

折射率与电声子相互作用的关系*

朱诗尧 方俊鑫

(上海交通大学应用物理系)

提 要

从微观出发研究电声子相互作用对折射率的影响。用半经典方法导出一个适用于晶态和无序度小的介质折射率公式和折射率温度系数公式。首次指出电声子相互作用引起的折射率温度系数,高温时为常数,低温时与 T^3 成正比。并与实验作了对比,理论曲线与实验符合得很好。用得到的公式计算了好几种材料的温度系数。计算值与实验值相符合。

关键词: 电声子相互作用, 折射率, 温度系数。

一、引 言

折射率温度系数是一个研究了很久的问题^[1~4]。它的起因被归结为热膨胀和电子偶极矩对离子运动的依赖^[4,5],即电声子相互作用。但是,对表达电声子相互作用,至今还没有统一的微观公式。本文以半经典方法导出用微观参数表示的折射率和折射率温度系数公式。通过它研究了电声子相互作用对折射率的影响,计算了某些材料的折射率温度系数。

二、哈密顿量

无论是有序还是无序的介质都是由电子和离子组成。有序系统中有平移对称性,无序系统中没有平移对称性。用 l 表示第 l 个原胞, α 表示一个原胞中的第 α 个离子。在小振动近似下,离子的运动可用晶格振动模来表示,即声子来表示。离子运动的哈密顿量为

$$H_{ph} = \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q \quad (1)$$

式中 q 在晶态情况下是第一布里渊区内的波矢,而在非晶态情况下是一个下标,可取 $3\alpha_0 N$ 个值, α_0 是一个原胞中的离子数, N 为总的原胞数。 b_q^\dagger , b_q 是第 q 模的产生和湮灭算符, ω_q 为其对应的频率。在紧束缚模型下,电子的哈密顿量为

$$H_{el} = \sum_{l,j} \hbar \omega_j^e(l) a_{lj}^\dagger a_{lj} - \sum_{l,i} \hbar \omega_i^e(l) d_{li}^\dagger d_{li} + \sum_{j,l} \sum_{i \neq l} \gamma_j^e a_{lj}^\dagger a_{li} - \sum_{i,l} \sum_{j \neq l} \gamma_i^e d_{li}^\dagger d_{lj} \quad (2)$$

式中 a_{lj}^\dagger , a_{lj} 是第 l 原胞第 j 导带电子的产生和湮灭算符, $\hbar \omega_j^e(l)$ 为其能量, d_{li}^\dagger 和 d_{li} 是第 l 个原胞第 i 价带空穴的产生和湮灭算符, $\hbar \omega_i^e(l)$ 为其能量。 γ_j^e , γ_i^e 为第 j 导带和第 i 价带的跳跃积分。 $\sum_{i \neq l}$ 表示对 l 最邻近格点的求和。这里我们已采用了 Anderson 模型^[6],将格点的无序归结为参数的无序,并只考虑对角无序。对无序系统(非晶态) $\omega_j^e(l)$ 和 $\omega_i^e(l)$ 与格点 l

收稿日期: 1986年8月18日

* 教育部基金资助的课题。

有关, 对有序系统(晶态)则与 l 无关即 $\omega_j^c(l) = \omega_j^c$, $\omega_i^v(l) = \omega_i^v$ 。

当介质处在光场中, 电子和离子与光场有相互作用。离子与光场的相互作用能为

$$H_{ph-L} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -\sum_{l,\alpha} e_{\alpha}^* \mathbf{u}_{\alpha}(l) \cdot \mathbf{E}, \quad (3)$$

其中 $\mathbf{u}_{\alpha}(l)$ 是第 l 原胞中第 α 个离子的位移, e_{α}^* 它的有效电荷。 $\mathbf{u}_{\alpha}(l)$ 可用声子产生湮灭算符来表示

$$\mathbf{u}_{\alpha}(l) = \sum_q \mathbf{a}_{q\alpha}(l) (b_q^{\dagger} + b_q), \quad (4)$$

则 H_{ph-L} 可写成

$$\left. \begin{aligned} H_{ph-L} &= -\sum_l \sum_q [\sum_{\alpha} e_{\alpha}^* \mathbf{a}_{q\alpha}(l) \mathbf{e} \exp(iq\mathbf{l})] [b_q^{\dagger}(l) + b_q(l)] E(t, l) \\ &= -\sum_l \sum_q \sum_{\omega} M_q(l) [b_q^{\dagger}(l) + b_q(l)] E(\omega, l) \exp(-i\omega t), \\ \mathbf{E}(t, l) &= E(t, l) \mathbf{e} = \mathbf{e} \sum_{\omega} E(\omega, l) \exp(-i\omega t), \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$M_q(l)$ 对晶态是一个与 l 无关的量, $M_q(l) = M_q$ 。于是有^[7]

$$\mathbf{a}_{q\alpha}(l) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N m_{\alpha} \mu_q}} \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}^{\alpha} \exp(-iq\mathbf{l}), \quad M_q = \sum_{\alpha} e_{\alpha}^* \sqrt{\frac{\hbar}{2N m_{\alpha} \mu_q}} \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}^{\alpha} \cdot \mathbf{e}, \quad (6)$$

