

第1章 晶体的结构及其对称性

晶体结构及其基元

配位数：最近邻原子数

密堆度（堆积密度）：空间占用效率

晶体结构

晶格：原子的规则排列形成的有序的格子/晶体中原子的规则排列称为晶格。

晶体结构：晶体中原子的具体排列方式称为晶体结构。

简单立方晶体结构（simple cubic, sc）

配位数：6

密堆度： $f = \frac{\pi}{6}$

f 的推导：

设正方体的边长为 $2a$ ，原子直径为 r

$$2 \cdot r = 2a \implies r = a$$

于是：

$$\begin{aligned} f &\equiv \frac{8 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2a)^3} \\ &= \frac{8 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi a^3}{(2a)^3} \\ &= \frac{\pi}{6} \end{aligned}$$

所有原子等价。

体心立方晶体结构（bcc）

碱金属 Li, Na, K, Cs 等

配位数：8

密堆度： $f = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}$

f 的推导：

设正方体边长为 $4a$ ，原子半径为 r

$$4 \cdot r = 4a \cdot \sqrt{3} \implies r = \sqrt{3}a$$

于是：

$$\begin{aligned} f &\equiv \frac{8 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{4}{3}\pi r^3}{(4a)^3} \\ &= \frac{\frac{8}{3}\pi(\sqrt{3}a)^3}{(4a)^3} \\ &= \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \end{aligned}$$

所有等价

面心立方晶体结构/立方密堆积 (fcc)

金属 Cu, Ag, Au, Al 等

ABCABC 序列堆积

配位数：12

密堆度： $f = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}$

f 的推导：

设正方体边长为 $4a$ ，原子半径为 r

$$4 \cdot r = 4a \cdot \sqrt{2} \implies r = \sqrt{2}a$$

于是：

$$\begin{aligned} &\equiv \frac{8 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi r^3 + 6 \times \frac{1}{2} \times \frac{4}{3}\pi r^3}{(4a)^3} \\ &= \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \end{aligned}$$

所有原子等价

六角密堆积 (hcp)

ABAB 序列堆积

配位数: 12

密堆度: $f = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}$

有两类不等价原子

金刚石晶体结构

配位数: 4

密堆度: $f = \frac{\sqrt{3}\pi}{16}$

NaCl 结构

将 Na^+ 和 Cl^- 离子交替排列在一个简单立方晶格上。

配位数: 6

CsCl 结构

立方体顶角放 Cl^- , 体心放 Cs^+

配位数: 8

闪锌矿(ZnS)结构

在金刚石结构中, 面心立方位置放一种离子, 空间对角线放另一种离子, 就得到闪锌矿结构。每种离子位于异类离子构成的正四面体中心。

配位数: 4

钙钛矿 (ABO_3) 结构

A 原子位于立方体顶角, B 原子位于体心, 氧原子位于面心;

B 原子位于氧原子形成的八面体中心。

ABO_3

立方体 8 个顶角放 A^{2+}

体心放 B^{4+}

6 个面心放 O^{2-} ，3 个氧不等价

简单晶格与复式晶格

简单晶格/布拉菲格子：所有原子都等价。任意两个原子之间平移，晶体复原。如 sc bcc fcc 结构形成的晶格。

复式晶格：原子不都等价。Diamond(2) NaCl(2) ZnS(2) CsCl(2) ABO_3 (5)

金刚石晶格可以看成沿体对角线相互错开 $1/4$ 长度的两个面心立方布拉维格子套构而成。

CsCl 晶格由两个简单立方布拉维格子套构而成。

ABO_3 晶格由 5 个简单立方布拉维格子套构而成。

基元

基元：在晶体结构中基本结构单元

无论是简单晶格还是复式晶格，都能找到一个最小的、完全等价的结构单元。一个理想的晶体可以由这个全同的结构单元在空间无限周期重复而得到。这个基本的结构单元称为基元。

金刚石结构的基元中含有两个碳原子

ABO_3 结构的基元中含有 5 个离子

结点与点阵

结点：忽略晶体中具体原子排布细节，用一个几何点表示一个基元，这个几何点称为**结点**。

晶格就被抽象为一个纯粹的几何结构，称为点阵。

点阵：分立结点的无限阵列。点阵完全反映了晶格的平移对称性。

晶体结构=点阵+基元

只要将基元按点阵排布，就能得到晶体的结构。

晶体结构对应的点阵

结构	类别	基元中原（离）子数	点阵	子格子数
金刚石结构	复式	2	fcc点阵	2
NaCl 结构	复式	2	fcc点阵	2
CsCl 结构	复式	2	sc点阵	2
闪锌矿金钩	复式	2	fcc点阵	2
ABO ₃ 结构	复式	5	sc点阵	5

只有简单晶格的结构与点阵形式上是一致的。

基矢和元胞

基矢

对于一个给定的**点阵**，总可以选取三个不共面的基本平移矢量 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ （称为点阵的基矢），使得：如下矢量

$$\vec{R}_l \equiv l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

当 l_i 取遍一切整数时， \vec{R}_l 的端点的集合包含且仅包含点阵中所有的结点无遗。

于是可以用一个空间的密度函数将点阵表示为：

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

$\rho(\vec{r})$ 应是 \vec{R}_l 的周期函数：

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}_l) = \rho(\vec{r})$$

晶体内一切物理量都是 \vec{R}_l 的周期函数，比如势能满足：

$$V(\vec{r} + \vec{R}_l) = V(\vec{r})$$

对于一个给定的点阵，基矢的选择不唯一。但每种选择都必须满足 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 所构成的平行六面体的体积 $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ 相等，且其中只包含一个结点。

元胞

用于描述**点阵**（而非具体晶体结构）基本重复单元（不一定是最小）

初基元胞

初基元胞是一个最小空间体积元，当通过所有平移矢量 \vec{R}_l 作平移时，它可以既无交叠，也不留下空隙地填满整个空间，因此**一个初基元胞中只包含一个结点**。可以选择基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 所确定的平行六面体作为初基元胞，它的体积为：

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

sc点阵、bcc点阵和 fcc 点阵的基矢和初基元胞的约定选择方式：

对于简单立方点阵，选择：

$$\vec{a}_1 = a\vec{i}, \quad \vec{a}_2 = a\vec{j}, \quad \vec{a}_3 = a\vec{k}$$

作为基矢，其中 a 为立方胞的边长， $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 为直角坐标系中的单位矢量。

初基元胞的体积为：

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3$$

对于体心立方点阵，选择三个对称的基矢：

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(+\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(+\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases}$$

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

对于面心立方点阵，也选择三个对称的基矢：

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases}$$

$$\Omega = \frac{1}{4}a^3$$

初基元胞往往不能直观反映点阵的宏观对称性，但它们都能完全反映点阵的平移对称性。

单胞

为了能直观反映点阵的**宏观对称性**，往往选择一个非初基的元胞，称为**单胞**。

单胞的三条棱，记为 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ，称为**晶轴**，它们的长度 a, b, c 称为**晶格常量**。

单胞是一个扩大了元胞，它不能通过所有的平移矢量 $\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ 作平移来无交叠地填满整个空间，不能完全反映点阵的平移对称性。

对于 sc, bcc, fcc 点阵，通常选择立方胞为其单胞。

sc 点阵的初基元胞和单胞是一致的；

bcc 点阵的单胞体积是初基元胞体积的两倍，每个单胞内包含两个结点，是非初基的；

fcc 点阵的单胞体积是初基元胞体积的四倍，每个单胞中有四个结点，是非初基的。

单胞不是初基的，但能充分反映点阵的**宏观对称性**。

维格纳-塞茨 (W-S) 元胞

W-S 元胞能同时反映点阵的**平移对称性**和**宏观对称性**。

W-S元胞的构造：把一个结点同所有其他结点（往往只是近邻结点）用线段连接，作这些线段的中垂面。这些面包围的最小多面体，就是这个结点的W-S元胞。

一般而言，W-S 元胞不是个平行六面体，而是个多面体。**点阵的结点处于元胞的中心**，而不在元胞的顶角上。通过连接任意两个结点的平移矢量作平移，可以使包围这两个结点的 W-S 元胞重合。通过所有的平移矢量 $\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ 作平移，可以无交叠地填满整个空间。一个 W-S 元胞中只含有一个结点，它是初基的。

三维 bcc 点阵的 W-S 元胞是个十四面体。（一个结点与其附近8个最近邻+6个次近邻结点的连线中垂面）

三维 fcc 点阵的 W-S 元胞是个正十二面体。（一个结点与其附近12个最近邻结点的连线中垂面）

晶列和晶面

晶列及其晶向标志

由于点阵中结点的周期性排列，点阵的结点可以看成分布在一系列相互平行的直线上，这些直线称为一族**晶列**。一族晶列应该包含点阵中所有结点无遗。点阵中有**无穷多**族晶列，每一族晶列定义了一个方向，称为**晶向**。

若从一个结点沿某一晶向到最近邻结点的平移矢量为：

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

则用 l_1, l_2, l_3 来标记该晶列对应的晶向，记为 $[l_1 l_2 l_3]$ ，其中 l_1, l_2, l_3 互质。若 l_i 是负数，则记为 \bar{l}_i

常用 $\langle l_1 l_2 l_3 \rangle$ 表示点阵中一组对称的晶向。例如， $\langle 111 \rangle$ 表示 $[111], [\bar{1}11], \dots$ 八个对称的空间对角线方向。

