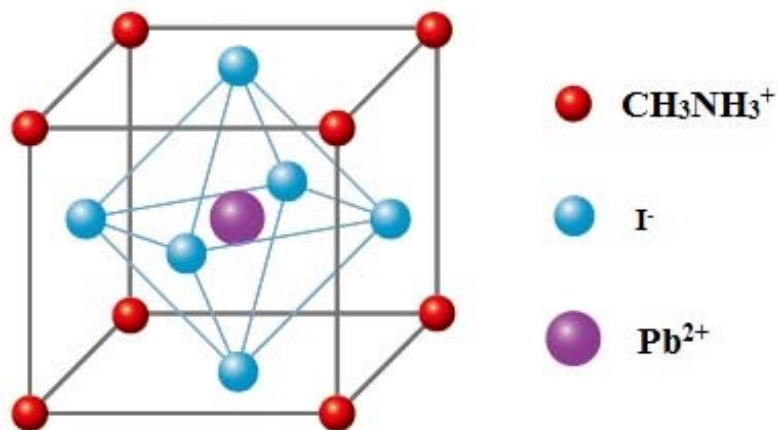


4. (20分) (2019年期末考试题)

甲基胺碘化铅是近年来发现的一种新型卤化物钙钛矿半导体材料，其晶格结构属于立方晶系，如下图所示。其中，甲基胺离子 (CH_3NH_3^+) 位于立方体的顶角，碘离子 (I^-) 位于立方体的面心，铅离子 (Pb^{2+}) 位于立方体的体心。



- 1) 在如图所示的甲基胺碘化铅晶胞中，分别包含几个甲基胺离子、碘离子和铅离子？由此写出甲基胺碘化铅的化学式
- 2) 为满足理想的立方晶格结构，甲基胺离子、碘离子和铅离子的半径需要满足怎样的关系？
- 3) 试写出此晶格的布拉伐格子数学表达式。

4· 晶格振动的出现及发展历程

① 起源于晶体热学性质的研究

杜隆—柏替经验规律把热容量和原子振动联系起来!

得到：摩尔热容量为 $3Nk = 3R \quad 8.3145\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

问题：与低温热容量相矛盾 — $T\downarrow, C_v\downarrow$

② 爱因斯坦发展普朗克量子假说—量子热容量理论

得到：热容量与原子振动的具体频率有关

③ 建立“格波”形式 → 研究晶格振动

晶格中各个原子间的振动相互间存在着固定的位相关系— 晶格中存在着角频率 ω 为的平面波

§3.1 简谐近似

晶格振动是典型的小振动问题！——经典力学观点



力学体系自平衡位置发生微小偏移
→ 该力学体系的运动属于小振动

处理小振动问题的理论方法和主要结果



学习晶格振动的理论基础

原子在平衡位置附近作微小振动



布拉伐格矢 \bar{R} 是平衡位置

简谐近似

简谐近似 —— 体系的势能函数只 保留至二次项

研究对象 —— 由 N 个质量为 m 的原子组成的晶体

第 n 个原子的平衡位置 \vec{R}_n

偏离平衡位置的位移矢量 $\vec{\mu}_n(t)$

原子的位置 $\vec{R}_n' = \vec{R}_n + \vec{\mu}_n(t)$ 原子位移宗量

3个方向上的分量 $\mu_{ni} \ (i = 1, 2, 3)$

N 个原子的位移矢量 $\vec{\mu}_i(t)$ μ_i ($i = 1, 2, 3, 4, \dots, 3N$)

N 个原子体系的势能函数在平衡位置按泰勒级数展开

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j + \text{High items}$$

$$V_0 = 0 \quad \text{平衡位置} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0 \quad \text{—— 不计高阶项}$$