式中 m_{α} 是原胞中第 α 个离子的质量, $\boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}^{\alpha}$ 是单位矢量^[7]。

电子与光场的相互作用能为

$$\begin{aligned} H_{el-L} &= -\sum_{i,j} \sum_{l,\omega} g_{ij} (d_{il} a_{lj} + a_{lj}^{\dagger} d_{il}^{\dagger}) E(\omega, l) \exp(-i\omega t) \\ &\quad - \sum_{i,j} \sum_{l,\omega} G_{ij} (d_{il} a_{lj} + a_{lj}^{\dagger} d_{il}^{\dagger}) E(\omega, l) \exp(-i\omega t), \end{aligned} \quad (7)$$

式中 g_{ij} 是同格点光电子耦合常数; G_{ij} 是最邻近格点间的耦合常数。由于不考虑非对角无序, g_{ij} 和 G_{ij} 与 l 无关。另外在光与物质相互作用中, 假定光波长远大于原胞的线度。于是电声子相互作用哈密顿量为

$$H_{ph-el} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{i,j} \sum_{l,q} [V_{qj}^c(l) a_{ij}^{\dagger} a_{lj} - V_{qi}^v(l) d_{il}^{\dagger} d_{il}] [b_q^{\dagger}(l) - b_q(l)], \quad (8)$$

式中 $V_{qj}^c(l)$ 和 $V_{qi}^v(l)$ 是电声子耦合常数。它们在非晶态时是与 l 有关的, 在晶态情况下与 l 无关 $V_{qj}^c(l) = V_{qj}^c$, $V_{qi}^v(l) = V_{qi}^v$ 。并有*

$$V_{qj}^c - V_{qi}^v = \pi \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e^2 m_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha} \mu_q}} \frac{\boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}^{\alpha} \cdot \mathbf{q}}{q^2} (\langle \gamma_{cj}^2 \rangle - \langle \gamma_{vi}^2 \rangle). \quad (9)$$

因而处于光场中的介质的总哈密顿量为

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-L} + H_{ph-L} + H_{ph-el}, \quad (10)$$

设 H_0 为没有微扰哈密顿量

$$H_0 = \sum_{i,j} \hbar \omega_j^c(l) a_{ij}^{\dagger} a_{ij} - \sum_{i,i'} \hbar \omega_i^v(l) d_{ii}^{\dagger} d_{ii} + \sum_q \hbar \mu_q b_q^{\dagger} b_q \quad (11)$$

那末微扰哈密顿量 H' 为

$$H' = H - H_0, \quad (12)$$

$$V = \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t). \quad (13)$$

* 推导及有关量参阅附录 A。

三、介质的极化和折射率

介质的极化算符 $p(l)$ 为

$$p(l) = \sum_{i,j} g_{ij} (d_{ii} a_{ii} + a_{ij}^{\dagger} d_{ii}^{\dagger}) + \sum_{i,j} \sum_{i' \neq i} G_{ij} (d_{ii} a_{ij} + a_{ij}^{\dagger} d_{ii}^{\dagger}) + \sum_q M_q(l) [b_q^{\dagger}(l) + b_q(l)]. \quad (14)$$

介质的极化率 $P(z)$ 为

$$P(z) = m_0 \mathcal{A} \{ \langle P(l=z) \rangle \} = m_0 \overline{\langle p(l=z) \rangle}, \quad (15)$$

式中 m_0 是原胞数密度, $\mathcal{A}\{x\}$ 或 x 上一短横表示对 x 在位于 z 处的一个维度远小于波长但又远大于原胞维度的体积求统计平均。极化算符期望值可由下式来计算

$$\langle p(l) \rangle = \langle G | U^{-1}(t) p(l) U(t) | G \rangle \quad (16)$$