晶面及有理指数定律

点阵的结点可以看成分布在一系列平行且等间距的平面上，这些平面称为一族晶面。一族晶面应包括所有结点无遗。同一点阵可以有**无限多**方向不同的晶面族。

为了标记一个晶面，通常选择一个结点点阵为原点，以基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 为坐标轴，并取 a_1, a_2, a_3 为沿三个坐标轴的天然单位长度。设点阵中某族晶面的面间距为 d ，法向方向的单位矢量为 \vec{e}_n

必有一晶面过原点，记为第 0 晶面，从原点算起第 μ 个晶面到原点的距离为 μd ，晶面方程为：

$$\vec{X} \cdot \vec{e}_n = \mu d$$

其中， \vec{X} 是晶面上任意一点的位矢。

设该晶面与三个坐标轴的交点位矢分别为 $r_\mu \vec{a}_1, s_\mu \vec{a}_2, t_\mu \vec{a}_3$ ，依次代入晶面方程，有：

$$a_1 r_\mu \cos(\vec{a}_1, \vec{e}_n) = \mu d$$

$$a_2 s_\mu \cos(\vec{a}_2, \vec{e}_n) = \mu d$$

$$a_3 t_\mu \cos(\vec{a}_3, \vec{e}_n) = \mu d$$

得到：

$$\cos(\vec{a}_1, \vec{e}_n) : \cos(\vec{a}_2, \vec{e}_n) : \cos(\vec{a}_3, \vec{e}_n) = \frac{1}{a_1 r_\mu} : \frac{1}{a_2 s_\mu} : \frac{1}{a_3 t_\mu}$$

这就是说，该晶面法线的三个方向余弦之比等于三个截距倒数之比。

用方向余弦标记晶面等价于用截距标记晶面。通常用三个截距坐标的倒数：

$$\left(\frac{1}{r_\mu}, \frac{1}{s_\mu}, \frac{1}{t_\mu}\right)$$

很容易证明， r_μ, s_μ, t_μ 必为有理数，这就是晶面有理指数定律。

通常用从原点算起的第一个晶面的截距坐标 $r_1 = \frac{1}{h_1}, s_1 = \frac{1}{h_2}, t_1 = \frac{1}{h_3}$ 的倒数 h_1, h_2, h_3 标记这族晶面，记为 $(h_1 h_2 h_3)$ ，该族晶面的晶面指数。

h_1, h_2, h_3 必定互质。

一组方位不同的对称晶面，标记为 $\{h_1 h_2 h_3\}$

晶面指数与米勒指数

以基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 为坐标系决定的指数，称为晶面指数，记为 $(h_1 h_2 h_3)$

以单胞的三条棱 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 为坐标系决定的指数，称为米勒指数，记为 (hkl)

用米勒指数去标志一族晶面，互质的 (hkl) 并不一定代表该族晶面中最靠近原点的那个晶面。

倒点阵

晶体正空间的性质，由晶体的点阵来描述，称为正点阵，其可用结点空间密度分布描述为：

$$\rho(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{R}_l} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

其中， $\vec{R}_l \equiv l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ ， $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 为正点阵基矢， $l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}$

将正点阵的傅里叶变换 $\mathcal{F}\{\rho(\vec{r})\}$ 记为 $\rho(\vec{k})$ ，即：

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{k}) &\equiv \mathcal{F}\{\rho(\vec{r})\} \\
&\equiv \int_{\vec{r} \in \mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\
&= \int_{\vec{r} \in \mathbb{R}^3} \left(\sum_{\vec{R}_l} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) \right) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\
&= \sum_{\vec{R}_l} \int_{\vec{r} \in \mathbb{R}^3} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\
&= \sum_{\vec{R}_l} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}
\end{aligned}$$

利用正点阵的三个基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 定义动量空间中的三个基矢：

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &\equiv 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\
\vec{b}_2 &\equiv 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\
\vec{b}_3 &\equiv 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}
\end{aligned}$$

\vec{b}_i 的量纲为 L^{-1} ，且满足正交关系：

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

正格矢 \vec{R}_l 和动量空间中的任意矢量 \vec{k} 可以写为：

$$\begin{aligned}
\vec{R}_l &= l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \\
\vec{k} &= k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3
\end{aligned}$$

其中, l_1, l_2, l_3 为整数, k_1, k_2, k_3 不一定是整数。

注意到，利用正交关系式，有：

$$\begin{aligned}
\vec{R}_l \cdot \vec{k} &= (l_i \vec{a}_i) \cdot (k_j \vec{b}_j) \\
&= 2\pi l_i k_j \delta_{ij} \\
&= 2\pi l_i k_i \\
&= 2\pi (k_1 l_1 + k_2 l_2 + k_3 l_3)
\end{aligned}$$

再结合泊松求和公式：

$$\sum_{l \in \mathbb{N}} e^{2\pi i l z} = \sum_{h \in \mathbb{N}} \delta(z - h)$$

于是傅里叶变换式可进一步写为：

$$\begin{aligned} \rho(\vec{k}) &= \sum_{\vec{R}_l} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\ &= \sum_{l_1, l_2, l_3} e^{-i2\pi(k_1 l_1 + k_2 l_2 + k_3 l_3)} \\ &= \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} e^{-i2\pi(k_1 l_1 + k_2 l_2 + k_3 l_3)} \\ &= \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} (e^{-i2\pi k_1 l_1} \cdot e^{-i2\pi k_2 l_2} \cdot e^{-i2\pi k_3 l_3}) \\ &= \sum_{l_1} e^{-i2\pi k_1 l_1} \sum_{l_2} e^{-i2\pi k_2 l_2} \sum_{l_3} e^{-i2\pi k_3 l_3} \\ &= \sum_{h_1} \delta(k_1 - h_1) \sum_{h_2} \delta(k_2 - h_2) \sum_{h_3} \delta(k_3 - h_3) \\ &= \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} \delta(k_1 - h_1) \delta(k_2 - h_2) \delta(k_3 - h_3) \\ &= \sum_{h_1, h_2, h_3} \delta(k_1 - h_1) \delta(k_2 - h_2) \delta(k_3 - h_3) \\ &= \sum_{\vec{K}_h} \delta(\vec{k} - \vec{K}_h) \end{aligned}$$

其中, h_1, h_2, h_3 为整数, 且：

$$\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

\vec{K}_h 决定了一个无穷分立结点的集合, 称为由 \vec{R}_l 决定的正点阵的倒点阵, $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 称为倒点阵的基矢。 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 在倒空间围城的平行六面体称为倒点阵的初基元胞, 它在倒空间所占体积为：

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

倒点阵的性质

(1) 正、倒点阵基矢正交

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

正、倒格矢满足：

$$\begin{aligned}
\vec{K}_h \cdot \vec{R}_l &= h_i \vec{b}_i \cdot l_j \vec{a}_j \\
&= h_i l_j 2\pi \delta_{ij} \\
&= 2\pi h_i l_i \\
&= 2\pi (h_1 l_1 + h_2 l_2 + h_3 l_3) \\
&= 2\pi n, \quad n \in \mathbb{N}
\end{aligned}$$

(2) 倒点阵元胞体积反比于正点阵元胞体积

$$\begin{aligned}
\Omega^* &= \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \\
&= (2\pi)^3 \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]}{[\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)]^3} \\
&= (2\pi)^3 \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \{[\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]\vec{a}_1 - [\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]\vec{a}_3\}}{[\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)]^3} \\
&= (2\pi)^3 \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]\vec{a}_1}{[\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)]^3} \\
&= \frac{(2\pi)^3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\
&= \frac{(2\pi)^3}{\Omega}
\end{aligned}$$

(3) 正点阵是它本身倒点阵的倒点阵

(4) 布里渊区

倒点阵的 W-S 元胞称为**第一布里渊区**。

(5) 倒点阵保留了正点阵的全部宏观对称性。

正、倒格子有相同的点群对称性。

(6) 正点阵的一族晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 垂直于倒格矢 $\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$, 且晶面间距 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 与倒格矢 $\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 的关系为:

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_h|}$$

(7) 正点阵的周期函数可以按倒格矢 \vec{K}_h 展开为傅里叶级数。

若 $V(\vec{r})$ 是正点阵的周期函数, 即:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_l)$$

则 $V(\vec{r})$ 可展为：

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_h} V(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}}$$
$$V(\vec{K}_h) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

其中， Ω 是正点阵初基元胞的体积。

晶体的宏观对称性

要描述晶体的宏观对称性，就是要考察它所具有的刚性对称操作，包括绕某轴的转动操作和对某点的反演操作，以及它们的组合操作，这称为宏观对称操作，又称为点对称操作。

点对称操作是对晶体作一定的几何变换，它使晶体中的某一点 $\vec{r}(x_1, x_2, x_3)$ 通过矩阵变换，变换到 $\vec{r}'(x'_1, x'_2, x'_3)$ ：

$$\vec{r}'(x'_1, x'_2, x'_3) = A\vec{r}(x_1, x_2, x_3)$$

这种变化有以下结论：

(1) 这种几何变换是正交变换 $A^T A = I$

这是因为点对称变换是一种刚性操作，变换前后，晶体中任意两点间距离不变，即：

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2$$

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = \vec{r}' \cdot \vec{r}'$$

$$\begin{aligned}\vec{r}^T \vec{r} &= \vec{r}'^T \vec{r}' \\ &= (A\vec{r})^T (A\vec{r}) \\ &= \vec{r}^T A^T A \vec{r}\end{aligned}$$

