

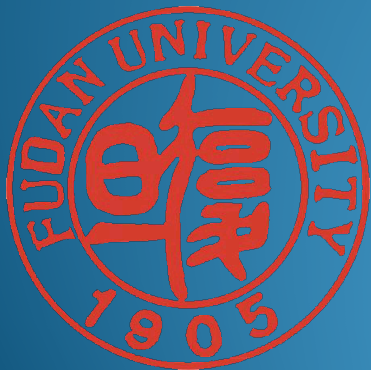
固体物理导论

黄高山

复旦大学 材料科学系

Email: gshuang@fudan.edu.cn

Tel: 65642829



3.晶格动力学和晶体的热学性质

第一章：晶体的结构、分类及其测量方法

第二章：晶体的结合

负电性、成键类型、结合能

T=0

固体的许多性质都可以基于静态模型来理解（即晶体点阵模型），即认为构成固体的原子在空间做严格的周期性排列，在该框架内，我们讨论了X光衍射发生的条件，求出了晶体的结合能，以后还将在此框架内，建立能带论，计算金属大量的平衡性质。然而它只是实际原（离）子构形的一种近似，因为原子或离子是不可能严格的固定在其平衡位置上的，而是在固体温度所控制的能量范围内在平衡位置附近做微振动。只有深入地了解了晶格振动的规律，更多的晶体性质才能得到理解。如：固体热容，热膨胀，热传导，融化，声的传播，电导率，压电现象，某些光学和介电性质，位移性相变，超导现象，晶体和辐射波的相互作用等等。

晶格振动的研究始于固体热容研究，19 世纪初人们就通过

Dulong-Petit 定律

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B, (\bar{E} = 3N_A k_B T)$$

认识到：**热容量是原子热运动在宏观上的最直接表现**。然而直到20世纪初才由Einstein利用Plank量子假说解释了固体热容为什么会随温度降低而下降的现象（1907年），从而推动了固体原子振动的研究，1912年玻恩(Born, 1954年Nobel物理学奖获得者)和冯卡门（Von-Karman)发表了论晶体点阵振动的论文，首次使用了周期性边界条件，但他们的研究当时被忽视了，因为同年发表的更为简单的Debye热容理论（弹性波近似）已经可以很好的说明当时的实验结果了，但后来更为精确的测量却表明了Debye模型不足，所以1935年Blakman才重新利用Born和Von-Karman近似讨论晶格振动，发展成现在的晶格动力学理论。**后来黄昆先生在晶格振动研究上成就突出，特别是1954年和Born共同写作的《晶格动力学》一书已成为该领域公认的权威著作。**



黄昆院士简介：（摘录）

1945-1947年，在英国布列斯托（Bristol）大学物理系学习，获哲学博士学位；发表《稀固溶体的X光漫散射》论文，理论上预言“**黄散射**”。

1948-1951年，任英国利物浦大学理论物理系博士后研究员，这期间建立了“**黄方程**”，提出了**声子极化激元**的概念，并与李爱扶（A. Rhys，妻子）建立了**多声子跃迁**理论。

1947-1952年，与玻恩教授合著《**晶格动力学**》一书（英国牛津出版社，1954年）。（2006年中文版）

黄昆对晶格动力学和声子物理学的发展做出了卓越的贡献。他的名字与**多声子跃迁理论**、**X光漫散射理论**、**晶格振动长波唯象方程**、**二维体系光学声子模**联系在一起。他是“**极化激元**”概念的最早阐述者。

3.1 简正模和格波

一、微振动理论——简正模

当振动非常微弱时，原子之间的相互作用可以认为是简谐的，非简谐的相互作用可以忽略。从原子之间的相互作用出发，在简谐近似下去讨论晶体的本征振动，即简正模。

利用晶格周期性证明晶体中的一个简正模对应一个振幅调制的平面波，即格波。

简谐近似下，晶体中振动模式是独立的。与原子振动相关的任意激发，只是这些本征振动的线性叠加。

由于晶体的平移对称性，振动模式的能量不是连续的，而是分立的。

设晶体包含 N 个原子，有 $3N$ 个自由度

对应 $3N$ 个偏离平衡位移矢量分量：

$$u_i \quad (i = 1, 2 \dots 3N)$$

引入约化坐标： $q_i = \sqrt{m_i} u_i$

则系统哈密顿量

$$H = T + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \text{高次项}$$

取平衡点势能为零，略去高次项

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_{ij} q_i q_j \quad \lambda_{i,j} \text{ 为一对称实矩阵}$$