其中 $U(t)$ 为时间演化算符

$$U(t) = 1 + \frac{-i}{\hbar} \int^t V(t') dt' + \dots \quad (17)$$

经过繁杂的运算(微扰计算到三阶),只考虑对光场的线性响应,可得介质的极化率为

$$P(t, z) = \mathcal{A} \left\{ \sum_{q, \omega} \frac{2m_0 M_q^2(l) \mu_q}{\hbar(\mu_q^2 - \omega^2)} E(\omega, z) \exp(-i\omega t) \right. \\ \left. + \sum_{i,j} \sum_{\omega} \frac{2m_0 A_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}(l)}{\hbar[\Delta\omega_{ij}^2(l) - \omega^2]} E(\omega, z) \exp(-i\omega t) \right. \\ \left. + \sum_{i,j} \sum_{q, \omega} \frac{4m_0 A_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}^3(l) [V_{qj}^c(l) - V_{qi}^v(l)]^2}{\hbar^3 N [\Delta\omega_{ij}^2(l) - \omega^2]^3} E(\omega, z) \exp(-i\omega t) n_q \right\}, \quad (18)$$

$$A_{ij} = g_{ij}^2 + Z g_{ij} G_{ij} \frac{\gamma_i^v - \gamma_j^c}{\hbar \Delta\omega_{ij}(l)}, \quad (19)$$

$$\Delta\omega_{ij}(l) = \omega_j^c(l) - \omega_i^v(l), \quad (20)$$

式中 n_q 为平均声子数, z 是与结构有关的常数^[6,8]。在计算中只考虑非共振情况 ($\overline{\Delta\omega_{ij}(l)} \gg \omega \gg \mu_q$)。对于绝缘体 $|Z(\gamma_j^c - \gamma_i^v)| \ll \hbar \overline{\Delta\omega_{ij}(l)}$ 的条件也已用到。由介质极化率可得介质折射率为

$$\left. \begin{aligned} n^2 &= 1 + m_0 D_1 + m_0 D_2 + D_3, \\ D_1 &= \mathcal{A} \left\{ \sum_q \frac{8\pi M_q^2(l) \mu_q}{\hbar(\mu_q^2 - \omega^2)} \right\}, \\ D_2 &= \mathcal{A} \left\{ \sum_{i,j} \frac{8\pi m_0 A_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}(l)}{\hbar[\Delta\omega_{ij}^2(l) - \omega^2]} \right\}, \\ D_3 &= \mathcal{A} \left\{ \sum_{i,j} \frac{16\pi m_0 A_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}^3(l) [V_{qj}^c(l) - V_{qi}^v(l)]^2 n_q}{\hbar^3 N [\Delta\omega_{ij}^2(l) - \omega^2]^3} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$n = n_0 + \frac{D_3}{2n_0}, \quad (22)$$

$$n_0 = 1 + m_0 D_1 + m_0 D_2. \quad (23)$$

D_3 项是高阶微扰产生的,它与电声子相互作用耦合常数有关,反映受声子作用的电子对光场的影响。 D_1 是离子对光场的影响; D_2 是电子对光场的影响。 D_3 相对 $m_0 D_1$ 和 $m_0 D_2$ 是小量。令

$$\left. \begin{aligned} M_q(l) &= M_q [1 + \Delta_1(l)], \quad \Delta\omega_{ij}(l) = \Delta\omega_{ij} [1 + \Delta_2(l)], \\ V_{qj}^c(l) - V_{qi}^v(l) &= (V_{qj}^c - V_{qi}^v) [1 + \Delta_3(l)], \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

式中 $\Delta\omega_{ij}$, M_q , V_{qi}^0 和 V_{qi}^1 都是相应的晶态情况下的量, 与格点位置无关。 $A_1(l)$, $A_2(l)$ 和 $A_3(l)$ 是与无序情况有关的量。对于晶态它们等于零, 对于无规网络, 它们是相对格点的无规高斯分布。利用 (24) 式, 将 (21) 式改写为

$$n^2 = 1 + m_0 D_1^0 \mathcal{A} [1 + A_1(l)]^2 + m_0 D_2^0 \mathcal{A} \left\{ \frac{1}{1 + A_2(l)} \right\} + D_3^0 \mathcal{A} \left\{ \frac{[1 + A_3(l)]^2}{[1 + A_3(l)]^3} \right\}, \quad (25)$$

式中 D_1^0 , D_2^0 和 D_3^0 是相应的晶态情况下的量。无序的修正为 $\mathcal{A}\{x\}$ 。这样一个无序系统的折射率的计算就可分解为晶态量的计算和无序修正的计算。

D_3 正比于 n_q , 因此是与温度有关的。另外, 通过热膨胀与温度有关。因此折射率温度系数为

$$\frac{dn}{dT} = \frac{D_1 + D_2}{2n_0} \frac{dm_0}{dT} + \frac{1}{2n_0} \frac{dD_3}{dT} = -\frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \beta + \frac{1}{2n_0} \frac{dD_3}{dT}, \quad (26)$$

其中 β 是介质的体膨胀系数。另外, 还利用了 $D_3 \ll 1$ 。由公式 (26) 结合 (21) 和 (25) 式即可求得介质的折射率温度系数。温度系数有来自两方面的贡献: (1) 热膨胀, 由它引起的温度系数部分为负; (2) 通过 D_3 反映出来的电声子相互作用, 它引起的温度系数部分为正。最终温度系数由这两部分的相对大小决定。热膨胀系数大的材料一般显示出负的温度系数, 例如 NaCl。热膨胀系数小的材料则显示出正的温度系数, 例如 ZnSe。