于是：

$$A^T A = I$$

其中， I 是单位矩阵。上式说明， A 是正交矩阵，其行列式 $|A| = \pm 1$

(2) 若一个晶体在某正交变换下不变，就称这个变换是晶体的一个对称操作

(3) 要描述一个晶体的对称性就是要列举它所具有的全部对称操作，一个晶体所具有的对称操作越多，表明它的对称性越高。

(4) 三维晶体的正交变换总可以表示为绕某一轴的旋转、对某中心的反演和它们的组合。基本道德变换矩阵可表示为：

绕 x 轴的旋转，设旋转角为 θ ：

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, |A| = 1$$

中心反演：

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, |A| = -1$$

对称素

对称素就是一个物体借以进行对称操作的一根轴、一个平面或一个点

(1) 若一个物体绕某轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 及其倍数不变，则称该轴为 n 次旋转轴，记为 n

(2) 若一个物体对某点反演不变，则称 这个点为对称心（或反演心），记为 i

(3) 若一个物体绕某轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 后再反演不变，则称该轴为 n 次旋转反演轴（或象转轴），记为 \bar{n}

平移对称性对宏观对称性的限制

晶体受到原子规则排列的严格限制，只能具有有限个数的宏观对称操作或对称素，对称素的组合也是一定的，称为**宏观对称性的破缺**。

晶体可能具有的对称素

$$n = 1 - 2 \cos \theta$$

n 只能取 $-1, 0, 1, 2, 3$ ，对应的 θ 分别为 $0(\text{or } 2\pi), 2\pi/6, 2\pi/4, 2\pi/3, 2\pi/2$ ，由此可见，晶体只可能具有 $1, 2, 3, 4, 6$ 次旋转轴，不能具有 5 次或 6 次以上的旋转轴。

同理也只能有 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 旋转反演轴

(1) $\bar{1}$ 就是对称心 i ，即 $\bar{1} = i$

(2) $\bar{2}$ 就是垂直于该轴的对称镜面，即 $\bar{2} = m$

(3) $\bar{3}$ 等价于一个 3 次轴加上对称心, 即 $\bar{3} = 3 + i$

(4) $\bar{6}$ 等价于 3 次轴加上垂直于该轴的对称面, 即 $\bar{6} = 3 + m$

(5) 具有 $\bar{4}$ 的晶体既没有 4 次轴, 也没有 4 次轴, 也没有对称心 i , 但包括一个与它重合的 2 次轴。典型的闪锌矿就具有这种对称性。

综上, 晶体的宏观对称性就只有 8 种独立的对称素, 它们是:

$$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}(i), \bar{2}(m), \bar{4}$$

对称素的组合规则

(1) 若晶体具有两个 2 次轴, 它们之间的夹角只能是 $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$

(2) 晶体不可能有多于一个 6 次轴, 也不可能有一个 6 次轴与一个 4 次轴相交。

晶体点阵和结构的分类

7 个晶系

点阵按宏观对称性可分为 7 类。任何一种晶体结构分属 7 个晶系之一。

三斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

只有对称素 E, i , 包含 2 个群元素。

单斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} \neq \gamma$$

有一个 2 次轴和 i , 包含 4 个群元素。

正交晶系

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

有三个个 2 次轴和 i , 包含 8 个群元素。

四方晶系

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

有一个 4 次轴、四个 2 次轴和 i , 包含 16 个群元素。

六角晶系

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \quad \gamma = \frac{2\pi}{3}$$

有一个 6 次轴, 六个 2 次轴, 包含 24 个群元素。

立方晶系

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

有三个 4 次轴, 四个 3 次轴, 六个 2 次轴。包含 48 个群元素。是晶体的最高对称点群。

三角晶系

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$$

有一个 3 次轴, 三个 2 次轴和 i , 包含 12 个群元素。

14 种点阵

加体心

加面心

加底心

晶体结构的 32 种点群

230 种空间群

晶体X射线衍射

布拉格反射公式

假设入射波从晶体中的平行原子平面作镜面反射，由于 X 射线有足够穿透能力，因此有足够多的原子平面参与反射。当来自这些原子面的反射发生相长干涉时，获得足够强的衍射束。

设晶面间距为 d ，当相邻平面反射光光程差为 X 射线波长的整数倍时发生相长干涉，此时得到布拉格公式：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

劳厄方程

晶体 X 射线主要是 X 射线与晶体中原子**核外电子**相互作用的结果。

假设散射势正比于晶体中电子密度，即：

$$V(\vec{r}) = cn(\vec{r})$$

令光子的平面波态为：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

初态 $\psi_{\vec{k}}$ 和末态 $\psi_{\vec{k}'}$ 之间的跃迁矩阵元为：

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle &= \int \psi_{\vec{k}'}^* V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}} d^3 \vec{r} \\ &= \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} cn(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \\ &= c \int n(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \end{aligned}$$

X 射线的散射振幅正比于跃迁概率，在 \vec{k}' 方向散射波的振幅可写为：

$$u_{\vec{k}\vec{k}'} = c \int n(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}$$

若取 $n(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$ ，即整个空间中只有原点有一个点电荷，则：

$$u_{\vec{k}\vec{k}'} = c \int \delta(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} = c$$

可以看出，系数 c 相当于一个点电荷的散射幅。

假设晶体中所有原子精确地位于点阵所确定的格点上，则有 $n(\vec{r} + \vec{R}_l) = n(\vec{r})$ ，则可将 $n(\vec{r})$ 展开成傅里叶级数：

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h\cdot\vec{r}}$$

$$n(\vec{K}_h) = \int_V n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

其中 V 是晶体的体积

于是：

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}\vec{k}'} &= c \int n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= c \int \left(\frac{1}{V} \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h\cdot\vec{r}} \right) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \frac{c}{V} \int \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \frac{1}{V} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \end{aligned}$$

当晶体的体积足够大，有：

$$\frac{1}{V} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} = \delta_{\vec{k}'-\vec{k}, \vec{K}_h}$$

于是：

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}\vec{k}'} &= c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \frac{1}{V} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}'-\vec{k}, \vec{K}_h} \end{aligned}$$

$$u_{\vec{k}\vec{k}'} = c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h}$$

$$n(\vec{K}_h) = \int_V n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

这就是劳厄定理。一组倒格矢 \vec{K}_h 确定可能的 X 射线反射，衍射强度正比于电子密度分布函数 $n(\vec{r})$ 的傅里叶分量 $n(\vec{K}_h)$

若固定 \vec{k} ，即入射光束是单色且方向一定的平行光，那么当且仅当 \vec{k}' 满足下式时，才可以观察到衍射束：

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h$$

上式称为**劳厄方程**。其中， \vec{K}_h 是某个倒格矢，此时：

$$I_{\vec{k}\vec{k}'} = |u_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 = c^2 |n(\vec{K}_h)|^2$$

由劳厄方程推导布拉格公式

假设散射是弹性散射，则散射前后波矢大小不变，即： $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$

$$\begin{cases} \vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h \\ |\vec{k}'|^2 = |\vec{k}|^2 \end{cases}$$

从中消去 \vec{k}' 得：

$$2\vec{k} \cdot \vec{K}_h + K_h^2 = 0$$

设 \vec{k} 和 \vec{k}' 之间的夹角为 2θ ，则：

$$2 \frac{1}{|\vec{K}_h|} \sin \theta = \frac{1}{|\vec{k}|}$$

设 $\vec{K}_{h'}$ 是 \vec{K}_h 方向最短的倒格矢，则 $\vec{K}_h = n\vec{K}_{h'}$

结合 $d = \frac{2\pi}{|\vec{K}_{h'}|}$, $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$, $\vec{K}_h = n\vec{K}_{h'}$ ，代入上面方程，得：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

这就是布拉格公式。

原子散射因子和几何结构因子

点散射模型

$$u_{\vec{k}\vec{k}'} = c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h}$$

$$n(\vec{K}_h) = \int_V n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

点散射模型认为，每一个正点阵的结点上有一个电子，则电子密度分布函数为：

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

其展为傅里叶级数的系数为：

$$\begin{aligned} n(\vec{K}_h) &= \int \left(\sum_{\vec{R}_l} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) \right) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{R}_l} \int \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{R}_l} e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{R}_l} \\ &= \sum_{\vec{R}_l} e^{-i2\pi n} \\ &= N \end{aligned}$$

上面推导中， n 为整数， N 为晶体中的元胞数

此时，散射波的振幅为：

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}\vec{k}'} &= c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h} \\ &= c \sum_{\vec{K}_h} N \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h} \\ &= \begin{cases} cN, & \text{当 } \vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h \\ 0, & \text{其他情况} \end{cases} \end{aligned}$$

$$I_{\vec{k}\vec{k}'} = |u_{\vec{k}\vec{k}'}|^2$$

原子散射模型

假设每个正点阵的结点上有一个原子,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} \rho(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

$\rho(\vec{r} - \vec{R}_l)$ 表示 \vec{R}_l 格点上原子的电子密度

此时:

$$n(\vec{K}_h) = \sum_{\vec{R}_l} \int \rho(\vec{r} - \vec{R}_l) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

令 $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_l$, 则有:

$$\begin{aligned} n(\vec{K}_h) &= \sum_{\vec{R}_l} e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{R}_l} \int \rho(\vec{\xi}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{\xi}} d^3\vec{\xi} \\ &= N f(\vec{K}_h) \end{aligned}$$

