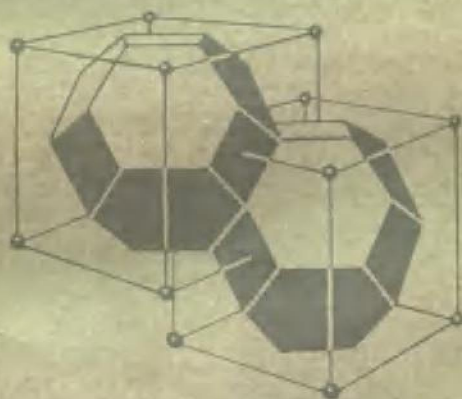


# 固体量子理论

上册

〔美〕J. 卡拉威 著



科学出版社

## 内 容 简 介

本书主要叙述固体量子理论的概念和方法,并介绍它的某些主要问题.分上下册出版.上册包括固体理论研究所必需的许多形式原理,诸如晶格振动和磁有序的唯一象处理,对称群,单电子波函数性质和能级计算的主要方法.下册论述更专门的问题.将上册介绍的方法应用于杂质、无序系统、外场效应和输运现象(包括超导),最后介绍了多体理论及若干应用.

J. Callaway

## QUANTUM THEORY OF THE SOLID STATE

Academic Press, New York, 1976

## 固 体 量 子 理 论

### 上 册

[美] J. 卡拉威 著

王以铭 译

责任编辑 张邦固

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1984 年 8 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1984 年 8 月第一次印刷 印张: 12

印数: 0001—7,400 字数: 315,000

统一书号: 13031·2660

本社书号: 3660·13—3

定价: 2.25 元

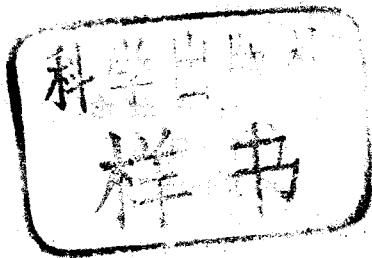
1  
6  
3  
2

# 固体量子理论

下册

〔美〕J. 卡拉威 著

杨顺华 译



科学出版社

1984



B187754

## 译者前言

我们在这里向读者推荐 J. Callaway 所著的《固体量子理论》，作为研究生固体理论等课程的教学参考书。本书在国外是一部颇受欢迎的教材。它的主要特点是取材适当，物理图象明晰，推导细致。除最后一章外，大部分所用的是初等量子力学方法，比较适合于我国非理论物理专业研究生的程度。本书分为上下二册。上册为基础部分，包括声子、电子，及磁性的唯象理论。下册论述几个比较专门的问题，即杂质与合金、外场、电声子相互作用，及多体方法。这样就给使用时选材提供了相当大的灵活性。

本书译本上册由王以铭执笔，下册由杨顺华执笔。部分译文曾蒙北大韩汝琦同志阅过，提出若干宝贵建议，译者谨在此对他致以诚挚的谢意。译文虽经两个译者交换相互校阅，但错漏之处在所难免，敬希广大读者予以指正。

译者

1983 年 7 月

## 前 言

本书目的在于阐述固体量子理论的概念和方法，并介绍它的某些主要问题。对于已经学完一年量子力学课程并对固体物理的实验事实有一定了解的学生来说，本书是一本合适的教科书。此外，它还是一本有用的参考书。鉴于固体物理学实际上是一门相当庞杂的学科，我力图使本书概括的内容具有一定的广泛性。

一本以上述要求为目标的著作，必须既阐明基本原理，又介绍数学方法；此外，它应当帮助读者通过阅读更专门的期刊文献而得到进步。为此，本书每章后面都列出了相当冗长的参考文献，当然，对于任何一个领域都未求其完备。如果读者能把这些参考文献与《科学文摘索引》结合使用，就有可能了解许多专门课题而进入当前研究的前沿。

本书在知识上是作为一个整体编写的，只是为了方便才分为上下两册。上册包括固体理论研究所必需的许多形式原理；下册以更专门的问题为内容。按照这种安排，上册包括晶格振动和磁有序的唯一象处理，对称群的讨论以及单电子波函数性质的描述和能级计算的主要方法。下册是将前面展现的方法应用于杂质，无序系统，外场效应和输运现象（包括超导电性）。全书以多体理论引论和若干应用作为结束。

