

有限晶格动力学

李景德

(中山大学物理系, 广州 510275)

近 30 年来晶格动力学取得了很大的成功,它是近代固体理论用于解释各种物理效应和材料性质的重要基础。这一理论的发展同时也暴露了起源于 60, 70 年前的它的基本方程和边界条件的某些弱点。注意修正这些缺点并吸取分子振动理论成功的经验,可以建立从零维到一维、二维和三维的统一的有限晶格动力学方法。新方法给出了声子的更深刻的物理图像,并有可能导致许多更重要的新结果,以解决当前科学技术进展中正面临的困难。

一、经典的晶格动力学

玻恩和黄昆于 1954 年合著的《晶格的动力学理论》一书,是晶格动力学的经典著作。当时,一般人认为这是和实践距离较远的纯理论性工作。自从 1960 年 Cochran 和 Anderson 在晶格动力学基础上提出软模的概念,用以说明铁电相变的性质以来,随着软模现象为实验所证实,晶格动力学日益引起重视,60 年代以后发展起来的激光散射以及各种固体散射实验数据,都要用晶格动力学理论来解释。研究固体中电子和声子的相互作用问题,例如解释超导现象的 BCS 理论等都离不开晶格动力学基础。因此,近三十年来晶格动力学有了很大发展。然而正是这些发展,逐渐暴露了经典晶格动力学的弱点和困难。国外倾向于从数学技巧上(例如应用格林函数方法)寻找出路;但是作为晶格动力学的基本理论,原则上没有超出玻恩和黄昆的巨著^[1]。下面先介绍这些基本理论的特点,然后指出目前面临的困难以及可能的解决方向。

经典晶格动力学的第一个基本特点是不必对晶体中各原子实振动位移的恢复力作具体的假设,而根据绝热近似可将晶体中 n 个原子实的振动位能 Φ 写为各原子实偏离平衡位置在直角坐标系位移分量 $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n,$

y_n, z_n 的函数,恢复力就是 Φ 对位移分量二次偏微商的值。每个二次偏微商给出一对原子实之间的作用力分量。将所有其它原子实的力作和,便得到所考虑的那个原子实的恢复力。这样的和称为晶格和。Ewald 的 θ 函数变换方法是计算离子晶体长程库仑作用晶格和的有效手段。

第二个基本特点像迄今几乎所有固体理论一样,采用了玻恩和 Karman 在 1912 年提出的循环边界条件作为前提假设。图 1(a) 中的黑点代表晶体中的原子。设想同样的晶体循环配置如图 1(a) 中的白点,并且后者中的原子实振动方式和前者相同。于是一个真实为有限的晶体被拓展成为三维空间无限延伸的理想晶体,从而可以利用平移群理论进行数学上的处理。简化结果的晶格振动物理图像可以用图 1(b) 来描述。图中用点划线划分单位晶胞,每个晶胞中各原子实的平衡位置用实线三角形代表。当某个晶胞中的各原子实作振动位移,例如图中虚线三角形代表的位移花样时,邻近晶胞中各原子实受其影响也作同花样的振动。这种振动花样在理想的无限晶体中传播形成的波称为格波。格波用波矢 \mathbf{q} 和角频率 $\omega(j, \mathbf{q})$ 表征,其中 j 区分不同的花样。若每个晶胞含有 s 个原子,则独立的不同的花样的数目等于自由度 $3s$, 故 $j = 1, 2, \dots, 3s$ 。循环边界条件使得波矢 \mathbf{q} 量子化;若真实晶体中含有 n 个单位