其中,

$$f(\vec{K}_h) \equiv \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

称为原子散射因子

此时, 散射波的振幅为:

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}\vec{k}'} &= \sum_{\vec{K}_h} c N f(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h} \\ &= \begin{cases} c N f(\vec{K}_h), & \text{当 } \vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h \\ 0, & \text{其他情况} \end{cases} \end{aligned}$$

几何结构因子

$$u_{\vec{k}\vec{k}'} = c \sum_{\vec{K}_h} n(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h}$$

$$n(\vec{K}_h) = \int_V n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

对于复式晶格，每个元胞中不止一个原子，此时

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} \sum_i \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i)$$

其中， \vec{r}_i 是元胞中第 i 个原子相对结点 \vec{R}_l 的位矢， ρ_i 是一个函数

$$\begin{aligned} n(\vec{K}_h) &= \int n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \int \left(\sum_{\vec{R}_l} \sum_i \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i) \right) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{R}_l} \sum_i \int \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \end{aligned}$$

令 $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i$

$$\begin{aligned} n(\vec{K}_h) &= \sum_{\vec{R}_l} \sum_i \int \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{R}_l} e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{R}_l} \sum_i e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}_i} \int \rho_i(\vec{\xi}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{\xi}} d^3\vec{\xi} \\ &= N \sum_i f_i(\vec{K}_h) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}_i} \\ &= NF(\vec{K}_h) \end{aligned}$$

其中，

$$f_i(\vec{K}_h) = \int \rho_i(\vec{\xi}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{\xi}} d^3\vec{\xi}$$

$$F(\vec{K}_h) = \sum_i f_i(\vec{K}_h) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}_i}$$

$F(\vec{K}_h)$ 称为几何结构因子， $f_i(\vec{K}_h)$ 是元胞中第 i 个原子的原子散射因子

散射波振幅为：

$$\begin{aligned}
u_{\vec{k}\vec{k}'} &= \sum_{\vec{K}_h} cn(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}-\vec{k}', \vec{K}_h} \\
&= \sum_{\vec{K}_h} cNF(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}-\vec{k}', \vec{K}_h} \\
&= \begin{cases} cNF(\vec{K}_h), & \text{当 } \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}_h \\ 0, & \text{其他情况} \end{cases}
\end{aligned}$$

当 $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}_h$ 时,

$$I_{\vec{k}\vec{k}'} = |u_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 = c^2 N^2 |F(\vec{K}_h)|^2$$

几何结构因子表示基元中所有原子的散射幅与一个点电荷散射幅之比

可以用正点阵和倒点阵的基矢将 \vec{r}_i 和 \vec{K}_h 表示为:

$$\vec{r}_i = x_{i1}\vec{a}_1 + x_{i2}\vec{a}_2 + x_{i3}\vec{a}_3$$

$$\vec{K}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$$

几何结构因子可以写为:

$$\begin{aligned}
F(\vec{K}_h) &= \sum_i f_i(\vec{K}_h) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}_i} \\
&= \sum_i f_i(\vec{K}_h) e^{-2\pi i(h_1 x_{i1} + h_2 x_{i2} + h_3 x_{i3})}
\end{aligned}$$

消光条件

根据方程

$$u_{\vec{k}\vec{k}'} = \sum_{\vec{K}_h} cNF(\vec{K}_h) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{K}_h}$$

可知, 即使在满足劳厄方程 $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h$ 时, 若几何结构因子 $F(\vec{K}_h) = 0$, 则也可能导致衍射幅为零。也就是说, 几何结构因子能使空间点阵所允许的某些反射抵消, 称为**衍射消光**。

以 CsCl 晶体为例, 每个初基元胞有 A, B 两类原子, 其位矢为:

$$\vec{r}_i : A(0, 0, 0), \quad B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

几何结构因子:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{K}_h) &= \sum_i f_i(\vec{K}_h) e^{-2\pi i(h_1 x_{i1} + h_2 x_{i2} + h_3 x_{i3})} \\
 &= f_A(\vec{K}_h) + f_B(\vec{K}_h) e^{-i\pi(h_1 + h_2 + h_3)} \\
 &= \begin{cases} f_A(\vec{K}_h) + f_B(\vec{K}_h), & \text{当 } h_1 + h_2 + h_3 = \text{偶数} \\ f_A(\vec{K}_h) - f_B(\vec{K}_h), & \text{当 } h_1 + h_2 + h_3 = \text{奇数} \end{cases}
 \end{aligned}$$

金属 Na 晶体，具有**体心立方结构**，单胞形式与 CsCl 结构相同，只是单胞的顶角与体心位置都是 Na 原子。其结构因子：

$$F(\vec{K}_{hkl}) = \begin{cases} 2f_{\text{Na}}(\vec{K}_{hkl}) & , \text{当 } h + k + l = \text{偶数} \\ 0 & , \text{当 } h + k + l = \text{奇数} \end{cases}$$

面心立方结构：

$$F_{hkl} = \begin{cases} 4f & , h, l, k \text{ 全为奇数或全为偶数} \\ 0 & , \text{其他} \end{cases}$$

金刚石结构：

$$I_{hkl} \propto \begin{cases} |8f_c|^2 & \text{当 } h + k + l = 4n, \text{ 且 } h, k, l \text{ 全为偶数时} \\ |4\sqrt{2}f_c|^2 & \text{当 } h, k, l \text{ 为奇数时} \\ 0 & \text{其它情况时} \end{cases}$$

埃瓦尔德构图法

在倒空间取一倒结点为原点 O ，以入射波矢 \vec{k} 的末端为球心， $|\vec{k}|$ 为半径画一个球。若除原点外，还有一些倒格点落在球面上，将存在一些 \vec{k}' 满足劳厄方程 $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h$

劳厄法

采用**非单色**（连续）X 射线以**固定方向**入射到单晶样品上。

旋转晶体法

采用**单色** X 射线，也就是固定 \vec{k} 的大小。旋转晶体相对于改变 \vec{k} 的方向。

粉末法

采用平行单色光 (\vec{k} 固定)

第2章 晶体的结合

原子的负电性

原子的电离能

基态原子失去一个价电子所需要的能量称为原子的**电离能**。

原子的亲合能

原子的亲合能是一个基态中性原子得到一个电子成为负离子所释放出的能量。

原子的负电性

原子的**负电性**是描述组成化合物分子的**原子吸引电子强弱**的物理量。

$$\text{负电性} = \frac{K_m}{2} (\text{电离能} + \text{亲合能})$$

晶体结合的类型

金属键结合

周期表中最左端的 IA 族元素 Li, Na, K, Rb, Cs 具有最低的负电性，它们的晶体是最典型的金属，其结合称为金属键结合或金属键。

负电性很小的元素结合成晶体时，价电子倾向于共有化，在整个晶体中游荡。

共价键结合

负电性较强的元素结合成晶体时，多采用共价键结合。

共价键是一种强健，成键电子很难被激发而游离，因此共价键晶体多是绝缘体或半导体。

共价键

sp^3 杂化

极性共价键

离子键结合

当两个负电性相差很大的元素结合时，成键电子全部和大部分从一种原子迁移到另一种原子上，形成正、负粒子。这种依靠正、负离子间库仑吸引的结合称为离子键。

范德瓦尔斯键结合

原子和分子间存在着一种**很弱**的相互作用，称为范德瓦尔斯力。

氢键结合

氢键是弱键

混合键结合

结合能

实验和理论相结合的唯一方法

结合能

定义原子结合成晶体后释放的能量 W 为**结合能**。

晶体的内能 U 是系统的总能量，即动能与势能之和。

若把分散原子的总能量作为能量的零点，由能量守恒：

$$0 = U + W$$

于是：

$$U = 0 - W = -W$$

晶体的内能可以写为吸引势能与排斥势能之和：

$$U = \text{吸引势能} + \text{排斥势能}$$

排斥势能表现为系统的动能，是一种短程相互作用， > 0

吸引势能是长程相互作用， < 0

这样，总的内能函数曲线才有极小点，极小值点为晶体的平衡体积 V_0

热一：

$$dU = TdS - pdV$$

$T = 0$:

$$dU = -pdV$$

$$\left. \frac{dU}{dV} \right|_{V=V_0} = 0$$

晶体的体弹模量

$$B \equiv -V \frac{dp}{dV}$$

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}$$

体弹模量是晶体刚性的一种度量。体积弹性模量越高，晶体刚性越大。

离子晶体的结合能

静电吸引势

以 NaCl 晶体为例，设原点处为一正离子，正负离子间距为 r

任一离子与原点距离为：

$$(n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}$$

其中, n_1, n_2, n_3 为整数。

一对正负离子（或一个元胞）的平均库仑能为：

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{r}$$

此能量是离子晶体平均每一个元胞所具有的长程库仑吸引势，称为**马德隆能**。

其中,

$$\alpha \equiv - \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}}$$

求和不包括 $n_1 = n_2 = n_3 = 0$

称为马德隆常数, 它完全取决于晶体结构, 是一个无量纲量。 $\alpha > 0$

重叠排斥能

对于 NaCl 结构, 只考虑最近邻离子电子云的重叠, 一对离子 (或一个元胞) 的平均排斥能为:

$$\frac{6b}{r^n}$$

离子晶体的结合能

设晶体有 N 个元胞, 则晶体的内能函数:

$$U = N \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{r} + \frac{6b}{r^n} \right) = N \left(-\frac{A_1}{r} + \frac{A_n}{r^n} \right)$$