系统的势能函数

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j$$

系统的势能函数

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j$$

系统的动能函数

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2$$

系统的哈密顿量

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j$$

引入**简正坐标** $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N}$

——原子的坐标和简正坐标通过正交变换联系起来

假设存在线性变换 $\sqrt{m_i} \mu_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j$

系统的哈密顿量 $H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$

简正振动模式：在简谐近似下，由 N 个原子构成的晶体的晶格振动，可等效成 $3N$ 个独立的谐振子的振动。每个谐振子的振动模式称为简正振动模式

简正振动模式对应着所有的原子都以该模式的频率做振动，它是晶格振动模式中最简单最基本的振动方式。

原子的振动 — 格波振动通常是这 $3N$ 个简正振动模式的线形迭加。

※ 对热膨胀和热传导等问题必须考虑高阶项

--- 特别是3次和4次项的作用

→ 这称为非谐项或非谐作用 — $V_{\text{非谐}}$

※ 具体处理问题时，把非谐项看成是对起主要作用的简谐项的微扰！

§ 3.2 一维单原子链

绝热近似 —— 用一个均匀分布的负电荷产生的常量势场来描述电子势

—— 将电子的运动和离子的运动分开

晶格具有周期性，晶格的振动具有波的形式 —— 格波

格波的研究

—— 先计算原子之间的相互作用力

—— 根据牛顿定律写出原子运动方程，最后求解方程

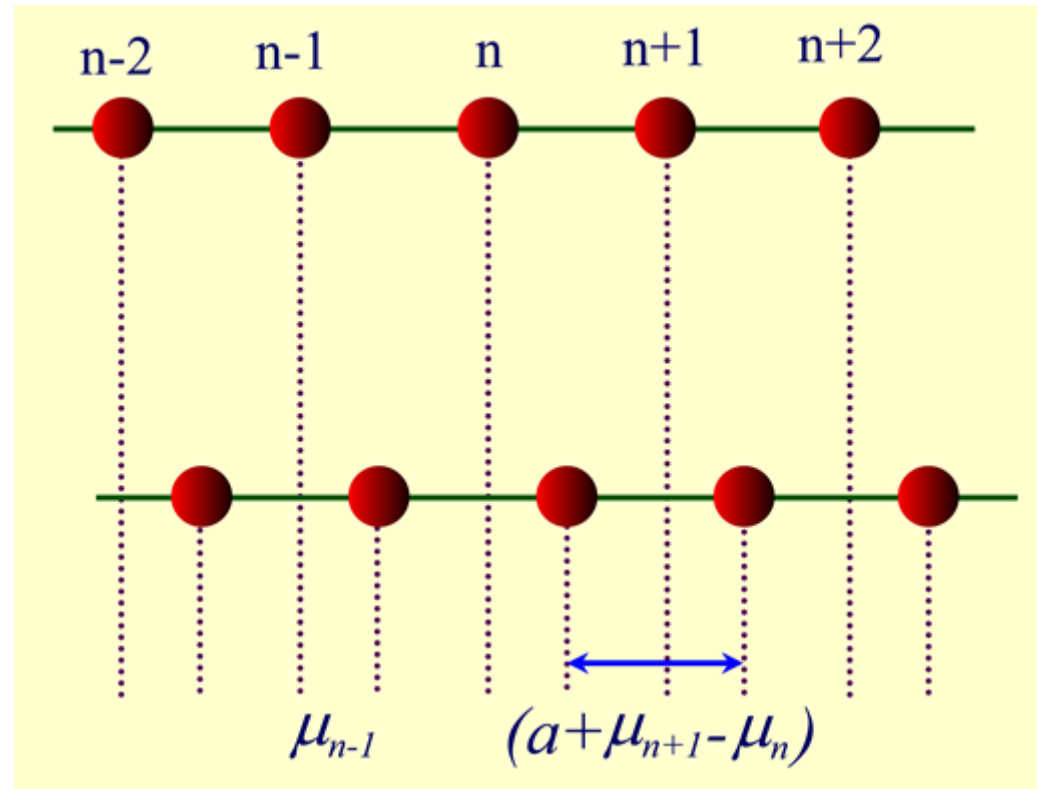
一维无限原子链 —— 每个原子质量 m ，平衡时原子间距 a

—— 原子之间的作用力

第 n 个原子离开平衡位置的位移 μ_n

第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的相对位移

$$\mu_{n+1} - \mu_n$$



第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的距离 $a + \mu_{n+1} - \mu_n$

平衡位置时，两个原子间的相互作用势能 $v(a)$

发生相对位移 $\delta = \mu_{n+1} - \mu_n$ 后，相互作用势能 $v(a + \delta)$

$$v(a + \delta) = v(a) + \left(\frac{dv}{dr}\right)_a \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2v}{dr^2}\right)_a \delta^2 + \text{High items}$$

$$v(a) \text{ —— 常数} \quad \left(\frac{dv}{dr}\right)_a = 0 \text{ —— 平衡条件}$$

简谐近似 —— 振动很微弱，势能展式中只保留到二阶项

$$\text{相邻原子间的作用力 } f = -\frac{dv}{d\delta} \approx -\beta\delta \quad \beta = \left(\frac{d^2v}{dr^2}\right)_a$$

原子的运动方程

—— 只考虑相邻原子的作用，第 n 个原子受到的作用力

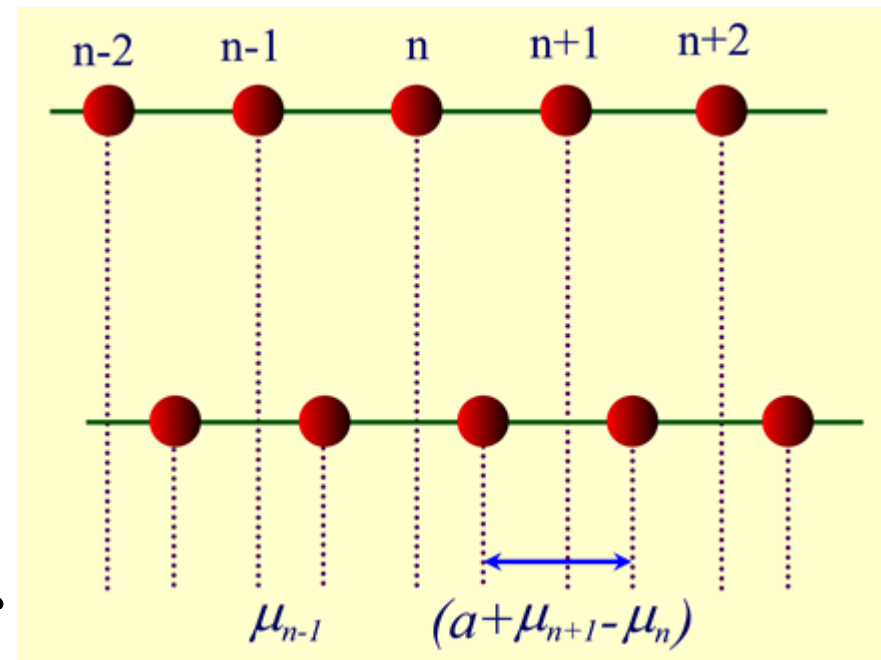
$$\beta(\mu_{n+1} - \mu_n) - \beta(\mu_n - \mu_{n-1}) = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$

第 n 个原子的运动方程


$$m \frac{d^2 \mu_n}{dt^2} = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$
$$(n = 1, 2, 3 \cdots, N)$$

—— 每一个原子运动方程类似

—— 方程的数目和原子数相同



方程解和振动频率

$$m \frac{d^2 \mu_n}{dt^2} = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$


设方程组的解

$$\mu_n = A e^{i(\omega t - naq)}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{q}$$

naq — 第 n 个原子振动位相因子

$$\mu_{n-1} = A e^{i[\omega t - (n-1)aq]}$$

$$\mu_{n+1} = A e^{i[\omega t - (n+1)aq]}$$

得到

$$-m\omega^2 = \beta(e^{iaq} + e^{-iaq} - 2)$$

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$$

格波方程 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$ $\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$

格波的波速 $v_p = \frac{\omega}{q}$ —— 波长的函数

$\omega \sim q$ —— 一维简单晶格中格波的色散关系，即振动频谱

格波的意义

连续介质波 $Ae^{i(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda})} = Ae^{i(\omega t - qx)}$ 波数 $q = \frac{2\pi}{\lambda}$