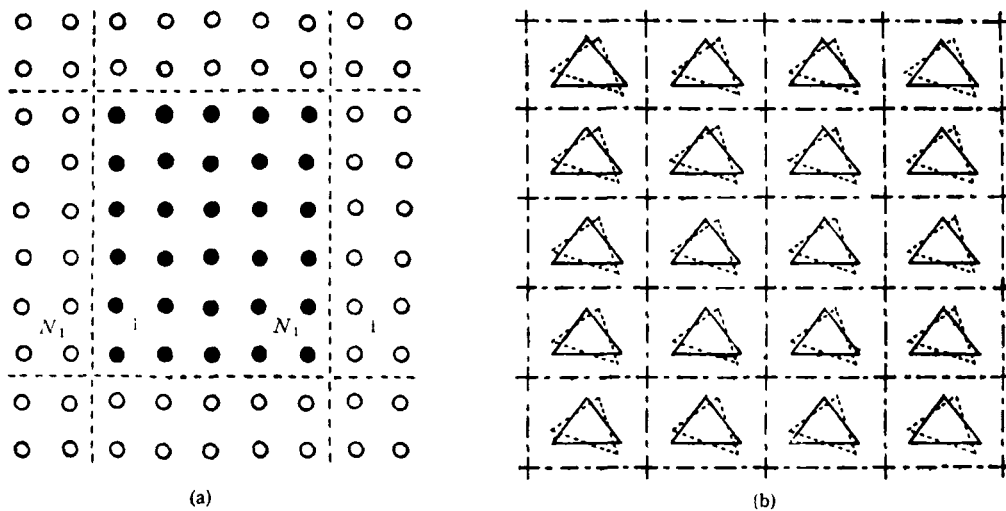


图1 循环边界条件(a)和声子模(b)

晶胞，则 q 只有分立的不等效的 n 个可能值。计及 j 和 q 的不同取值，晶体中共有 $3sn$ 种不同的独立的格波。由简谐近似解出的每种格波经二次量子化后的一份能量 $\hbar\omega$ 称为声子。于是，晶体中的微小振动（即热运动）被描述为 $3sN$ 种简谐独立的不同的声子，一个声子被看成晶体中热运动的基元。声子之间的相互作用被看成非简谐效应，由 Φ 的更高次偏微商描述。

第三个基本特点是玻恩和黄昆证明了 $q \rightarrow 0$ 的长波声子等同于某种宏观波动。例如 $j = 1, 2, 3$ 的三支可取为晶胞中各原子实的质心的平移，称为声学支；长波声学支格波被证明就是晶体中的宏观声波。其余 j 不相同的 $(3s-3)$ 支的花样包含有晶胞内各原子实保持质心不动的相对位移，称为光学支。当可见光在晶体中传播时发生的各种现象，因光波长比晶格常数大得多，故可描述为光子和长波声子的相互作用。长波方法使晶格动力学微观理论和晶体的各种弹性、压电和介电等宏观现象联系起来。

第四个基本特点是上述假设必然导致的一个结论：除相应于晶体平移的 $q = 0$ 的三种声支声子的频率为零外，其余所有 $(3sn - 3)$ 种声子均有非零的 $\omega(j, q)$ 。按 j 和 q 区分的振动花样称为声子模；若有某个平移以外的模

有 $\omega \rightarrow 0$ ，则称为软模。软模因为恢复力消失，原子实振动位移后无法复原，结果使晶体结构不稳定而出现相变。相变和软模是常常一起发生的现象。可能伴随铁电相变一起出现的是 $q \rightarrow 0$ 的横波光支软模，在铁弹相变中还可能出现声支软模。

二、晶格动力学近年面临的新问题

半导体掺杂工艺技术迫使晶格动力学研究非理想完整晶体中的问题。对于稀疏的取代杂质或空位，问题比较简单，可简化为理想晶体中出现单个缺陷来进行数学方法上的处理。其结果目前一般公认为在这个缺陷位置附近出现局域振动模，它是一种驻波，不能用波矢量表征；而其他的声子模仍保持为行波，仅在 $\omega(j, q)$ 上产生微小的修正^[2]。在数学方法上描述声子模采用 Bloch 表象；而描述局域模时采用 Wannier 表象。两种表象的方法和相互联系在稍早的时候当讨论晶体中电子的运动时已研究过很多。对于浓度较大的缺陷，数学处理方法变得十分复杂^[3]。在极限情况下，晶格的空间周期结构被取代杂质破坏而失去平移对称性，出现成分无序。材料科学在玻璃态和塑料方面还迫切地提出了拓扑无序问题。在无序固体中

如何给出声子的物理图像,甚至这时关于声子的概念是否还成立,对经典晶格动力学是严峻的考验。

经典晶格动力学在取代杂质或空位方面取得的每一步成功都会反过来将自己引入更困难的境地。因为,如果图 1 的基本假设能说明真实晶体中的某些性质,而当出现一个空位时被证实只须对结果作微小的修正,则当图 1(a) 中的理想晶体变成真实晶体,即所有白点上均出现空位时,这种修正将变得不容忽视,从而否定了经典晶格动力学对真实晶体性质的解释。