对于 NaCl 结构,

$$V = 2Nr^3, \quad dV = 6Nr^2 dr$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dU}{dV} \right|_{V=V_0} &= \left. \frac{dU}{dr} \frac{dr}{dV} \right|_{V=V_0} \\ &= \frac{N}{6Nr_0^2} \left(\frac{A_1}{r_0^2} - \frac{nA_n}{r_0^{n+1}} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\frac{A_n}{A_1} = \frac{1}{n} r_0^{n-1}$$

$$\begin{aligned} B &= V \left. \frac{d^2U}{dV^2} \right|_{V=V_0} \\ &= \frac{(n-1)\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 18r_0^4} \end{aligned}$$

晶体结合能:

$$\begin{aligned}
 W &= -U(r_0) \\
 &= \frac{NA_1}{r_0} \left(1 - \frac{1}{r_0^{n-1}} \frac{A_n}{A_1} \right) \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N\alpha e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)
 \end{aligned}$$

NaCl 结构马德隆常数的计算

惰性气体晶体的结合能

惰性气体依靠范德瓦尔斯键结合成晶体。

$$V(r) = -\frac{A_6}{r^6} + \frac{A_{12}}{r^{12}}$$

令：

$$4\epsilon\sigma^6 = A_6, \quad 4\epsilon\sigma^{12} = A_{12}$$

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

上式称为**伦纳德-琼斯势**。 ϵ 表示势能的强度， σ 表示相互作用力程。

晶格动力学和晶体的热学性质

简正模和格波

微振动理论——简正模

设晶体包含 N 个原子，有 $3N$ 个自由度，对应 $3N$ 个位移矢量分量 $u_i (i = 1, 2, \dots, 3N)$ ，它表示原子对平衡位置的偏离。

引入约化坐标 $q_i = \sqrt{m_i} u_i$ ，其中 m_i 是 u_i 对应原子的质量。

系统的哈密顿量为：

$$\begin{aligned}
 H &= T + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \text{高次项}
 \end{aligned}$$

取平衡位置势能 $V(0) = 0$ ，再考虑到在平衡位置势场的一阶导数为零，再略去高次项，仅保留二次项，得：

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \lambda_{ij} q_i q_j$$

其中, $\lambda_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$ 称为力常数

$L = T - V$ ，于是得到与 q_i 共轭的动量：

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

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

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

令：

$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})^T$$

$$\dot{\mathbf{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N})^T$$

$$\lambda = (\lambda_{ij})_{3N \times 3N}$$

这样定义的 λ 是个对称方阵，其本征值是实数。

哈密顿量可表达为：

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

根据线性代数，对于一个实对称方阵 λ ，总能找到一个正交矩阵 \mathbf{A} ，使 $\mathbf{A}^{-1} \lambda \mathbf{A} = \omega^2$ ，其中， ω^2 是对角方阵：

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

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

正交矩阵 \mathbf{A} 满足 $\mathbf{A}^T \mathbf{A} = \mathbf{I}$, 即 $\mathbf{A}^T = \mathbf{A}^{-1}$, 或者说矩阵元满足:

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

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

构造一个列向量:

$$\mathbf{Q} \equiv \mathbf{A}^{-1} \mathbf{q}$$

其中, $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N})^T$, 元素 Q_j 称为**简正坐标**。

两边左乘 \mathbf{A} 得到:

$$\mathbf{A} \mathbf{Q} = \mathbf{q}$$

两边同时对时间求导得到:

$$\mathbf{A} \dot{\mathbf{Q}} = \dot{\mathbf{q}}$$

则哈密顿量可重新表达为:

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

类似地，拉格朗日量可重新表达为：

$$L = \frac{1}{2} \sum_j (\dot{Q}_j^2 - \omega_j^2 Q_j^2)$$

Q_j 是新构造的广义坐标，其对应的广义动量 P_j ：

$$\begin{aligned}
P_j &\equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j} \\
&= \dot{Q}_j
\end{aligned}$$

于是正则方程

$$\dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j}$$

可重新表达为：

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

其中，

$$\mathbf{Q} \equiv \mathbf{A}^{-1} \mathbf{q}$$

Q_j 是列向量 \mathbf{Q} 的第 j 个元素。

\mathbf{A} 由 λ 的 $3N$ 个线性无关的特征向量组成。

ω^2 由 λ 的 $3N$ 个特征值组成, 是个对角矩阵。

这就完成了解耦。

(1) 在简谐近似下, 可以通过引入简正坐标使系统的哈密顿量对角化, 将 $3N$ 个耦合的微振动方程变为 $3N$ 个独立的谐振子方程。

(2) 每个谐振子以特定的频率 ω_j 振动, 它描述体系的集体振动 ($3N$ 个 q_i 同时参与的振动), 称为体系的一个**简正模**。

方程

$$\ddot{Q}_j + \omega_j^2 Q_j = 0$$

的一个复数解为:

$$\tilde{Q}_j = C_j e^{-i\omega_j t}$$

根据 $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{A}^{-1}\mathbf{q} \implies \mathbf{q} = \mathbf{A}\mathbf{Q}$ 可以得到:

$$\begin{aligned} q_i &= \Re\left\{\sum_j a_{ij} \tilde{Q}_j\right\} \\ &= \Re\left\{\sum_j C_j a_{ij} e^{-i\omega_j t}\right\} \end{aligned}$$

可见 $3N$ 个 q_i 都有频率为 $\omega_j, (j = 1, 2, \dots, 3N)$ 的简谐振动分量。

(3) 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。

上面是经典理论, 若要过渡到量子理论, 只需将 P_j 和 Q_j 看成算符:

$$\begin{aligned} \hat{P}_j &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_j} \\ \hat{Q}_j &= Q_j \end{aligned}$$

哈密顿算符:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} \sum_j (\hat{P}_j^2 + \omega_j^2 \hat{Q}_j^2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \omega_j^2 Q_j^2 \right) \end{aligned}$$

定态薛定谔方程:

$$\hat{H}\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = E\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N})$$

即：

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

设：

$$\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = \varphi(Q_1)\varphi(Q_2)\cdots\varphi(Q_{3N})$$

$$E = \sum_{j=1}^{3N} \varepsilon_j$$

分离变量得：

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

这是一个谐振子方程，其解为：

$$\varepsilon_j = \left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j$$

$$\varphi_{n_j}(Q_j) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^{n_j}n_j!}} \left(\frac{\omega_j}{\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_{n_j}(\xi), \quad \xi = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} Q_j$$

格波

上面的推导仅用到了微振动的知识，还没用到任何固体物理的知识。

一般地，频率为 ω_j 的简正模可以写为：

$$u_i(t) = u(\vec{r}_i)e^{-i\omega_j t}$$

考虑简单晶格，每个格点上只有一个原子，

$$\vec{r}_i = \vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$$

设坐标原点格点上原子的振动分量可以写为：

$$A_{j\sigma}e^{-i\omega_j t}, \quad \sigma = 1, 2, 3, j = 1, 2, \cdots, 3N, \quad u(\vec{0}) = A_{j\sigma}$$

其中， $A_{j\sigma}$ 为该原子在偏振方向 $\sigma(1, 2, 3)$ 的振幅。

由晶格的平移对称性，每个原子在相同偏振方向的振幅 $u(\vec{R}_l)$ 必须相同，但可相差一个相位因子 $\lambda(\vec{r})$ ，于是 $u(\vec{r})$ 应是一个周期函数：

$$u(\vec{a}_1) = \lambda(\vec{a}_1)u(\vec{0}) \implies u(l_1\vec{a}_1) = \lambda^{l_1}(\vec{a}_1)u(\vec{0})$$

$$u(\vec{a}_2) = \lambda(\vec{a}_2)u(\vec{0}) \implies u(l_2\vec{a}_2) = \lambda^{l_2}(\vec{a}_2)u(\vec{0})$$

$$u(\vec{a}_3) = \lambda(\vec{a}_3)u(\vec{0}) \implies u(l_3\vec{a}_3) = \lambda^{l_3}(\vec{a}_3)u(\vec{0})$$

任一格点 \vec{R}_l 上原子的振幅：

$$u(\vec{R}_l) = \lambda^{l_1}(\vec{a}_1)\lambda^{l_2}(\vec{a}_2)\lambda^{l_3}(\vec{a}_3)u(\vec{0})$$

其中，

$$|\lambda(\vec{a}_1)| = |\lambda(\vec{a}_2)| = |\lambda(\vec{a}_3)| = 1$$

且：

$$\lambda(\vec{a}_i + \vec{a}_j) = \lambda(\vec{a}_i)\lambda(\vec{a}_j)$$

可以猜到：

$$\lambda(\vec{a}_i) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{a}_i}$$

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

周期晶格中的类波解：

$$A_{j\sigma} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}_l - \omega_j t)} = A_{\vec{q}\sigma} e^{i[\vec{q}\cdot\vec{R}_l - \omega(\vec{q})t]}, \quad j \rightarrow \vec{q}$$

\vec{q} 就是通常意义上的波矢。

ω 和 \vec{q} 的关系 $\omega = \omega(\vec{q})$ 称为色散关系。

若要求色散关系的具体表达式，只要先写出格波解，再把格波解代入运动方程，就可得到色散关系。

波的振幅只在格点的原子上定义，这种波称为**格波**。

一个包括 $3N$ 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。

一维单原子链振动

一维简单晶格，每个初基元胞中只包含一个原子，质量为 m ，平衡时相邻原子间距离为 a ，原子链沿链长方向作纵振动，偏离平衡位置的位移为 u_l , ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)

