

# 玻恩—黄昆近似与玻恩—黄昆展开 ——从晶格动力学到阿秒物理学

葛惟昆<sup>1,†</sup> 孟胜<sup>2</sup>

(1 清华大学物理系 北京 100084)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

2024-07-20收到

† email: wkg@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20241010

CSTR: 32040.14.wl20241010

著名的玻恩—奥本海默近似是对固体物理做量子力学处理的基础。文章旨在介绍在此基础上发展的玻恩—黄昆近似，和更为基本的物理基础：玻恩—黄昆展开，从而深入探究黄昆先生对固体物理发展的卓越贡献。玻恩—奥本海默近似和玻恩—黄昆近似都属于绝热近似的范畴，而玻恩—黄昆展开可以完全包含非绝热作用。当涉及电子与原子核在阿秒量级之深层次相互作用时，必须考虑非绝热过程，从而体现出玻恩—黄昆展开的伟大价值。

## 1 玻恩—奥本海默近似

由于电影《奥本海默》的全球热映，奥本海默的大名进一步广为人知。我们这里关注的是，奥本海默首先作为物理学家的成就，他师从量子力学的创始者和奠基人之一玻恩(Max Born)，并合作提出了影响深远的玻恩—奥本海默(Born—Oppenheimer, BO)近似<sup>[1]</sup>，成为量子固体物理学的经典理论。

奥本海默在哈佛大学用3年时间读完本科后，1925年来到剑桥大学深造。在这里他发现自己哈佛时期的知识储备严重不足，必须大量补充学习理论物理与数学知识。奥本海默在剑桥求学时心理受挫，于1926年下半年来到哥廷根，1927年上半年获得博士学位，之后离开了哥廷根。但是由于性格原因，他与玻恩的关系并不融洽。在哥廷根期间，奥本海默在科学研究上的最大收获是与玻恩合作发表了一篇重要文章，在里面提出了著名的玻恩—奥本海默近似。这篇文章具有鲜明的玻恩风格，主要应用的是玻恩处理量子力学问题的常用工具——

微扰法，表述极为严密。文章的基本想法是奥本海默提出的，但原文过于简单粗糙，最后由玻恩完善<sup>[2]</sup>。

玻恩—奥本海默近似，基于两个基本假设：

(1) 电子波函数与原子核波函数分离，即电子的薛定谔方程可以简化为

$$\hat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{BO}}(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}),$$

其中， $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{R}$ 分别代表电子与核的位置矢量。

(2) 电子始终处于基态(不涉及动力学)，原子核的动力学方程简化为

$$M_a \ddot{\mathbf{R}} = -\nabla_{\mathbf{R}} E_{\text{BO}}^{(0)}(\mathbf{R}).$$

实际上，从更严格的理论基础出发，固体中总的波函数可以写成：

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}, t), \quad (1)$$

其中，电子的薛定谔方程即：

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2)$$

而原子核之含时薛定谔方程则为

$$i\hbar \partial_t \chi_n = [T(\mathbf{P}) + E_n(\mathbf{R})]\chi_n + \sum_l C_{nl} \chi_l, \quad (3)$$

这里 $\chi$ 代表核的波函数， $C_{nl}$ 体现了原子核运动的非绝热耦合，也就是 $\chi_n$ 和 $\chi_l$ 之间的耦合，这样的耦合来

自于电子的介导。这里的耦合系数为

$$C_{nl} = \sum_i \left( \frac{1}{2M_i} \langle \psi_n | \mathbf{P}_i^2 | \psi_l \rangle + \frac{1}{M_i} \langle \psi_n | \mathbf{P}_i | \psi_l \rangle \cdot \mathbf{P}_i \right), \quad (4)$$

公式中， $\mathbf{P}_i$ 是核的动量算符。当完全忽略 $C_{nl}$ 时，就回到玻恩—奥本海默(BO)近似。当只保留(4)式中的对角项时，此即玻恩—黄昆(Born—Huang, BH)近似。玻恩—黄昆近似在他们合作的名著《晶格动力学理论》(图1)<sup>[3]</sup>一书中提出，并应用于电子—声子耦合的计算，给出著名的黄—里斯因子(Huang—Rhys parameter)<sup>[4]</sup>，但玻恩—黄昆近似这种命名则是1972年由巴尔豪森和汉森首先提出<sup>[5]</sup>。