四、电声子相互作用对温度系数的贡献

如介质的热膨胀系数极小, 例如石英玻璃 $[(n_0^2 - 1)\beta/2n_0] = 4 \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$, 则热膨胀可忽略不计。因而温度系数可由电声子相互作用的贡献决定, (26) 式化为

$$\frac{dn}{dT} = \frac{1}{2n_0} \frac{dD_3}{dT}. \quad (27)$$

因此研究热膨胀系数极小介质 (石英玻璃) 的温度系数就可以揭示电声子相互作用对折射率热效应的贡献。

由 (21) 式及附录的 (A9) 式可得

$$D_3 = \sum_{i,j} \sum_q \frac{8\pi^3 m_0^3 A_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}^2 e^4 q^2 n_q}{\hbar^2 (\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^3 N \mu_q} \left(\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{m_{\alpha}}} \right)^2 (\langle \gamma_{ci}^2 \rangle - \langle \gamma_{ci}^2 \rangle^2) \mathcal{A} \left\{ \frac{[1 + A_3(l)]^2}{[1 + A_3(l)]^3} \right\}, \quad (28)$$

其中 \sum_q 表示对纵向声学声子求和。声学声子有

$$\mu_q = v_0 q, \quad (29)$$

其中 v_0 是声速。因此 D_3 可写为

$$D_3 = B \sum_q \hbar \mu_q n_q, \quad (30)$$

其中 B 为一常数由 (28) 和 (30) 式决定。高温下, $n_q = [\exp(\hbar \mu_q / kT) - 1]^{-1} \cong (kT / \hbar \mu_q)$, 所以 D_3 与 T 成正比, 由 (27) 式可知, (dn/dT) 为一常数。在低温时, 由 (30) 式可知, D_3 正比于晶格振动的平均能量。这一能量与 T^4 成正比^[9], 因此 D_3 在低温时与 T^4 成正比, 于是温度系数 (dn/dT) 与 T^3 成正比。因此温度系数 (dn/dT) 与定容比热有相同的温度特性, $[(dn/dT)/(dn/dT)_{\infty}] \sim T$ 曲线与 $[C_v/(C_v)_{\infty}] \sim T$ 曲线是相同的。

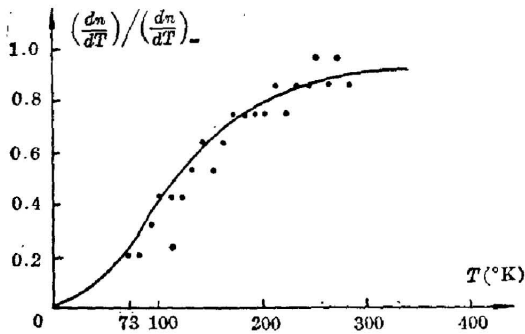


Fig. 1 Normalized temperature coefficient via temperature for fused quartz. Solid line: theoretical results; Points: from Ref. 11

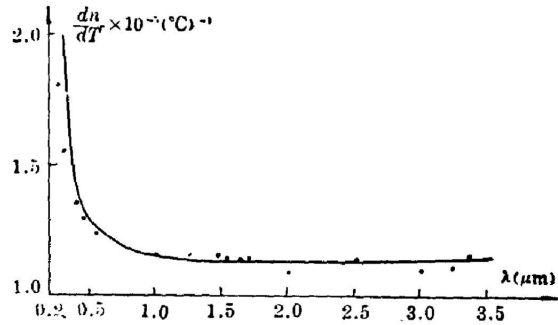


Fig. 2 Temperature coefficient via frequency for fused quartz. Solid line: theoretical curve; Points: from Ref. 12

根据石英玻璃德拜温度为 $470\text{ K}^{[10]}$ ，画出 $[(dn/dT)/(dn/dT)_\infty] \sim T$ 曲线如图 1 中的实线。图 1 中的点是文献 [11] 的实验结果。根据文献 [11] 的测量，当 $T \rightarrow \infty$ 时， $(dn/dT) \rightarrow 9.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。在画图 1 中的实验点时，取 $(dn/dT)_\infty = 9.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。更精确的测量表明 $(dn/dT)_\infty = 1.15 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (在 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ 处)。但这对 $[(dn/dT)/(dn/dT)_\infty] \sim T$ 曲线没有影响，因为这是一个相对值。