—— 格波和连续介质波具有完全类似的形式

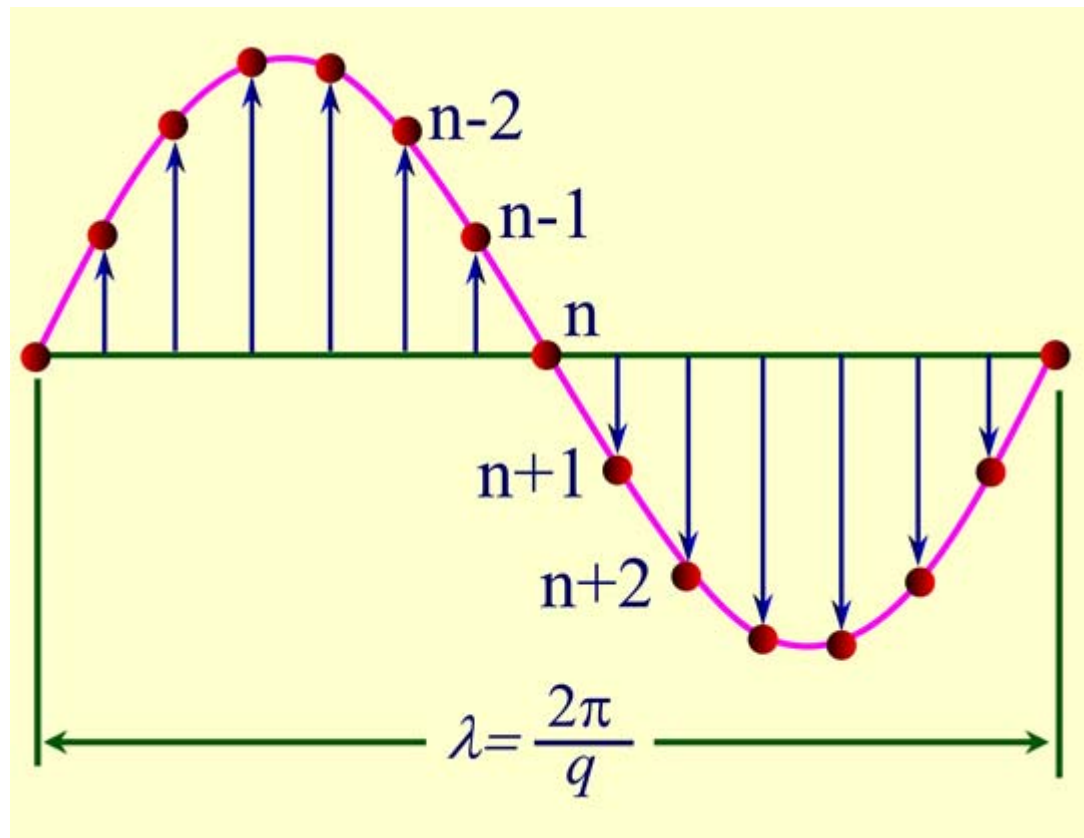
—— 一个格波表示的是所有原子同时做频率为 ω 的振动

$\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$ —— 简谐近似下，格波是简谐平面波

—— 格波的波形图

—— 向上的箭头代表原子沿X轴向右振动

—— 向下的箭头代表原子沿X轴向左振动

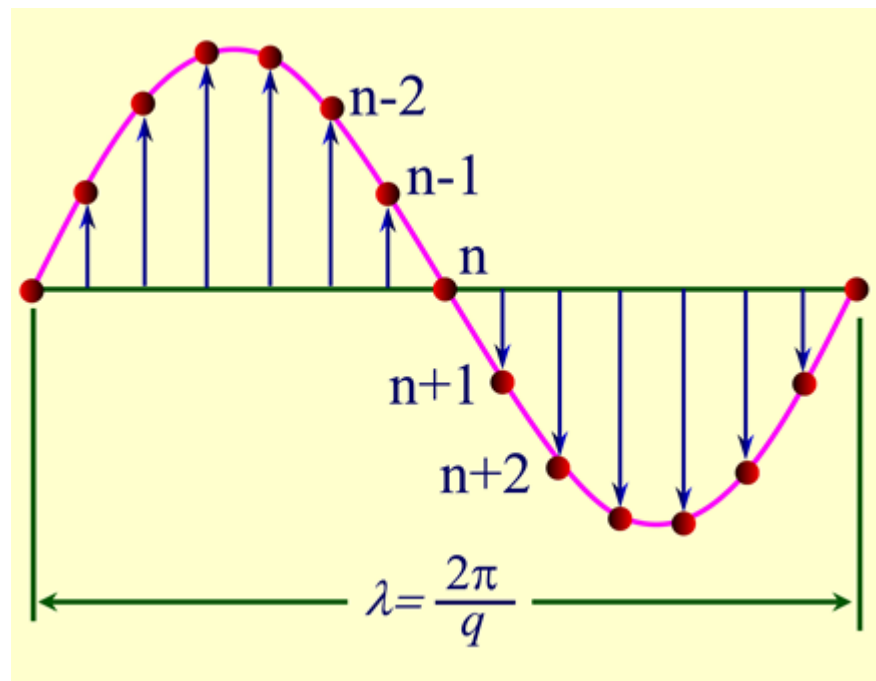


格波方程 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$

格波波长 $\lambda = \frac{2\pi}{q}$

格波波矢 $\bar{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \bar{n}$

格波相速度 $v_p = \frac{\omega}{q}$



不同原子间位相差 $n'aq - naq = (n' - n)aq$

相邻原子的位相差 $(n+1)aq - naq = aq$

格波 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$$