中国科学院半导体研究所常凯等人进一步提出，玻恩—奥本海默近似有深刻的物理内涵，它刻画了希尔伯特空间的约化<sup>[6]</sup>。

## 2 玻恩—黄昆展开

玻恩—黄昆展开<sup>[7]</sup>是对薛定谔方程微扰项的展开。当计入电子与原子核的相互作用，固体中多粒子的薛定谔方程的哈密顿量可以写成：

$$H_c = T_E + U + T_N = H_0 + T_N, \quad (5)$$

其中,  $T_E$  和  $T_N$  分别是电子与原子核的动能,  $U$  是所有涉及电子与核子相互作用的库仑能。鉴于原子核的质量很大, 动能项很小,  $T_N$  可以作为对  $H_0$  的微扰处理:

$$T_N = K^4 H_L. \quad (6)$$

这里  $H_L$  是核动能哈密顿量:

$$H_L = -\sum_l \frac{M_0}{M_l} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_l^2, \quad (7)$$

其中,  $M_0$  是核的平均质量,  $M_l$  是在  $R_l$  点的核质量,  $m$  为电子质量,  $K$  定义为

$$K = \left( \frac{m}{M_0} \right)^{1/4}. \quad (8)$$

则与时间无关的薛定谔方程就是:

$$H_c \psi(r_i, R_l) = E \psi(r_i, R_l), \quad (9)$$

而当假定核子固定在  $R_l$  点的前提下, 电子的薛定谔方程即为

$$H_0 \phi(r_i, R_l) = E_0 \phi(r_i, R_l). \quad (10)$$

限于篇幅, 关于玻恩—黄昆展开的详细推导, 有兴趣的读者可以参考 J. D. Patterson 和 B. C. Bailey 合著的 *Solid State Physics* [7], 这里只给出最后的结果:

$$(T_n + U_{\text{eff}} - E) \psi_n + \sum_l C_{nl} \psi_l = 0, \quad (11)$$

其中,  $U_{\text{eff}}$  是一个有效势能, 包含了完全忽略核运动的本征能量  $E_0$  和耦合系数中关于动量的一次方项。实

际上, 玻恩—奥本海默近似就是忽略了包含  $C_m$  的项; 只要保留对角项而只是略去非对角项, 则依然属于绝热近似的范畴, 也正是玻恩—黄昆近似对玻恩—奥本海默近似的发展, 是其精髓所在。

玻恩和黄昆对(11)式做了一个关于  $K$  的幂指数的微扰展开[3]。他们证明, 如果波函数展开到  $K$  的二次方项, 可以把解写成一种乘积形式:  $\psi_n = (\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_l) = \phi_n(\mathbf{r}_i) X(\mathbf{R}_l)$ , 其中  $n$  表示电子态。这就肯定了总的波函数, 可以写成仅仅依赖于电子坐标而核坐标不变的电子波函数, 与仅仅依赖于核坐标而电子坐标不变的核波函数的乘积。这其实就是玻恩—奥本海默近似的物理内涵。玻恩—奥本海默近似是指电子为核的运动提供了一个势场, 而运动的核连续性地(而非突变式地)使电子波函数发生形变, 因此也被称为绝热近似。在《晶格动力学理论》第四章“量子力学基础”的第14节“分子系统的量子力学”中, 引入了“绝热近似”的概念, 并专门在附录VII“绝热近似”中对玻恩—黄昆展开做了详尽的讨论。

玻恩和黄昆的讨论表明, 当对波函数计算到  $K$  的二次方时, 核的有效势能包含了核运动的四次方或更低幂级的诸项。

把核的势能展开到核位移的二次方, 会得到简谐近似, 高于二次方则称为非简谐项。因此可以在玻恩—奥本海默近似下处理非简谐项。但是波函数计算到  $K$  的三次方时就会发现: 不再可以简单地把晶体