书中论题的具体选择显然受到作者个人观点的影响。因此，有些相当重要的领域，如固体的力学性质、表面、电子衍射和非晶态材料等，都没有包括在书内。实验结果只是在偶尔用作例证时给出，也没有将具体近似结果与实验数据作详细对比。书中 MKS, cgs 和原子单位制交替使用。各章末尾还附有习题。

我要感谢我的同事 John Kimball 博士和几位学生 (W. Y. Ching, M. Eswaran, G. S. Grest, W. Y. Hsia, M. Singh 和 C. S. Wang)，他们分别阅读过部分原稿，并提出了宝贵意见。

# 目 录

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| <b>第一章 晶格动力学</b> .....       | 1   |
| 1.1 运动方程和它们的解 .....          | 1   |
| 1.2 倒格子和布里渊区 .....           | 10  |
| 1.3 光学性质: 经典理论 .....         | 16  |
| 1.4 晶格振动的量子化 .....           | 20  |
| 1.5 热力学和态密度 .....            | 25  |
| 1.6 振动晶格对热中子的散射 .....        | 37  |
| 1.7 穆斯堡尔效应 .....             | 52  |
| 1.8 晶格热导率 .....              | 57  |
| 1.9 晶格振动与电磁辐射相互作用的量子理论 ..... | 73  |
| 习题 .....                     | 79  |
| 参考文献 .....                   | 81  |
| <b>第二章 磁有序的唯一象理论</b> .....   | 83  |
| 2.1 一般描述 .....               | 83  |
| 2.2 间距很大的原子自旋间的相互作用 .....    | 84  |
| 2.3 分子场理论 .....              | 91  |
| 2.4 自旋波 .....                | 100 |
| 2.5 磁有序系统对慢中子的散射 .....       | 126 |
| 2.6 艾辛模型 .....               | 137 |
| 2.7 磁性相变 .....               | 154 |
| 习题 .....                     | 171 |
| 参考文献 .....                   | 173 |
| <b>第三章 对称性及其推论</b> .....     | 175 |
| 3.1 空间群和点群 .....             | 175 |
| 3.2 不可约表示: 点群 .....          | 183 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 3.3 有自旋时的对称性 .....         | 195 |
| 3.4 晶体中的离子 .....           | 200 |
| 3.5 不可约表示: 平移群和布洛赫定理 ..... | 227 |
| 3.6 不可约表示: 空间群 .....       | 230 |
| 3.7 时间反演算符 .....           | 237 |
| 习题.....                    | 244 |
| 参考文献.....                  | 246 |
| <b>第四章 能带</b> .....        | 248 |
| 4.1 能带的一般性质 .....          | 249 |
| 4.2 平面波展开式 .....           | 266 |
| 4.3 正交化平面波 .....           | 274 |
| 4.4 赝势方法 .....             | 283 |
| 4.5 紧束缚方法 .....            | 296 |
| 4.6 元胞法 .....              | 304 |
| 4.7 格林函数方法 .....           | 314 |
| 4.8 缀加平面波方法 .....          | 326 |
| 4.9 哈特利-福克方法 .....         | 334 |
| 4.10 晶格势的确定 .....          | 342 |
| 习题.....                    | 354 |
| 参考文献.....                  | 356 |
| 附录 A 求和关系.....             | 359 |
| 附录 B 自由电磁场的量子化.....        | 363 |
| 附录 C 特征标表和相容性表.....        | 366 |
| 附录 D 费密子系统的二次量子化.....      | 371 |