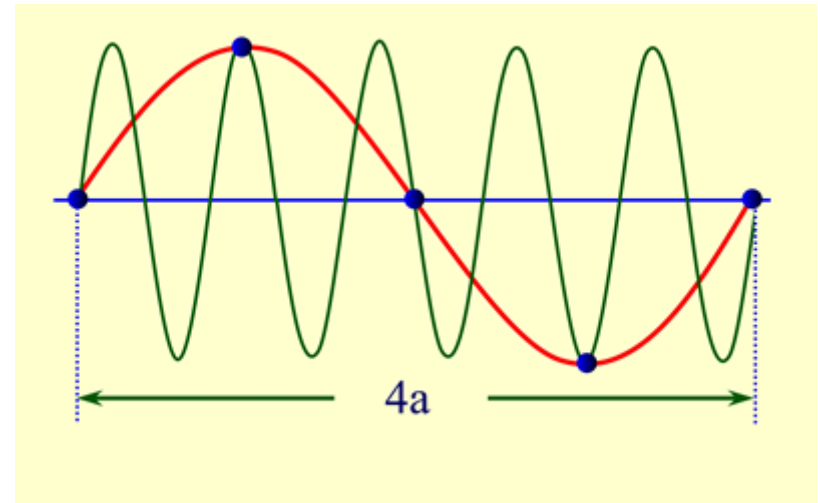
波矢的取值和布里渊区

相邻原子位相差 $aq \Rightarrow 2\pi + aq$

—— 原子的振动状态相同

格波1(Red)波矢 $q_1 = \frac{2\pi}{4a} = \frac{\pi}{2a}$

相邻原子位相差 $aq_1 = \pi / 2$



格波2(Green)波矢 $q_2 = \frac{2\pi}{4a/5} = \frac{5\pi}{2a}$

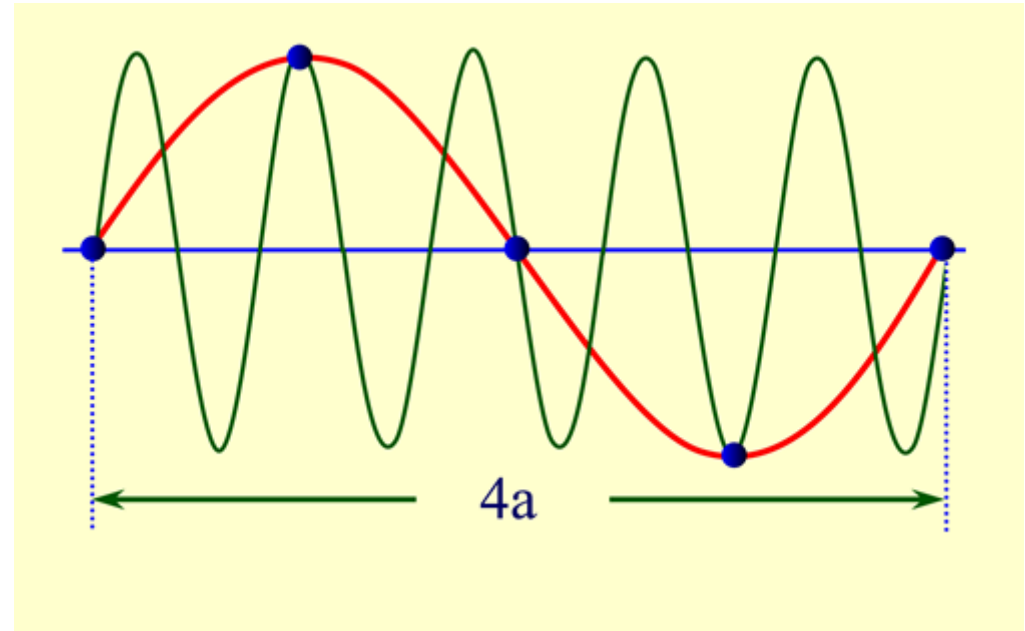
相邻原子的位相差 $aq_2 = 2\pi + \pi / 2$

$$aq_1 = \frac{\pi}{2} \qquad aq_2 = 2\pi + \frac{\pi}{2}$$

—— 两种波矢的格波中，
原子的振动完全相同

相邻原子的位相差

$$-\pi < aq \leq \pi$$



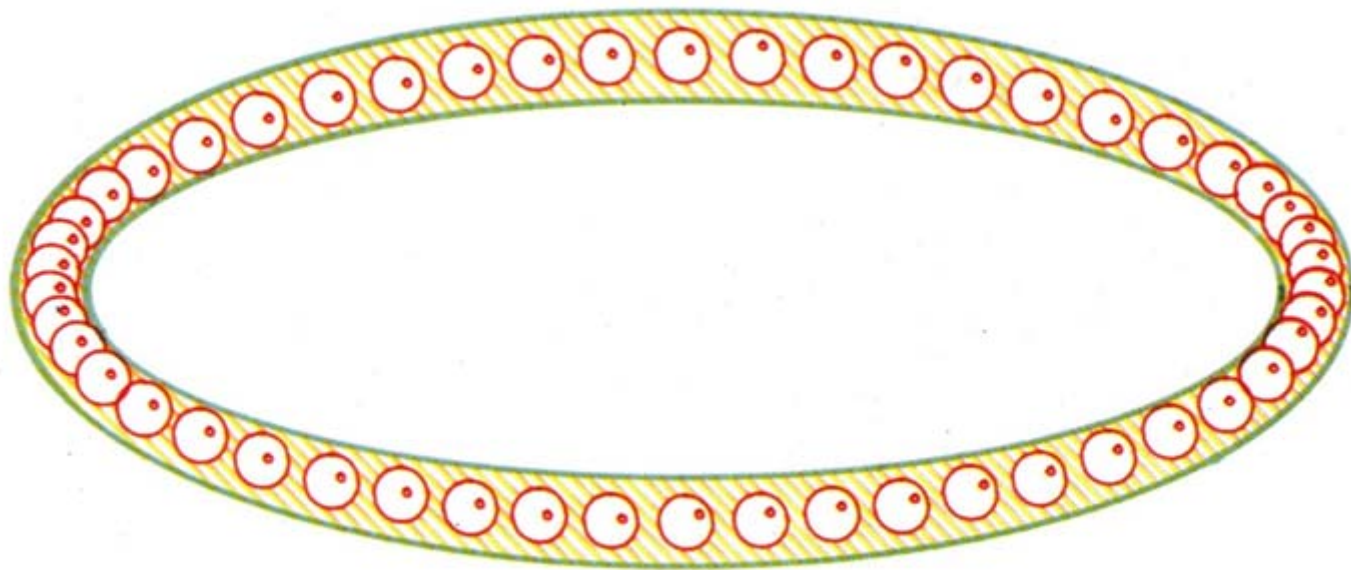
波矢的取值 $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$ —— 第一布里渊区