从 (28) 式可知 D_3 与 $(\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^{-3}$ 成正比， $(n_0^2 - 1)$ 近似正比于 $(\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^{-1}$ [从 (21) 式可知]。因此 (dn/dT) 与 ω 是有关的。在 $\omega = \Delta\omega_{ij}$ 处， (dn/dT) 应有一个峰值。由实验可知 $\Delta\omega_{ij}$ (即紫外第一吸收峰) 在 $1.59 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ 处。图 2 是温度系数与频率的关系。其中的点是 Wray^[10,12] 的测量值。实线是根据 (28) 式，(29) 式和 $n_q = (kT/\hbar\mu_q)$ ，并根据实验结果取在 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ 处 $(dn/dT)_\infty = 1.15 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $\Delta\omega_{ij} = 1.59 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ [10] 而画出来的。显然，理论曲线从实验点中间穿过。在峰值处，如能考虑到能级的弛豫，将不会趋于无穷大，也就将会与实验符合得更好。

温度变化会引起折射率的变化导致零色散波长的改变。对于红外光， $D_1 < 0$ ， $D_2 > 0$ ， $D_3 > 0$ 。 D_1 、 D_2 和 D_3 都与 ω 有关， D_3 还与温度有关， D_1 和 D_2 与温度无关。由 (30) 式和 $n_q = (kT/\hbar\mu_q)$ 可知，高温下有 (假定 $T_2 > T_1$)

$$D_3(T_2, \omega) - D_3(T_1, \omega) \propto (T_2 - T_1) / (\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^3.$$

因此如 ω 越接近 $\Delta\omega_{ij}$ ， $|D_3(T_2, \omega) - D_3(T_1, \omega)|$ 就越大。如图 3 中的点线

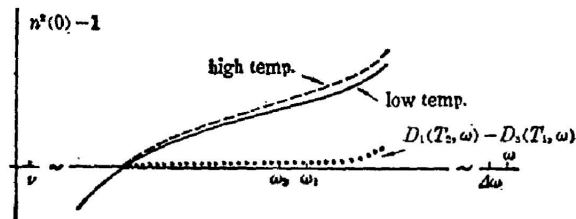


Fig. 3 Refractive index via frequency at different temperatures

所表示。图 3 中的实线表示 $[n^2(T_1) - 1]$ 相对 ω 的曲线，虚线表示 $[n^2(T_2) - 1]$ 相对 ω 的曲线。虚线是实线和点线的迭加。因此我们可以得出如下的定性的结论：如实线的拐点 (二阶导数为零) 在 ω_1 处，则虚线的拐点在 $\omega_2 < \omega_1$ 处，因为虚线的上升比实线的上升快。实验表示当温度从 20°C 上升至 535°C ，零色散波长增加 $0.03 \mu\text{m}^{[2]}$ ，我们计算机的结果为 0.036 。

五、某些晶体的温度系数的计算

对于晶体,不必考虑无序修正。下面我们计算几种离子晶体的折射率温度系数。

1. 氯化钠

对氯化钠来说,红外光和可见光频率($\lambda=0.5\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$)远高于声子频率而又远小于电子跃迁频率,即有 $\Delta\omega_{ij}\gg\omega\gg\mu_q$ 。因此第二、三节的结果完全适用。以下我们用折射率实验值来拟合 $\Delta\omega_{ij}$ 和 A_{ij} 。由于氯化钠紫外和红外吸收峰分别为^[10] $1.93\times 10^{15}\text{Hz}$, $2.66\times 10^{15}\text{Hz}$ 和 $41\mu\text{m}$ 。因此我们取 $\Delta\omega_1=1.215\times 10^{16}\text{sec}^{-1}$, $\Delta\omega_2=1.67\times 10^{16}\text{sec}^{-1}$, $\bar{\mu}=0.459\times 10^4\text{sec}^{-1}$ 。这里已假定一个价带两个导带和一个声子吸收带。根据实验测定的氯化钠折射率数据可拟合出不包括 D_3 项的折射率公式(精确到 10^{-3})为

$$n_0^2-1=\frac{0.3308\lambda^2}{\lambda^2-0.1551^2}+\frac{0.9947\lambda^2}{\lambda^2-0.1129^2}+\frac{1.35\lambda^2}{\lambda^2-41.1^2}, \quad (31)$$

与(23)式结合(21)式相比较并取 $m_0=2.22\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$, 可得

$$A_1^2=0.07566\times 10^{-34}\text{esu}, \quad A_2^2=0.3126\times 10^{-34}\text{esu}. \quad (32)$$

对于氯化钠 $Z_\alpha=1$, 因此

$$\left(\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\sqrt{m_{\alpha}}}\right)^2 = \frac{1}{m} \left(\frac{1}{\sqrt{36}} + \frac{1}{\sqrt{23}}\right)^2 = \frac{0.141}{m}, \quad (33)$$