波函数写成电子与核的波函数的乘积了, 也就是说玻恩—奥本海默近似不再成立。在《晶格动力学理论》一书的第14节“分子系统的量子力学”和附录VII“绝热近似”中, 对固体系统的哈密顿量以  $k$  的幂级做了展开, 得到

$$H = H_0^{(0)} + k H_0^{(1)} + k^2 (H_0^{(2)} + H_1^{(2)}) + k^3 H_0^{(3)} + \dots, \quad (12)$$

而波函数的三级项形式为

$$\Psi_n^{(3)}(x, u) = \chi^{(0)}(u) \phi_n^{(3)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \phi_n^{(2)}(x, u) + \chi^{(2)}(u) \phi_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(3)}(u) \phi_n^{(0)}(x, u) + F(x, u). \quad (13)$$

两式中的指数代表级次,  $x$  和  $u$  分别是电子与核的坐标。  $F(x, u)$  是  $x$  和  $u$  的复杂函数, 它因具有一个类型因子而不单独含  $x$ 。所以一旦超出波函数的二次项或哈密顿量的四次项, 谐波近似和简谐近似的简单特性就会失掉。(13)式所显示的  $\Psi_n^{(3)}$  中出现  $F(x, u)$ , 就表明在波函数的这个级次, 绝热近似已经失效。

### 3 玻恩—黄昆近似的重要应用: 晶格弛豫与多声子跃迁

基于晶格弛豫的多声子跃迁理论, 是黄昆先生在玻恩—黄昆近似基础上, 对固体中与缺陷杂质发光相关的光学跃迁理论的重大贡献。本节公式采用黄昆先生原著[4]中的符号。

正是由于晶格弛豫, 才使多声子跃迁成为可能。根据量子跃迁理论, 电子发生跃迁的几率是和一定的“微扰”在初态和末态间的矩阵元的平方成正比的。如果在电子的初态和末态, 晶格状态不同, 即存在晶格弛豫(图2), 在计算矩阵元时就必须考虑晶格振动波函数。由于在这两个状态, 振动的原点(原子的平衡位置)不同, 所以它们的振动波函数之间不存在严格的正交关系, 以致跃迁前后振动量子数(声子数)

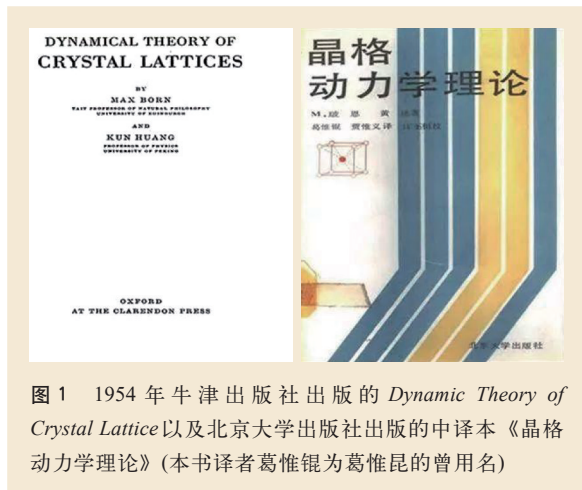


图1 1954年牛津出版社出版的 *Dynamic Theory of Crystal Lattice* 以及北京大学出版社出版的中译本《晶格动力学理论》(本书译者葛惟昆为葛惟昆的曾用名)

可以发生任意的变化。换句话说,虽然仍属于绝热近似的范畴,但矩阵元积分不能像玻恩—奥本海默近似那样完全忽略原子波函数;积分结果给出多声子跃迁第 $n$ 条声子伴线的强度权重为 $n^{\text{th}}\text{peak} \propto S^n/n!$ ,这里

$$S = \frac{1}{N} \sum_s \left( \frac{\omega_0}{2\hbar} \right) A_{js}^2, \quad (14)$$