的确如此,从群论角度可以看出上述问题的严重程度。声子模的空间对称型可按晶胞的点群对称区分;对于立方晶体,群论指出 $\omega(j, \mathbf{q})$ 对于 j 最多可出现三重简并。另一方面,立方晶体布里渊区可以有 48 个不同的 \mathbf{q} 处于对称位置,它们给出相同的 ω 。因此立方晶体中声子频率的简并度可高达 $3 \times 48 = 144$ 。但是,真实晶体是一个有限体系,无论其结构及外形有何种对称,群论证明其中的简谐独立振动频率的简并度不可能高于三。因此,经典晶格动力学给出的立方晶体的各种声子模中,至少有 $(144 - 3)/144$ 的部分不是真的简谐独立振动模,即不是晶体中微观热运动的基元。

抽象数学中的群论在 50 年代因其在固体理论中的重要应用而得到很大发展。通常认为抽象数学的另一个分支——拓扑学在 80 年代有类似之处,它正在宏观物质结构理论中起着日益重要的作用。从拓扑学理论可找到物质微观结构及其宏观性质之间的联系。以平面晶格动力学为例,真实晶体是一个有限尺寸的平面,例如图 1(a) 的黑点区域。固体理论应用循环边界条件通常有三种不同的做法:第一种就是图 1(a) 的做法,增加白点拓展为二维无限伸展的平面;第二种是将有限平面弯卷对接成轮胎形曲面;第三种是把它拓扑变形设想连接成为球面。这三种处理方法不同的作者都常会用到。然而从拓扑学考虑,有限平面、无限平面、轮胎面和球面这四者彼此之间是拓扑不等价的,因此不同的处理方法必将导致不同的结果。

物理

拓扑学的上述预言在一维问题上已表现得很突出。循环边界条件把一个有限长的链处理成无限长链或一个大环,统计理论利用 Ising 模型证明一维有序是不可能的。化学家的确迄今未找到无限长链或足够大的环状高分子,但却制成了很多各种成分的长链式聚合物高分子,其中的结构单元(一维晶胞)的数目为有限,并可高达 10^6 。这是将循环边界条件用于有限体系给出不可靠的结果的一个明显例子。

循环边界条件是人为地引入的,它使得无法计及真实为有限的物质体系的边界效应。上述链式高分子之所以能聚合为稳定的一维有序结构,恰好是这个有限体系的端基性质,即边界条件起着决定性作用。晶格动力学近年的蓬勃发展,一定程度上归因于其在铁电性研究中说明了软模的概念。然而正是铁电性的实验研究近年已证实,如果没有表面(边界)上的屏蔽电荷将自发极化电矩的电场中和,则铁电性是不稳定的。新发展起来的表面物理也要求研究晶体边界上的有关现象。理论和实验都在迫使人们注意一旦放弃循环边界条件时将会得到什么新的结果。

循环边界条件无非是为了使 \mathbf{q} 量子化而引入,它的出现正是旧量子论初期提出量子化条件的年代,因此可称之为固体理论的量子化条件。量子力学放弃了量子化条件后所取得的成果远非旧量子论所能比拟。循环边界条件仍可以在固体理论中应用,因为它至少能解决和散射现象有关的一些问题,但是如果放弃循环边界条件而改用自由边界条件,则有可能得出更多有用的结果。下面介绍一种可能的做法和已经得出的初步结果。

三、从零维到三维的晶格动力学

近年物理学上逐渐倾向于将数学上关于空间维度的概念和一个物质结构体系维度的概念分开。在不考虑相对论效应时,物质存在的空间从数学意义上说永远是三维的。对于三维空间 $n = N_1 \times N_2 \times N_3$ 个结构单元组成的物质

