高等学校教学参考书

晶格振动光谱学

张光寅　蓝国祥　编著

高等教育出版社

高等学校教学参考书

晶格振动光谱学

张光寅　蓝国祥　编著

高等教育出版社

内容提要

本书较系统地阐述了晶格振动光谱的原理和实验．主要介绍晶格振动的红外光谱、喇曼光谱和布里渊光谱．考虑到由浅入深和循序渐进，在阐述每一理论之前先叙述基础知识．本书也给出了较多的晶格振动光谱的实例．因此，通过对本书的学习，不仅可使读者了解晶格振动光谱的基本原理，而且也能获得实际进行实验与分析的能力．

本书可用作固体物理、光学、物理化学等专业高年级学生和研究生的教学参考书，也可供从事晶体光谱研究工作的科技人员参考．

高等学校教学参考书

晶格振动光谱学

张光寅　蓝国祥　编著

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京顺义县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32　印张 13.75　字数 330 000

1991 年 1 月第 1 版　1991 年 1 月第 1 次印刷

印数0001－980

ISBN7-04-002602-3/O·861

定价 3.45 元

出版者前言

为适应高等学校固体物理学及其各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和高等教育出版社组织编写了一套固体物理学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》. 这些书将由高等教育出版社陆续出版.

本书是这套书中的一本.

序　言

晶体是由大量原子周期性排列而组成的固体物质，可以用空间格子来描述晶体结构的周期性．一般将晶体中原子在其平衡位置附近的热振动称为晶格振动，它是晶体中所有原子都参与的集体运动．在简谐近似下，可以将晶格振动分解为许多简谐振动模，每个简谐振动模具有确定的频率 ω 和波矢 $\boldsymbol{q}$．按照量子力学的观点，它们都具有确定的能量 $\hbar\omega$ 与准动量 $\hbar\boldsymbol{q}$，并称之为声子．声子是固体中最重要的元激发．

红外吸收(或反射)和喇曼散射(包括布里渊散射)是研究晶格振动的重要的光谱方法，这两种方法各有局限性，但可以互相补充．研究晶格振动，还可用中子散射、磁共振以及穆斯堡尔谱等方法．本书只介绍晶格振动的红外和喇曼光谱(包括布里渊谱)．当然，红外和喇曼光谱也是研究固体中其它元激发(磁振子、等离子体激元、激子等)的手段，但本书不涉及这方面的内容．

晶格振动光谱的研究工作可以追溯到1920年前后．红外光谱的研究工作开始得更早一些，鲁宾斯(Rubens, 1898～1920年)和施费尔(Schafer, 在1916～1924年)对碱卤晶体进行了红外反射测量，证实了其中光学振动模的存在．喇曼散射的实验工作是从1928年开始的，喇曼(Raman)首先从液体苯中观察到频率发生改变的光散射效应，因而人们把这种非弹性光散射称为喇曼散射；稍后，兰兹别尔格(Landsberg)在石英晶体中也观察到喇曼散射．到1928年底，有关喇曼散射的论文就有六十几篇之多，可见在当时对这一新效应的研究是多么吸引人．但时过几年，喇曼散射的研究就转入低潮．这主要是因为喇曼散射效率很低，而早期的光散

射实验又多采用汞灯光源，其强度低，单色性和方向性也差，所以散射光十分微弱，不容易探测，特别是晶体喇曼光谱做起来就更加困难. 然而，在这一时期，由于红外光谱实验技术发展较快，所以在五十年代晶格振动红外光谱的研究工作就相当多了. 直至1960年激光问世，为光散射实验提供了非常理想的光源，才使晶体喇曼光谱的研究工作重新活跃起来，并呈现出突飞猛进的崭新局面.

本书是在历年授课的讲义的基础上整理而成. 第一章和第二章讲述晶格动力学和晶格振动的对称性分类，它们是了解晶格振动光谱所必须的基础知识. 第三章的前几节是利用经典方法描述晶格振动对光的吸收和散射；后几节则讲述长波长极性晶格振动与电磁波的耦合理论，它是了解极性晶格振动的红外反射光谱和喇曼光谱的基础. 在第四章中，采用二次量子化的方法处理光辐射与晶格振动的相互作用，包括红外吸收和喇曼散射的量子理论. 第五章是推求晶格振动对称性决定的红外和喇曼活性的选择定则. 第六章是声学模的布里渊散射的经典描述. 第七章和第八章分别介绍晶格振动的一级喇曼光谱和红外反射光谱的实验技术和分析方法，并给出了一些具体例子. 第九章是二级红外吸收和散射光谱的理论描述和实例.