$S$ 就是著名的黄—里斯因子, $N$ 是与电子相互作用的振动模的数目。这里 $A_{js}=(A_i-A_j)$ 即晶格弛豫之差的度量。而晶格弛豫之差决定了整个积分的大小,即跃迁几率的大小。正是由于晶格弛豫,才使多声子跃迁成为可能。关于黄—里斯因子的推导不是本文关注的重点,有兴趣的读者可以参阅黄昆先生的长篇论文“晶格弛豫和多声子跃迁理论”<sup>[4]</sup>,或甘子钊先生的纪念文章“黄昆先生很喜爱的一个研究领域:多声子参与的光学跃迁和非辐射跃迁”<sup>[8]</sup>。

黄昆先生的多声子跃迁理论和黄—里斯因子,在国际上得到广泛应用,在半导体光谱领域产生了重要影响。张勇和葛惟昆等人纠正了法国研究组关于GaP:N晶体中N杂质对( $NN_i$ ,  $i$ 表示两个N原子距离的级次,  $i=1$ 表示最近邻)等电子中心的黄—里斯因子对温度依赖关系违背黄昆理论的错误结论,从实验上证明法国组的工作是由于谱线识别误判所致,并在理论上得出与黄昆理论完美相符的结果<sup>[9]</sup>,得到了黄昆先生本人的好评。

此外,于淦、苏肇冰计算聚乙烯中孤子解的方法,也采用的是玻恩—黄昆展开<sup>[10]</sup>。

#### 4 玻恩—黄昆展开与阿秒物理学

2023年诺贝尔物理学奖授予美国皮埃尔·阿戈斯蒂尼(Pierre Agostini)、德国费伦茨·克劳斯(Ferenc Krausz)和瑞典安妮·吕利耶(Anne L' Huillier)三位科学家,以表彰他们在“产生阿秒光脉冲以研究物质中电子动力学的实验方法”方面所做出的贡献。

阿秒(attosecond, 简记为as)科学是一门在 $10^{-18}$ s的时间尺度上控制并测量自然现象的艺术。阿秒技术通过拍摄超快现象的慢动作电影来揭示超短时间间隔内物体的动力学特性。

原子单位制下时间的单位是 $\hbar/2E_R$ ,其中 $\hbar$ 为普朗克常数, $E_R$ 为氢原子能级(即里德伯常数),时间单位的数值为24.19 as。因此,阿秒科学是在电子自身的时间尺度下对其进行时间分辨的动力学研究。任何状态下的物质特性都由其电子结构决定,同样地,这些特性的改变,不论是因为化学反应还是受外场影响,最终都由电子的运动驱动。显而易见,从原子物理学到材料科学乃至生物化学领域,电子的动力学控制都是至关重要的研究内容。20世纪是研究和控制稳态物质结构的时代,而21世纪将由时间分辨的物质动力学主导,从最基本的层面揭示微观世界的奥秘。

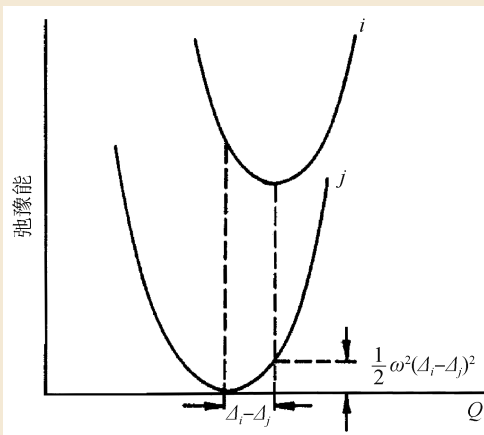


图2 位形坐标与弗兰克—康登近似。位形曲线代表在原子平衡位置晶格振动的势能函数。弗兰克—康登近似是指:电子跃迁前后晶格的位形保持在同一位置

阿秒物理深入到核子—电子尺度的本征运动和相互作用。在阿秒尺度上有显著变化的物理过程通常意味着粒子的运动速度很快,或者存在强激光场的激励,从而使得绝热近似不再成立,BO近似甚或BH近似已不足以描述阿秒尺度上的物理过程。从另一个角度来看,阿秒科学和阿秒测量是一门精密科学,如果要在阿秒时间尺度上精确地理解电子—核子动力学过程,准确包含原子核的量子波包运动和非绝热作用的严格量子力学理论框架必不可少。在这个意义上,超出BO近似成为必须。