—— 只研究清楚第一布里渊区的晶格振动问题

—— 其它区域不能提供新的物理内容

玻恩-卡门（Born-Karman）周期性边界条件

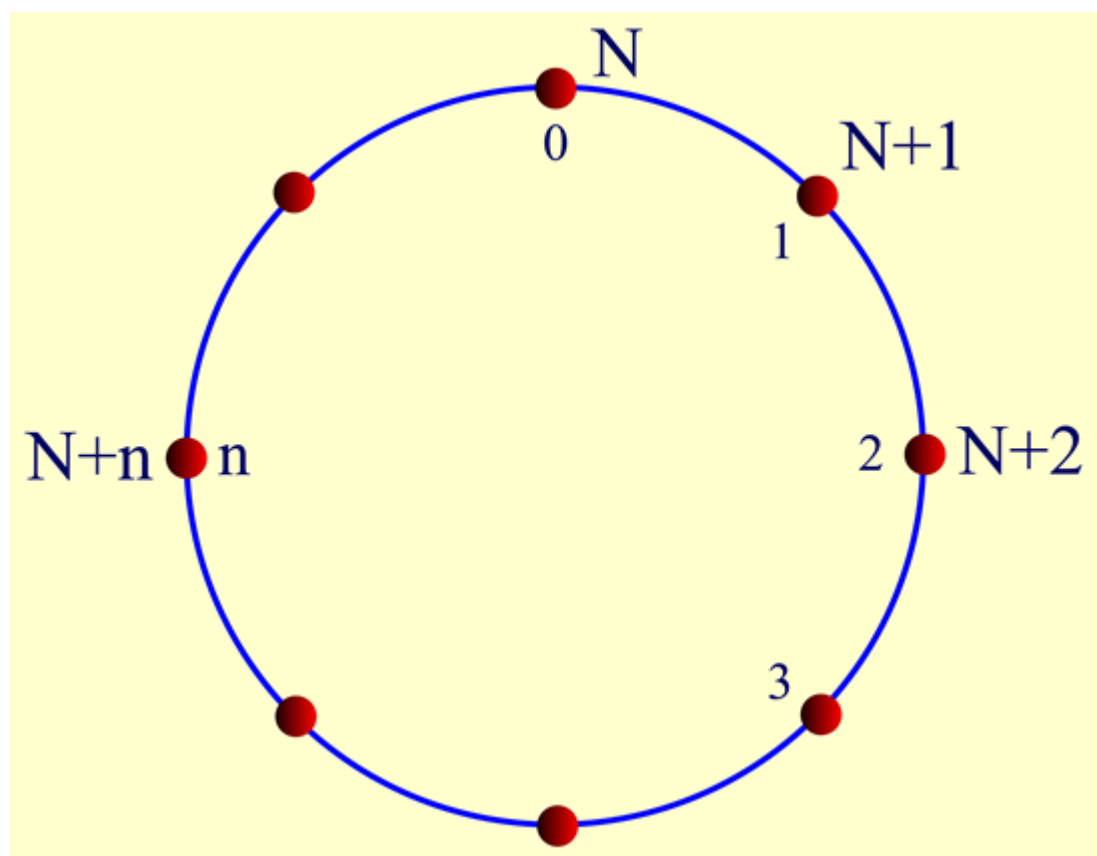
- 一维单原子晶格看作无限长，所有原子是等价的
- 实际的晶体为有限，形成的链不是无穷长，链两头的原子不能用中间原子的运动方程来描述



☒ N 个原子头尾相接形成一个环链，
保持了所有原子等价的特点

☒ N 很大，原子运动近似为直线运动

☒ 处理问题时要考虑到环链的循环性



设第 n 个原子的位移 μ_n

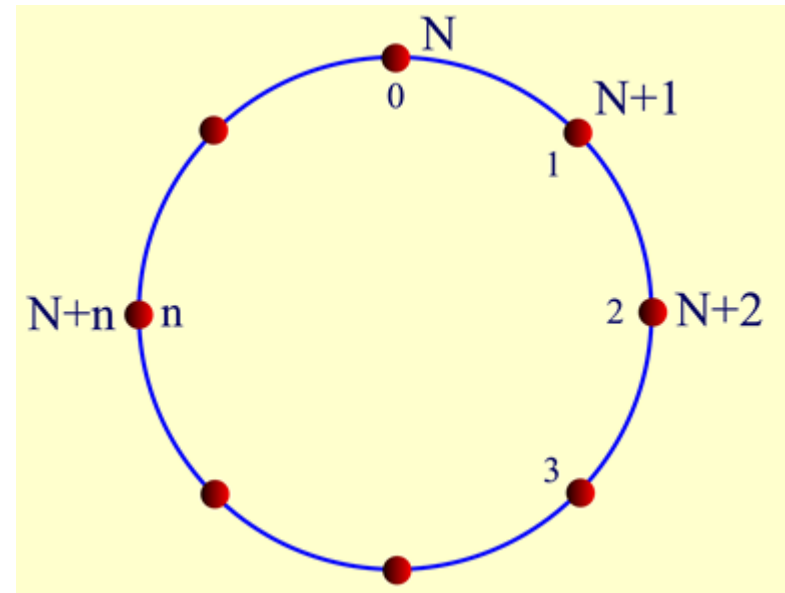
再增加 N 个原子之后，第 $N+n$ 个原子的位移 μ_{N+n}

则有 $\mu_{N+n} = \mu_n$ $Ae^{i[\omega t - (N+n)aq]} = Ae^{i[\omega t - naq]}$

要求 $e^{-iNaq} = 1$ $Naq = 2\pi h$

$$q = \frac{2\pi}{Na} \times h \quad \text{—— } h \text{ 为整数}$$

波矢的取值范围 $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$



$$h = -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, -\frac{N}{2} + 3, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} - 2, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$

$$-\frac{N}{2} < h \leq \frac{N}{2} \quad \text{波矢 } q = \frac{2\pi}{Na} \times h$$