本书承蒙上海交通大学方俊鑫教授和南开大学王华馥教授审阅，他们对初稿提出了许多宝贵的意见，我们参照这些意见，对书稿进行了修改和补充；在此向他们表示深切的谢意. 我们还要感谢扈士芬同志在抄写书稿过程中的帮助.

本书一定会有错误和不妥之处，恳请读者提出宝贵意见和指正.

张光寅
蓝国祥

1987年4月于南开大学

符 号 表

$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$	晶格基矢
$\hat{a}$	湮没算符
$\hat{a}^+$	产生算符
$\hat{a}_{qr}$	声子湮没算符
$\hat{a}_{qr}^+$	声子产生算符
$\boldsymbol{A}$	矢势
$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$	倒格子基矢
$\boldsymbol{B}$	磁感应强度
c	真空中的光速
$\boldsymbol{D}$	电位移
$\boldsymbol{e}$	波的偏振矢量
$\boldsymbol{E}$	电场强度
E	能量
f	力常数
$F_{\alpha\beta}$	动力学矩阵元
g	声子态密度
$g_{r_1 r_2}(\omega)$	组合态密度
$\boldsymbol{G}$	倒格矢
G	空间群
$G(\boldsymbol{q})$	波矢群
$\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$	笛卡尔坐标轴的单位矢量
I	光强
k	波耳兹曼常数
$\boldsymbol{k}(\hat{\boldsymbol{k}})$	光波波矢（单位波矢）
m	质量
M	质量
n	折射率
N	原胞数
$\hat{N}_{k\lambda}$	光子的粒子数算符
p	弹光系数
$\boldsymbol{P}$	动量，电极化强度
P	与波矢群同构的点群
P^{0m}	跃迁极化率
$P_{\alpha\beta}$	电子极化率张量
$\boldsymbol{q}(\hat{\boldsymbol{q}})$	声子波矢（单位波矢）
Q	正则坐标
r	反射波的复振幅
$\boldsymbol{r}$	位矢
R	反射比，转动操作
S	模强度（或振子强度）
t	时间

$\boldsymbol{t}$	平移矢量
T	动能，平移群
$\boldsymbol{u}$	位移
v	原胞体积
$\boldsymbol{v}$	速度
V	晶体体积
$\hat{V}$	粒子数算符
w	跃迁几率
$\boldsymbol{w}$	简约位移
W	动力学变量
$\boldsymbol{x}$	原子平衡位矢
$\boldsymbol{X}$	原子位矢
Z	原子序数
α	极化率
$\hat{a}_{k\lambda}$	光子湮没算符
$\hat{a}^{+}_{k\lambda}$	光子产生算符
ε_0	真空的介电常数
$\varepsilon(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$	介电常数(实部，虚部)
ε	质量亏损系数
ε_s	静态介电常数
ε_∞	高频介电常数
ε_0	寻常波介电常数
ε_e	异常波主介电常数
ε_θ	异常波介电常数
κ	消光系数
λ	光波波长
Λ	声波波长
μ_0	真空的磁导率
μ	磁导率、折合质量
ν	频率
ρ	退偏振度
$\boldsymbol{\rho}$	电子相对于原子核的位矢
$\boldsymbol{\tau}$	部分平移
φ	标势，电子波函数，位相角
Φ	势能
$\Phi_{\alpha\beta}$	力常数
χ	电极化率，原子核运动波函数
Ψ	波函数
ω	角频率
Ω	立体角

目录

第一章　晶格动力学基础

§1.1　电子运动和原子核运动的分离[1~3]