## 目 录

|                        |     |
|------------------------|-----|
| <b>第五章 杂质与合金</b> ..... | 377 |
| 5.1 表象理论 .....         | 377 |
| 5.2 局域杂质态 .....        | 392 |
| 5.3 具有长程势的杂质 .....     | 417 |
| 5.4 局域磁矩 .....         | 429 |
| 5.5 合金 .....           | 436 |
| 5.6 近藤效应 .....         | 458 |
| 习题.....                | 471 |
| 参考文献.....              | 472 |
| <b>第六章 外场</b> .....    | 475 |
| 6.1 稳定电场 .....         | 475 |
| 6.2 稳定磁场 .....         | 489 |
| 6.3 弱场抗磁磁化率 .....      | 510 |
| 6.4 德·哈斯-范·阿耳芬效应 ..... | 518 |
| 6.5 光学性质 .....         | 530 |
| 6.6 激子 .....           | 557 |
| 6.7 外场对于光学性质的影响 .....  | 574 |
| 习题.....                | 582 |
| 参考文献.....              | 584 |
| <b>第七章 电子与声子</b> ..... | 587 |
| 7.1 电子-声子相互作用 .....    | 587 |
| 7.2 输运现象 .....         | 613 |
| 7.3 霍耳效应和磁致电阻 .....    | 624 |
| 7.4 金属的电磁学性质 .....     | 635 |
| 7.5 电子引致的超声衰减.....     | 655 |



|            |                             |            |
|------------|-----------------------------|------------|
| 7.6        | 晶格振动产生的电阻 .....             | 665        |
| 7.7        | 极化子问题 .....                 | 672        |
| 7.8        | 超导电性 .....                  | 679        |
|            | 习题.....                     | 714        |
|            | 参考文献.....                   | 716        |
| <b>第八章</b> | <b>电子-电子相互作用的若干问题 .....</b> | <b>719</b> |
| 8.1        | 格林函数的性质 .....               | 719        |
| 8.2        | 电子气的若干性质 .....              | 758        |
| 8.3        | 费米液体的朗道理论 .....             | 777        |
| 8.4        | 电子相互作用和磁有序 .....            | 794        |
| 8.5        | 半导体中的多体效应 .....             | 824        |
|            | 习题.....                     | 830        |
|            | 参考文献.....                   | 832        |

# 第一章 晶格动力学

在本章中,我们介绍晶格振动理论的部分内容,并将描述某些几何关系和几何构造,它们对固体理论的几乎所有领域都是有用的.我们将用唯象的观点描述晶格振动,也就是说,将假定原子之间的力是已知的,并且能够用一组力常数加以描述,这些力常数是原子间的势对原子位移的二阶导数.假定位移本身很小,以致在大多数情况下可以把原子间的力看作是原子位移的线性函数.这就是简谐近似;晶格被当作许多相互耦合的谐振子的集合.确定原子间的势,从而确定力常数,这应是更基本的理论的任务.这里我们将把力常数看作是任意参数,认为它们只受到对称性和不变性考虑所施加的一般限制.

## 1.1 运动方程和它们的解

本节将推导一个振动晶格的普遍运动方程,并就一个简单的例子介绍求解的方法.我们的处理方法主要是根据 Maradudin 等 (1971) 的表述.

### 1.1.1 动力学矩阵

晶体的周期性由确定晶体中各个单胞位置的一组矢量  $\mathbf{R}_i$  来描述.我们假定晶体包含大量甚至无穷多个单胞,并且忽略边界面引起的所有效应.每个矢量  $\mathbf{R}_i$  都可以用三个独立的(非共面的)初基平移矢量  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  表示如下:

$$\mathbf{R}_i = n_{i1}\mathbf{a}_1 + n_{i2}\mathbf{a}_2 + n_{i3}\mathbf{a}_3, \quad (1.1.1)$$

式中  $n_{ij}$  是整数.每个单胞包含  $r$  个原子.这  $r$  个原子的位置由矢量  $\mathbf{d}_\kappa$  给出,  $\kappa$  表示单胞中不同的原子,取值  $1, 2, \dots, r$ . 于是第

$i$  个单胞中第  $\kappa$  个原子的一般位置为

$$\bar{\mathbf{X}}_{i\kappa} = \mathbf{R}_i + \mathbf{d}_{i\kappa}. \quad (1.1.2)$$

现在假定每个原子从它的平衡位置位移了一个量  $\mathbf{u}_{i\kappa}$  ( $\mathbf{u}_{i\kappa}$  的第  $\alpha$  个直角坐标分量记为  $u_{\alpha,i\kappa}$ )。第  $\kappa$  个原子的质量为  $M_\kappa$ 。假定原子都足够重，以致在大多数场合能够用经典方法描述它们的行为。

