

## 课程信息

- 第一次作业提交截止时间：3月11日 23:59pm
- 完成第一章课后测试（超星平台），截止时间3月14日24点。
- 第二次作业：
  - 1. 阅读黄昆《固体物理学》第二章2-1至2-5小节、第三章3-1至3-3小节，胡老师讲义2-1至2-5小节，并解释以下重要概念：离子键、共价键、金属性结合、范德瓦尔结合、电离能、亲合能、负电性、格波、色散关系、光学波、声学波、玻恩-卡门边界条件、声子。
  - 2. 书后习题2.3，3.3

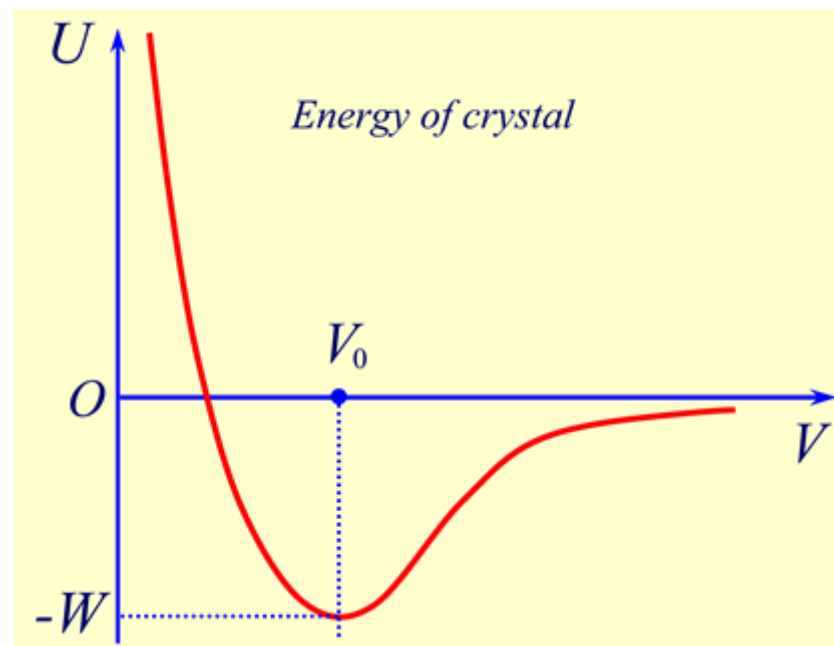
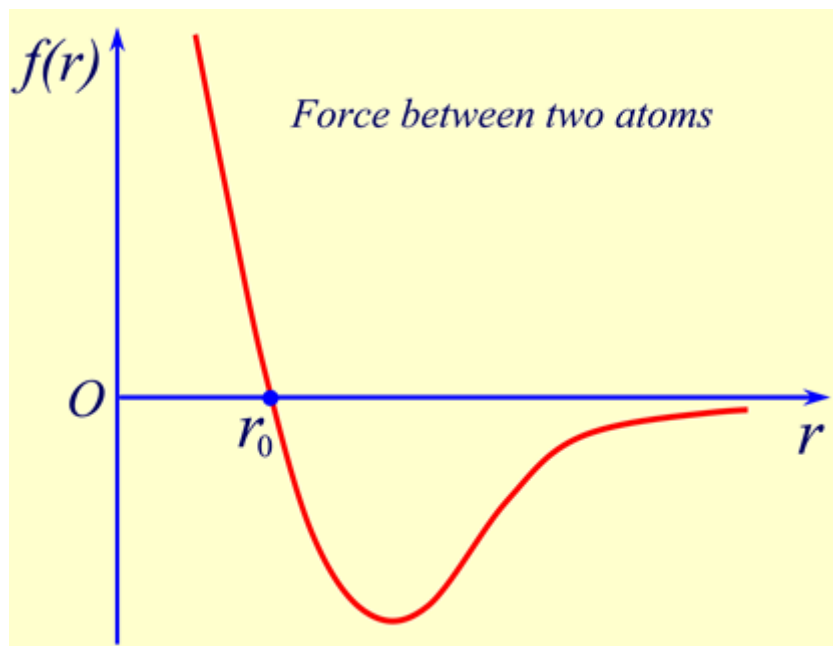
- 3. 画出固体中原子相互作用力 $f(r)$ 与原子间距 $r$ 的关系，并在图中标明：1) 平衡位置；2) 最大有效引力。
- 4. (2020年期末考试题) 小明将1万个直径为1cm，重量为100g的小铁球用长度为10cm，弹性系数为1000N/m的弹簧连成一个圆环。估算此圆环中能够传播的机械波的最大频率及最短波长，并与晶体中的格波做比较。

## 2) 平衡时晶体的体积和晶格常数

原子形成晶体以后，系统具有更低的能量

—— 如果分散周期性排列的原子构成的系统，其内能为零，形成晶体时内能降低，放出能量 $W$ ，称 $W$ 为结合能

— $W$ —— 结合成晶体后系统的内能

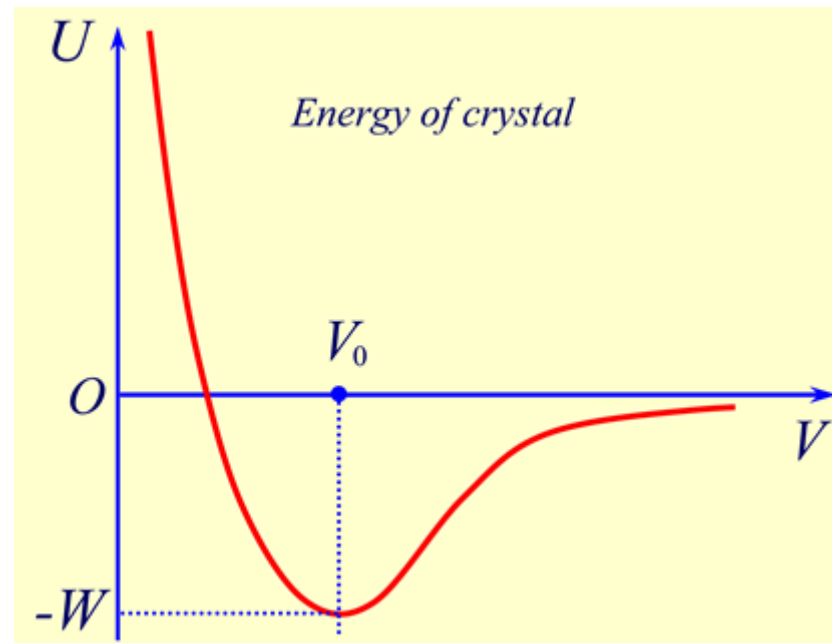


不考虑热效应，外界做功等于系统内能增量

$$-pdV = dU \quad p = -\frac{dU}{dV}$$

一般条件下，晶体只受大气压的作用，对晶体体积的影响很小

—— 如果已知晶体的内能，根据极值条件来确定晶体平衡时的体积和晶格常数



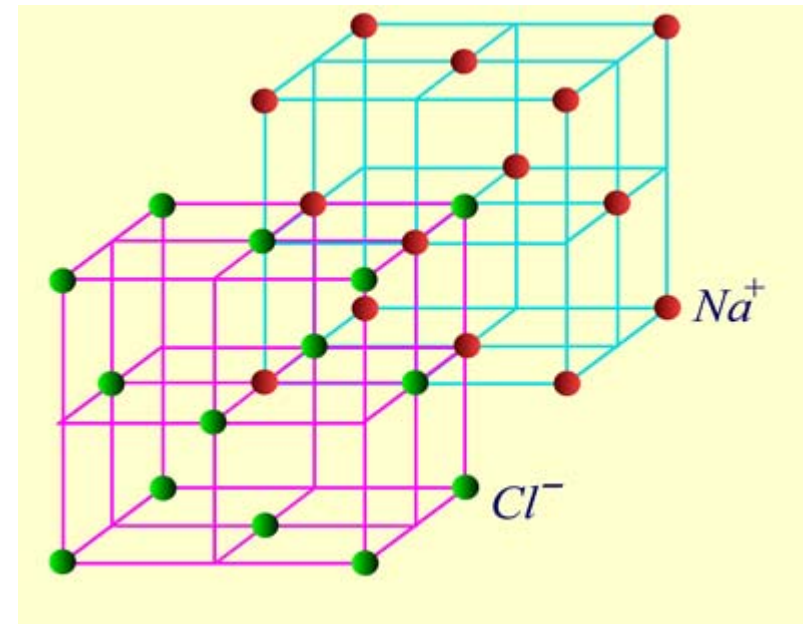
**NaCl晶体的内能**  $U = N\left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right]$

**晶格常数**  $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$

**NaCl的晶格常数**  $r_0 = \left(\frac{nB}{A}\right)^{\frac{1}{n-1}}$

**NaCl原胞体积**  $\frac{1}{4}a^3 = \frac{1}{4}(2r_0)^3$   
 $= 2r_0^3$

**NaCl晶体体积**  $V_0 = 2Nr_0^3$



### 3) 晶体的体变模量和结合能

体变模量  $K = \frac{dp}{-dV/V}$      $p = -\frac{dU}{dV}$      $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})$

平衡状态  $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$      $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$      $V_0 = 2Nr_0^3$

利用  $K = \frac{1}{18r_0} [-\frac{2A}{r_0^3} + \frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}}]$

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

体变模量  $K = \frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$

体变模量  $K = \frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$

—— 实验测得的晶格常数 $r_0$ 和体变模量 $K$ ,  
由上式可以确定排斥力中的参数  $n$

晶体的结合能  $W = -U(r_0)$   $U = N\left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right]$

利用  $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0$   $-\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$   $A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$W = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