h — N 个整数值, 波矢 q —— 取 N 个不同的分立值

—— 第一布里渊区包含 N 个状态

每个波矢在第一布里渊区占的线度 $q = \frac{2\pi}{Na}$

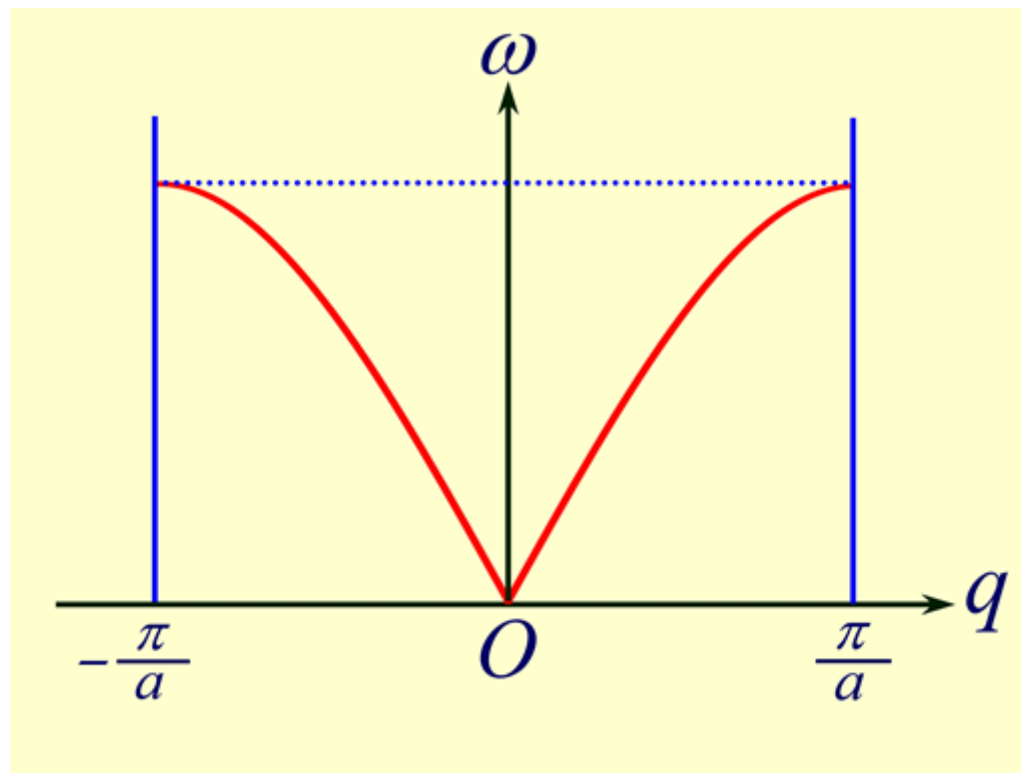
第一布里渊区的线度 $\frac{2\pi}{a}$

第一布里渊区状态数 $\frac{2\pi / a}{2\pi / Na} = N$

格波的色散关系

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$$

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



☒ 频率是波数的偶函数

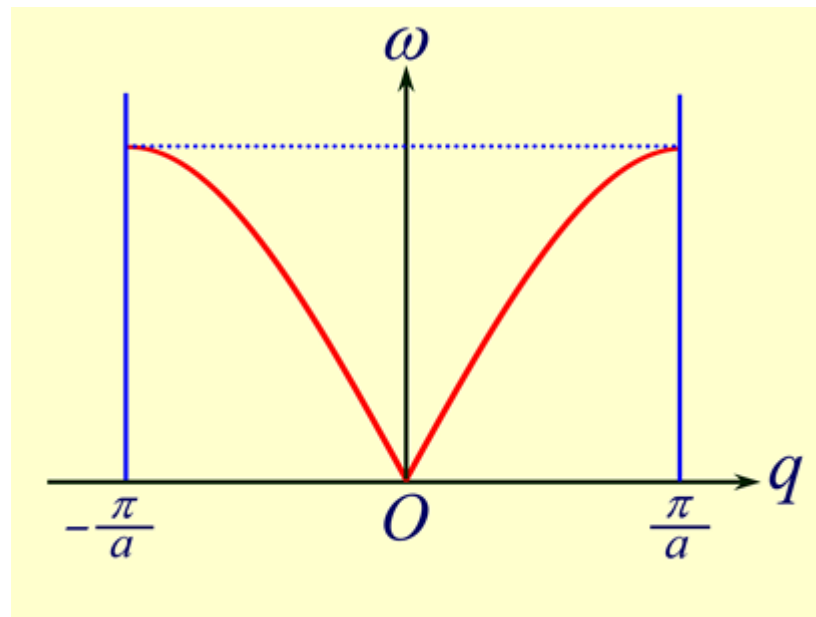
☒ 色散关系曲线具有周期性

色散关系 $\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{aq}{2}\right) \right|$ —— \mathbf{q} 空间的周期 $\frac{2\pi}{a}$

频率极小值 $\omega_{\min} = 0$

频率极大值 $\omega_{\max} = 2 \sqrt{\beta / m}$

$$0 \leq \omega \leq 2 \sqrt{\beta / m}$$



只有频率在 $0 \leq \omega \leq 2 \sqrt{\beta / m}$ 之间的格波才能在晶体中传播，
其它频率的格波被强烈衰减

—— 一维单原子晶格看作成低通滤波器

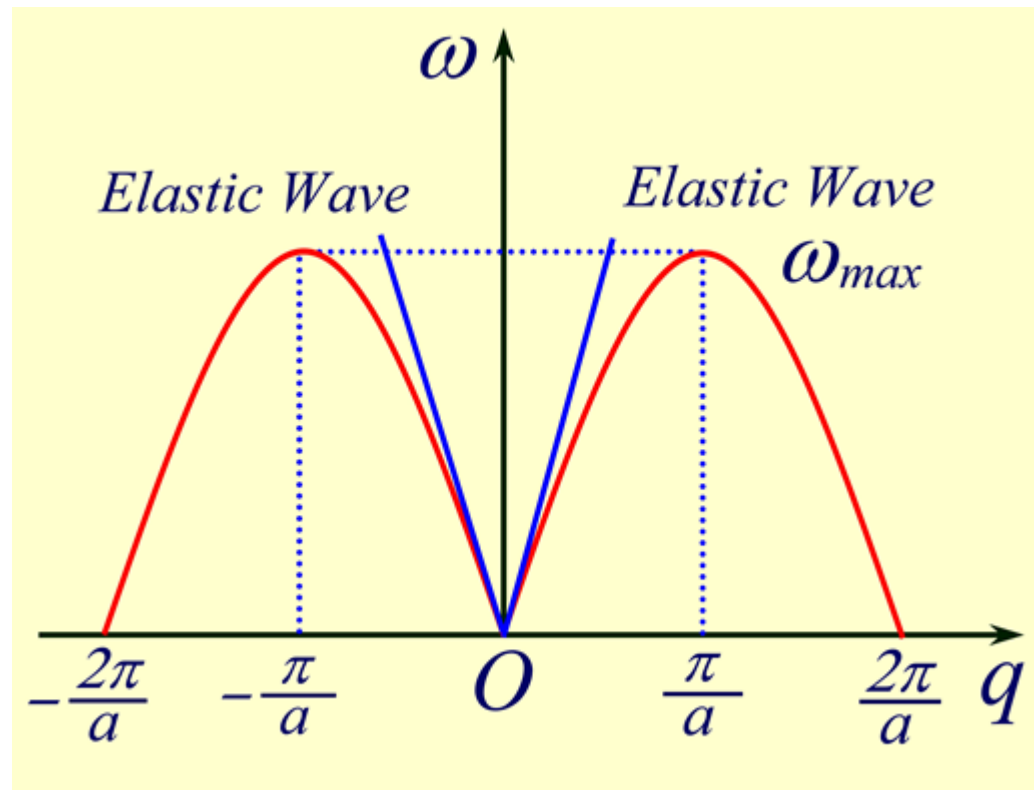
格波 —— 长波极限情况 ($q \rightarrow 0, \lambda \gg a$)