因此，晶格总动能为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,i,\kappa} M_\kappa \dot{u}_{\alpha,i\kappa}^2, \quad (1.1.3)$$

式中  $u$  上方的小点表示对时间的导数。

令晶体总势能为  $\Phi$ ，它是原子位置的函数。当原子偏离它们的平衡位置时，势能  $\Phi$  与其平衡值  $\Phi_0$  不同。 $\Phi$  与  $\Phi_0$  之差可以表示为关于原子位移的泰勒级数

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{i\kappa\alpha} \Phi_{\alpha,i\kappa} u_{\alpha,i\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{i\kappa\alpha,j\nu\beta} \Phi_{\alpha\beta,i\kappa,j\nu} u_{\alpha,i\kappa} u_{\beta,j\nu} + \cdots. \quad (1.1.4)$$

本章中我们将采用简谐近似，也就是说，将略去式(1.1.4)中高于原子位移二次方的项。上式中的诸量  $\Phi_\alpha$  是势能的导数

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha,i\kappa} &= [\partial\Phi/\partial u_{\alpha,i\kappa}]_0, \\ \Phi_{\alpha\beta,i\kappa,j\nu} &= [\partial^2\Phi/\partial u_{\alpha,i\kappa}\partial u_{\beta,j\nu}]_0. \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

下标 0 表示计算导数时晶体中各原子处于平衡位置的组态。

从表面上看， $\Phi_{\alpha,i\kappa}$  是作用在处于平衡位置的原子  $i\kappa$  上的净力的第  $\alpha$  个分量的负数。但是，这个看法是有矛盾的，这是因为，要是净力作用在一个原子上，它就会运动，所以原先的位置就不会是平衡位置。因而必定有

$$\Phi_{\alpha,i\kappa} = 0. \quad (1.1.6)$$

因此，系统的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} H &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum M_\kappa \dot{u}_{\alpha,i\kappa}^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha i\kappa, \beta j\nu} \Phi_{\alpha\beta,i\kappa,j\nu} u_{\alpha,i\kappa} u_{\beta,j\nu}. \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

于是容易求得晶格的运动方程

$$M_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha, i\kappa} = -\partial\Phi/\partial u_{\alpha, i\kappa} = -\sum_{\beta j\nu} \Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu} u_{\beta, j\nu}. \quad (1.1.8)$$

根据普遍的物理考虑,可以对系数  $\Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu}$  加上一些限制,下面是其中的两个.

(1)  $\Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu}$  对  $\mathbf{R}_i$  和  $\mathbf{R}_j$  的依赖关系仅仅通过它们的矢量差  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ . 这是因为我们可以任意移动坐标原点而不改变  $\Phi_{\alpha\beta}$ .

(2) 假定晶格作刚性位移(也就是使所有  $u_{\beta, j\nu}$  都与  $j$  和  $\nu$  无关),这时不可能有加速度,所以

$$\sum_{j\nu} \Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu} = 0. \quad (1.1.9)$$

其他限制由 Maradudin 等(1971)导出.

下面来求方程(1.1.8)的周期解. 先写出

$$u_{\alpha, i\kappa} = M_{\kappa}^{-1/2} u_{\alpha, \kappa}(\mathbf{k}) \exp[-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i]. \quad (1.1.10)$$

这里已经假定  $u_{\alpha, \kappa}(\mathbf{k})$  与  $\mathbf{R}_i$  无关. 将此式代入方程(1.1.8), 得到

$$\begin{aligned} & -M_{\kappa}^{1/2} \omega^2 \exp[-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i] u_{\alpha, \kappa}(\mathbf{k}) \\ & = -\sum_{\beta j\nu} M_{\nu}^{-1/2} \Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu} u_{\beta, \nu}(\mathbf{k}) \exp[-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i + i\mathbf{k} \\ & \quad \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)]. \end{aligned} \quad (1.1.11)$$

由于  $\Phi$  只与  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  有关,我们可以用对  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  的求和代替对  $\mathbf{R}_j$  的求和. 这样便得到联立方程组

$$\omega^2 u_{\alpha, \kappa}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu\beta} D_{\alpha\beta, \kappa\nu}(\mathbf{k}) u_{\beta, \nu}(\mathbf{k}), \quad (1.1.12)$$