由系统的拉格朗日 $L=T-V$ ，得到 q_i 的共轭动量

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{q}_i$$

由正则方程 $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ 得到 $3N$ 个耦合方程：

$$\ddot{q}_i + \sum_j \lambda_{ij} q_j = 0, i = 1, 2, \dots, 3N$$

要直接求解 $3N$ 个耦合方程是比较困难的，可以通过正交变换，引入简正坐标，使得问题简化。

引入矢量:

$$\begin{cases} q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})^T \\ \dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N})^T \\ \lambda = (\lambda_{ij})_{3N \times 3N} \end{cases}$$

这里前两项是坐标和动量的列矢量，有 $3N$ 个矩阵元；而第三项是力常数矩阵，为 $3N \times 3N$ 的方阵

哈密顿量写成矩阵形式:

$$H = \frac{1}{2} \dot{q}^T \dot{q} + \frac{1}{2} q^T \lambda q$$

根据矩阵代数，一个实对称方阵，总能找到一个正交矩阵，使其对角化： $A^{-1}\lambda A$

$$\omega^2 = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & & 0 \\ & \omega_2^2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix}$$

其中 $\omega_1^2, \omega_2^2, \dots, \omega_{3N}^2$ 是方矩阵 λ 的本征值

正交矩阵满足 $A^T A = I$ 即 $A^T = A^{-1}$

其矩阵元满足：

$$\begin{cases} \sum_j a_{ij} a_{kj} = \delta_{ik} \\ \sum_i a_{ij} a_{ik} = \delta_{jk} \end{cases}$$

由于引入了变换，所以我们对坐标和动量做同样的变换：

$$\begin{cases} q = AQ, q^T = Q^T A^T = Q^T A^{-1} \\ \dot{q} = A\dot{Q}, \dot{q}^T = \dot{Q}^T A^T = \dot{Q}^T A^{-1} \end{cases}$$

其中Q表示坐标列矢量： $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N})^T$

元素 Q_j 称为简正坐标： $Q_j (j = 1, 2, \dots, 3N)$

而 $\dot{Q} = (\dot{Q}_1, \dot{Q}_2, \dots, \dot{Q}_{3N})^T$ 是共轭动量。

将上述变换代入哈密顿量:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \dot{Q}^T A^{-1} A \dot{Q} + \frac{1}{2} Q^T A^{-1} \lambda A Q \\ &= \frac{1}{2} \dot{Q}^T \dot{Q} + \frac{1}{2} \dot{Q}^T \omega^2 Q \\ &= \frac{1}{2} \sum_j (\dot{Q}_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_j (P_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2) \end{aligned}$$

其中: $P_j = \dot{Q}_j$

使用正则方程：
$$\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\dot{P}_j$$

得到 $3N$ 个非耦合的方程。

$$\ddot{Q}_j + \omega_j^2 Q_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 3N$$

在简谐近似下，引入简正坐标，使得系统哈密顿对角化，将 $3N$ 个耦合的振动方程变为 $3N$ 个独立的谐振子方程。

每个谐振子以特定的频率 ω_j 振动，它描述了体系的集体振动（所有原子都参与的振动），称为体系的一个简正模。

当体系只有一个单模振动 Q_j 时候:

$$Q_j = C e^{-i\omega_j t}$$

$$q_i = \operatorname{Re} \sum_j a_{ij} Q_j = \operatorname{Re}[C a_{ij} e^{-i\omega_j t}], \quad j = 1, 2, \dots, 3N$$

$3N$ 个 q_i 都以相同的频率 ω_j 振动。

所有的简正模构成一个正交、完备集，晶格的任何振动都可以表示为它们的线性组合。

$$\begin{cases} \sum_j a_{ij}a_{kj} = \delta_{ik} \\ \sum_i a_{ij}a_{ik} = \delta_{jk} \end{cases}$$