## § 2.2 共价结合

☒ 共价结合是靠两个原子各贡献一个电子 —— 形成共价键

☒ IV 族元素C (Z=6)、Si、Ge、Sn (灰锡)等晶体，属金刚石结构

☒ 共价键的现代理论 —— 以氢分子的量子理论为基础

—— 两个氢原子A和B，在自由状态下时，各有一个电子

—— 归一化波函数

$$\phi_A \text{ and } \phi_B$$



单个原子中的电子的波函数  $\phi_A$  and  $\phi_B$

分别满足薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A\right)\phi_A = \varepsilon_A\phi_A$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_B\right)\phi_B = \varepsilon_B\phi_B$$

$V_A, V_B$  —— 原子核的库仑势

—— 当原子相互靠近，波函数交叠，形成共价键

—— 两个电子为两个氢原子所共有

描写其状态的哈密顿量

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_{A1} + V_{A2} + V_{B1} + V_{B2} + V_{12}$$

—— 下标A和B代表两个原子，1和2代表两个电子

薛定谔方程  $H\psi = E\psi$

☒ 分子轨道法 (Molecular Orbital method ——  
MO method) 简化处理

—— 忽略两个电子之间的相互作用 $V_{12}$ ，简化为单电子问题

—— 假定两个电子总的波函数  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})$

分子轨道波函数  $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r})$

满足薛定谔方程

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V_{A1} + V_{B1}\right)\psi_1 &= \varepsilon_1\psi_1 \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V_{A2} + V_{B2}\right)\psi_2 &= \varepsilon_2\psi_2 \end{aligned}$$

—— 单电子波动方程

两个等价的原子A和B  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_0$

选取分子轨道波函数为原子轨道波函数的线性组合

$$\psi_i(\vec{r}) = C_i[\phi_A(\vec{r}) + \lambda_i\phi_B(\vec{r})]$$

**Linear Combination of Atomic Orbitals —— LCAO**

分子轨道波函数  $\psi_i(\vec{r}) = C_i[\phi_A(\vec{r}) + \lambda_i\phi_B(\vec{r})]$

—— 变分计算待定因子  $\lambda = \pm 1$

—— 归一化常数

分子轨道波函数  $\psi_+ = C_+(\varphi_A + \varphi_B)$  *Bonding state*

$\psi_- = C_-(\varphi_A - \varphi_B)$  *Antibonding state*

分子轨道波函数  $\psi_+ = C_+(\phi_A + \phi_B)$ ,  $\psi_- = C_-(\phi_A - \phi_B)$

两种分子轨道  
之间能量差别

$$\varepsilon_+ = \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ d\vec{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\vec{r}} = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$\varepsilon_- = \frac{\int \psi_-^* H \psi_- d\vec{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\vec{r}} = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

$$\varepsilon_+ < \varepsilon_-$$

$$H_{aa} = \int \phi_A^* H \phi_A d\vec{r} = \int \phi_B^* H \phi_B d\vec{r} \approx \varepsilon_0$$

$$H_{ab} = \int \phi_A^* H \phi_B d\vec{r} = \int \phi_B^* H \phi_A d\vec{r} < 0$$

$$\varepsilon_+ = \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ d\vec{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\vec{r}} = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

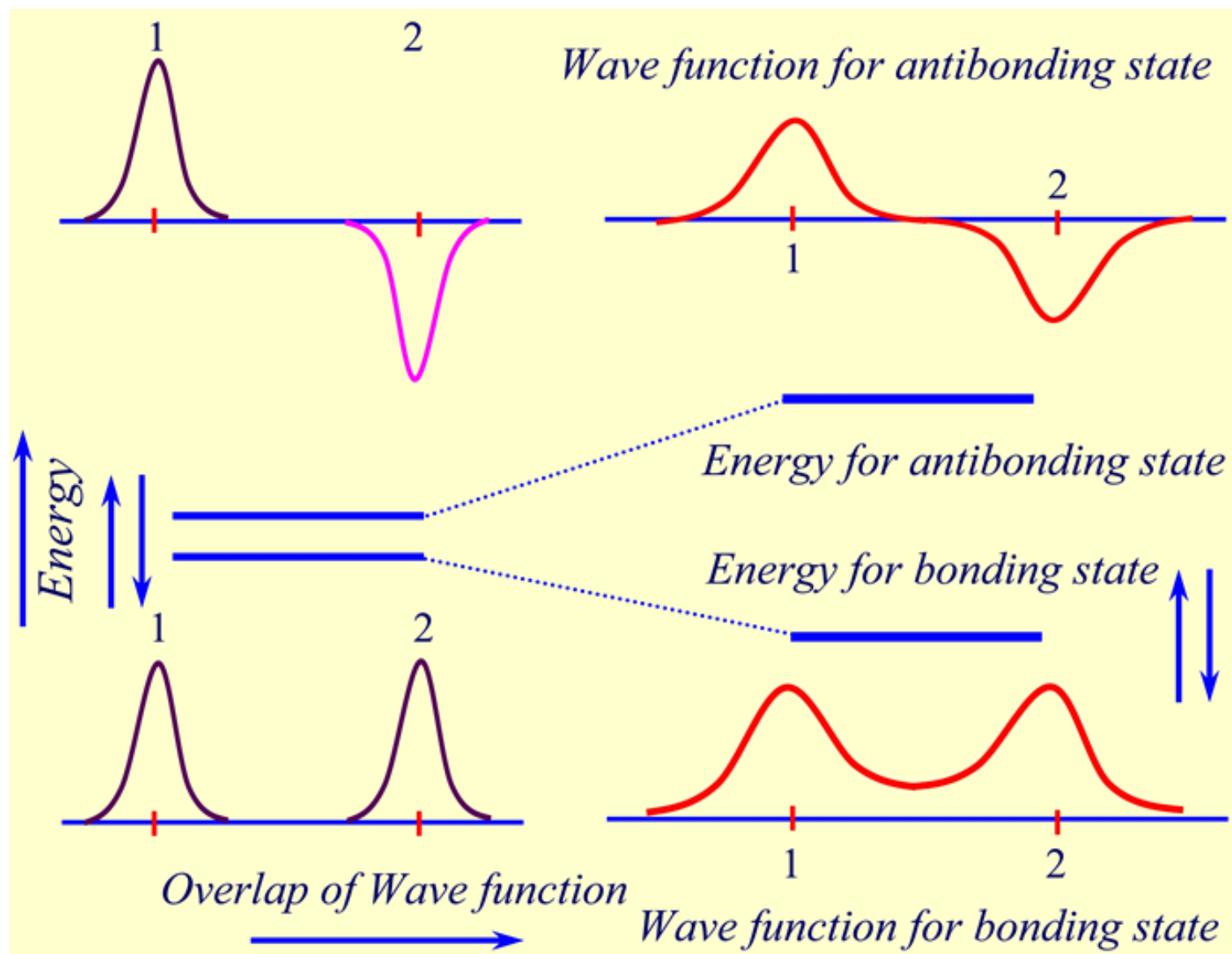
$$\varepsilon_+ < \varepsilon_-$$

$$\varepsilon_- = \frac{\int \psi_-^* H \psi_- d\vec{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\vec{r}} = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

—— 负电子云与原子核之间的库仑作用，成键态能量相对于原子能级降低了，与此同时反键态的能量升高

—— 成键态上可以填充两个自旋相反的电子，使体系的能量下降，意味着有相互吸引的作用

分子轨道波函数  $\psi_+ = C_+(\phi_A + \phi_B)$ ,  $\psi_- = C_-(\phi_A - \phi_B)$



## 共价键结合的两个基本特征 —— 饱和性和方向性

☒ 饱和性 —— 共价键形式结合的原子能形成的键的数目有一个最大值，每个键含有2个电子，分别来自两个原子

—— 共价键是由未配对的电子形成

—— 价电子壳层如果不到半满，所有电子都可以是不配对的，因此成键的数目就是价电子数目

—— 价电子壳层超过半满时，根据泡利原理，部分电子必须自旋相反配对，形成的共价键数目小于价电子数目

IV族 — VII族的元素共价键数目符合8—N原则



☒ 方向性 —— 原子只在特定的方向上形成共价键，各个共价键之间

根据共价键的量子理论，共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度

—— 一个原子在价电子波函数最大的方向上形成共价键

—— 对于金刚石中C原子形成的共价键，要用“轨道杂化”理论进行解释

原子 —— 6个电子， $1s^2$ ， $2s^2$ 和 $2p^2$ 。

—— 只有2个电子是未配对的

—— 而在金刚石中每个C原子和4个近邻C原子形成共价键

金刚石共价键的  
基态由2s和2p波  
函数的组合构成

$$\psi_{h_1} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_2} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