玻恩—黄昆展开提供了精确描述电子—原子核联合量子运动和非绝热作用的理论框架,使物理学家可以同时准确描述原子核运动过程中的核量子效应和电子跃迁效应(即非绝热效应)。其有效场动力学演化方程可以采用如下公式:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) = \left[ \hat{T}_{\text{el}} + \int d\mathbf{R} \chi^*(\mathbf{R}, t) [V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \chi(\mathbf{R}, t) \right] \varphi(\mathbf{r}, t), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) = \left[ \hat{T}_{\text{N}} + \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \varphi(\mathbf{r}, t) \right] \chi(\mathbf{R}, t). \end{cases} \quad (15)$$



上式中的  $\hat{T}_e$  和  $\hat{T}_N$  为电子和原子核的动能算符,  $V$  表示原子核对电子的相互作用势,  $U_{\text{ext}}$  为体系感受到的外场,  $H_{\text{BO}}$  为前面介绍过的 BO 近似下电子的哈密顿量。其中  $\phi$ ,  $\chi$  分别为有效的含时电子波函数和原子核波函数, 它们可以按照投影到 BO 近似下电子哈密顿量的本征矢的展开形式进行数值演化, 即按照玻恩—黄昆展开的原则来求解。时间上进行数值积分的步长为电子运动的本征时间尺度, 即阿秒量级。

这些基于玻恩—黄昆展开的理论计算结果能够与精确的阿秒实验测量结果相比较, 充分表明玻恩和黄昆两位先行者做出了重大的前瞻性贡献。比如, 最近阿秒实验技术的进步使得人们能够在阿秒时间尺度实时跟踪啁啾分子受光激发后环状原子链的打开过程中电子和核波包的动力学行为<sup>[11]</sup>。利用内层电子

的阿秒瞬态吸收光谱(即在强光照射后用极紫外光或 X 射线在阿秒时间尺度的延迟上测量内层电子吸收谱的变化), 人们揭示了啁啾分子开环的电子和核量子波包运动, 并通过势能面圆锥交叉点附近的非绝热跃迁识别电子和原子核的相干性。在原子分子物理领域, 基于玻恩—黄昆展开的原子核波包动力学已被广泛使用, 用来解释实验发现、预测新现象。在凝聚相体系的动力学研究中, 基于玻恩—黄昆展开的理论框架也逐渐展示其威力, 它和第一性原理电子结构计算相结合<sup>[12]</sup>, 能够使人们首次在第一性原理的层次上理解电子—核子的超快微观动力学和物质演化的根本规律。人类对自然的认识又深入到一个崭新的层次。

谨以此文, 纪念黄昆先生诞辰 105 周年, 致敬他对固体物理学的伟大贡献。

## 参考文献

- [1] Born M, Oppenheimer R. *Annals of Physics*, Fourth Series, 1927, 84: 20
- [2] 厚宇德. 玻恩与哥廷根物理学派. 合肥: 中国科学技术出版社, 2017
- [3] Born M, Huang K. *Dynamic Theory of Crystal Lattice*. New York: Oxford University Press, 1954; M. 波恩 黄昆 著, 葛惟昆 贾惟义 译. 晶格动力学理论. 北京: 北京大学出版社, 1989
- [4] 黄昆. 物理学进展, 1981, 2(1): 31
- [5] Ballhausen C J, Hansen A E. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1972, 23: 15
- [6] Li Y M, Li J, Shi L K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115: 166804
- [7] Patterson J D, Bailey B C. *Solid State Physics*, Third edition. Springer, 2018
- [8] 甘子钊. 物理, 2019, 48(8): 496
- [9] Zhang Y, Ge W K, Sturge M D *et al.* *Phys. Rev. B*, 1993, 47: 6330
- [10] Su Z B, Yu L. *Phys. Rev. B*, 1983, 27: 5199
- [11] Severino S, Ziemis K M, Reduzzi M *et al.* *Nat. Photon.*, 2024, 18: 731
- [12] Zhao R J, You P W, Meng S. *Phys. Rev. Lett.*, 2023, 130: 166401

