrow \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

第二个非零频率是 $z=3$ 或 $\omega = \sqrt{3}\omega_0$ 。可以得出相应的本征矢一定满足 $A_2 = -2$ ， $A_1 = -2A_3$ ，因此归一化解为

$$\omega = \sqrt{3}\omega_0 \leftrightarrow \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 2/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

第三个频率是 $\omega=0$ 。将其代入式(1.31)，得相应的本征矢 $(A_1, A_2, A_3) = (1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$ 。这个最后的解稍有特别，其对所有的振幅位移都有相同的值：零频率解对应着质心的所有运动，实际时间相关项并不是指数 $e^{-i\omega t}$ ，而是具有 $u_n = at + b$ 形式，与在匀速情况下原子链的均匀平移相对应。这可以将此解代入原方程组(1.27) 得出。但是这显然违反了质心条件式(1.25)，除非速度 a 是零。因此，零解可忽略。毕竟已经得到了两个独立的自由度系统的解，第三个自由度被质心运动条件所替代。

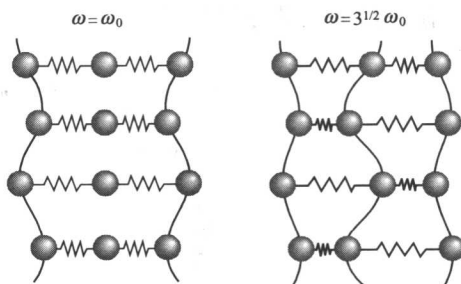


图 1.7 三原子链的两个简正模。时间轴沿竖直方向，注意如果两图的时间轴成比例，右图的高频模的振荡是左图的三倍，而关于三原子运动的相对振幅和相位是对应的

如果已经使用质心方程消去了一个自由度，即 u_2 ，根据其余两个自由度，可以写出相应的哈密顿函数和两个运动方程，并且可以得到与前面同样的（非零）本征频率和本征矢。

图 1.7 说明了式(1.33) 和式(1.34) 两种简正模。

1.3 N 链节分子： N 个原子的一维链

现在讨论 N 个原子的一维链，原子间用平衡间隔为 r_0 的线弹簧 k 连接，所有的原子质量为 M （见图 1.8）。第 n 个原子对其平衡点的相对位移为 u_n ，所以用弹簧连接其与第 $n+1$ 个原子的势能是 $\phi = k(u_n - u_{n+1})^2/2$ 。和前几节一样，运动被限制在原子的连线方向。

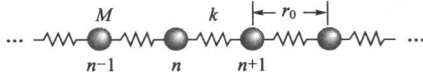


图 1.8 N 个质量为 M 原子的一维链模型，原子用弹簧常数为 k 、平衡距离为 r_0 的弹簧连接

如果在链端施加一个力 f_{ext} ，可得到每个原子的位移都是一样的结果

$$u_n = f_{ext}/k \quad (1.35)$$

因此应变也是均匀的，其值为 $e = f_{ext}/kr_0$ 。

现在讨论原子链的动力学特性，并尝试求出简正模的解。整个链中 N 个原子的总势能 U 可以通过对所有原子势能求和得出

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N-1} k(u_{n+1} - u_n)^2 \quad (1.36)$$

根据动量 $p_n = M\dot{u}_n$ ，总动能 T 等于

$$T = \frac{1}{2M} \sum_{n=1}^N p_n^2 \quad (1.37)$$

哈密顿方程为

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{u}_1 &= k(u_2 - u_1) \\ M\ddot{u}_n &= k(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (n=2, 3, \dots, N-1) \\ M\ddot{u}_N &= k(u_{N-1} - u_N) \end{aligned} \right\} \quad (1.38)$$

由式(1.38) 可见，由于 $n=1$ 和 $n=N$ 的原子只有一个相邻原子，因而需要特殊处理。将这个问题稍作变化：将第 1 个原子和第 N 个原子用弹簧 k 连接起来，从而实际上使原子链成为环状，如图 1.9 所示。这个方法称为应用周期性边界条件。