完备性
正交性

上述经典理论可以过渡到量子理论，只要把 P_j 和 Q_j 看做量子力学的共轭算符：

$$P_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_j}, Q_j = Q_j$$

得到系统的薛定谔方程：

$$\frac{1}{2} \sum_j \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \omega_j^2 Q_j^2 \right) \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = E \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N})$$

对于每一个简正坐标都有：

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \omega_j^2 Q_j^2 \right] \varphi(Q_j) = \varepsilon_j \varphi(Q_j)$$

它是一个谐振子方程，其解为：

$$\begin{cases} \varepsilon_j = (n_j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j \\ \varphi_{n_j}(Q_j) = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} \exp(-\frac{\xi^2}{2}) H_{n_j}(\xi) \end{cases}$$

其中 $\xi = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} Q_j$ ， H_n 为厄米多项式。

整个体系的能量和本征波函数为

$$\begin{cases} E = \sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j \\ \psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = \prod_{j=1}^{3N} \varphi_{n_j}(Q_j) \end{cases}$$

因此，只要知道体系原子之间的相互作用，引入简正坐标，就能使得问题简化。

二、格波

简正坐标 Q_i 描写的振动表示系统中每个原子均以相同的频率 ω_j 振动, 对时间依赖关系为 $e^{-i\omega_j t}$

系统的本征振动, 振幅不依赖时间

频率为 ω_j 简正模: $e^{-i\omega_j t} f(\mathbf{r})$

考虑简单格子: $\vec{r} = \vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$

设坐标原点格位上原子振动: $A_{j\sigma} e^{-i\omega_j t}$, $f(0) = A_{j\sigma}$

$$\begin{cases} f(\vec{a}_1) = \lambda(\vec{a}_1) f(0) & \text{得到 } f(l_1 \vec{a}_1) = \lambda^{l_1}(\vec{a}_1) f(0) \\ f(\vec{a}_2) = \lambda(\vec{a}_2) f(0) & \text{得到 } f(l_2 \vec{a}_2) = \lambda^{l_2}(\vec{a}_2) f(0) \\ f(\vec{a}_3) = \lambda(\vec{a}_3) f(0) & \text{得到 } f(l_3 \vec{a}_3) = \lambda^{l_3}(\vec{a}_3) f(0) \end{cases}$$

任意原子的振幅： $f(\bar{R}_l) = \lambda^{l_1}(\bar{a}_1)\lambda^{l_2}(\bar{a}_2)\lambda^{l_3}(\bar{a}_3)f(0)$

同时可得： $|\lambda(\bar{a}_1)| = |\lambda(\bar{a}_2)| = |\lambda(\bar{a}_3)| \equiv 1$

此外：

$$f(\bar{a}_i + \bar{a}_j) = \lambda(\bar{a}_i + \bar{a}_j)f(0) = \lambda(\bar{a}_i)\lambda(\bar{a}_j)f(0)$$

得： $\lambda(\bar{a}_i + \bar{a}_j) = \lambda(\bar{a}_i)\lambda(\bar{a}_j)$

$$\text{故： } \lambda(\bar{a}_i) = e^{i\bar{q}\cdot\bar{a}_i} = \begin{cases} \lambda(\bar{a}_1) = e^{i\bar{q}\cdot\bar{a}_1} \\ \lambda(\bar{a}_2) = e^{i\bar{q}\cdot\bar{a}_2} \\ \lambda(\bar{a}_3) = e^{i\bar{q}\cdot\bar{a}_3} \end{cases}$$

$$f(\bar{R}_l) = A_{j\sigma} e^{i\bar{q}\cdot(l_1\bar{a}_1 + l_2\bar{a}_2 + l_3\bar{a}_3)} = A_{j\sigma} e^{i\bar{q}\cdot\bar{R}_l}$$

与含时方程相结合：

$$e^{-i\omega_j t} f(\vec{r}) = A_{j\sigma} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega_j t)} \quad \text{类波解}$$