其中 m 为质子质量。对于离子晶体($\langle\gamma_c^2\rangle-\langle\gamma_v^2\rangle$)近似等于键长的平方(见附录B)。氯化钠键长等于 2.82\AA 。氯化钠中的声速为^[10]

$$v_0 = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} = \sqrt{\frac{4.85\times 10^{11}}{2.164}} = 4.73\times 10^5\text{cm/sec}. \quad (34)$$

利用(32)~(34)式以及 $m=1.67\times 10^{-24}\text{g}$, $\hbar=1.05\times 10^{27}\text{erg}\cdot\text{s}$, $k=1.38\times 10^{-16}\text{erg/degree}$ 可由(28)、(29)式和 $n_q=(kT/\hbar\mu_q)$, 求得氯化钠的 D_3

$$D_3 = \begin{cases} 0.527\times 10^{-4}\text{T}, & (\lambda=0.6\mu\text{m}), \\ 0.478\times 10^{-4}\text{T}, & (\lambda=1.0\mu\text{m}). \end{cases} \quad (35)$$

氯化钠的体膨胀系数^[10] $\beta=1.19\times 10^{-4}\text{C}^{-1}$ 。

代入(26)式得氯化钠的折射率温度系数为

$$\frac{dn}{dT} = \begin{cases} -0.362\times 10^{-4}\text{C}^{-1}, & (\lambda=0.6\mu\text{m}), \\ -0.365\times 10^{-4}\text{C}^{-1}, & (\lambda=1.0\mu\text{m}), \end{cases} \quad (36)$$

它的实验值在 $0.6\mu\text{m}$ 和 $1.0\mu\text{m}$ 分别为 $-0.362\times 10^{-4}\text{C}^{-1}$ 和 $-0.364\times 10^{-4}\text{C}^{-1}$ 。理论与实验值相吻合。

2. 硒化锌

硒化锌是一种半导体材料,红外光($1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$)才能满足 $\Delta\omega_{ij}\gg\omega\gg\mu_q$ 。Magir和Hellwarth给出了一个计算折射率的经验公式^[4]

$$n^2 = n_{\infty}^2 + I_0\omega^2 - \frac{2I_1}{\pi\omega}, \quad (37)$$

式中的 $n_{\infty}^2=5.925$, $I_0=2.51\times 10^{-9}\text{C}^{-2}\cdot\text{sec}^{-2}=2.79\times 10^{-30}\text{sec}^2$, $I_1=7.27\times 10^{27}\text{sec}^{-2}$ 。对(23)式中的 D_1 和 D_2 的分母进行级数展开,对 D_1 只取一项,对 D_2 只取二项。假定一个导

带一个价带和一个声子吸收带, 则(23)式可写成

$$n_0^2 = 1 + \frac{8\pi m_0 A^2}{\hbar \Delta \omega} + \frac{8\pi m_0 A^2}{\hbar \Delta \omega^3} \omega^2 - \frac{8\pi m_0}{\hbar \omega^2} \bar{M}_q \bar{\mu}_q \quad (38)$$

比较(37)和(38)式即可得

$$A^2 = 0.804 \times 10^{-34} \text{ esu}, \quad \Delta \omega = 8.36 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1} \quad (39)$$

对 ZnSe, $Z_\alpha = \alpha$, 因此有

$$\left(\sum_\alpha \frac{Z_\alpha \epsilon_q^\alpha}{\sqrt{m_\alpha}} \right)^2 = 0.323 \frac{1}{m_0} \quad (40)$$

硒化锌的键长为 2.45 \AA , 声速为 $5.2 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ 。

将(39)、(40)和(35)式以及键长和声速代入(28)式, 利用 $n_q = (kT/\hbar\mu_q)$ 和(29)式可得

$$D_3 = \begin{cases} 4.17 \times 10^{-4} T, & (\lambda = 3 \mu\text{m}), \\ 4.12 \times 10^{-4} T, & (\lambda = 5 \mu\text{m}). \end{cases} \quad (41)$$

硒化锌的体膨胀系数为 $\beta = 2.34 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1[10]}$ 。将 D_3 和 β 代入(26)式可得硒化锌的温度系数

$$\frac{dn}{dT} = \begin{cases} 0.616 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, & (\lambda = 3 \mu\text{m}), \\ 0.612 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, & (\lambda = 5 \mu\text{m}). \end{cases} \quad (42)$$

实验数据分别是 $0.64 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 和 $0.65 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。理论和实验是极为符合的。

除计算上面氯化钠和硒化锌外, 我们还计算了几种其它材料的折射率温度系数并将它们列于表1, 表中最后一列是实验值以与理论计算值比较。理论值与实验值是符合的。

Table 1 The temperature coefficient of refractive index for some materials

	$\Delta \omega$ $\times 10^{16} (\text{sec}^{-1})$	g^2 $\times 10^{-34}$ (esu)	d_0 (\AA)	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	C_{11} $\times 10^{11}$ ($\text{dyne}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β $\times 10^{-5}$ (K^{-1})	(dn/dT) $\times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$	
							Theory	Exp.
NaF	1.61	0.125	2.32	2.80	9.7	9.60	-0.159	-0.160
LiF	1.75	0.127	2.11	2.30	11.2	9.96	-0.137	-0.127
KCl	1.35	0.404	3.15	1.99	4.05	1.11	-0.323	-0.340
MgO	0.751	0.0032	2.10	3.56	29.0	3.30	+0.176	+1.51
	1.98	0.289						

* The data from ref [5, 10].