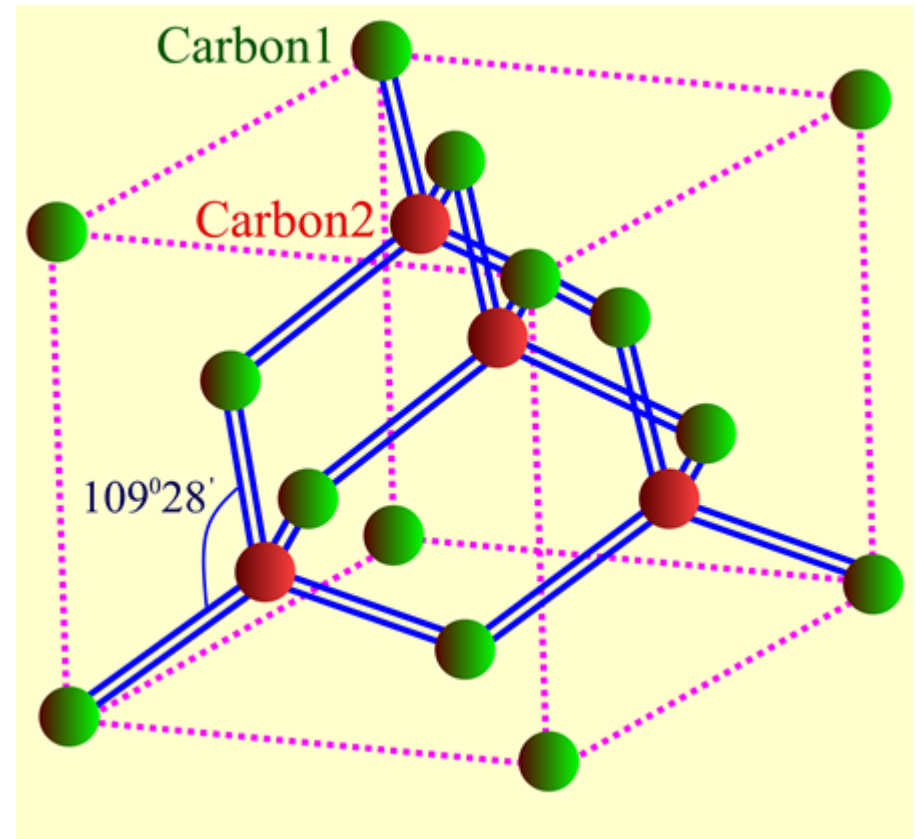
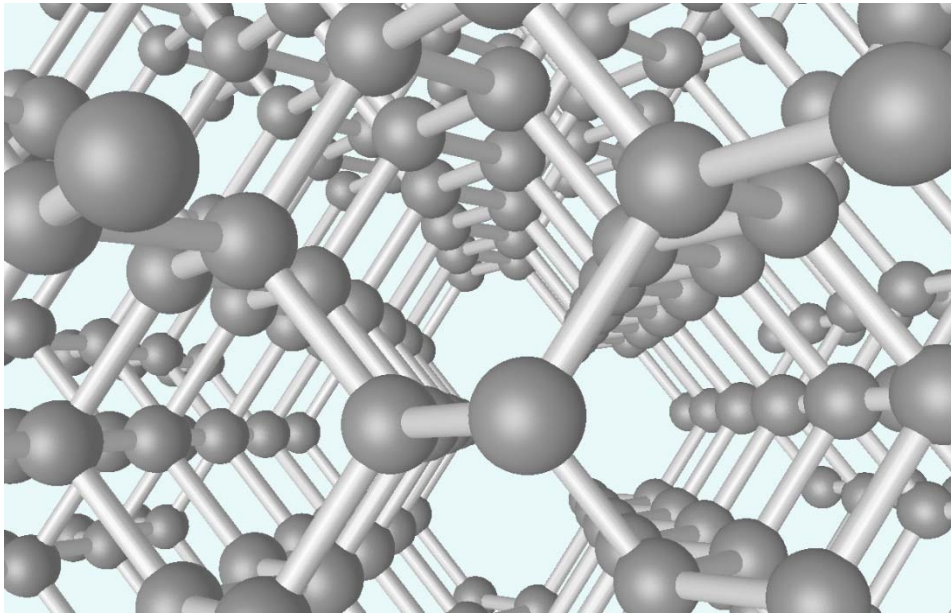
$$\psi_{h_3} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_4} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

杂化轨道的特点 —— 电子云分别集中在四面体的4个顶角方向上，2个2s和2个2p电子都是未配对的，在四面体顶角方向上形成4个共价键

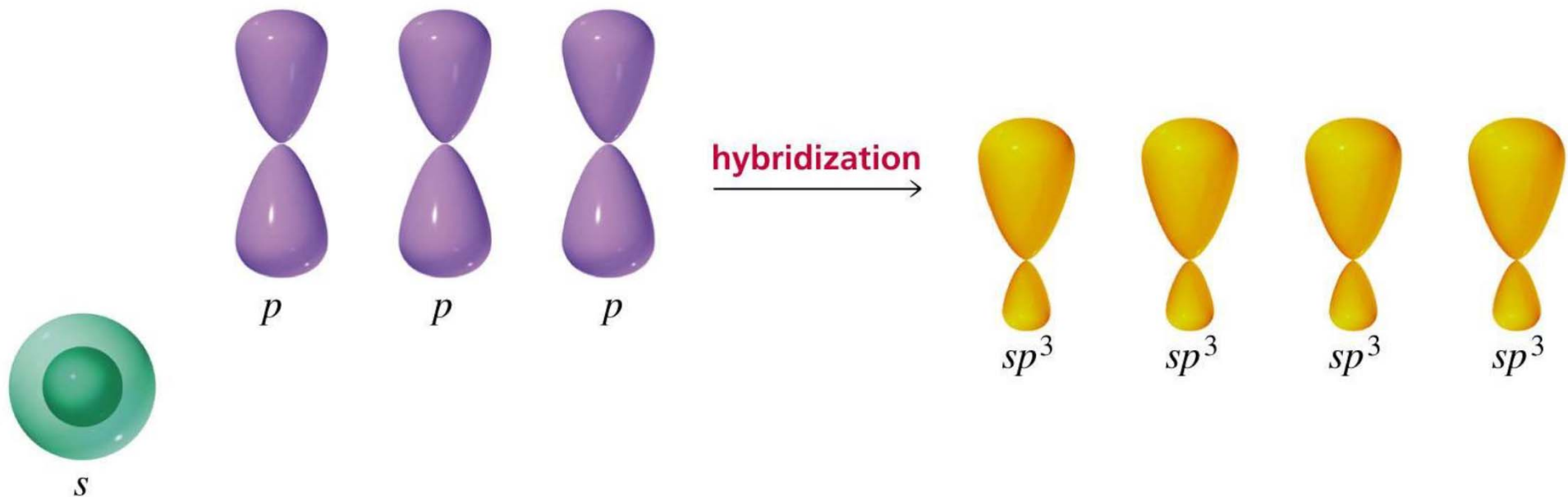
—— 两个键之间的夹角：109°28′

# Diamond



# $sp^3$ 杂化轨道

- 25%  $s$  轨道 + 75%  $p$  轨道 =  $sp^3$  杂化轨道.
- 一个  $s$  轨道和三个  $p$  组合形成四个  $sp^3$  杂化轨道
- 一个  $sp^3$  杂化轨道的能量低于  $p$  轨道，高于  $s$  轨道