晶格平移对称性的结果

由于晶格的不连续性，波的振幅仅在格位的原子上定义，具有波的性质，称为格波。

结论：

一个包含 $3N$ 个自由度的周期性结构，存在 $3N$ 个独立的简正模，等价于 $3N$ 个独立的格波。

3.2 一维单原子链振动

一、运动方程及其解

单原子链看作是一个最简单的晶格！

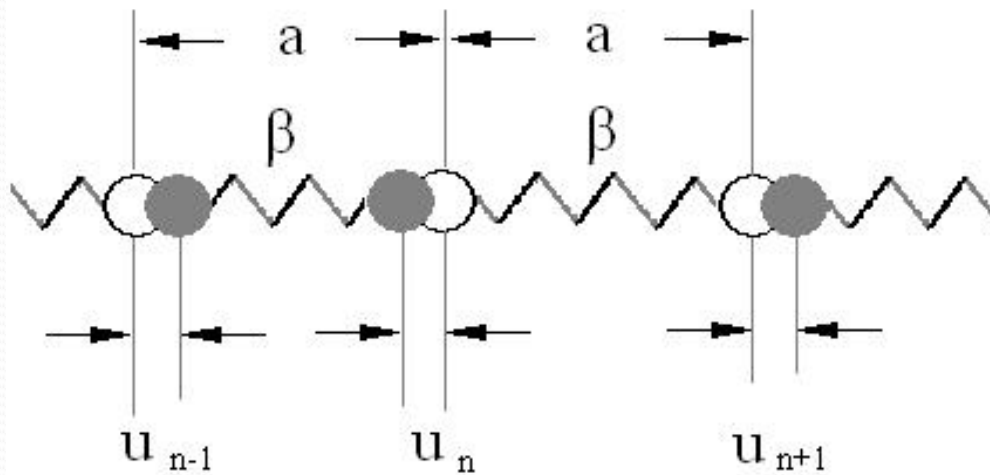
计算原子间作用

设：(a) N 个质量为 m 的原子组成一维布拉维格子（简单晶格）；

(b) 平衡时相邻原子距离为 a

(c) 原子限制在沿链的方向运动，偏离格点的位移：

$$\dots u_{l+1}, u_l, u_{l-1} \dots$$



其余原子对第 n 个原子的作用力

$$F_n = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n) \quad n, p \text{ 为整数}$$

设在平衡时，两原子的相互作用势为 $V(a)$ ，产生相对位移后势能发生变化是 $V(a+\delta)$ ，将它在平衡位置附近做泰勒展开：

$$V(r) = V(a + \delta) = V(a) + \left(\frac{dV}{dr} \right)_a \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dr^3} \right)_a \delta^3 + \dots$$

首项是常数，可取为能量零点，由于平衡时势能取极小值，第二项为零，**简谐近似下，我们只取到第三项，即势能展开式中的二阶项（ δ^2 项），而忽略三阶及三阶以上的项，显然，这只适用于微振动，即 δ 值很小的情况。**

恢复力常数 $\beta = \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_a$ ($\beta > 0$) 则 $V(r) = \frac{1}{2} \beta \delta^2$

$$f = -\frac{dV}{dr} = -\beta\delta$$

相当于把相邻原子间的相互作用力看作是正比于相对位移的**弹性恢复力**。

运动方程:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n)$$

仅考虑最近邻相互作用:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta_{+1} (u_{n+1} - u_n) + \beta_{-1} (u_{n-1} - u_n)$$

考虑到平移对称性

$$\beta_{+1} = \beta_{-1} = \beta$$

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

考虑格波解:

$$u_n = A e^{i(qna - \omega t)}$$

$$-M \omega^2 A e^{i(qna - \omega t)} = \beta \underline{\underline{(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)}} A e^{i(qna - \omega t)}$$
$$2 \cos qa$$

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M}(1 - \cos qa) = \frac{4\beta}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)$$

频率取正值：

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

ω 与 n 无关，表明无穷多个联立方程都归结为同一解。即所有原子都同时以相同的频率 ω 和相同的振幅 A 在振动，但不同的原子间有一个相差，相邻原子间的相差是 qa 。