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

当 $q \rightarrow 0$

$$\sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \frac{qa}{2}$$

$$\omega = a \sqrt{\beta / m} |q|$$



$\omega = V_{\text{Elastic}} q$ —— 一维单原子格波的色散关系与连续介质中弹性波的色散关系一致

相邻原子之间的作用力 $f = \beta\delta$ $f = \beta a \left(\frac{\delta}{a} \right)$

长波极限情况 $\omega = a \sqrt{\beta / m} |q|$ $c = a \sqrt{\beta / m}$

格波传播速度 $c = \sqrt{\frac{\beta a}{m / a}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$ $K = \beta a$
 $c = \omega / q$ —— 伸长模量

连续介质弹性波相速度 $V_{Elastic} = \sqrt{K / \rho}$

K, ρ —— 连续介质的弹性模量和介质密度

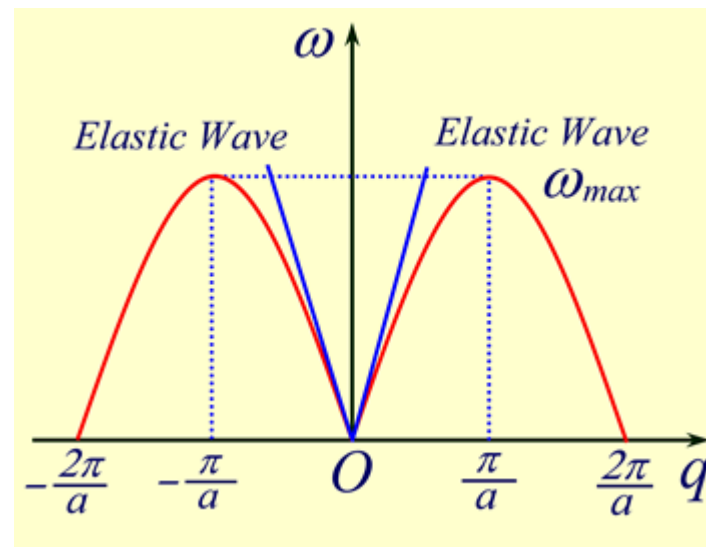
—— 长波极限下，一维单原子晶格格波可以看作是弹性波

—— 晶格可以看成是连续介质

格波 —— 短波极限情况 ($q \rightarrow \frac{\pi}{a}$)

$$\omega = 2\sqrt{\beta/m} \left| \sin\left(\frac{aq}{2}\right) \right|$$

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\beta/m}$$



长波极限下 ($q \rightarrow 0$)，相邻两个原子之间的位相差

$$q(n+1)a - qna = qa \Rightarrow 0$$

—— 一个波长内包含许多原子，晶格看作是连续介质

$$\text{短波极限下 } q \Rightarrow \frac{\pi}{a} \quad \lambda = \frac{2\pi}{q} = 2a$$

—— 相邻两个原子振动的位相相反

长波极限下 $q \Rightarrow 0$

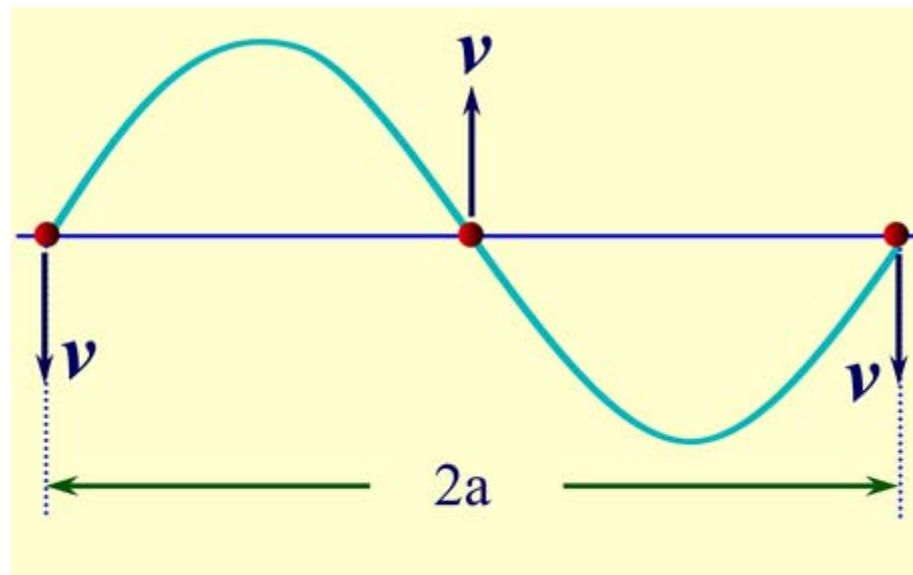
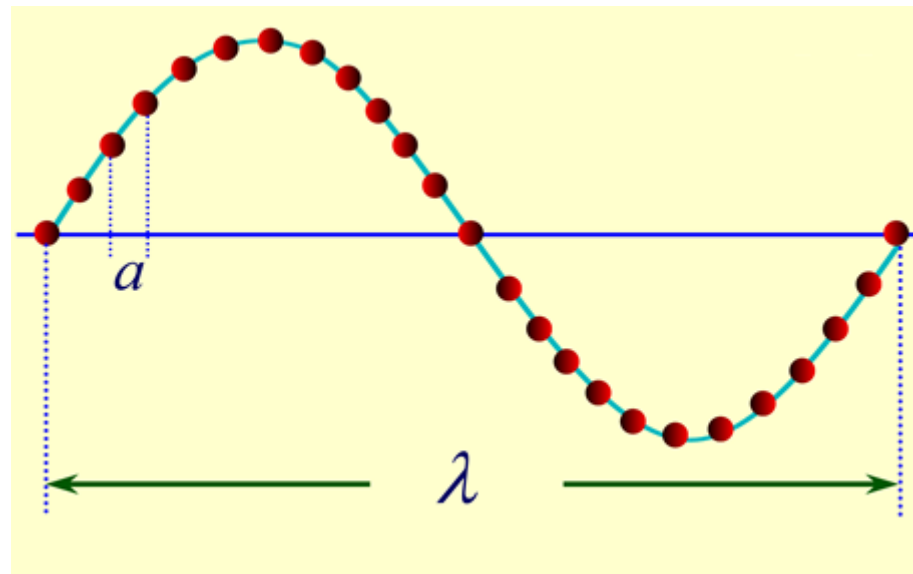
相邻两个原子振动位相差

$$q(n+1)a - qna = qa \Rightarrow 0$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} \rightarrow \infty$$