六、结 论

我们导出了一个用微观参数表示的适用于绝缘材料(在光透明区)的折射率和折射率温度系数公式。讨论了电声子相互作用对介电极化、折射率的影响, 使之折射率随温度升高而变化, 在低温时与 T^3 成正比, 在高温时为一常数。计算了几种晶体材料的温度系数。理论计算与实验相符。在讨论中没有考虑吸收, 因此它仅适用于远离电子和声子吸收区。本文的讨论也只适用于无序度不太大的系统。

附录 A 电声子耦合常数

电声子相互作用能可表示为^[23]

$$H_{ph-el} = \iint - \sum_{\alpha} m_0 Z_{\alpha} e \rho(\mathbf{r}) \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{l}') \cdot \mathbf{u}_{\alpha}(\mathbf{l}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{l}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{l}', \quad (\text{A } 1)$$

式中 $\rho(\mathbf{r})$ 是电子密度。利用正文中的(4)式, 可得

$$H_{ph-el} = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} m_0 e \sum_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}) \int \rho(\mathbf{r}) D_{q\alpha}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{A } 2)$$

$$D_{q\alpha}(\mathbf{r}) = \int \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{l}') \cdot \mathbf{a}_{q\alpha}(\mathbf{l}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{l}'|^3} d^3\mathbf{l}'. \quad (\text{A } 3)$$

将 $\rho(\mathbf{r})$ 用电子的产生和湮灭算符表示

$$\rho(\mathbf{r}) = e\psi^{\dagger}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} d_{ij}^{\dagger} W_j^i(\mathbf{r}-\mathbf{l}) + \sum_{i,j} a_{ij} W_j^i(\mathbf{r}-\mathbf{l}), \quad (\text{A } 4)$$

式中 $W_j(\mathbf{r}-\mathbf{l})$ 和 $W_i(\mathbf{r}-\mathbf{l})$ 为 Wannier 函数, 代入(A 2)式可得

$$H_{ph-el} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{i,j} \sum_{l,i'} [V_{qj}^c(l) a_{ij}^{\dagger} a_{i'j} - V_{qi}^c(l) d_{i'i}^{\dagger} d_{ij}] (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{-\mathbf{q}}) \exp(-i\mathbf{q}l), \quad (\text{A } 5)$$

$$\frac{i}{\sqrt{N}} V_{qj}^c(l) = \exp(i\mathbf{q}l) \sum_{\alpha} Z_{\alpha} m_0 e^2 \int W_j^{c*}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) D_{q\alpha}(\mathbf{r}) W_j^c(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{A } 6)$$

$$\frac{i}{\sqrt{N}} V_{qi}^c(l) = \exp(i\mathbf{q}l) \sum_{\alpha} Z_{\alpha} m_0 e^2 \int W_i^{c*}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) D_{q\alpha}(\mathbf{r}) W_j^c(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{A } 7)$$

对于晶体有

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{c\alpha}(\mathbf{l}') &= \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\alpha}\mu_{\alpha}}} \epsilon_{\mathbf{q}}^{\alpha} \exp(-\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}'), \\ D_{q\alpha}(\mathbf{r}) &= 4\pi i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\alpha}\mu_{\alpha}}} \frac{\epsilon_{\mathbf{q}}^{\alpha} \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \\ V_{qj}^c(l) &= V_{qi}^c(l) = \sum_{\alpha} 4\pi Z_{\alpha} m_0 e^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha}\mu_{\alpha}}} \frac{\epsilon_{\mathbf{q}}^{\alpha} \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \int W_j^{c*}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) W_j^c(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (p=c, v) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 8)$$