连续介质：晶格振动问题的长波极限 $\lambda \gg a$, $qa \ll 1$

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

连续介质波动方程：

$$\frac{1}{C_s^2} \frac{d^2 u(x, t)}{dt^2} = \frac{d^2 u(x, t)}{dx^2}$$

$$C_s^2 = \kappa / \rho \quad \kappa : \text{弹性模量}; \quad \rho : \text{质量密度}$$

$$u(x, t) = A e^{i(qx - \omega t)}$$

$$-\frac{\omega^2}{C_s^2} u(x, t) = -q^2 u(x, t)$$

$$\omega(q) = C_s q$$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2} qa\right) \right| = \sqrt{\frac{\beta}{M}} a q \quad C_s = \sqrt{\frac{\beta}{M}} a \quad \text{声速}$$

格波解与连续介质波动方程的解一致。长波极限下，波长很长，很显然原子的不连续性在这种长波下已经不明显。晶体就类似于一个连续介质。

二、格波特性

色散关系

把频率 ω 和波矢 q 联系起来，称为格波の色散关系。

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

格波的群速度定义为：

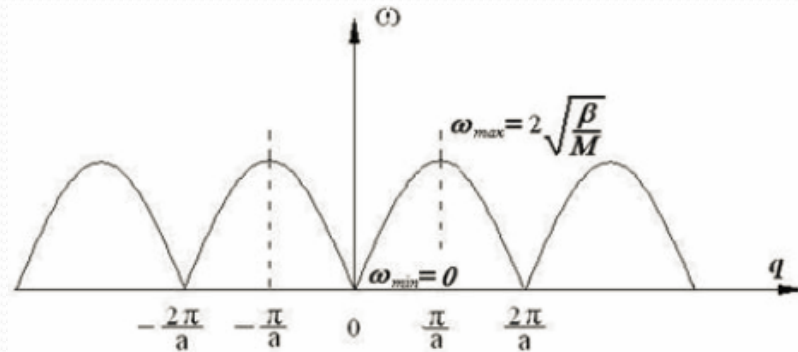
$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = \sqrt{\frac{\beta}{M}} a \cos \frac{1}{2}qa$$

它是介质中能量传输的速度。

同时 ω 是倒空间的周期函数：

$$\omega(q) = \omega\left(q + \frac{2\pi}{a}h\right) = \omega(q + K_h)$$

我们以倒空间的波矢 q 为横坐标， q 对应的频率 ω 为纵坐标，画出一维简单晶格的色散关系：



当 $q = \frac{2h+1}{a}\pi$ 时，频率取最大值

系统的最大频率只与 β 和 M 有关，是系统内禀性质。

当 $q = \frac{2h}{a}\pi$ 时，频率取最小值： 0

$$\omega(q \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{\beta}{M}}aq = C_s q,$$

一个确定的 q 和 $\omega(q)$ 确定系统的一个简正模。

任意两个相隔 na 的原子振动有确定的相位关系。

$$\frac{u_{p+n}}{u_p} = e^{iqna}$$

它具有格波的位形，通常取：

$$a_{nq} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqna}$$

来表示系统的一个简正模。

q 和 $q + K_h$ 代表同一振动模， q 属于1BZ（第一布里渊区）

$$\begin{cases} \omega(q + K_h) = \omega(q) \\ e^{i(q+K_h)na} = e^{iqna} \end{cases}$$