可以把晶体看成是由大量的电子和原子核组成的. 原子核在晶体内呈周期性排列,并在其平衡位置附近作热运动;电子也在晶体中作自己的运动. 所以晶体是一个多粒子体系,其状态可以用波函数$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{X})$来描述,它是电子坐标和原子核坐标的函数,$\boldsymbol{r}$是电子坐标的集合,$\boldsymbol{X}$是原子核坐标的集合. 这个波函数是晶体系统的薛定谔方程的解,如果晶体系统总的哈密顿量能够写出来,原则上就能够求解出这个波函数和相应的能量本征值. 但是,对于这样一个多粒子问题,要严格求解薛定谔方程是不可能的,只能近似求解. 第一个近似是玻恩(Born)和奥本海默(Oppenheimer)提出来的[4];他们提出,可以把晶体中的电子运动和原子核运动分开考虑. 原子核的质量比电子的质量大得多,所以原子核的运动比电子的运动慢很多. 因此在考虑电子的运动时,可把原子核看成静止在某一位置. 在考虑原子核的运动时,由于电子质量很小,它总能跟得上原子核的运动;也就是说,原子核的运动不会引起电子状态的改变,电子能绝热地跟随原子核运动. 所以玻恩-奥本海默近似又称为**绝热近似**.

现在来具体地考虑这种绝热近似是如何把电子和原子核的运动分开处理的. 晶体的总哈密顿量是全部粒子的动能和势能之和,可以把它简写成以下形式:

$$\hat{H}=-\sum_{N}\frac{\hbar^{2}}{2M_{N}}\nabla_{N}^{2}+\hat{H}_{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{X}) \tag{1-1}$$

上式的第一项为全部原子核的动能，M_N 为原子核的质量；第二项 $\hat{H}_E(r, X)$ 包括全部电子的动能和总相互作用势能. 总相互作用势能包括电子与电子、电子与原子核以及原子核与原子核的库仑相互作用.

绝热近似允许先忽略上式总哈密顿量中的第一项，去求解电子运动的薛定谔方程:

$$\hat{H}_E(r, X)\varphi_n(r, X) = E_n(X)\varphi_n(r, X) \tag{1-2}$$

上式中的 $\varphi_n(r, X)$ 和 $E_n(X)$ 分别为电子波函数和能量本征值，它们都包含作为参量的原子核坐标 X. 计算式(1-2)时，原子核好象静止在某一瞬时位置.

现在再重新引进原子核的运动，考虑电子处于波函数 $\varphi_n(r, X)$ 描写的能量状态 $E_n(X)$，并假设在原子核运动过程中电子的状态不变，这样就可以把总的波函数 $\Psi(r, X)$ 写成乘积的形式:

$$\Psi(r, X) = \varphi_n(r, X)\chi(X) \tag{1-3}$$

其中 $\chi(X)$ 是描写原子核运动的波函数. 所以整个晶体系统的薛定谔方程为:

$$\begin{aligned}&\left[-\sum_N \frac{\hbar^2}{M_N}\nabla_N^2 + \hat{H}_E(r, X)\right]\varphi_n(r, X)\chi(X)\\ &= E\varphi_n(r, X)\chi(X)\end{aligned} \tag{1-4}$$

上式第一项中的

$$\begin{aligned}\nabla_N^2\varphi_n(r, X)\chi(X) = &\ 2\nabla_N\chi(X)\nabla_N\varphi_n(r, X) + \chi(X)\nabla_N^2\varphi_n(r, X)\\ &+ \varphi_n(r, X)\nabla_N^2\chi(X)\end{aligned} \tag{1-5}$$

考虑到电子的运动总是能跟得上原子核的运动，所以电子波函数是一个随原子核坐标慢变化的函数. 因此 $\nabla_N\varphi_n(r, X)$ 和 $\nabla_N^2\varphi_n(r, X)$ 是很小的，所以

$$2\nabla_N\chi(X)\nabla_N\varphi_n(r, X) + \chi(X)\nabla_N^2\varphi_n(r, X) \ll \varphi_n(r, X)\nabla_N^2\chi(X)$$

则式(1-5)可近似为

$$\nabla_N^2\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{X})\chi(\boldsymbol{X})=\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{X})\nabla_N^2\chi(\boldsymbol{X}) \tag{1-6}$$

将式(1-6)代入式(1-4)，可得

$$\left[-\sum_N\frac{\hbar^2}{M_N}\nabla_N^2+E_n(\boldsymbol{X})\right]\chi_\nu(\boldsymbol{X})=E_{n,\nu}\chi_\nu(\boldsymbol{X}) \tag{1-7}$$