简谐近似：第 $l + p$ 个原子对第 l 个原子的作用力正比于它们的位移差 $u_{l+p} - u_l$

若只考虑最近邻原子之间的相互作用，第 l 个原子的运动方程：

$$m \frac{d^2 u_l}{dt^2} = \beta(u_{l+1} + u_{l-1} - 2u_l), \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

格波解：

$$u_l = A e^{i(qla - \omega t)}$$

代入运动方程，得色散关系：

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

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

格波的群速度

ω 和 q 的关系称为**色散关系**。

格波的**群速度**定义为：

$$v(q) \equiv \frac{d\omega(q)}{dq} = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a \cos\left(\frac{1}{2}qa\right)$$

群速度是介质中**能量传输的速度**。

频谱 $\omega(q)$ 是倒空间的周期函数：

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

当 $q = \frac{2h+1}{a}\pi$ 时，频率取极大值， $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ ，对应于系统的最大本征频率。

当 $q = \frac{2h}{a}\pi$ ，频率取极小值 $\omega_{\min} = 0$

在**长波极限**或**连续介质**的情况下， $q \rightarrow 0$ ，色散关系 $\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}aq\right) \right|$ 退化为：

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a q = c q$$

其中, $c = \sqrt{\frac{\beta}{m}}a$ 表示声速。它不依赖于频率, 也就是没有色散。

2) 一个确定的 q 和 $\omega(q)$ 确定系统的一个简正模

$$\frac{u_{l+p}}{u_l} = e^{iqpa}$$

通常用 $a_{lq} = \frac{1}{\sqrt{N}}e^{iqla}$ 表示系统的一个简正模

3) q 和 $q + K_h$ 代表同一振动模, $q \in 1^{\text{st}}\text{BZ}$

$$\omega(q + K_h) = \omega(q)$$

$$e^{i(q+K_h)la} = e^{iqla}$$

在布里渊区边界处, $q_{\max} = \frac{\pi}{a}$,

$$\begin{aligned} u_l &= Ae^{i(\frac{\pi}{a}la - \omega t)} \\ &= A(-1)^l e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

上解不代表行波, 而是一个驻波, 其群速度为零, 即:

$$v(q) = \sqrt{\frac{\beta}{m}}a \cos \frac{\pi}{2} = 0$$

周期结构中波的传播的主要特点: 频谱成带结构。

一个单原子链, 相当于**弹性波的低通滤波器**, 它的本征频率必须限制在 $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ 范围之内, 不存在 $\omega > \omega_{\max}$ 的本征频率, 这样的波不能在系统中传播。

玻恩-冯卡门条件

原子标号 l 增加 N 时, 振动必须复原:

$$A^{i(qla - \omega t)} = Ae^{i[q(l+N)a - \omega t]} \implies qNa = 2\pi h, \quad h \in \mathbb{Z}$$

波矢 q 取分立值:

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

两个重要结论:

独立波矢数 = N (元胞数)

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

所有的独立模式构成正交完备集

$$\frac{1}{N} \sum_l e^{i(q-q')la} = \delta_{q,q'}$$

$$\frac{1}{N} \sum_q e^{iq(l-l')a} = \delta_{l,l'}$$

简正坐标

晶格振动本征解：

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

原子的一般运动是所有格波的叠加：

$$\begin{aligned} u_l &= \sum_q u_{lq} \\ &= \sum_q A_q e^{i[qla - \omega(q)t]} \\ &= \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q \sqrt{Nm} A_q e^{-i\omega(q)t} \cdot e^{iqla} \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{iqla} \\ \sqrt{m} u_l &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q_q(t) e^{iqla} \end{aligned}$$

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

(2) 简正坐标的定义：

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

$Q_q(t) = \sqrt{Nm} A_q e^{-i\omega(q)t}$ 就是简正坐标

坐标变换矩阵元：

$$a_{lq} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{iqla}$$

系统哈密顿量：

$$H = \frac{1}{2} \sum_{q \in 1^{\text{st}} \text{BZ}} [\dot{Q}_q \dot{Q}_q^* + \omega^2(q) Q_q Q_q^*]$$

一维双原子链

由质量 $m_1, m_2 (m_1 > m_2)$ 的原子构成，假设系统有 N 个元胞，每个元胞中有 2 个不同的原子，晶格常量为 a ,

$$\omega_{\pm}^2(q) = \beta \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}aq\right)} \right\}$$

轻重原子的振幅之比和复相位：

$$\alpha_{\pm} = \left(\frac{B}{A}\right)_{\pm} = -\frac{m_1 \omega_{\pm}^2(q) - 2\beta}{\beta(1 + e^{-iqa})}$$

色散曲线有两支，一个确定的 q 对应两个不同的频率 $\omega_{\pm}(q)$ ，对于每一支都有：

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

于是独立的 q 可限制在第一布里渊区：

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

$\omega_{-}(q)$ 称为声学支

$\omega_{+}(q)$ 称为光学支

对于声学支，当 $q \rightarrow 0^{+}$,

$$\omega_{-}(q) = \sqrt{\frac{\beta}{2(m_1 + m_2)}} a q = c q$$

$$\alpha_{-} = \left(\frac{B}{A}\right)_{-} \approx 1$$

此时，波的群速等于相速，表现为长波长弹性波。纵弹性波与声波是等同的。长声学波的轻重原子的振幅和复相位相同，它表示**元胞质心的运动**。

对于光学支，当 $q \rightarrow 0^+$,

$$\omega_+(q) \approx \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$$

$$\alpha_+ \approx -\frac{m_1}{m_2}$$

长光学波的轻重原子反向振动，而质心不动。

当 $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$,

对一个包含 N 个元胞的有限双原子链，由玻恩-冯卡门条件得：

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

三维晶格振动

三维格波特性

设晶体中有 N 个元胞，每个元胞中有 n 个原子。

晶格位移矢量 $u_{lj\sigma}$ 表示第 l 个元胞中第 j 个原子极化方向为 σ 的位移，令该原子的质量的为 m_j ($l = 1, 2, \dots, N, j = 1, 2, \dots, n, \sigma = 1, 2, 3$)

系统有 $3nN$ 个自由度，每个元胞中有 $3n$ 个自由度。

$$\lambda_{lj\sigma, l'j'\sigma'} \equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{lj\sigma} \partial u_{l'j'\sigma'}} \right|_0$$

称为原子间的力常数。

$$\lambda_{lj\sigma, l'j'\sigma'} = \lambda_{jj'\sigma\sigma'}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})$$

格波解：

$$u_{lj\sigma} = A_{j\sigma\vec{q}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega t)}$$

动力学方程为：

$$m_j \omega^2 A_{j\sigma\vec{q}} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}_l - \omega t)} = \sum_{l'j'\sigma'} A_{j'\sigma'\vec{q}} \lambda_{j\sigma j'\sigma'}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}_{l'} - \omega t)}$$

定义：

$$\lambda_{j\sigma j'\sigma'}(\vec{q}) \equiv \sum_l \lambda_{j\sigma j'\sigma'}(\vec{R}_l) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_l}$$

方程有解的条件为：

$$|\lambda_{j\sigma j'\sigma'}(\vec{q}) - \omega^2 m_j \delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'}|_{3n \times 3n} = 0$$

由此，可以解出 $3n$ 个色散关系 $\omega_s(\vec{q})$, $s = 1, 2, \dots, 3n$

其中，有 3 支声学波（元胞质心自由度），在布里渊区高对称点或连线上可以分为两支横波，一支纵波。

$3n - 3$ 支光学波（元胞内原子相对运动自由度），在布里渊区高对称点或连线上可以分为 $2(n - 1)$ 支横波和 $(n - 1)$ 支纵波。

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega_s(\vec{q} + \vec{K}_h)$$

独立的波矢应限制在一个倒格子元胞范围内，通常选择限制在第一布里渊区内。

玻恩-冯卡门边界条件

设晶体是一个规则的平行六面体，三条棱分别沿三个基矢 \vec{a}_i 方向，长度为 $N_i \vec{a}_i$ ，晶体包含元胞数为 $N = N_1 N_2 N_3$ ，晶体体积为 $V = N\Omega$

$$A_{j\sigma\vec{q}} e^{i[\vec{q}\cdot\vec{R}_l - \omega(\vec{q})t]} = A_{j\sigma\vec{q}} e^{i[\vec{q}\cdot(\vec{R}_l + N_i \vec{a}_i) - \omega(\vec{q})t]}$$

要求：

$$e^{i\vec{q}\cdot N_i \vec{a}_i} = 1$$

于是：

$$\vec{q} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3$$

$$-\frac{N_i}{2} < h_i \leq \frac{N_i}{2}$$

独立的波矢数 = N (元胞数)

$$\text{波矢密度} = \frac{N}{\Omega^*} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

一个独立的 \vec{q} 和 $\omega_s(\vec{q})$ 确定系统的一个独立的简正模，而一个 \vec{q} 可以对应 $3n$ 个不同的频率，对应于 $s = 1, 2, \dots, 3n$ ，所以：

$$\text{独立的格波（模式）数} = 3nN(\text{总自由度数})$$

格波量子——声子

一个独立的 \vec{q} 和 $\omega_s(\vec{q})$ 等价于简正坐标 $Q_{\vec{q}s}$ 描述的谐振子，其能量本征值为：

$$\varepsilon_{\vec{q}s} = (n_{\vec{q}s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{q})$$