将所有独立的振动模式限制在一个倒格子元胞内。

通常取第一布里渊区（1BZ）。

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

这是格波和连续波的区别，连续波中的 q 是没什么限制的。

由于晶体的不连续性，波的振幅只在分立的格点上才有意义，两个波矢相差一个倒格矢的波，虽然波长不一样，但他们描述格点上的原子的运动情况是完全相同的。

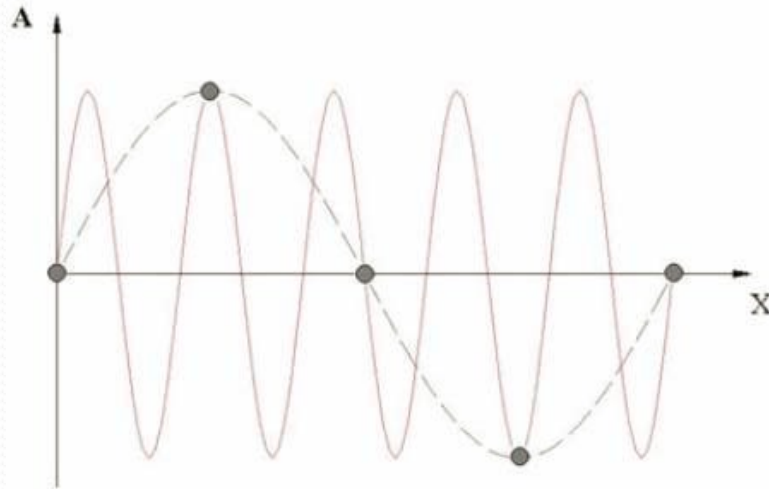
考虑两个 q

$$q = \frac{\pi}{2a} \in 1BZ, \lambda = 4a$$

虚线

$$q' = q + \frac{2\pi}{a} = \frac{5\pi}{2a}, \lambda = 4a/5$$

实线



可以看到，两个波的周期和振动方式完全不同，但如果只考虑格点的运动，则两者是一样的。

在BZ区边界 $q=\pi/a$ ，则

$$u_n = Ae^{i(\frac{\pi}{a}na - \omega t)} = Ae^{in\pi} e^{-i\omega t} = A(-1)^n e^{-i\omega t}$$

是一个驻波，相邻原子的振动完全相反，群速度是0。

对于 q ，代表了格波的波矢，传播方向沿着 q 方向，波长为 $2\pi/q$ 。

同时， q 也代表了沿着传播方向上单位距离两点之间的相位差。对于相隔 R 的两个格点，相位差为 $q \cdot R$ 。

格波特点

频谱成带结构，一个单原子链，相当于弹性波的低通滤波器。

本征频率限制在一个有限值范围内，不存在超过该最高频的本征频率。这种波不能在系统中传播。

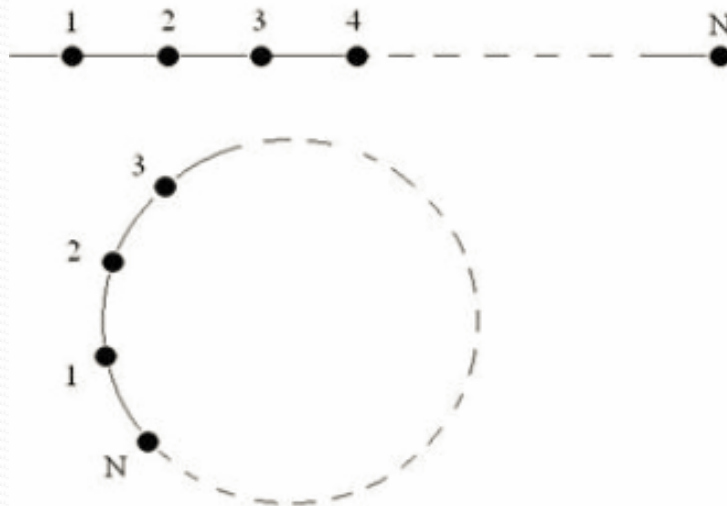
三、波恩-卡曼边界条件

原则上前面讨论的一维原子链应该是无穷长的。但实际晶体总是有限的，对于有限长度的原子链，上面的解原则上不适用。因为有限原子链两端的原子的振动方程与内部原子不一致。

虽然只是少数几个方程不同，但由于所有方程必须联立求解，使得问题变得很复杂。

虽然晶体是有限的，但其中的原子数目仍然是非常大的，可以认为是无穷多。为此波恩-卡曼提出了周期性边界条件，来避免两端原子与中间原子的区别。

设想把含有N个元胞的原子链，将它首尾相连，构成一个环。如果N足够大，则这个环的半径非常大，波在这个环中的传播，等价于波在一个无限长原子链中传播。



第1个元胞与第N个元胞相连接，避免了实际中第1个和第N个元胞处在边界上这个难处理的情况。

这要求原子指标n增加到n+N时，振动完全复原。数学上要求系统的振动满足：

$$Ae^{i(qna - \omega t)} = Ae^{i[q(n+N)a - \omega t]}$$

所以 $e^{iqNa} = 1, \quad qNa = 2\pi h$

h 为整数，上式就是波恩-卡曼边界条件

根据波恩-卡曼边界条件，波矢 q 只能取分立值：

$$q = \frac{2\pi h}{Na}, \quad -\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{N}{2} < h \leq \frac{N}{2}$$