上式是描写原子核运动的薛定谔方程，其中 $E_n(\boldsymbol{X})$ 为电子处于 n 态的能量本征值，它在原子核运动的薛定谔方程中起着势能的作用，所以定义

$$E_n(\boldsymbol{X})=\Phi(\boldsymbol{X}) \tag{1-8}$$

式(1-2)和式(1-7)表明，在绝热近似下，原子核运动和电子运动可以分开来处理. 首先，在原子核固定于某一位置的情况下求解电子的薛定谔方程式(1-2)，然后在电子某一定态能量决定的有效势场 $E_n(\boldsymbol{X})=\Phi(\boldsymbol{X})$ 中求解原子核运动的薛定谔方程式(1-7). 前一问题就是电子运动论，后一问题就是晶格动力学.

在本章中我们并不去进行求解式(1-7)的量子力学处理. 作为晶格振动光谱学的基础，本章仅从经典力学出发来考虑晶格动力学问题，从而得到一些重要结论和有用的公式[5~8].

§1.2 线性原子链的振动

在这一节我们讨论晶体的线性模型. 它是由两类原子构成的线性原子链，这种双原子链的振动既简单可解，又能全面地体现晶格振动的基本特点. 所以我们先讨论它，然后再考虑三维晶体的晶格振动.

一、运动方程

我们考虑的双原子线性链如图 1-1 所示，晶格常数为 a，每个

原胞包含两个原子，质量分别为 M_1、M_2，两个原子之间的距离为 $a/2$. 假设共有 N 个原胞；第 m 个原胞中，质量为 M_1 的原子的标记为 $(m,1)$，其位移表示为 $u(m,1)$；质量为 M_2 的原子的标记为 $(m,2)$，其位移表示为 $u(m,2)$.

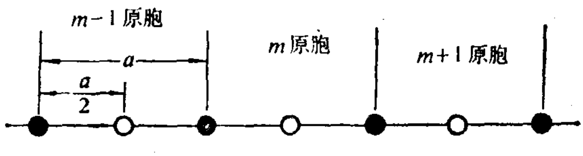

图 1-1 线性双原子链

假设原子只能沿链直线方向运动，并且每个原子只受两个相邻原子的作用力. 只考虑平方势能，则势能为

$$\Phi_2=\frac{1}{2}f\sum_{m=1}^{N}\{[u(m,1)-u(m,2)]^2+[u(m,2)-u(m+1,1)]^2\} \tag{1-9}$$

式中 f 为力常数. 而动能为

$$T=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}[M_1\dot{u}(m,1)^2+M_2\dot{u}(m,2)^2] \tag{1-10}$$

$(m,1)$ 原子受到 $(m-1,2)$ 原子的作用力为

$$f[u(m-1,2)-u(m,1)]$$

$(m,1)$ 原子受到 $(m,2)$ 原子的作用力为

$$f[u(m,1)-u(m,2)]$$

则 $(m,1)$ 原子受到的总作用力是

$$f[-2u(m,1)+u(m,2)+u(m-1,2)]$$

所以 $(m,1)$ 原子的运动方程为

$$M_1\ddot{u}(m,1)=f[-2u(m,1)+u(m,2)+u(m-1,2)] \tag{1-11a}$$

类似可得 $(m,2)$ 原子的运动方程：

$$M_2u(m,2)=f[-2u(m,2)+u(m,1)+u(m+1,1)] \quad (1\text{-}11b)$$

由于力场的周期性，如果不考虑位相上的差别，等同原子应具有相同的简谐运动，所以式(1-11)具有行波解：

$$\left.\begin{aligned}u(m,1)&=M_1^{-1/2}u(1)e^{i[\omega t-qma]}\\u(m,2)&=M_2^{-1/2}u(2)e^{i[\omega t-q(m+1/2)a]}\end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}12)$$

这个行波就是所谓的**格波**，式中 $M_1^{-1/2}u(1)$ 和 $M_2^{-1/2}u(2)$ 为振幅，等同原子的振幅都是相同的．ω 为角频率；q 为波矢，$q=2\pi/\lambda$，λ 为波长．