式中

$$D_{\alpha\beta, \kappa\nu}(\mathbf{k}) = (M_{\kappa} M_{\nu})^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j} \Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]. \quad (1.1.13)$$

$D$  常常称为“动力学矩阵”,而  $\mathbf{k}$  是振动波的波矢. 线性齐次联立方程组(1.1.12)具有非平庸解的条件是

$$\det[\omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\nu} - D_{\alpha\beta, \kappa\nu}(\mathbf{k})] = 0. \quad (1.1.14)$$

$D$  是一个  $3r \times 3r$  维矩阵(记住:  $r$  是单胞中的原子数),而且还是一个厄密矩阵\*:

\* 原书中式(1.1.15)有误. ——译注

$$\begin{aligned}
D_{\beta\alpha, \nu\kappa}^*(\mathbf{k}) &= (M_\kappa M_\nu)^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j} \Phi_{\beta\alpha, i\nu, j\kappa} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \\
&= (M_\kappa M_\nu)^{-1/2} \sum \Phi_{\alpha\beta, j\kappa, i\nu} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \\
&= D_{\alpha\beta, \kappa\nu}(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{1.1.15}$$

这里我们已经应用了 $\Phi$ 的导数的对称性质： $\Phi_{\beta\alpha, i\nu, j\kappa} = \Phi_{\alpha\beta, j\kappa, i\nu}$ .

这样,我们看到共有 $3r$ 个实的本征值有待确定. 把这些本征值记为 $\omega_j^2(\mathbf{k}) (j=1, 2, \dots, 3r)$ , 它们是晶体简正模频率的平方. 下标 $j$ 表示某一支振动谱; 在一支谱内,  $\omega^2$ 是 $\mathbf{k}$ 的一个连续函数(以后将会看到, 到一定的极限后并非如此). 关系式

$$\omega = \omega_j(\mathbf{k}) \quad (j = 1, 2, \dots, 3r), \tag{1.1.16}$$

称为晶体的**色散关系**.

给定一个 $\mathbf{k}$ 值, 对应于 $3r$ 个 $\omega$ 值中的每一个值,  $D$ 分别有一个本征矢量, 记为 $\mathbf{e}^{(j)}$ 或 $e_{\alpha, \nu}^{(j)}(\mathbf{k})$ , 它满足

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) e_{\alpha, \nu}^{(j)}(\mathbf{k}) = \sum_{\beta\kappa} D_{\alpha\beta, \nu\kappa}(\mathbf{k}) e_{\beta, \kappa}^{(j)}(\mathbf{k}). \tag{1.1.17}$$

上式只能将这些矢量确定到相差一个常数因子; 然而不难将它们归一化. 事实上, 这些 $e$ 是使 $D$ 对角化的一个幺正矩阵的矩阵元. 结果得到如下形式的正交归一性和完备性关系:

$$\text{正交性: } \sum_{\alpha, \kappa} e_{\alpha, \kappa}^{(j)*}(\mathbf{k}) e_{\alpha, \kappa}^{(i)}(\mathbf{k}) = \delta_{ji}, \tag{1.1.18a}$$

$$\text{完备性: } \sum_j e_{\alpha, \kappa}^{(j)*}(\mathbf{k}) e_{\beta, \nu}^{(j)}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\nu}. \tag{1.1.18b}$$

由于 $\Phi_{\alpha\beta}$ 是实数, 由式(1.1.13)得出

$$D_{\alpha\beta, \kappa\nu}(-\mathbf{k}) = D_{\alpha\beta, \kappa\nu}^*(\mathbf{k}). \tag{1.1.19}$$

因为 $D$ 是厄密矩阵, 所以其本征值总是实数; 因而得到

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) = \omega_j^2(-\mathbf{k}). \tag{1.1.20}$$

还可以证明这个关系式是时间反演对称性的一个推论.