波矢 q 在第一布里渊区均匀分布，且只能取 N 个值。

N 是元胞数，通常很大。所以其实波矢 q 的数目也是很大的，近似上是连续的。

定义单位 q 空间的波矢数为波矢密度。

独立波矢数 = N (元胞数)

$$\text{波矢密度} = \frac{N}{\Omega^*} = \frac{Na}{2\pi}$$

一维单原子链 $\rho(q) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi}$

波恩-卡曼条件下，所有的独立模式构成正交、完备集：

$$\begin{cases} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = \delta_{q,q'} \\ \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')a} = \delta_{n,n'} \end{cases}$$

证明第一个公式：

$$\text{令 } q = \frac{2\pi h}{Na} \quad q' = \frac{2\pi h'}{Na}$$

$$\text{则 } q - q' = \frac{2\pi}{Na}(h - h') = \frac{2\pi}{Na}s, \quad s = h - h'$$

所以

$$\frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(q-q')na} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\frac{2\pi s}{N}n} = \frac{1}{N} \frac{e^{i2\pi s} - 1}{e^{i\frac{2\pi s}{N}} - 1}$$

$$= \begin{cases} 1, & \text{when } s = h - h' = 0 \\ 0, & \text{when } s = h - h' \neq 0 \end{cases} = \delta_{q,q'}$$

证明第二个公式？

四、简正坐标

晶格振动的本征解：

$$u_{nq} = A_q e^{i[qna - \omega(q)t]}$$

它表示一个波矢 q ，频率为 $\omega(q)$ 的格波（系统的一个简正模）所描述的晶格中原子的位移。

而原子的实际运动是所有格波的叠加：

$$u_n = \sum_q u_{nq} = \sum_q A_q e^{i[qna - \omega(q)t]} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q Q_q(t) e^{iqna}$$

其中

$$Q_q(t) = \sqrt{NM} A_q e^{-i\omega(q)t}$$

把上式改写一下:

$$\sqrt{M}u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q_q(t) e^{inaq}$$

1. 晶格的一般振动是所有独立模式 $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqna}$ 的线性组合

$$q_i = \sqrt{M}u_i = \sum_j a_{ij} Q_j$$

2. 简正坐标定义

$$\sum_i a_{ij} a_{ik} = \delta_{jk}$$

$$\sum_j a_{ij} a_{kj} = \delta_{ik}$$

所以这里的 $Q_q(t) = \sqrt{NM} A_q e^{-i\omega(q)t}$ 就是简正坐标。

而变换矩阵的矩阵元就是：
$$a_{nq} = \frac{1}{N} e^{iqna}$$

这里的矩阵元也满足正交完备条件：

$$\sum_n a_{nq'}^* a_{nq} = \delta_{q',q}$$

$$\sum_q a_{n'q}^* a_{nq} = \delta_{n',n}$$

既然 $Q_q(t)$ 是简正坐标，它应该能使得系统的哈密顿对角化。在原子位移坐标下，系统的哈密顿为：

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_n \{ M \dot{u}_n^2 + \beta (u_{n+1} - u_n)^2 \}$$

引入坐标变换：

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q Q_q e^{iqna}$$

可以得到系统的哈密顿量：

$$H = \frac{1}{2} \sum_{q \in 1BZ} (\dot{Q}_q \dot{Q}_q^* + \omega_q^2 Q_q Q_q^*)$$

所以在简正坐标下，哈密顿已经对角化了。

简正坐标 - 意义

晶格的一般振动是所有独立振动模式的线性组合。

$Q_q(t)$ 就是系统的简正坐标，它能使系统的哈密顿对角化。