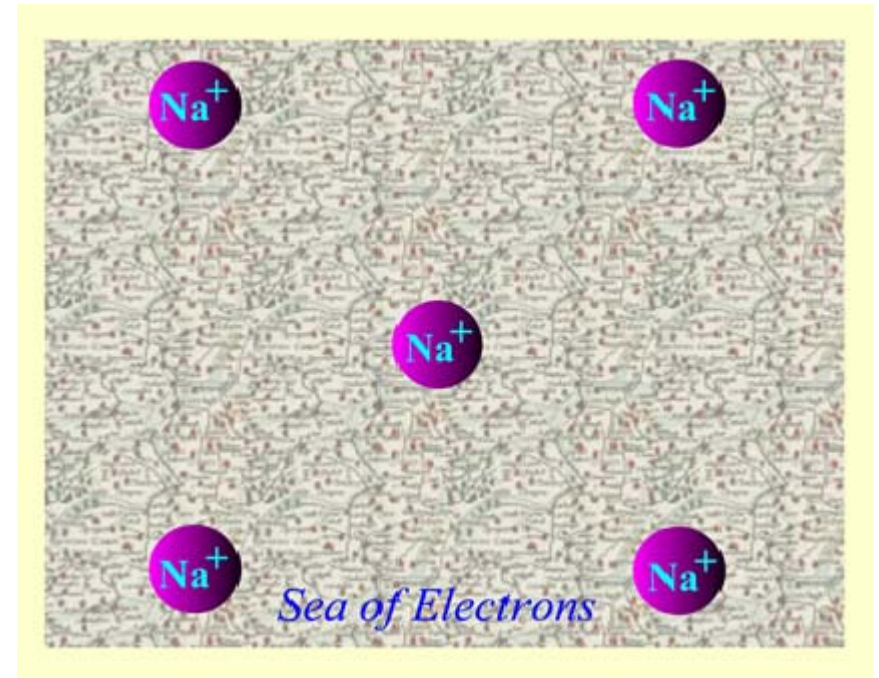
## § 2.3 金属性结合

I族、II族元素及过渡元素 —— 典型的金属晶体，最外层电子一般为1~2个

组成晶体时每个原子最外层电子为所有原子所共有

价电子 —— 电子云

原子实 —— 沉浸在电子云



电子云和原子实的作用 —— 库仑作用  
体积越小电子云密度越高，库仑相互作用的能愈低，表现为原子聚合起来的作用

✉ 晶体的平衡 —— 依靠库仑作用力和一定的排斥力

排斥来自两个方面

—— 体积减小，电子云的密度增大，电子的动能将增加

—— 原子实相互接近到一定的距离时，它们的电子云发生显著的重叠，将产生强烈的排斥作用

—— 金属性结合对原子的排列没有特殊的要求，容易造成原子排列的不规范性，使其具有很大的范性

## § 2.4 范德瓦耳斯结合

☒ VIII 族元素在低温时结合成的晶体 —— 非极性分子晶体

☒ 分子晶体的作用力

—— 惰性元素最外层8个电子，具有球对称的稳定封闭结构

—— 某一瞬时正负电中心不重合使原子呈现出瞬时偶极矩

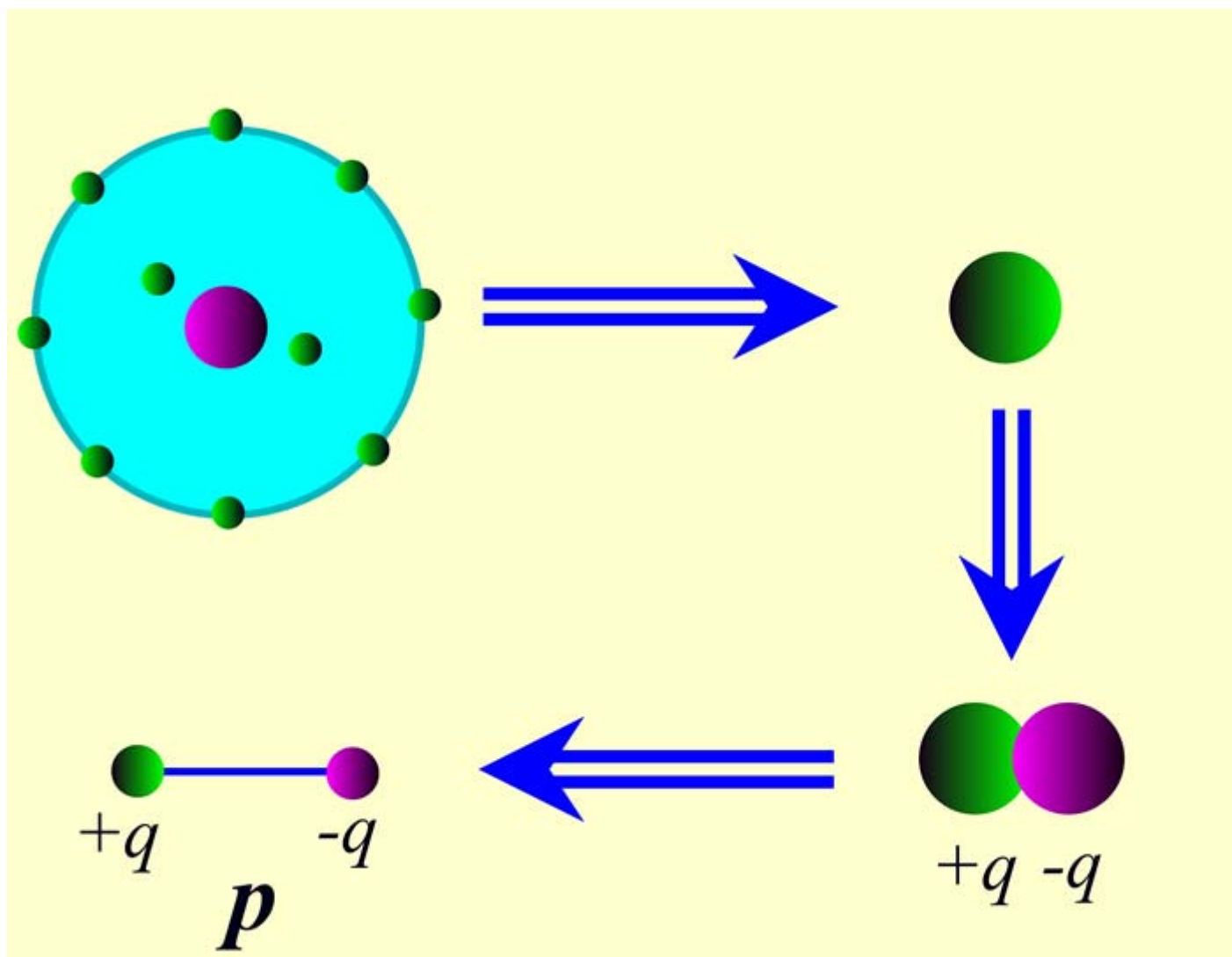
—— 使其它原子产生感应极矩

—— 非极性分子晶体依靠瞬时偶极矩的相互作用而结合

—— 作用力非常微弱

—— 1873年范德瓦耳斯(Van der Waals) 提出在实际气体分子中，两个中性分子间存在着“分子力”

## 原子呈现出瞬时偶极矩





- 惰性元素具有球对称，结合时排列最紧密以使势能最低
- **Ne、Ar、Kr、Xe**的晶体都是面心立方
- 透明的绝缘体，熔点特低
- 分别为**24K、84K、117K和161K**

✉ 两个惰性原子之间的相互作用势能

- 两个相距为 $r$ 的原子，原子中电子是对称分布
- 偶极矩作用

设原子1的瞬时电偶极矩  $\vec{p}_1$

在 $r$ 处产生的电场  $E \sim \frac{p_1}{r^3}$

原子1的电场  $E \sim \frac{p_1}{r^3}$

原子2在电场的作用下感应偶极矩  $p_2 = \alpha E$

——  $\alpha$  原子的极化率

两个电偶极子之间的相互作用能  $\Delta E = \frac{p_1 p_2}{r^3} = \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$

—— 作用能与 $p_1$ 的平方成正比，对时间的平均值不为零

—— 力随距离增加下降很快，两个原子之间的相互作用很弱

两个原子的相互作用势能  $u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$

——  $B/r^{12}$ : 重叠排斥势能， $A$ 和 $B$ 为经验参数，都是正数

两原子相互作用势能

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

引入新的参量  $\varepsilon$  and  $\sigma$   $4\varepsilon\sigma^6 = A, 4\varepsilon\sigma^{12} = B$

相互作用势能  $u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$

—— 勒纳—琼斯 (Lennard-Jones)

势晶体总的势能 — N 个原子

$$U(r) = \frac{1}{2}N(4\varepsilon)\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

—— 1/2因子: 相互作用能为两个原子共有

——  $A_{12}$ 和 $A_6$ : 与晶格结构有关的求和项

晶体总的势能  $U(r) = \frac{1}{2}N(4\varepsilon)[A_{12}(\frac{\sigma}{r})^{12} - A_6(\frac{\sigma}{r})^6]$

—— 非极性分子晶体的晶格常数、结合能和体变模量

晶格常数  $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$

平衡状态体变模量  $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$

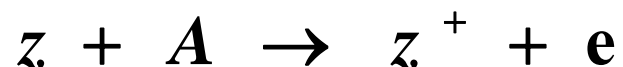
晶体的结合能  $W = -U(r_0)$

## § 2.5 元素和化合物晶体结合的规律性

### 电离能和电子亲和能

#### 1. 电离能

中性原子失去1个电子成为+1价离子时所需要的能量为第一电离能，从+1价离子再移去一个电子所需的能量为第二电离能。



其中  $A$  为第一电离能

电离能越大，原子对价电子的束缚能力越强。

## 电离能 (单位: eV)

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
电离能	5.138	7.644	5.984	8.149	10.55	10.357	13.01	15.755
元素	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	kr
电离能	4.339	6.111	6.00	7.88	9.87	9.750	11.84	13.996

小 
→
 大

## 2. 电子亲和能:

中性原子获得电子成为-1价离子时所放出的能量。



## 负电性

负电性=0.18(电离能+亲和能)

对比下表各个周期,可看出以下两个特性:

- (1) 周期表由上到下, 负电性逐渐弱;
- (2) 周期表越往下, 一个周期内负电性的差别也越小。

负 电 性

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8

**IA、IIA**负电性低的元素对电子束缚较弱，价电子易于摆脱原子束缚成为共有化电子，因此在形成晶体时便采取典型的金属结合。

**IVA、VA**具有较强的负电性，它们束缚电子的能力较强，适于形成共价结合。

周期表左端的元素负电性弱，易于失去电子；而右端的元素负电性强，易于获得电子，因此它们形成离子晶体。



1 IA New Original												18 VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
5 Na Sodium 22.989770	6 Mg Magnesium 24.3050	3 Al Aluminum 26.981538	4 Si Silicon 28.0855	5 P Phosphorus 30.973761	6 S Sulfur 32.06	7 Cl Chlorine 35.4527	8 Ar Argon 39.948	9 K Potassium 39.0983	10 Ca Calcium 40.078	11 Sc Scandium 44.955910	12 Ti Titanium 47.867	13 V Vanadium 50.9415	14 Cr Chromium 51.9961	15 Mn Manganese 54.938049	16 Fe Iron 55.8457	17 Co Cobalt 58.933200	18 Ni Nickel 58.6934	19 Cu Copper 63.546	20 Zn Zinc 65.39	21 Ga Gallium 69.723	22 Ge Germanium 72.61	23 As Arsenic 74.92160	24 Se Selenium 78.96	25 Br Bromine 79.904	26 Kr Krypton 83.80	27 Rb Rubidium 85.4678	28 Sr Strontium 87.62	29 Y Yttrium 88.90585	30 Zr Zirconium 91.224	31 Nb Niobium 92.90638	32 Mo Molybdenum 95.94	33 Tc Technetium (98)	34 Ru Ruthenium 101.07	35 Rh Rhodium 102.90550	36 Pd Palladium 106.42	37 Ag Silver 107.8682	38 Cd Cadmium 112.411	39 In Indium 114.818	40 Sn Tin 118.710	41 Sb Antimony 121.760	42 Te Tellurium 127.60	43 I Iodine 126.90447	44 Xe Xenon 131.29	45 Cs Cesium 132.90545	46 Ba Barium 137.327	57 to 71		47 Hf Hafnium 178.49	48 Ta Tantalum 180.9479	49 W Tungsten 183.84	50 Re Rhenium 186.207	51 Os Osmium 190.23	52 Ir Iridium 192.217	53 Pt Platinum 195.078	54 Au Gold 196.96655	55 Hg Mercury 200.59	56 Tl Thallium 204.3833	57 Pb Lead 207.2	58 Bi Bismuth 208.98038	59 Po Polonium (209)	60 At Astatine (210)	61 Rn Radon (222)	62 Fr Francium (223)	63 Ra Radium (226)	89 to 103		64 Rf Rutherfordium (261)	65 Db Dubnium (262)	66 Sg Seaborgium (263)	67 Bh Bohrium (262)	68 Hs Hassium (265)	69 Mt Meitnerium (268)	70 Uun Ununilium (269)	71 Uuu Ununium (272)	72 Uub Ununbium (277)	73 Uuh Ununhexium (289)	74 Uuh Ununhexium (289)	75 Uuh Ununhexium (289)	76 Uuh Ununhexium (289)	77 Uuh Ununhexium (289)	78 Uuh Ununhexium (289)	79 Uuh Ununhexium (289)	80 Uuh Ununhexium (289)	81 Uuh Ununhexium (289)	82 Uuh Ununhexium (289)	83 Uuh Ununhexium (289)	84 Uuh Ununhexium (289)	85 Uuh Ununhexium (289)	86 Uuh Ununhexium (289)	87 Uuh Ununhexium (289)	88 Uuh Ununhexium (289)	89 Uuh Ununhexium (289)	90 Uuh Ununhexium (289)	91 Uuh Ununhexium (289)	92 Uuh Ununhexium (289)	93 Uuh Ununhexium (289)	94 Uuh Ununhexium (289)	95 Uuh Ununhexium (289)	96 Uuh Ununhexium (289)	97 Uuh Ununhexium (289)	98 Uuh Ununhexium (289)	99 Uuh Ununhexium (289)	100 Uuh Ununhexium (289)	101 Uuh Ununhexium (289)	102 Uuh Ununhexium (289)	103 Uuh Ununhexium (289)	104 Uuh Ununhexium (289)	105 Uuh Ununhexium (289)	106 Uuh Ununhexium (289)	107 Uuh Ununhexium (289)	108 Uuh Ununhexium (289)	109 Uuh Ununhexium (289)	110 Uuh Ununhexium (289)	111 Uuh Ununhexium (289)	112 Uuh Ununhexium (289)	113 Uuh Ununhexium (289)	114 Uuh Ununhexium (289)	115 Uuh Ununhexium (289)	116 Uuh Ununhexium (289)	117 Uuh Ununhexium (289)	118 Uuh Ununhexium (289)	119 Uuh Ununhexium (289)	120 Uuh Ununhexium (289)	121 Uuh Ununhexium (289)	122 Uuh Ununhexium (289)	123 Uuh Ununhexium (289)	124 Uuh Ununhexium (289)	125 Uuh Ununhexium (289)	126 Uuh Ununhexium (289)	127 Uuh Ununhexium (289)	128 Uuh Ununhexium (289)	129 Uuh Ununhexium (289)	130 Uuh Ununhexium (289)	131 Uuh Ununhexium (289)	132 Uuh Ununhexium (289)	133 Uuh Ununhexium (289)	134 Uuh Ununhexium (289)	135 Uuh Ununhexium (289)	136 Uuh Ununhexium (289)	137 Uuh Ununhexium (289)	138 Uuh Ununhexium (289)	139 Uuh Ununhexium (289)	140 Uuh Ununhexium (289)	141 Uuh Ununhexium (289)	142 Uuh Ununhexium (289)	143 Uuh Ununhexium (289)	144 Uuh Ununhexium (289)	145 Uuh Ununhexium (289)	146 Uuh Ununhexium (289)	147 Uuh Ununhexium (289)	148 Uuh Ununhexium (289)	149 Uuh Ununhexium (289)	150 Uuh Ununhexium (289)	151 Uuh Ununhexium (289)	152 Uuh Ununhexium (289)	153 Uuh Ununhexium (289)	154 Uuh Ununhexium (289)	155 Uuh Ununhexium (289)	156 Uuh Ununhexium (289)	157 Uuh Ununhexium (289)	158 Uuh Ununhexium (289)	159 Uuh Ununhexium (289)	160 Uuh Ununhexium (289)	161 Uuh Ununhexium (289)	162 Uuh Ununhexium (289)	163 Uuh Ununhexium (289)	164 Uuh Ununhexium (289)	165 Uuh Ununhexium (289)	166 Uuh Ununhexium (289)	167 Uuh Ununhexium (289)	168 Uuh Ununhexium (289)	169 Uuh Ununhexium (289)	170 Uuh Ununhexium (289)	171 Uuh Ununhexium (289)	172 Uuh Ununhexium (289)	173 Uuh Ununhexium (289)	174 Uuh Ununhexium (289)	175 Uuh Ununhexium (289)	176 Uuh Ununhexium (289)	177 Uuh Ununhexium (289)	178 Uuh Ununhexium (289)	179 Uuh Ununhexium (289)	180 Uuh Ununhexium (289)	181 Uuh Ununhexium (289)	182 Uuh Ununhexium (289)	183 Uuh Ununhexium (289)	184 Uuh Ununhexium (289)	185 Uuh Ununhexium (289)	186 Uuh Ununhexium (289)	187 Uuh Ununhexium (289)	188 Uuh Ununhexium (289)	189 Uuh Ununhexium (289)	190 Uuh Ununhexium (289)	191 Uuh Ununhexium (289)	192 Uuh Ununhexium (289)	193 Uuh Ununhexium (289)	194 Uuh Ununhexium (289)	195 Uuh Ununhexium (289)	196 Uuh Ununhexium (289)	197 Uuh Ununhexium (289)	198 Uuh Ununhexium (289)	199 Uuh Ununhexium (289)	200 Uuh Ununhexium (289)	201 Uuh Ununhexium (289)	202 Uuh Ununhexium (289)	203 Uuh Ununhexium (289)	204 Uuh Ununhexium (289)	205 Uuh Ununhexium (289)	206 Uuh Ununhexium (289)	207 Uuh Ununhexium (289)	208 Uuh Ununhexium (289)	209 Uuh Ununhexium (289)	210 Uuh Ununhexium (289)	211 Uuh Ununhexium (289)	212 Uuh Ununhexium (289)	213 Uuh Ununhexium (289)	214 Uuh Ununhexium (289)	215 Uuh Ununhexium (289)	216 Uuh Ununhexium (289)	217 Uuh Ununhexium (289)	218 Uuh Ununhexium (289)	219 Uuh Ununhexium (289)	220 Uuh Ununhexium (289)	221 Uuh Ununhexium (289)	222 Uuh Ununhexium (289)	223 Uuh Ununhexium (289)	224 Uuh Ununhexium (289)	225 Uuh Ununhexium (289)	226 Uuh Ununhexium (289)	227 Uuh Ununhexium (289)	228 Uuh Ununhexium (289)	229 Uuh Ununhexium (289)	230 Uuh Ununhexium (289)	231 Uuh Ununhexium (289)	232 Uuh Ununhexium (289)	233 Uuh Ununhexium (289)	234 Uuh Ununhexium (289)	235 Uuh Ununhexium (289)	236 Uuh Ununhexium (289)	237 Uuh Ununhexium (289)	238 Uuh Ununhexium (289)	239 Uuh Ununhexium (289)	240 Uuh Ununhexium (289)	241 Uuh Ununhexium (289)	242 Uuh Ununhexium (289)	243 Uuh Ununhexium (289)	244 Uuh Ununhexium (289)	245 Uuh Ununhexium (289)	246 Uuh Ununhexium (289)	247 Uuh Ununhexium (289)	248 Uuh Ununhexium (289)	249 Uuh Ununhexium (289)	250 Uuh Ununhexium (289)	251 Uuh Ununhexium (289)	252 Uuh Ununhexium (289)	253 Uuh Ununhexium (289)	254 Uuh Ununhexium (289)	255 Uuh Ununhexium (289)	256 Uuh Ununhexium (289)	257 Uuh Ununhexium (289)	258 Uuh Ununhexium (289)	259 Uuh Ununhexium (289)	260 Uuh Ununhexium (289)	261 Uuh Ununhexium (289)	262 Uuh Ununhexium (289)	263 Uuh Ununhexium (289)	264 Uuh Ununhexium (289)	265 Uuh Ununhexium (289)	266 Uuh Ununhexium (289)	267 Uuh Ununhexium (289)	268 Uuh Ununhexium (289)	269 Uuh Ununhexium (289)	270 Uuh Ununhexium (289)	271 Uuh Ununhexium (289)	272 Uuh Ununhexium (289)	273 Uuh Ununhexium (289)	274 Uuh Ununhexium (289)	275 Uuh Ununhexium (289)	276 Uuh Ununhexium (289)	277 Uuh Ununhexium (289)	278 Uuh Ununhexium (289)	279 Uuh Ununhexium (289)	280 Uuh Ununhexium (289)	281 Uuh Ununhexium (289)	282 Uuh Ununhexium (289)	283 Uuh Ununhexium (289)	284 Uuh Ununhexium (289)	285 Uuh Ununhexium (289)	286 Uuh Ununhexium (289)	287 Uuh Ununhexium (289)	288 Uuh Ununhexium (289)	289 Uuh Ununhexium (289)	290 Uuh Ununhexium (289)	291 Uuh Ununhexium (289)	292 Uuh Ununhexium (289)	293 Uuh Ununhexium (289)	294 Uuh Ununhexium (289)	295 Uuh Ununhexium (289)	296 Uuh Ununhexium (289)	297 Uuh Ununhexium (289)	298 Uuh Ununhexium (289)	299 Uuh Ununhexium (289)	300 Uuh Ununhexium (289)	301 Uuh Ununhexium (289)	302 Uuh Ununhexium (289)	303 Uuh Ununhexium (289)	304 Uuh Ununhexium (289)	305 Uuh Ununhexium (289)	306 Uuh Ununhexium (289)	307 Uuh Ununhexium (289)	308 Uuh Ununhexium (289)	309 Uuh Ununhexium (289)	310 Uuh Ununhexium (289)	311 Uuh Ununhexium (289)	312 Uuh Ununhexium (289)	313 Uuh Ununhexium (289)	314 Uuh Ununhexium (289)	315 Uuh Ununhexium (289)	316 Uuh Ununhexium (289)	317 Uuh Ununhexium (289)	318 Uuh Ununhexium (289)	319 Uuh Ununhexium (289)	320 Uuh Ununhexium (289)	321 Uuh Ununhexium (289)	322 Uuh Ununhexium (289)	323 Uuh Ununhexium (289)	324 Uuh Ununhexium (289)	325 Uuh Ununhexium (289)	326 Uuh Ununhexium (289)	327 Uuh Ununhexium (289)	328 Uuh Ununhexium (289)	329 Uuh Ununhexium (289)	330 Uuh Ununhexium (289)	331 Uuh Ununhexium (289)	332 Uuh Ununhexium (289)	333 Uuh Ununhexium (289)	334 Uuh Ununhexium (289)	335 Uuh Ununhexium (289)	336 Uuh Ununhexium (289)	337 Uuh Ununhexium (289)	338 Uuh Ununhexium (289)	339 Uuh Ununhexium (289)	340 Uuh Ununhexium (289)	341 Uuh Ununhexium (289)	342 Uuh Ununhexium (289)	343 Uuh Ununhexium (289)	344 Uuh Ununhexium (289)	345 Uuh Ununhexium (289)	346 Uuh Ununhexium (289)	347 Uuh Ununhexium (289)	348 Uuh Ununhexium (289)	349 Uuh Ununhexium (289)	350 Uuh Ununhexium (289)	351 Uuh Ununhexium (289)	352 Uuh Ununhexium (289)	353 Uuh Ununhexium (289)	354 Uuh Ununhexium (289)	355 Uuh Ununhexium (289)	356 Uuh Ununhexium (289)	357 Uuh Ununhexium (289)	358 Uuh Ununhexium (289)	359 Uuh Ununhexium (289)	360 Uuh Ununhexium (289)	361 Uuh Ununhexium (289)	362 Uuh Ununhexium (289)	363 Uuh Ununhexium (289)	364 Uuh Ununhexium (289)	365 Uuh Ununhexium (289)	366 Uuh Ununhexium (289)	367 Uuh Ununhexium (289)	368 Uuh Ununhexium (289)	369 Uuh Ununhexium (289)	370 Uuh Ununhexium (289)	371 Uuh Ununhexium (289)	372 Uuh Ununhexium (289)	373 Uuh Ununhexium (289)	374 Uuh Ununhexium (289)	375 Uuh Ununhexium (289)	376 Uuh Ununhexium (289)	377 Uuh Ununhexium (289)	378 Uuh Ununhexium (289)	379 Uuh Ununhexium (289)	380 Uuh Ununhexium (289)	381 Uuh Ununhexium (289)	382 Uuh Ununhexium (289)	383 Uuh Ununhexium (289)	384 Uuh Ununhexium (289)	385 Uuh Ununhexium (289)	386 Uuh Ununhexium (289)	387 Uuh Ununhexium (289)	388 Uuh Ununhexium (289)	389 Uuh Ununhexium (289)	390 Uuh Ununhexium (289)	391 Uuh Ununhexium (289)	392 Uuh Ununhexium (289)	393 Uuh Ununhexium (289)	394 Uuh Ununhexium (289)	395 Uuh Ununhexium (289)	396 Uuh Ununhexium (289)	397 Uuh Ununhexium (289)	398 Uuh Ununhexium (289)	399 Uuh Ununhexium (289)	400 Uuh Ununhexium (289)	401 Uuh Ununhexium (289)	402 Uuh Ununhexium (289)	403 Uuh Ununhexium (289)	404 Uuh Ununhexium (289)	405 Uuh Ununhexium (289)	406 Uuh Ununhexium (289)	407 Uuh Ununhexium (289)	408 Uuh Ununhexium (289)	409 Uuh Ununhexium (289)	410 Uuh Ununhexium (289)	411 Uuh Ununhexium (289)	412 Uuh Ununhexium (289)	413 Uuh Ununhexium (289)	414 Uuh Ununhexium (289)	415 Uuh Ununhexium (289)	416 Uuh Ununhexium (289)	417 Uuh Ununhexium (289)	418 Uuh Ununhexium (289)	419 Uuh Ununhexium (289)	420 Uuh Ununhexium (289)	421 Uuh Ununhexium (289)	422 Uuh Ununhexium (289)	423 Uuh Ununhexium (289)	424 Uuh Ununhexium (289)	425 Uuh Ununhexium (289)	426 Uuh Ununhexium (289)	427 Uuh Ununhexium (289)	428 Uuh Ununhexium (289)	429 Uuh Ununhexium (289)	430 Uuh Ununhexium (289)	431 Uuh Ununhexium (289)	432 Uuh Ununhexium (289)	433 Uuh Ununhexium (289)	434 Uuh Ununhexium (289)	435 Uuh Ununhexium (289)	436 Uuh Ununhexium (289)	437 Uuh Ununhexium (289)	438 Uuh Ununhexium (289)	439 Uuh Ununhexium (289)	440 Uuh Ununhexium (289)	441 Uuh Ununhexium (289)	442 Uuh Ununhexium (289)	443 Uuh Ununhexium (289)	444 Uuh Ununhexium (289)	445 Uuh Ununhexium (289)	446 Uuh Ununhexium (289)	447 Uuh Ununhexium (289)	448 Uuh Ununhexium (289)	449 Uuh Ununhexium (289)	450 Uuh Ununhexium (289)	451 Uuh Ununhexium (289)	452 Uuh Ununhexium (289)	453 Uuh Ununhexium (289)	454 Uuh Ununhexium (289)	455 Uuh Ununhexium (289)	456 Uuh Ununhexium (289)	457 Uuh Ununhexium (289)	458 Uuh Ununhexium (289)	459 Uuh Ununhexium (289)	460 Uuh Ununhexium (289)	461 Uuh Ununhexium (289)	462 Uuh Ununhexium (289)	463 Uuh Ununhexium (289)	464 Uuh Ununhexium (289)	465 Uuh Ununhexium (289)	466 Uuh Ununhexium (289)	467 Uuh Ununhexium (289)	468 Uuh Ununhexium (289)	469 Uuh Ununhexium (289)	470 Uuh Ununhexium (289)	471 Uuh Ununhexium (289)	472 Uuh Ununhexium (289)	473 Uuh Ununhexium (289)	474 Uuh Ununhexium (289)	475 Uuh Ununhexium (289)	476 Uuh Ununhexium (289)	477 Uuh Ununhexium (289)	478 Uuh Ununhexium (289)	479 Uuh Ununhexium (289)	480 Uuh Ununhexium (289)	481 Uuh Ununhexium (289)	482 Uuh Ununhexium (289)	483 Uuh Ununhexium (289)	484 Uuh Ununhexium (289)	485 Uuh Ununhexium (289)	486 Uuh Ununhexium (289)	487 Uuh Ununhexium (289)	488 Uuh Ununhexium (289)	489 Uuh Ununhexium (289)	490 Uuh Ununhexium (289)	491 Uuh Ununhexium (289)	492 Uuh Ununhexium (289)	493 Uuh Ununhexium (289)	494 Uuh Ununhexium (289)	495 Uuh Ununhexium (289)	496 Uuh Ununhexium (289)	497 Uuh Ununhexium (289)	498 Uuh Ununhexium (289)	499 Uuh Ununhexium (289)	500 Uuh Ununhexium (289)	501 Uuh Ununhexium (289)	502 Uuh Ununhexium (289)	503 Uuh Ununhexium (289)	504 Uuh Ununhexium (289)	505 Uuh Ununhexium (289)	506 Uuh Ununhexium (289)	507 Uuh Ununhexium (289)	508 Uuh Ununhexium (289)	509 Uuh Ununhexium (289)	510 Uuh Ununhexium (289)	511 Uuh Ununhexium (289)	512 Uuh Ununhexium (289)	