如果现在取方程(1.1.17)的复共轭, 可以看到本征矢量必定有如下的正比例关系:

$$e_{\alpha, \kappa}^{(j)*}(\mathbf{k}) = c e_{\alpha, \kappa}^{(j)}(-\mathbf{k}).$$

我们要求完备性和正交归一性关系对 $(-\mathbf{k})$ 也和对 $(\mathbf{k})$ 一样成

立,因此  $c$  必定是模数为 1 的复数. 我们选取  $c$  为 1, 于是有

$$e_{\alpha,\kappa}^{(j)*}(\mathbf{k}) = e_{\alpha,\kappa}^{(j)}(-\mathbf{k}). \quad (1.1.21)$$

### 1.1.2 振动谱的若干性质

有三支振动谱具有这样的性质: 当  $\mathbf{k}$  趋于零时,  $\omega$  也趋于零. 为了看出这一点, 在方程(1.1.17)中取  $\mathbf{k} = 0$ , 于是它变为

$$\omega_j^2(0)e_{\alpha\kappa}^{(j)}(0) = \sum_{\beta j\nu} [\Phi_{\alpha\beta, i\kappa, j\nu} / (M_\kappa M_\nu)^{1/2}] e_{\beta\nu}^{(j)}(0). \quad (1.1.22)$$

现在如果假定对于每个  $\beta$ ,  $(e_{\beta\nu}(0)/M_\nu^{1/2})$  都与  $\nu$  无关, 我们便能够求出方程(1.1.22)的平庸解. 这时由于式(1.1.9), 方程(1.1.22)右端为零, 我们便求得一个相应于  $\omega = 0$  的解.

具有这种性质的振动模称为**声学模**. 其余  $3r - 3$  个振动模称为**光学模**. 由式(1.1.10), 相应于  $\omega = 0$  声学模的原子位移为

$$\mathbf{u}_{i\kappa} = M_\kappa^{-1/2} \mathbf{e}_\kappa(0) = \text{常数}.$$

每个单胞中所有  $r$  个粒子都以相同的振幅平行地运动. 这是波长无穷大的弹性波的特征.

现在考虑  $r = 2$  的情况, 这相当于每个单胞含有两个原子的离子晶体. 利用式(1.1.18a). 令  $j$  表示某一光学支,  $i$  表示某一声学支, 而且让  $\kappa$  取  $+$  和  $-$ , 可以认为  $+$  和  $-$  分别是指正离子和负离子. 现在可以把式(1.1.18a)写为

$$\mathbf{e}_+^{(j)}(0) \cdot \mathbf{e}_+^{(j)}(0) + \mathbf{e}_-^{(j)}(0) \cdot \mathbf{e}_-^{(j)}(0) = 0. \quad (1.1.23)$$

我们已经见到, 对于声学支

$$\mathbf{e}_+^{(i)}(0)/M_+^{1/2} = \mathbf{e}_-^{(i)}(0)/M_-^{1/2}.$$

因此得到

$$\mathbf{e}_+^{(j)}(0) \cdot [\mathbf{e}_+^{(j)}(0) + (M_-/M_+)^{1/2} \mathbf{e}_-^{(j)}(0)] = 0.$$

由于声学模的三个偏振矢量  $\mathbf{e}^{(i)}(i = 1, 2, 3)$  是相互独立的, 于是得出

$$M_+^{1/2} \mathbf{e}_+^{(j)}(0) + M_-^{1/2} \mathbf{e}_-^{(j)}(0) = 0. \quad (1.1.24)$$

由式(1.1.10), 上式意味着

$$M_+ \mathbf{u}_{i+} + M_- \mathbf{u}_{i-} = 0. \quad (1.1.25)$$

对于这个结果可以作如下的解释：任何一个单胞中的两个离子的振动彼此间有  $180^\circ$  的位相差，但是单胞的质心保持固定。因为这两个离子具有相反的电荷，所以晶体中将出现净的振荡偶极矩。由于我们讨论的是  $k=0$  的情况，根据式(1.1.10)，每一个单胞都将与所有其他单胞以相同的位相振动。这样的偶极矩能够与外电场相互作用，因而这些模被称为光学模。如果每个单胞中有两个以上的原子，对上述结果的解释就没有这样简单。

我们继续讨论  $r=2$  的情形，现在考虑一个立方晶体。我们要确定  $k=0$  时的振动频率。对式(1.1.17)乘以  $e_{\alpha\nu}^{(j)*}(\mathbf{k})$ ，并对  $\alpha\nu$  求和。利用式(1.1.18a)得到