从(A 8)式中的 $\epsilon_{\mathbf{q}}^{\alpha} \cdot \mathbf{q}$ 可知, 只有纵向声子有作用。对于光学支不同离子 $\epsilon_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ 的方向相反, 而对声学支方向相同。经过 α 求和后光学支的作用远小于声学支的作用, 完全可以忽略不计。因此(A 5)式中的对 \mathbf{q} 求和只要对纵声学声子求和。对于纵声学声子 $\epsilon_{\mathbf{q}}^{\alpha} \cdot \mathbf{q} = q$, 将 $\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ 展开可得

$$V_{qj}^c(l) - V_{qi}^c(l) = \sum_{\alpha} \pi Z_{\alpha} m_0 e^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha}\mu_{\alpha}}} q (\langle r_{vi}^2 \rangle - \langle r_{vj}^2 \rangle), \quad (\text{A } 9)$$

$$\langle r_{vj}^2 \rangle = \int W_j^c(\mathbf{r}) r^2 W_j^c(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{A } 10)$$

$$\langle r_{vi}^2 \rangle = \int W_i^{c*}(\mathbf{r}) r^2 W_i^c(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A } 11)$$

附录 B $\langle r_v^2 \rangle - \langle r_i^2 \rangle$ 的计算

对于 NaCl, 价带是氯的 p 态, 导带是钠的 s 态。因此(见图 4)

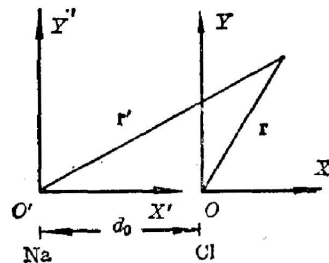


Fig. 4 Coordinate transformation

$$\begin{aligned}
 \langle r_o^2 \rangle - \langle r_e^2 \rangle &= \langle s_{Na} | r^2 | s_{Na} \rangle - \langle p_{O1} | r^2 | p_{O1} \rangle \\
 &= \langle s | r'^2 | s \rangle - 2d_o \langle s | x' | s \rangle + d_o - \langle p | r^2 | p \rangle \\
 &= d_o^2 + \langle s | r'^2 | s \rangle - \langle p | r^2 | p \rangle \approx d_o^2,
 \end{aligned}$$

式中 d_o 是键长, r 是 OXY 中的矢量, r' 是 $O'X'Y'$ 中的矢量。

参 考 文 献

- [1] S. H. Wemple; *Phys. Rev. (B)*, 1973, **7**, No. 4 (Apr), 3767~3777.
- [2] N. Shibata *et al.*; *Electron. Lett.*, 1981, **17**, No. 8 (Apr), 310~311.
- [3] S. Tskahashi, S. Shibata; *J. Non-crys. Solidst*, 1979, **30**, No. 2 (Feb), 359~370.
- [4] M. S. Magir, R. W. Hellwarth; *Phys. Rev. (B)*, 1977, **16**, No. 2 (Jul), 856~862.
- [5] Y. F. Tsay *et al.*; *Phys. Rev., (B)*, 1973, **8**, No. 6 (Sep), 2688~2696.
- [6] P. W. Anderson; *Phys. Rev.*, 1958, **109**, No. 6 (Mar), 1492~1505.
- [7] O. Madelung; *«Introduction to Solid State Theory»*, (Springer-Verlag, 1978).
- [8] J. M. Ziman; *J. Phys. (C)*, 1969, **2**, No. 6 (Jun), 1230~1247.
- [9] 方俊鑫, 陆栋; «固体物理», (上海科学技术出版社, 上海, 1980).
- [10] D. E. Gray; *«American Institution Physics Handbook»*, 3th ed. (McGraw-Hill, New York, 1982).
- [11] R. M. Waxler, G. W. Cleek; *J. Res. Nat. Stand.*, 1971, **75A**, No. 4 (Jul), 279~281.
- [12] J. H. Wray; *J. O. S. A.*, 1969, **59**, No. 6 (Jun), 774.
- [13] H. Haken; *«Quantum Field Theory of Solids»*, (North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1976).

Thermal effect of refractive index and the electron-phonon interaction

ZHU SHIYAO AND FANG JUHXIN

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiao Tong University)

(Received 18 August 1986)

Abstract

The microscopic Hamiltonian of a material, which may be ordered or small disordered, is given. The formulae of refractive index and its temperature coefficient are obtained by using semiclassical method, where the perturbation calculation based on the Hamiltonian is up to third order. From the formulae, the influence of the electron-phonon interaction on the refractive index is studied. It is the first time to point out that the temperature coefficient of refractive index introduced by the electron-phonon interaction (excluded the thermal expansion) is a constant at high temperature and is proportional to T^3 at low temperature. The contributions of the electron-phonon interaction and the thermal expansion to the temperature coefficient of refractive index are positive and negative, respectively. A material with large thermal expansion usually shows a negative temperature coefficient, such as NaCl, while a material with small thermal expansion usually shows positive one, such as ZnSe. The zero dispersion wavelength increases with a temperature rise for materials whose thermal expansion can be neglected, such as fused quartz.

The temperature coefficients of refractive index for some ordered materials and disordered materials have been given according to our theoretical calculation. Theoretical results are compared with experimental data, and a good agreement is obtained.

Key Words: electron-phonon interaction; refractive index; temperature coefficient.