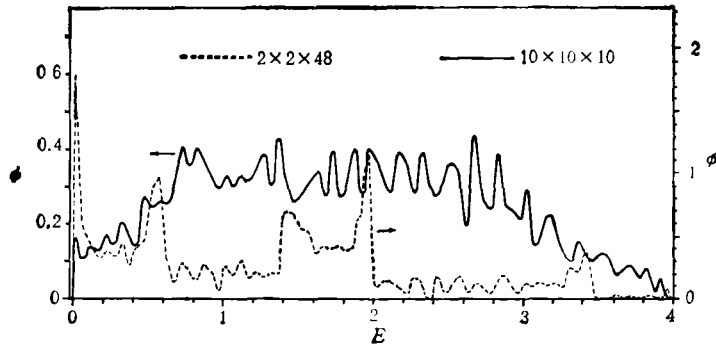


图2 从零维到一维和三维的频谱分布

体系,若 N_1 , N_2 和 N_3 都很大,则称体系为三维;若其中有一个值很小,则为二维;若有两个值很小,体系称为一维。若三个值都很小,可称为零维体系,例如普通的小分子。建立可以适用于从零维到三维的晶格动力学,是很吸引人的问题。近代电子计算机技术的发展,提供了解决这个问题的手段。事实上,在 Hückel 的 π 电子轨道理论的新近发展中,类似的问题已有了一定程度的研究^[9]。

因为分子振动理论中不出现循环边界问题,所以可将 $n = N_1 N_2 N_3$ 个结构单元组成的体系看成是一个分子,从而写出 $3sn$ 个振动方程。将各原子实的振动位移分量排成列矩阵 H ,力系数矩阵记为 F ,则振动本征方程可写为

$$FH = Q^2 H, \quad (1)$$

用计算机可由上式解出 $3sn$ 个简谐独立振动模 H 以及相应的角频率 Q 。这时简谐模按整个体系包括结构和外形的对称点群的空间型分支,既不出现波矢量的概念,也不出现纵波和横波、光学支或声学支的区别。

业已证明,将力系数写为 ϕ 对直角位移分量二次偏微商的做法不是真正的简谐近似^[3],而且这样只计及了体系中的二体相互作用^[7]。事实上凝聚态物质中的多体作用是十分重要的。只有键长力是二体相互作用,键角恢复力是三体相互作用,二面角力系数则是四体相互作用。可以用分子振动理论中引入独立内坐标的方法来定义上述三种不同的力系数^[1],以得到真正的简谐近似并免去计算晶格和的困难。但

是,不全同于分子振动问题之处,在于可以利用 n 个结构单元重复配置的准周期结构将力系数矩阵 F 大为化简以降低(1)式的自由度。因此,近代计算机解决 $sn = 10^4$ 的有限晶格振动问题并无困难。

近代材料科学正开始研究线度小至 100 \AA 以下的超细粉料和微晶粒,这种体系的 n 值不过是 10^3 左右。因此上述方法有其现实意义。此外,令 N_1, N_2 和 N_3 取不同的值,还可用(1)式得出从零维到一维、二维或三维的解,并研究维度变化时发生的现象。对于 $s = 1$ 的立方结构体系,当 $n = 2 \times 2 \times 2$ 时属于零维,这时(1)式给出 24 个分立的简谐独立振动频率。当 n 很大时,可用频率分布曲线的方法来描述得到的结果。图 2 给出 $2 \times 2 \times 48$ 体系和 $10 \times 10 \times 10$ 体系的归一化频谱分布曲线 $\phi(E)$,其中 E 为比例于 Q^2 的无量纲化参数。对于 $2 \times 2 \times N$ 体系,更大的 N 值给出的 $\phi(E)$ 曲线和图 2 中的虚线差别很小,因此近似地它就是一维体系的频谱分布曲线。对于 $N \times N \times N$ 体系,更大的 N 值得到的结果很接近于图 2 中的实线,故它可近似作为三维体系的频谱分布曲线。大量数字计算表明,要得到一维、二维或三维的各种物理量的足够精确的收敛结果,事实上并不需要处理太大的自由度。

对于具有宏观尺寸大小的三维晶体, n 值约为 10^{21} 数量级,其中的宏观声学振动可用连

1) E. R. Wilson et al., Molecular Vibrations, (1955).