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha\nu, \beta\kappa} e_{\alpha\nu}^{(j)*}(\mathbf{k}) D_{\alpha\beta, \nu\kappa}(\mathbf{k}) e_{\beta\kappa}^{(j)}(\mathbf{k}). \quad (1.1.26)$$

这很象一个量子力学期待值，它对所有  $\mathbf{k}$  值都成立。现在用式(1.1.13)代换  $D$ ，并直接令  $k=0$ ：

$$\omega_j^2(0) = \sum_{\alpha\nu, \beta\kappa, R_i - R_l} (M_\kappa M_\nu)^{-1/2} e_{\alpha\nu}^{(j)*}(0) \Phi_{\alpha\beta, i\nu, l\kappa} e_{\beta\kappa}^{(j)}(0). \quad (1.1.27)$$

下面对这个式子进行处理。对  $\nu$  和  $\kappa$  的求和用  $+$  和  $-$  明显写出

$$\begin{aligned} \omega_j^2(0) = \sum_{\alpha\beta, R_i - R_l} \{ & e_{\alpha+}^{(j)*}(0) [(M_+)^{-1} \Phi_{\alpha\beta, i+, l+} e_{\beta+}^{(j)}(0) \\ & + (M_+ M_-)^{-1/2} \Phi_{\alpha\beta, i+, l-} e_{\beta-}^{(j)}(0)] \\ & + e_{\alpha-}^{(j)*}(0) [(M_+ M_-)^{-1/2} \Phi_{\alpha\beta, i-, l+} e_{\beta+}^{(j)}(0) \\ & + (M_-)^{-1} \Phi_{\alpha\beta, i-, l-} e_{\beta-}^{(j)}(0)] \}. \end{aligned}$$

然后利用式(1.1.24)和(1.1.9)，得到

$$\begin{aligned} \omega_j^2(0) = \sum_{\alpha\beta, R_i - R_l} \{ & [e_{\alpha+}^{(j)*}(0) e_{\beta+}^{(j)}(0) + e_{\alpha-}^{(j)*} e_{\beta-}^{(j)}(0)] \\ & \times [(\Phi_{\alpha\beta, i+, l+}/M_+) + (\Phi_{\alpha\beta, i-, l-}/M_-)] \}. \end{aligned} \quad (1.1.28)$$

现在假定晶体是立方晶体。在这种情况下，如果对所有格点求和， $\alpha \neq \beta$  的项必定等于零，因为  $x \rightarrow x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z$  这一类变换虽然会改变系统势能的二阶导数的正负号，却不能改变系统势能本身。与此类似，运用  $x \rightarrow y, y \rightarrow x, z \rightarrow z$  这一类变换可以证明，所有对角项( $\alpha = \beta$ )都相等。因此，

$$\sum_{R_i - R_l} \Phi_{\alpha\beta, i\pm, l\pm} = \delta_{\alpha\beta} \sum_{R_i - R_l} \Phi_{\alpha\alpha, i\pm, l\pm}, \quad (1.1.29)$$

而且此式右端与  $\alpha$  无关. 应用这个结果, 同时考虑到式(1.1.18a), 最后得到

$$\omega_j^2(0) = \sum_{R_i - R_l} [(\Phi_{\alpha\alpha, i+, l+}/M_+) + (\Phi_{\alpha\alpha, i-, l-}/M_-)]. \quad (1.1.30)$$

此式右端与  $j$  无关. 由此可以得出结论: 立方晶体中所有三个光学模在  $k=0$  时的频率是相等的.

现在我们想要更详细地考察声学支在  $k$  小时的性质. 在这种情况下,  $\omega$  正比于  $k$ , 而比例常数就是相应的声速. 由于普遍情况下的代数运算十分繁复, 这里只考虑单原子晶格(每个单胞含一个原子). 这时可以略去下标  $\kappa$  和  $\nu$ , 于是方程(1.1.12)成为

$$\omega^2(\mathbf{k})u_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})u_\beta(\mathbf{k}). \quad (1.1.31)$$

既然认为  $\mathbf{k}$  是小量, 就可以将动力学矩阵按  $\mathbf{k}$  的幂次展开. 于是,

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= D_{\alpha\beta}(0) + \sum_{\nu} c_{\alpha\beta, \nu} k_{\nu} \\ &+ \sum_{\nu\delta} c_{\alpha\beta, \nu\delta} k_{\nu} k_{\delta} + \dots \end{aligned} \quad (1.1.32)$$