修正后的运动方程为

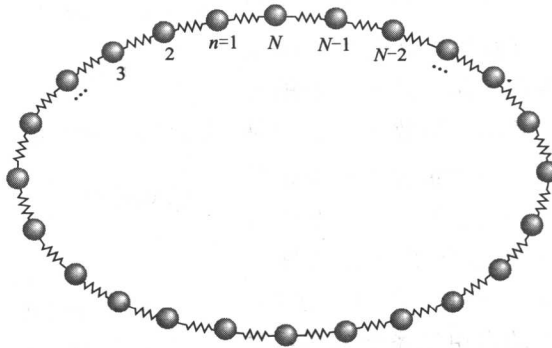


图 1.9 第 1 个原子与第 N 个原子相连形成的 N 原子环

$$\left. \begin{aligned} Mu_1 &= k(u_2 - 2u_1 + u_N) \\ Mu_n &= k(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (n=2, 3, \dots, N-1) \\ Mu_N &= k(u_{N-1} - 2u_N + u_1) \end{aligned} \right\} \quad (1.39)$$

原子链的本征模是所有的原子以同样的频率运动

$$u_n = \frac{A_n}{\sqrt{N}} e^{-i\omega t} \quad (1.40)$$

式中 A_n 以长度为单位，是与第 n 个原子相关的振幅。而后面将看到引入因子 $1/\sqrt{N}$ 会使表述简便。

将上式代入方程组 (1.38)，可得到本征值-本征矢方程

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots \\ 0 & 0 & -1 & 2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (1.41)$$

应用简正模的假设，可将耦合微分方程组 (1.38) 转换为 N 维线性方程组 (1.41)。这是一个非常难解的方程组，但是由于每个原子和它的相邻原子都是一样的（因为将第 1 和第 N 个原子连接了起来），所以原子链十分有规律。由于其平移对称性，故可以应用布洛赫定理（将在后面详细讨论）得出具有如下形式的简正模

$$u_n = \frac{A}{\sqrt{N}} e^{iqr_n} e^{-i\omega t} \quad (1.42)$$

A 是振幅（有长度量纲）， r_n 为第 n 个原子的平衡位置坐标， $r_n = nr_0$ 。模式的空间函数关系，即模式关于指数 n 的关系曲线是随波矢 q 或波长 $\lambda = 2\pi/q$ 变化的正弦曲线。也就是说，式 (1.40) 简正模的振幅 A_n 与指数 n 与式 $A_n = Ae^{iqr_n}$ 有关。正如将看到的，尽管振幅 A 是任意的，运动方程使频率 ω 和波矢 q 有一定的关系，如同在三原子链中得到的结论。

将式 (1.42) 代入方程 (1.39)，得到三个方程构成的方程组

$$\left. \begin{aligned} -\omega^2 &= \omega_0^2 (e^{iqr_0} + e^{i(N-1)qr_0} - 2) \\ -\omega^2 &= \omega_0^2 (2\cos qr_0 - 2) \\ -\omega^2 &= \omega_0^2 (e^{-iqr_0} + e^{-i(N-1)qr_0} - 2) \end{aligned} \right\} \quad (1.43)$$

对于未知频率 ω 和波矢 q ，这个方程组是超定的。但是第三个方程完全是第一个方程的复共轭，并且由于频率 ω 为实数，这就非常简单地强调了方程右端一定也是实数。因此可以得出

$$q = \frac{2\pi m}{r_0 N} \quad (1.44)$$

对整数 m ，可以写出这些离散值 q_m 。在这个条件下，第一个和第三个方程与第二个方程相同，于是得 ω_m 与 q_m 之间的关系为

$$\begin{aligned} \frac{\omega_m}{\omega_0} &= \sqrt{2 - 2\cos q_m r_0} \\ &= 2 \left| \sin \frac{q_m r_0}{2} \right| \end{aligned} \quad (1.45)$$