续弹性介质波动方程描述。这时要解出(1)式的模花样虽不全可能,但仍可找到六个具有 $\Omega = 0$ 的当然解,其中三个为平移模,另三个为整体旋转模;而体系的频谱分布曲线则可用图 2 方法逼近。(1)式确定的微观运动模花样和频谱分布应区别于连续弹性介质波动方程的解。可以证明:将(1)式在微观大宏观小的体积中作平均,就可得到连续弹性介质波动方程^[5]。这说明,宏观声波振动是晶格微观简谐振动的平均效应。经典晶格动力学证明了长波声学支格波等同于声波,这预示了其中引入的循环边界条件起了某种平均作用,使这种理论结果只给出微观运动的某种平均图像。其实,所谓光学支格波也只是某些微观真简谐模的平均图像。无可否认的事实是:对于任何维的体系,必有三个零频率的旋转模,它是当然的真简谐模;但是经典晶格动力学自古以来都从未能解出这三个真简谐模。仔细检查经典晶格动力学已作出的具体计算结果,从最先对 NaCl 晶格振动的计算^[4]到近期对钙钛矿型晶体的计算,都可找到三个零波矢的光支模,它恰好就是旋转模的平均图像。图 1(b) 给出的正是这种图像。经典晶格动力学将晶体的整体旋转平均为每个晶胞内原子集团的各自旋转。显然,如果没有外加作用,图 1(b) 的非零频率光学支振动是不可能的,因为这时不能保证角动量守恒。因此,如果不将声子模解释为平均图像,则它将是动力学原理不容许的伪模。

当 n 值不太小时,(1)式给出的真简谐振动微观模的花样通常都很复杂,但仍可用计算机把它描绘出来。曾经分析了各种体系的数千个模花样,除平移模外它们和宏观声波、声子模花样都毫无共同之处。因为(1)式给出的 H 的 $3sn$ 个解是正交归一化的,故也可用标准的二次量子化方法处理。微观真简谐模 H 量子化后的一份能量 $\hbar\Omega$ 可称为简谐子 (harmonon)。图 3 给出 $N \times N$ 体系平面振动的一个简谐子模花样,对于任何 $N \geq 2$ 的体系,均出现类似花样。在三维体系中也均出现类似的模,其特征为非均匀收缩振动,并且当键角和键长力系数

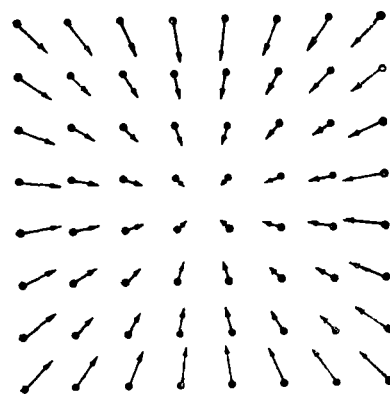


图 3 8×8 体系的晶化软模

之比增大时这个模总是首先软化到 $\Omega \rightarrow 0$, 故称之为晶化软模。一般说来简谐子模都是空间非正弦分布的驻波,在体系的自由边界上既可能出现波峰也可以出现波节。简谐子模花样表现了晶体中微观热运动基元的复杂性。

四、简谐子和声子

有限晶格动力学方程(1)是在自由边界条件下写出的,它描述一个孤立的凝聚态体系内部的微观简谐振动。对于描述物质宏观运动的方程,往往可在不同边界条件下求解;但微观运动的边界条件还会使运动方程本身发生变化。若将循环边界条件强加于(1)式描述的体系,则力系数矩阵 F 必多了一些项,例如如图 1(a) 中的原子 1 将像最近邻一样和原子 N_1 产生人为附加的相互作用。将所有这些附加贡献记为矩阵 B ,令 $G = F + B$,则循环边界条件使方程(1)式变为

$$GP = \omega^2 P. \quad (2)$$

上式就是经典晶格动力学中声子的本征方程。它和传统做法不同的只是不用位能 Φ 的直角坐标偏微商,而用键长、键角和二面角恢复力系数,使方程成为真正的简谐近似。因为 $G \neq F$,故(2)式确定的声子模矢量 P 和相应的频率 ω 将不同于(1)式的简谐子模 H 和频率 Ω 。若视 B 为微扰项,可用久期微扰法由已知的 P 解 H ,或由已知的 H 解 P 。(1)式和(2)式各自确定了