## 新书推荐

磁学既古老又年轻。磁学已经有两千多年的发展历史, 自 20 世纪初的物理学重大突破性发展以来, 它经历了四次重大变革: 磁性质的物理理论、向微波和高频的拓展、软磁硬磁和磁硬盘等各种各样的技术应用以及新近出现的自旋电子学, 并为 20 世纪信息科学技术的高速发展做出了巨大贡献。

《磁学与磁性材料》是在原著最新版的基础上增补部分内容而形成。这本专著对磁学和磁性材料应用以及磁学发展历程进行了全面的论述与介绍, 内容丰富而系统, 包含了磁学和磁性材料方面的基本物理概念、实验方法和应用。既有定性描述, 又有定量分析, 并对磁学

相关的概念、现象、材料、器件及应用, 注意给出其数值大小、实用的具体数据及其实施案例, 还提供了丰富而实用的磁性材料信息, 详细介绍了多种重要磁性材料。

这是一本现代磁学教科书, 针对的读者是对磁学和磁性材料感兴趣并且希望快速获得相关专业基础知识、基本原理和广泛应用介绍的物理学、化学、材料科学、微电子学、管理科学、科普和工程等领域的青年学者、教师、工程师以及广大的高年级本科生和硕士博士生等研究人员。这本专著可以帮助读者迅速了解和掌握磁学领域的相关专业基础知识及应用方式和方法, 是一部通俗易懂且有极高学术价值的专著。



作者: J. M. D. Coey (爱尔兰)  
译者: 韩秀峰、姬扬、余天等  
出版社: 中国科学技术大学出版社  
出版时间: 2024 年 1 月  
定价: 128.00 元  
页码: 600 页  
购买链接:  
<https://k.youshop10.com/mmzy7TUC>

读者和编者

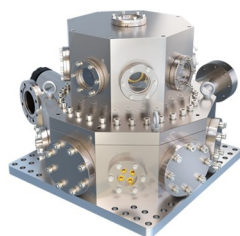
# Scryo-S®

## 系列低温恒温器

Scryo-S 系列低温恒温器 (Scryo-S) 具有降温速度快, 变温范围大, 震动小, 噪音低, 设计灵活, 样品可置于真空或超高真空中, 制冷剂使用效率高, 无需定期维护等特点, 并可与 Qcryo 形成不消耗液氮的干式低震动低温系统。



Scryo-S-100  
通用型低温恒温器



Scryo-S-200  
超高真空低温恒温器



Scryo-S-300  
紧凑型显微低温恒温器



Scryo-S-400  
超高真空(UHV)低温插件



Scryo-S-500  
显微低温恒温器



Scryo-S-600  
UHV JT插件

### Scryo® 系列低温恒温器典型特性

类 型	S-100 低温恒温器	S-200 低温恒温器	S-300 低温恒温器	S-400 低温插件	S-500 低温恒温器	S-600 JT插件
样品环境	真空	超高真空	真空	超高真空	真空	超高真空
温度范围	<1.8K-500K	<2.2K-475K	<1.8K-475K	<1.8K-500K	<1.8K-475K	<1.3K-500K
震动水平	-	<5nm	<10nm	-	<5nm	-
漂移水平	-	<2nm/min	<3nm/min	-	<2nm/min	-
温度稳定	<25mK	<10mK	<10mK	<25mK	<10mK	<10mK
典型应用	紫外 / 可见光 / 红外, THz, 基 质隔离, 穆斯 堡尔谱, 高压 / 高能物理等	STM、AFM、 离子阱、原子/ 分子冷阱、近 场光学椭圆仪 和高能物理等	显微/近场光学、 低维材料、磁光、 拉曼/红外光谱、 高压、X-ray 和 高能物理等	STM、AFM、 ARPES、椭圆 仪、红外、超 快、X-ray 和 高能物理等	显微(磁光)、 低维材料、拉 曼/傅里叶/布里 渊散射、高压 和高能物理等	STM、AFM、 ARPES、椭圆 仪、红外、超 快、X-ray 和 高能物理等