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Web Page Design Copyright © 1997-1999 Michael Dayan. <http://www.dayan.com/periodic/>

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 110-118 are the Latin equivalents of those numbers.

57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)

一个有用的网上周期表 - <http://www.webelements.com/>

## 氢键和氢键晶体 $\text{H}(1\text{s}^1)$ (不作要求)

氢键是一种由于氢原子结构上的特殊性所仅能形成的特异键型！

### 1. 举例：

冰；铁电晶体 — 磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )；固体氟化氢  $[(\text{HF})_n]$ ；蛋白质、脂肪、糖等含有氢键

### 2. 特点：

H原子只有一个1s电子，可以同时和两个负电性较强的而半径较小的原子结合 如：O、F、N

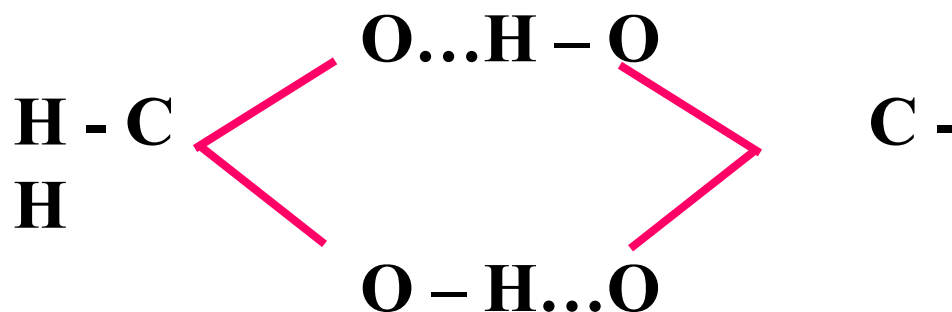
- ① 其中与一个结合较强，具有共价键性质  
短键符号表示 “—”

注： ∴ 共价键中电荷分布趋向负电性强的原子；  
O、F、N负电性较强。  
∴ H 原子核就相对露在外面 — 显示正电性

② 另一个靠静电作用同另一个负电性原子结合起来 — 氢键（弱于Van der weals 键）

长键符号表示 “...”