格波的能量量子 $\hbar\omega_s(\vec{q})$ 定义为**声子**。

由于所有的简正模相互独立，于是在温度 T 时，每一个简正模的能量（期望值）仅依赖于它的频率 $\omega_s(\vec{q})$ 和平均声子占据数 $\langle n_{\vec{q}s} \rangle$

在温度 T 达到热平衡时， $\hbar\omega_s(\vec{q})$ 振子有 $n_{\vec{q}s}$ 个声子的概率：

$$P_{n_{\vec{q}s}} = e^{-\beta n_{\vec{q}s} \hbar\omega_s(\vec{q})} / \sum_{n_{\vec{q}s}} e^{-\beta n_{\vec{q}s} \hbar\omega_s(\vec{q})}$$

一个振子的平均声子占据数：

$$\begin{aligned} n_{\vec{q}s}(T) &= \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \\ &= \sum_{n_{\vec{q}s}} P_{n_{\vec{q}s}} n_{\vec{q}s} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \end{aligned}$$

$$U^V(T) = \sum_{\vec{q},s} \left[n_{\vec{q}s}(T) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_s(\vec{q})$$

$$n_{\vec{q}s}(T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/k_B T} - 1}$$

晶格比热容

声子态密度

在温度 T 下晶格平均内能：

$$U^V(T, V) = \sum_{\vec{q}, s} \left[n_{\vec{q}s}(T) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_s(\vec{q})$$
$$n_{\vec{q}s}(T) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\vec{q})/k_B T} - 1}$$

其中, $n_{\vec{q}s}(T)$ 表示温度为 T 时, 波矢为 \vec{q} , 频率为 $\omega_s(\vec{q})$ 的格波的平均声子数。求和对所有 $3nN$ 个模式求和, 也就是对 $3nN$ 个独立的格波求和。

$$C_V(T) = \left. \frac{\partial U^V(T, V)}{\partial T} \right|_V = \sum_{\vec{q}, s} C[\omega_s(\vec{q})]$$

其中,

$$C[\omega_s(\vec{q})] = k_B \frac{\left[\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T} \right]^2 e^{\hbar \omega_s(\vec{q})/(k_B T)}}{[e^{\hbar \omega_s(\vec{q})/(k_B T)} - 1]^2}$$

注意到, 玻恩-冯卡门边界条件下, 波矢 \vec{q} 在第一布里渊区内取分立值:

$$\vec{q} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3$$
$$-\frac{N_i}{2} < h_i \leq \frac{N_i}{2}$$

平均每 $\frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot (\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3}) = \frac{\Omega^*}{N} = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ 的波矢空间中的体积包含 1 个独立的波矢, 求和可用积分近似:

$$\begin{aligned}
C_V(T) &= \sum_{\vec{q},s} C[\omega_s(\vec{q})] \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{q}s} C[\omega_s(\vec{q})] \frac{(2\pi)^3}{V} \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\vec{q} \in 1^{\text{st}} \text{BZ}} C[\omega_s(\vec{q})] d^3\vec{q}
\end{aligned}$$

上面的积分形式上可化为对频率的积分：

$$C_V(T) = \int_0^{+\infty} \rho(\omega) C(\omega) d\omega$$

其中， $\rho(\omega)$ 称为声子态密度，它表示单位频率间隔内的格波模式数，满足总模式数等于总自由度数：

$$\int_0^{+\infty} \rho(\omega) d\omega = 3nN$$

利用 δ 函数的筛选性质， $\rho(\omega)$ 可写为：

$$\rho(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} \delta[\omega - \omega_s(\vec{q})] d^3\vec{q}$$

可以验证：

$$\begin{aligned}
\int_0^{+\infty} \rho(\omega) d\omega &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} d^3\vec{q} \int_0^{+\infty} \delta[\omega - \omega_s(\vec{q})] d\omega \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} d^3\vec{q} \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \Omega^* \\
&= 3nN
\end{aligned}$$

在 \vec{q} 空间，某一种确定的色散关系 $\omega_s(\vec{q})$ 表现为 \vec{q} 空间的标量场。标量场 $\omega_s(\vec{q})$ 为某一确定值 ω 的曲面称为等频率面，记为 S_ω 。也就是说：

$$S_\omega \equiv \{\vec{q} \mid \omega_s(\vec{q}) = \omega\}$$

$$d^3\vec{q} = dS_\omega dq_\perp$$

$$d\omega = |\nabla_{\vec{q}} \omega_s(\vec{q})| dq_\perp$$

态密度：

$$\begin{aligned}\rho(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} \delta[\omega - \omega_s(\vec{q})] d^3\vec{q} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int \delta[\omega - \omega_s(\vec{q})] dS_{\omega_s} dq_{\perp} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int \delta[\omega - \omega_s(\vec{q})] dS_{\omega} \frac{d\omega_s}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \iint \frac{dS_{\omega}}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}\end{aligned}$$

三维：

$$\rho_{3D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \iint_{\omega_s(\vec{q})=\omega} \frac{dS_{\omega}}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}$$

二维：

$$\rho_{2D}(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \sum_s \int_{\omega_s(\vec{q})=\omega} \frac{dl_{\omega}}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}$$

一维：

$$\rho_{1D}(\omega) = \frac{L}{2\pi} \sum_s \left. \frac{2}{|d\omega_s(q)/dq|} \right|_{\omega_s(\vec{q})=\omega}$$

爱因斯坦模型和爱因斯坦比热容

假定晶体中 nN 个原子以**同一确定频率**振动（实际上是把晶体中的各种振动简化为**单一的长光学波模**），长光学波模的振动频率几乎不依赖于波矢，

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega_E$$

ω_E 称为爱因斯坦频率

爱因斯坦声子态密度：

$$\begin{aligned}
\rho_E(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} \delta[\omega - \omega_s(\vec{q})] d^3\vec{q} \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\Omega^*} \delta(\omega - \omega_E) d^3\vec{q} \\
&= 3nN\delta(\omega - \omega_E)
\end{aligned}$$

爱因斯坦声子态密度是一峰值在 ω_E 处的 δ 函数

爱因斯坦比热容：

$$\begin{aligned}
C[\omega_s(\vec{q})] &= k_B \frac{\left[\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{k_B T} \right]^2 e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/(k_B T)}}{[e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/(k_B T)} - 1]^2} \\
C_V^E(T) &= \int_0^{+\infty} C(\omega) \rho(\omega) d\omega \\
&= \int_0^{+\infty} C(\omega) 3nN\delta(\omega - \omega_E) d\omega \\
&= 3nNC(\omega_E) \\
&= 3nNk_B \frac{\left[\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right]^2 e^{\hbar\omega_E/(k_B T)}}{[e^{\hbar\omega_E/(k_B T)} - 1]^2}
\end{aligned}$$

定义爱因斯坦温度：

$$T_E \equiv \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$$

高温极限, $T \gg T_E$,

$$C_V^E \approx 3nNk_B$$

低温极限, $T \ll T_E$,

$$C_V^E \approx 3nNk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega_E/(k_B T)}$$

爱因斯坦模型通常用于声子谱的**光学声子**部分近似。

德拜模型和德拜比热容

德拜将晶体作为连续介质处理，也就是考虑晶体中的长波长声学模，色散关系为：

$$\omega_s(\vec{q}) = c_s q$$

其中, $c_s = c_l, c_t$ 分别对应长波长的纵波和横波波速

德拜波矢由下式确定：

$$\frac{4\pi}{3} q_D^3 = \Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

解出德拜波矢：

$$q_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

定义平均声速：

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}$$

定义德拜截止频率：

$$\omega_D = \bar{c} q_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \bar{c}$$

当 $\omega \geq \omega_D$ 时, 认为 $\rho(\omega) = 0$

计算波矢空间中标量场 $\omega_s(\vec{q})$ 的梯度的模：

$$\begin{aligned} |\nabla \omega_s(\vec{q})| &= |c_s \vec{e}_q| \\ &= c_s \end{aligned}$$

德拜声子态密度：

当 $\omega \leq \omega_D$,

$$\begin{aligned}
\rho_D(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\omega_s(\vec{q})=\omega} \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|} \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{q=\omega/c_s} \frac{dS_\omega}{c_s} \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{4\pi(\omega/c_s)^2}{c_s} \\
&= \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \sum_s \frac{1}{c_s^3} \\
&= \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \\
&= \frac{3V\omega^2}{2\pi^2\bar{c}^3} \\
&= \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}, \quad \omega_D^3 = \frac{6\pi^2N}{V}\bar{c}^3
\end{aligned}$$

这里 $n = 1$ ，即一个元胞内只有一个原子，则色散关系有 3 支，两支横波，一支纵波

综上，德拜声子态密度为：

$$\rho_D(\omega) = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} & , \quad \omega \leq \omega_D, \quad \omega_D^3 = \frac{6\pi^2N}{V}\bar{c}^3 \\ 0 & , \quad \omega > \omega_D \end{cases}$$

于是可以计算德拜比容热：

$$\begin{aligned}
C_V^D &= \int_0^{+\infty} \rho_D(\omega) C(\omega) d\omega \\
&= \int_0^{\omega_D} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} \cdot k_B \frac{(\frac{\hbar\omega}{k_B T})^2 e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{[e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1]^2} d\omega \\
&= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \\
&= 3Nk_B f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)
\end{aligned}$$

其中, $\xi = \hbar\omega/(k_B T)$, $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$, $f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$