将式(1-12)代入式(1-11)，可得

$$\left.\begin{aligned}-\omega^2u(1)&=-2fM_1^{-1}u(1)+2f(M_1M_2)^{-1/2}\cos(qa/2)u(2)\\-\omega^2u(2)&=-2fM_2^{-1}u(2)+2f(M_1M_2)^{-1/2}\cos(qa/2)u(1)\end{aligned}\right\} \quad (1\text{-}13)$$

上式是以 $u(1)$ 和 $u(2)$ 为未知数的线性齐次方程，它有解的条件为系数行列式等于零，即

$$\begin{vmatrix}2fM_1^{-1}-\omega^2 & -2f(M_1M_2)^{-1/2}\cos(qa/2)\\-2f(M_1M_2)^{-1/2}\cos(qa/2) & 2fM_2^{-1}-\omega^2\end{vmatrix}=0 \quad (1\text{-}14)$$

由上式得到一个决定 ω^2 的方程，由此方程求得 ω^2 的两个解：

$$\omega_{\pm}^2(q)=f(M_1M_2)^{-1}\{(M_1+M_2)\pm[M_1^2+M_2^2+2M_1M_2\cos(qa)]^{1/2}\} \quad (1\text{-}15)$$

由于频率 ω 必须是正值，所以每个 ω^2 只给出一个 ω 值．因此对应一个 q 值，有两个振动频率 ω_+ 和 ω_-，相应于两类格波：ω_+ 的格波称为**光学波**；ω_- 的格波称为**声学波**．

将 q 改换成 $-q$，$\cos(qa)$ 的值不变，所以由式(1-15)可得 $\omega_{\pm}(q)=\omega_{\pm}(-q)$．再将 q 改换成 $q+2\pi/a$，$\cos(qa)$ 的值也不变，所以 $\omega_{\pm}(q)=\omega_{\pm}(q+2\pi/a)$，即 $\omega_{\pm}(q)$ 是波矢的周期函数，其周期为 $2\pi/a$，因此只考虑 0 到 $2\pi/a$ 之间的 q 就可以了．

我们考虑的是具有 N 个原胞的有限长的线性原子链，它两端

的原子是奇异的，因为它们只有一个近邻原子. 为了克服这个困难，把有限长的线性原子链看成是无限长线性原子链的一部分. 而无限长线性原子链是重复有限长线性原子链得到的. 这样对于式(1-20)的格波来说，$u(m,j)$和$u(m+N,j)$有相同的位相，因此要求$e^{-iqNa}=1$，这就是所谓的**循环边界条件**. 由循环边界条件可得$qNa=2\pi n$，此处n为整数，所以波矢q只能取以下值：

$$q=2\pi n/Na \tag{1-16}$$

因此从0到$2\pi/a$之间，q只能取N个不同的值，对应于$n=0,1,2,\cdots,N-1$. 相邻的q值都是等间隔的，它们的间距为$2\pi/Na$.

可以将光学波和声学波的色散关系$\omega_{\pm}(q)$描绘在布里渊区内(即$-\pi/a\leqslant q\leqslant\pi/a$)，如图1-2所示. 光学波和声学波的色散曲线分别称为光学支和声学支. 为了了解它们的特点，需要考虑以下几个特殊情况下，光学波和声学波的频率与波矢的关系.

(1) 当波矢q很小时，式(1-15)可进行级数展开，取近似，可得

$$\omega_-^2(q)=\frac{(qa)^2 f}{2(M_1+M_2)} \tag{1-17}$$

$$\omega_+^2(q)=\frac{2f(M_1+M_2)}{M_1M_2}-\frac{(qa)^2 f}{2(M_1+M_2)} \tag{1-18}$$

式(1-17)表明，长声学波的频率正比于波矢，这和我们熟知的弹性波情况相似.

(2) 波矢q等于零，这相应于布里渊区中心的Γ点. 由式(1-17)和(1-18)可得

$$\omega_-(\Gamma)=0 \tag{1-19}$$

$$\omega_+^2(\Gamma)=\frac{2f(M_1+M_2)}{M_1M_2} \tag{1-20}$$

由此可知，在布里渊区中心，声学波的频率为零，光学波的频率取最大值. 再考查一下在零波矢即长波极限情况下，声学波和光学