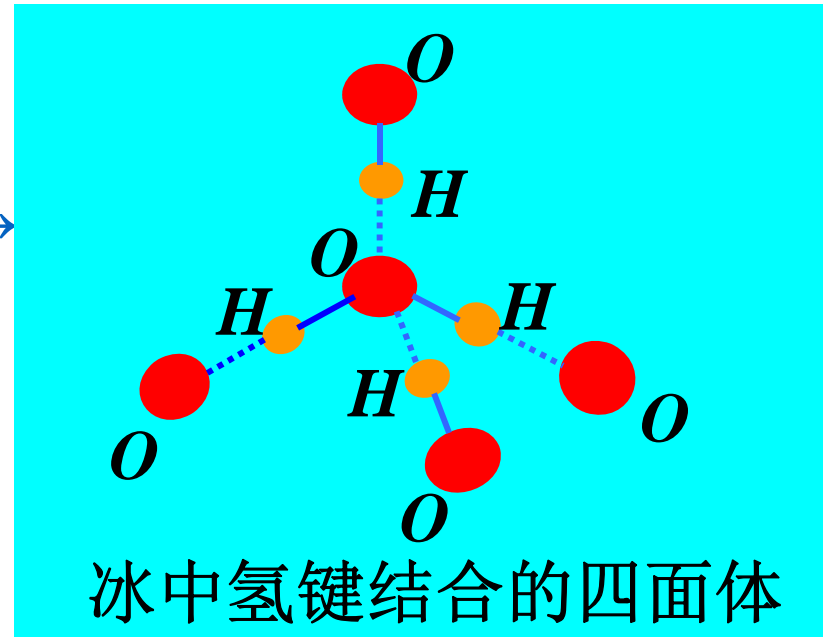
例  $(\text{HCOOH})_2$   
甲酸二聚分子结构



性质：氢键具有饱和性和方向性

★ 饱和性：

$\text{H}_2\text{O}$ 晶体的键结构为  $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$  →  
第三个 **O** 原子向 **H** 靠近,受到已  
结合的两个 **O** 原子的负电排斥,  
不能与 **H** 结合



★ 方向性： 冰，四面体结构

每个**O**原子按四面体结构形式 与其他**4个****H** 邻接；

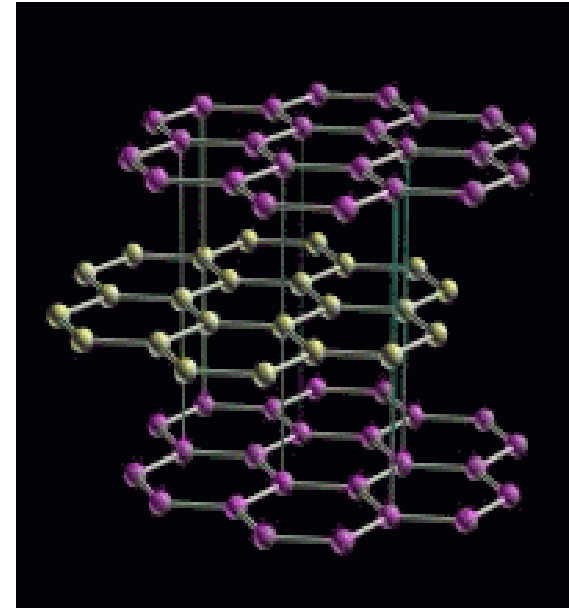
每个**H**原子与 { 一个**O**共价结合,  
另一个**O**按氢键结合

表明：氢键能使分子按特定的方向联系起来！

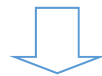
# 混合键

例子：石墨 — 层状结构（二维）

1. 由 C 原子组成，成键方式  $\neq$  金刚石
2. 层内：三个价电子 —  $sp^2$  杂化，分别与相邻的三个 C 原子  $\rightarrow$  形成三个共价键  
(键长：1.42Å)



粒子之间相互作用较强！



同一平面内， $120^\circ$ （六角平面网状结构）

平面上的所有  $2p_z$  电子互相重叠 — 共价键

3. 层间：第三个 $p_z$ 电子可沿层平面自由运动

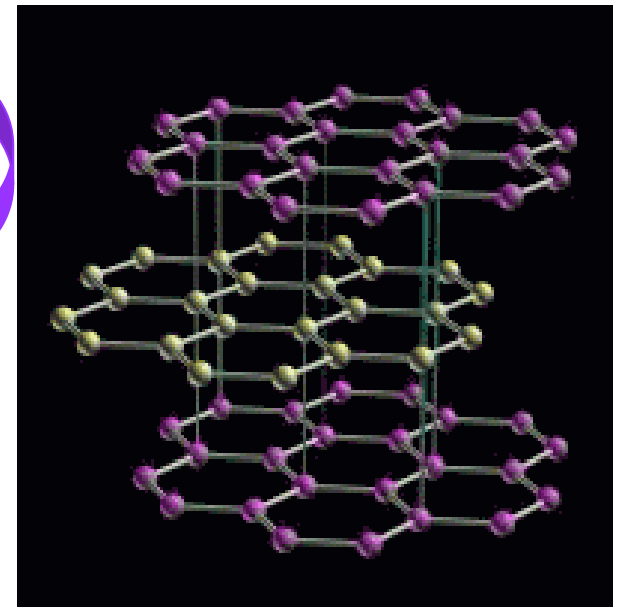
使其具有金属键的性质 — 使  
石墨晶体具有良好的导电性



网层间通过范德瓦尔斯力结合 — 分子键

层与层间的距离为 $3.40\text{\AA}$  >> 一般的 C-C 链长

导致层与层之间易于滑移 —  
表现石墨晶体特有的滑腻性质



性能:

层与层之间靠很弱的Vander weals键结合缺少电子表现层间导电率只有层内导电率的千分之一

层与层之间容易相对位移 → 碱金属，碱土金属，氧化物，硫化物等物质的原子或分子排成平行于石墨层的单层，按一定的次序插进石墨晶体的层与层的空间——**石墨插层化合物**

可改变导电率 → 达到层面内导电率超过铜→**成为人造金属！**

# 第三章 晶格振动 与晶体的热学性质

- 3.1: 简谐振动
- 3.2: 一维单原子链
- 3.3: 一维双原子链: 声学波与光学波



# 学习的意义与目的:

## 1. 回顾:

组成晶体的原子被认为是固定在格点位置(平衡位置)  
静止不动的!

(理想化模型)

## 2. 认识:

有限温度( $T \neq 0K$ )下, 组成晶体的原子或离子围绕平衡位置作微小振动

格点

“晶格振动”

有限温度下, 组成晶体的原子并非固定于格点位置, 而是以格点为平衡位置作热振动, 这种运动称为晶格振动

### 3· 晶格振动的作用与学习意义:

- ※ 晶格振动使晶体势场偏离严格的周期性;
- ※ 对电子有散射作用, 从而影响与电子有关的运输性质: 电导, 霍尔效应, 磁阻, 温差电效应;
- ※ 晶体的比热, 热膨胀和热导等热学性质直接依赖于晶格振动;
- ※ 晶体的光吸收和光发射等光学性质与晶格振动有关
- ※ 电子-电子间通过晶格振动可出现不同于库仑力的相互作用, 形成所谓库柏对, 产生超导性。

## 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 $\omega$ 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  $\vec{\mu}_i(t)$   $\mu_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4, \dots, 3N$ )

$N$ 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  $\overline{m_i \mu_i} = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j$

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



※ 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!

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.

## § 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对

—— 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

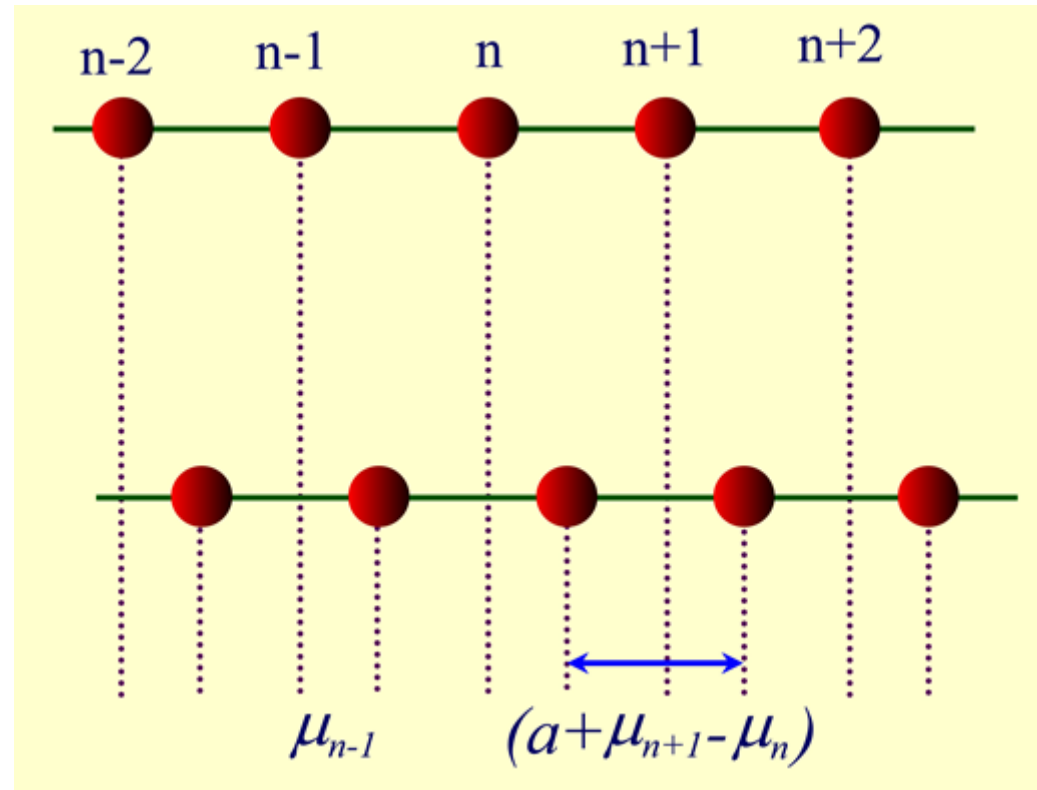
一维无限原子链 —— 每个原子质量 $m$ ，平衡时原子间距 $a$

—— 原子之间的作用力

第 $n$ 个原子离开平衡位置的位移  $\mu_n$

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

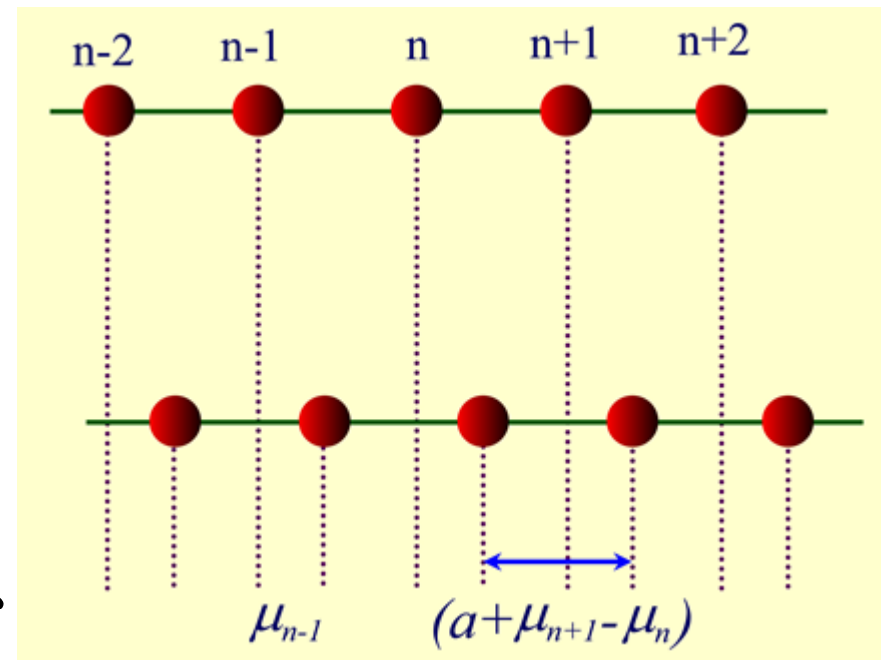
$$\beta(\mu_{n+1} - \mu_n) - \beta(\mu_n - \mu_{n-1}) = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$