式中

$$D_{\alpha\beta}(0) = (1/M) \sum_{R_i - R_j} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = (1/M) \sum_i \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i); \quad (1.1.33)$$

$$c_{\alpha\beta, \nu} = (1/M) \sum_i \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i) x_{\nu}^{(i)}, \quad (1.1.34)$$

$$c_{\alpha\beta, \nu\delta} = (-1/2M) \sum_i \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i) x_{\nu}^{(i)} x_{\delta}^{(i)}. \quad (1.1.35)$$

这里我们定义了  $x_{\nu}^{(i)} = (\mathbf{R}_i)_{\nu}$ . 然而, 能够证明  $c_{\alpha\beta, \nu}$  为零. 如果我们注意到势能的二阶导数必定是  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  的偶函数, 就可以看出这一点. 势能的二阶导数之所以是  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  的偶函数, 是因为必须假定原子相互作用在反演变换  $\mathbf{R}_i \rightarrow -\mathbf{R}_i$  和  $\mathbf{R}_j \rightarrow -\mathbf{R}_j$  下保持不变. 于是来自  $\mathbf{R}_i$  和来自  $-\mathbf{R}_i$  的贡献将相互抵消. 此外, 由



式(1.1.9)有  $D_{\alpha\beta}(0) = 0$ . [在目前情况下,这导致  $\omega^2(0) = 0$ .] 因此,小  $\kappa$  的公式就是

$$\omega^2(\mathbf{k})u_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\nu\delta\beta} [c_{\alpha\beta,\nu\delta}k_\nu k_\delta]u_\beta(\mathbf{k}). \quad (1.1.36)$$

频率  $\omega$  能够展开为  $\mathbf{k}$  的分量的幂级数. 由于  $\omega_j(0) = 0$ , 这个展开式中的主导项是  $\mathbf{k}$  的一次项,因此  $\omega^2$  对  $\mathbf{k}$  的大小的依赖关系中主导项是  $\mathbf{k}$  的二次项. 既然如此,我们就可以忽略  $u_\alpha$  对  $|\mathbf{k}|$  的依赖关系. 不过它仍然与  $\mathbf{k}$  的方向有关,所以我们把它记为  $u_\alpha(\hat{\mathbf{k}})$ . 这样就得到

$$\omega^2 u_\alpha(\hat{\mathbf{k}}) = \sum_{\nu\delta\beta} c_{\alpha\beta,\nu\delta} k_\nu k_\delta u_\beta(\hat{\mathbf{k}}). \quad (1.1.37)$$

这个方程与确定弹性连续体振动频率的方程具有相同的形式. 我们必须把方程(1.1.37)看作是一个本征值方程. 这个方程确定了三种可能声学波的  $\omega$  与  $|\mathbf{k}|$  的比例常数. 这个比例常数就是相应的声速. 偏振矢量的方向余弦也由这个方程决定.

### 1.1.3 例子: 简单立方格子

现在我们通过讨论一个比较简单的例子来说明上面那些考虑. 这个例子是一个晶格常数为  $a$  的单原子简单立方格子. 假定每一个原子与它的最近邻和次最近邻之间有作用力, 并且假定这些力是有心力,也就是说,势能  $\Phi$  只是原子对之间距离的(而不是角度的)函数. 只有那些改变原子间距的位移(在一级近似下)才对  $\Phi$  有贡献. 这种位移必定是沿着把处于平衡状态的各原子连接起来的矢量的方向. 设  $\mathbf{u}_i$  是原子  $i$  的位移矢量,则有势函数

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + (\alpha/2a^2) \sum_{ij,nn} [(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)]^2 \\ + (\gamma/2a^2) \sum_{ij,sn} [(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)]^2, \end{aligned} \quad (1.1.38)$$

式中  $nn$  表示最近邻原子,  $sn$  表示次最近邻原子,常数  $\alpha$  和  $\gamma$  是势能的二阶导数. 设  $a$  是晶格常数,  $x_i$  是  $\mathbf{u}_i$  相对于晶轴的  $x$  分量,如此等等. 于是,