一组 ($3sn$ 个) 正交归一的 H 和 P 。因此, 可将任一个 H 对完备组 P 展开, 也可将任一个 P 对 H 的完备组展开。这就是 F 表象和 G 表象之间的变换, 类似于 Wannier 表象和 Bloch 表象之间的变换^[6]。可以证明, 若不考虑边界效应, 则将 (1) 式的一个解以波因子 $\exp(-iq \cdot r)$ 为权按晶胞作平均, 就得到一个声子模 P 。前面提到的旋转模就是具体例子。

因此, 声子是大量简谐子和以波因子表征的其他粒子相互作用时表现出来的集体平均效应; 声子图像是一种理论模型的等效描述, 并非晶体中微观简谐振动基元的真实图像, 后者要用简谐子来描述。经典晶格动力学和循环边界条件仍然是十分有用的方法, 它可以直接给出例如晶格振动对光散射产生的效果, 而不必先解简谐子模然后再对所有简谐子模作加权平均。

有限晶格动力学对声子图像及其与晶体中微观热运动独立基元的关系作了进一步的深刻描述。新方法得出的各种结果的意义还有待于理论和实验的探讨。但是, 方法上的特点已显示出其发展的潜力: 只要定出了一个结构体系的键长、键角和二面角力系数, (1) 式中的矩阵 F 即可按编定程序由计算机写出并直接求解, 不会因 N_1, N_2 和 N_3 值的变化而增添麻烦。由

于上述二体和多体作用都是近程的, 故 F 是一个稀疏矩阵, 其中非零的元素只占极少数, 从而可利用计算程序中的稀疏矩阵处理技巧, 大大地提高计算机解决大 n 值的能力。同时, 这种方法避免了无序体系中处理长程作用的困难, 可以直接推广应用到成分无序或拓扑无序的体系。十分幸运的是, 大量计算已经表明, 为得到可以和宏观实验相比较的各种结果, 只需处理 n 值为 10^3 至 10^4 的体系。这是现代大型计算机完全能胜任的事。例如, 为得出图 2 中 $10 \times 10 \times 10$ 体系的一支频谱分布曲线, 计算机处理只需半小时左右。经典晶格动力学给出的声子频谱不是晶格简谐振动频谱。一切直接决定于晶格真简谐振动的问题 (例如比热和软模), 应用有限晶格动力学方法将得到更可靠和更接近实际的结果。

- [1] M. Born and Kun Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London, (1954).
- [2] 李正中, 固体理论, 高等教育出版社, (1985).
- [3] H. Böttger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Akademie-Verlag, Berlin, (1983).
- [4] 张乾二等, 休克尔矩阵图形方法, 科学出版社, (1981).
- [5] Li Jingde, *Chinese Physics Letters*, 2-10(1985), 465.
- [6] Li Jingde, *Ferroelectrics*, 101 (1990), 145; 李景德, 物理学报, 36-8(1987), 1010.

关于纪念中国物理学会成立 60 周年的征文通知

1992 年是中国物理学会成立 60 周年, 这是我国物理学界的一件大喜事。60 年来, 我国物理学工作者发扬爱国主义精神, 艰苦奋斗, 勤奋进取, 努力工作, 为物理学事业的繁荣与发展, 为祖国的社会主义现代化事业作出了重大贡献。

为纪念中国物理学会成立 60 周年, 经中国物理学会常务理事会讨论, 决定于 1992 年 10 月间隆重召开纪念大会, 并出版中国物理学会 60 周年文集。为此特请广大物理工作者为文集的出版撰写或提供有关下列内容的文章或资料:

- (1) 中国物理学会的有关历史资料 (包括历史活动资料、回忆录、纪念性文章、题词和照片等);
- (2) 物理学各分支学科新进展评述性文章;

- (3) 提供在纪念会上的学术报告的题目和内容;
- (4) 介绍我国老一辈物理学家的丰功伟绩和治学方法等;
- (5) 其他有关方面的内容。

以上文章字数不限。请于 1991 年 11 月底以前完稿, 寄北京 603 信箱中国物理学会办公室程义慧收, 切勿延误。

有关物理学各分支学科新进展的评述性文章请寄二份, 其中一份可以复印。

中国物理学会
1991 年 7 月 1 日