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

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

$naq$  — 第 $n$ 个原子振动位相因子

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

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

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

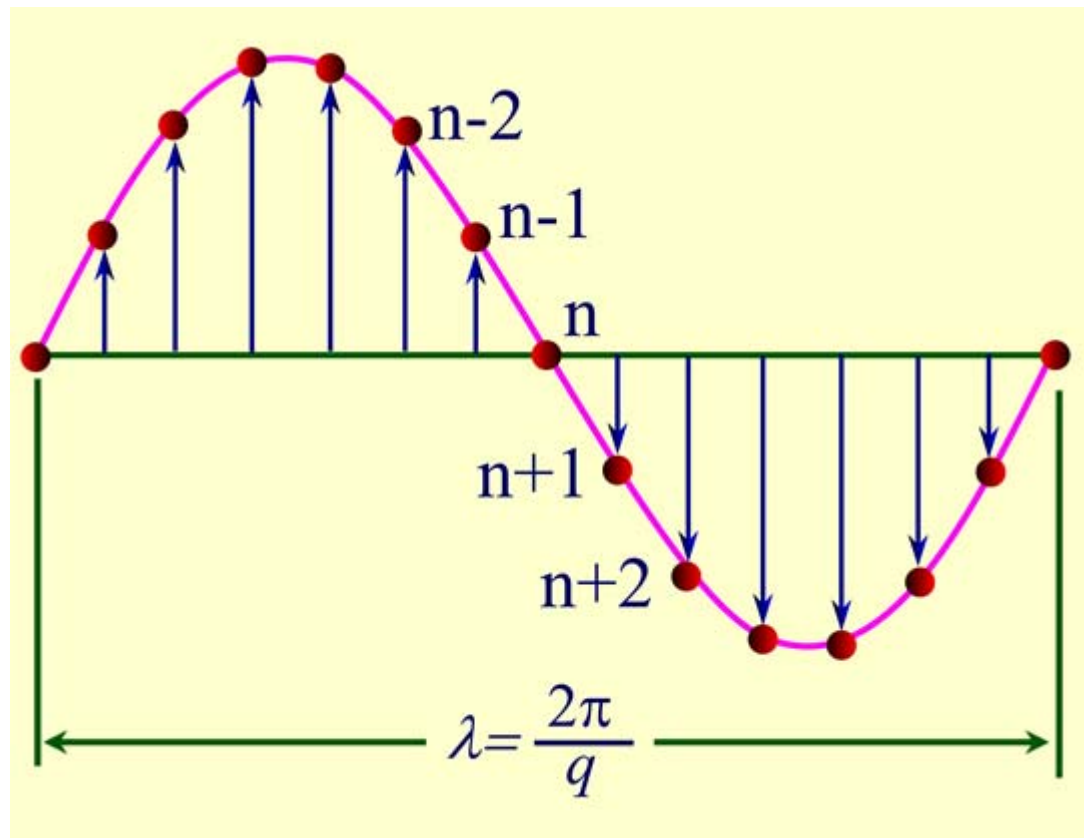
—— 一个格波表示的是所有原子同时做频率为 $\omega$ 的振动

$\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$  —— 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



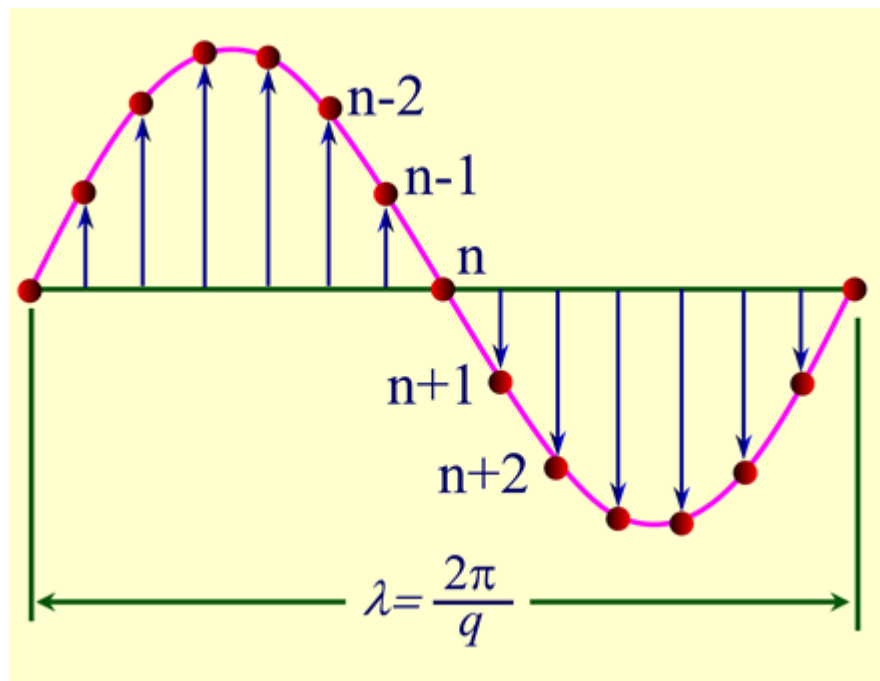


格波方程  $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$

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

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

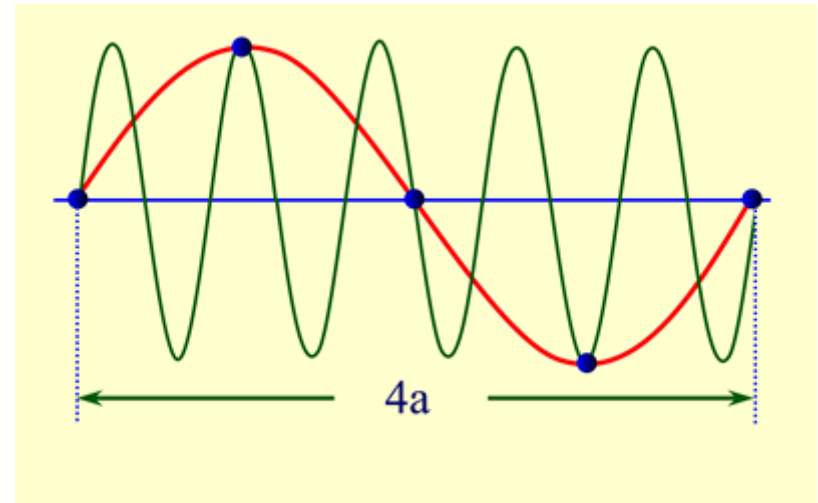
波矢的取值和布里渊区

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  $q_2 = \frac{2\pi}{4a/5} = \frac{5\pi}{2a}$

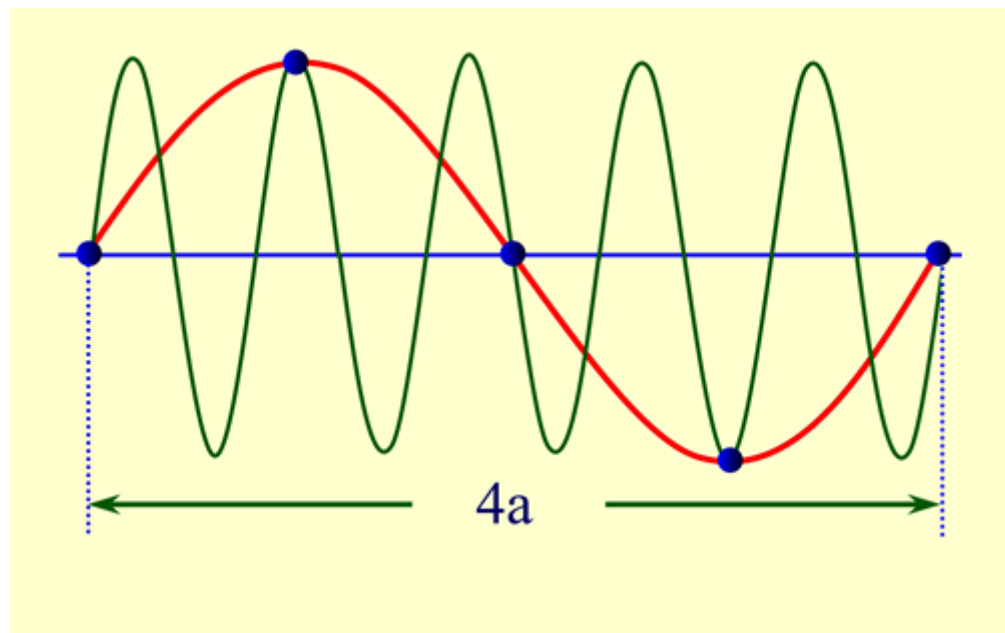
相邻原子的位相差  $aq_2 = 2\pi + \pi / 2$

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

—— 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