短波极限下 $q \Rightarrow \frac{\pi}{a}$

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} = 2a$$



晶格振动 —— 声子体系

—— 声子是一种元激发，可与电子或光子发生作用

—— 声子具有能量和动量，看作是准粒子

—— 晶格振动的问题 \Rightarrow 声子系统问题的研究

—— 每个振动模式在简谐近似条件下都是独立的

§ 3.3 一维双原子链 声学波和光学波

一维复式格子的情形 —— 一维无限长链

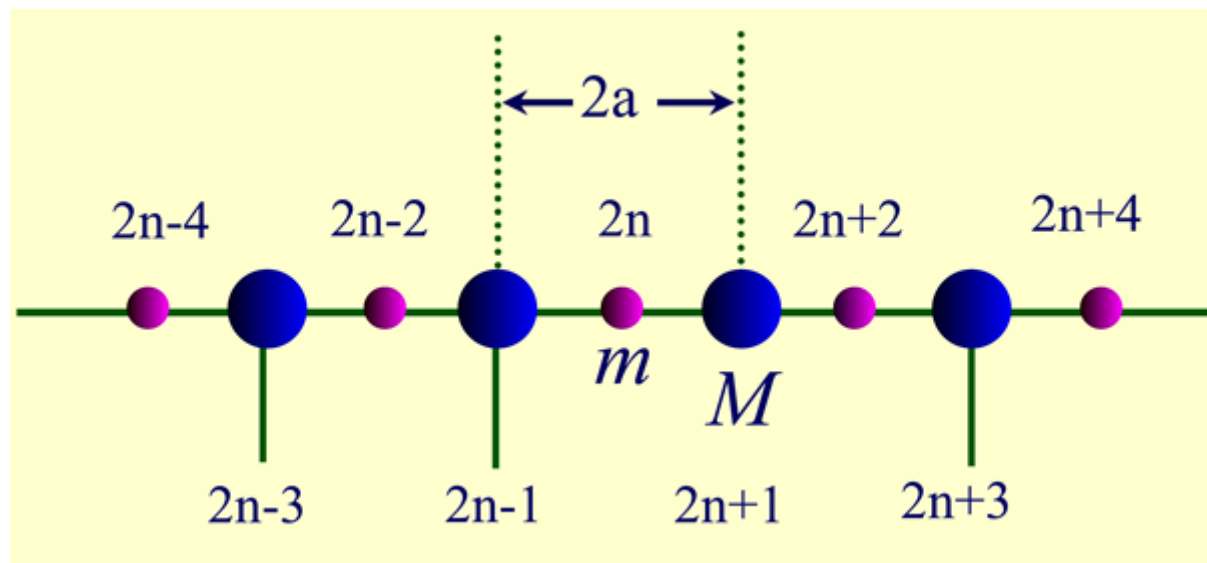
—— 两种原子 m 和 M ($M > m$) 构成一维复式格子

—— M 原子位于 $2n-1, 2n+1, 2n+3 \dots\dots$

—— m 原子位于 $2n, 2n+2, 2n+4 \dots\dots$

—— 同种原子间的距离 $2a$ 为晶格常数

—— 系统有 N 个
原胞



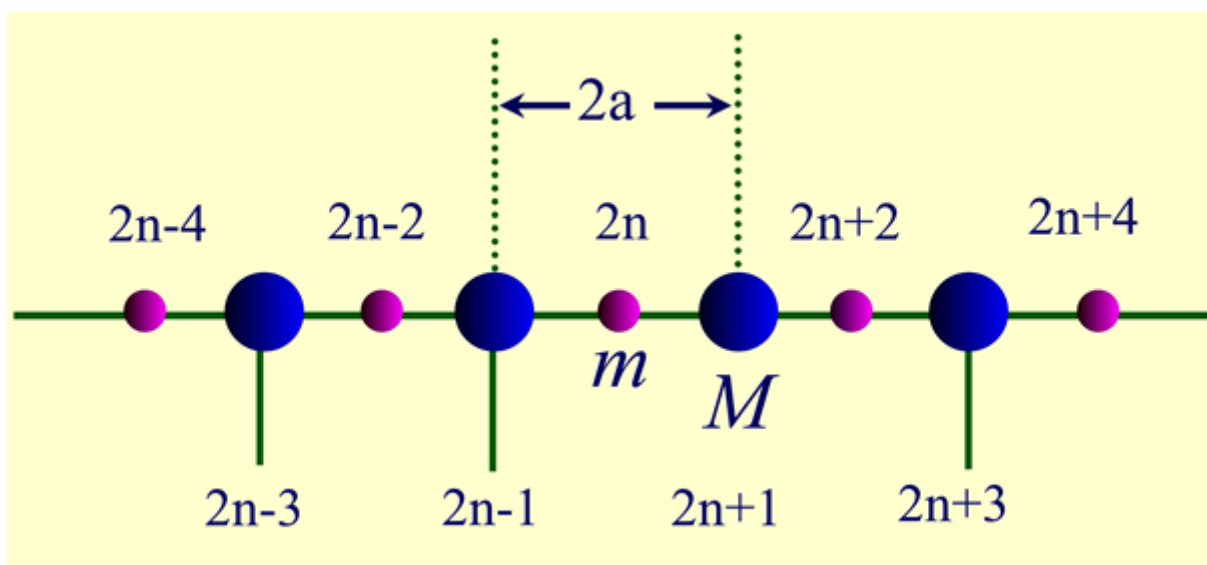
第 $2n+1$ 个M原子的方程 $M \ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})$

第 $2n$ 个m原子的方程 $m \ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1})$

—— N 个原胞，有 $2N$ 个独立的方程

方程解的形式 $\mu_{2n} = A e^{i[\omega t - (2na)q]}$ and $\mu_{2n+1} = B e^{i[\omega t - (2n+1)aq]}$

—— 两种原子
振动的振幅A
和B一般来说
是不同的



第 $2n+1$ 个M原子 $M \ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})$

第 $2n$ 个m原子 $m \ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1})$

方程的解 $\mu_{2n} = A e^{i[\omega t - (2na)q]}$

$\mu_{2n+1} = B e^{i[\omega t - (2n+1)aq]}$

$$\left. \begin{aligned} &+(2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos aq)B = 0 \\ &-(2\beta \cos aq)A + (2\beta - M\omega^2)B = 0 \end{aligned} \right\}$$

—— A 、 B 有非零的解，系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos aq \\ -2\beta \cos aq & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\omega^2 = \beta \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

—— 一维复式晶格中存在两种独立的格波

$$\omega_-^2 = \beta \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$\omega_+^2 = \beta \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$