高温极限, $T \gg \theta_D$, $e^\xi \approx 1 + \xi$, $f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \approx 1$, 则:

$$C_V^D \approx 3Nk_B$$

低温极限, $T \ll \theta_D$, 积分上限可看作无穷, 则积分是个定值。

$$C_V^D \approx \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

能带论

Bloch 定理和 Bloch 波

平移算符

三个平移算符：

$$\hat{T}(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{a}_i)$$

平移算符彼此对易：

$$[\hat{T}(\vec{a}_i), \hat{T}(\vec{a}_j)] = \mathbf{0}$$

平移算符和正点阵周期势场中单电子哈密顿量对易：

$$[\hat{H}, \hat{T}(\vec{a}_i)] = \mathbf{0}$$

力学量完全集：

$$\{\hat{H}, \hat{T}(\vec{a}_1), \hat{T}(\vec{a}_2), \hat{T}(\vec{a}_3)\}$$

平移算符的本征值及其量子数

设 $\varphi(\vec{r})$ 是 $\hat{H}, \hat{T}(\vec{a}_i)$ 的共同本征函数, 即：

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E_n\varphi(\vec{r})$$

$$\hat{T}(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r}) = \lambda(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r})$$

平移算符定义以及晶格的周期性：

$$\begin{aligned} |\hat{T}(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r})|^2 &\equiv |\varphi(\vec{r} + \vec{a}_i)|^2 \\ &= |\varphi(\vec{r})|^2 \end{aligned}$$

平移算符本征方程：

$$|\hat{T}(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r})|^2 = |\lambda(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r})|^2$$

比较得：

$$\boxed{|\lambda(\vec{a}_i)| = 1}$$

平移算符定义：

$$\hat{T}(\vec{a}_i)\hat{T}(\vec{a}_j)\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{a}_i + \vec{a}_j)$$

$$\hat{T}(\vec{a}_i + \vec{a}_j)\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{a}_i + \vec{a}_j)$$

比较得：

$$\hat{T}(\vec{a}_i)\hat{T}(\vec{a}_j)\varphi(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{a}_i + \vec{a}_j)\varphi(\vec{r})$$

设 $\varphi(\vec{r})$ 是平移算符本征态：

$$\hat{T}(\vec{a}_i)\hat{T}(\vec{a}_j)\varphi(\vec{r}) = \lambda(\vec{a}_i)\lambda(\vec{a}_j)\varphi(\vec{r})$$

$$\hat{T}(\vec{a}_i + \vec{a}_j)\varphi(\vec{r}) = \lambda(\vec{a}_i + \vec{a}_j)\varphi(\vec{r})$$

代入得：

$$\boxed{\lambda(\vec{a}_i + \vec{a}_j) = \lambda(\vec{a}_i)\lambda(\vec{a}_j)}$$

结合：

$$\begin{cases} |\lambda(\vec{a}_i)| = 1 \\ \lambda(\vec{a}_i + \vec{a}_j) = \lambda(\vec{a}_i)\lambda(\vec{a}_j) \end{cases}$$

可以取：

$$\lambda(\vec{a}_i) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_i}$$

其中， \vec{k} 是平移算符本征值对应的量子数

特别地，算符 $\hat{T}(\vec{R}_l)$ 的本征值为：

$$\lambda(\vec{R}_l) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$$

证明：

设 $\varphi(\vec{r})$ 是 $\{H, \hat{T}(\vec{a}_1), \hat{T}(\vec{a}_2), \hat{T}(\vec{a}_3)\}$ 的共同本征态。

注意到：

$$\begin{aligned}\hat{T}(\vec{R}_l)\varphi(\vec{r}) &\equiv \hat{T}(l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3)\varphi(\vec{r}) \\ &= \hat{T}^{l_1}(\vec{a}_1)\hat{T}^{l_2}(\vec{a}_2)\hat{T}^{l_3}(\vec{a}_3)\varphi(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot l_1\vec{a}_1} \cdot e^{i\vec{k}\cdot l_2\vec{a}_2} \cdot e^{i\vec{k}\cdot l_3\vec{a}_3}\varphi(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot \vec{R}_l}\varphi(\vec{r})\end{aligned}$$

这就说明， $\varphi(\vec{r})$ 也是 $\hat{T}(\vec{R}_l)$ 的本征态，对应的本征值为 $e^{i\vec{k}\cdot \vec{R}_l}$

玻恩-冯卡门边界条件要求：

$$\varphi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \varphi(\vec{r})$$

逆用平移算符定义，即：

$$\hat{T}^{N_i}(\vec{a}_i)\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})$$

结合平移算符本征方程，得：

$$\lambda^{N_i}(\vec{a}_i) = 1$$

即：

$$\boxed{e^{iN_i\vec{k}\cdot \vec{a}_i} = 1}$$

即：

$$N_1\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h_1$$

$$N_2\vec{k} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi h_2$$

$$N_3\vec{k} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi h_3$$

\vec{k} 可以写为：

$$\vec{k} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3$$

Bloch 定理和 Bloch 波

Bloch 定理：当单电子处于周期性势场中，即单电子感受到的势函数 $V(\vec{r})$ 满足 $V(\vec{r} + \vec{R}_l) = V(\vec{r})$ 时，其定态薛定谔方程（也就是单电子的哈密顿量的本征方程）的本征解 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 是一个调幅平面波，即 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 满足：

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

其中, $u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}_l) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$

证明：

可以证明（这才是最难的一步），周期势场中的哈密顿量与平移算符对易，即 $[H, \hat{T}(\vec{R}_l)] = 0$ ，于是它们有共同本征态，记为 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ ，可以写出本征方程：

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = E_n\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \\ \hat{T}(\vec{R}_l)\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \end{cases}$$

一方面，已经知道平移算符的本征方程的本征值：

$$\hat{T}(\vec{R}_l)\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

另一方面，平移算符定义给出：

$$\hat{T}(\vec{R}_l)\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}_l)$$

对比得：

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})}$$

令 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ，代入上式得到 $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 应满足：

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}_l) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

周期场中单电子波函数是一个调幅平面波：

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}_l) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

Bloch 波能谱特征

(1) 对于一个确定的 \vec{k} , 有无穷多个分立的 $E_n(\vec{k})$ 和 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$, $n = 1, 2, \dots$

(2) 对于一个确定的 n , $E_n(\vec{k})$ 是倒空间的周期函数, $E_n(\vec{k} + \vec{K}_h) = E_n(\vec{k})$

证明:

$$\hat{T}(\vec{R}_l)\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}\hat{T}(\vec{R}_l)\psi_{\vec{k}+\vec{K}_h}^n(\vec{r}) &= e^{i(\vec{k}+\vec{K}_h)\cdot\vec{R}_l}\psi_{\vec{k}+\vec{K}_h}^n(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi_{\vec{k}+\vec{K}_h}^n(\vec{r})\end{aligned}$$

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}+\vec{K}_h}^n(\vec{r}) = E_n(\vec{k} + \vec{K}_h)\psi_{\vec{k}+\vec{K}_h}^n(\vec{r})$$

于是:

$$E_n(\vec{k} + \vec{K}_h) = E_n(\vec{k})$$

因此, 独立的 \vec{k} 可限制在 1^{st}BZ 内, 称为简约波矢。

(3) 能谱成带结构

对于确定的 n , $E_n(\vec{k})$ 是 \vec{k} 的周期函数, 且有能量的上下界。晶体有宏观尺度, \vec{k} 的取值准连续分布, 相邻分离能级相差极小, 形成一个准连续的能带。

(4) 能谱的对称性

若不考虑自旋轨道耦合, 在布里渊区中, 晶体能谱具有与晶体点阵相同的宏观对称性。

(5) 等能面垂直于布里渊区界面

等能面对一位在 \vec{k} 空间, 所有能量相等的 \vec{k} 构成的曲面。

Bloch 定理是描述周期结构中, 一切波传播特征的基本定理。

平面波法

Bloch 定理说, 周期势场单电子哈密顿量本征函数是个调幅平面波:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

其中, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 是正格矢的周期函数:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l)$$

于是其可按倒格矢展开:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\vec{K}_h} a_{\vec{k}}(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}}$$

其中, 展开系数为:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k} + \vec{K}_h}(\vec{r})$$

$$a_{\vec{k}}(\vec{K}_h) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \int u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

$$? = a(\vec{k} + \vec{K}_h)$$

于是本征函数可写为:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\vec{K}_h} a_{\vec{k}}(\vec{K}_h) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_h) \cdot \vec{r}}$$

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{K}_h} a(\vec{k} + \vec{K}_h) |\vec{k} + \vec{K}_h\rangle$$

$$|\vec{k} + \vec{K}_h\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}_h) \cdot \vec{r}}$$

周期场中单电子哈密顿量本征态是一系列相差一个倒格矢的平面波的叠加

哈密顿量本征方程:

$$\hat{H} |\psi_{\vec{k}}\rangle = E(\vec{k}) |\psi_{\vec{k}}\rangle$$

将 $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ 的平面波展开式 $|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{K}_h} a(\vec{k} + \vec{K}_h) |\vec{k} + \vec{K}_h\rangle$ 代入得:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E(\vec{k}) \right] \sum_{\vec{K}_h} a(\vec{k} + \vec{K}_h) |\vec{k} + \vec{K}_h\rangle = 0$$

$$\sum_{\vec{K}_h} a(\vec{k} + \vec{K}_h) \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_h)^2 - E(\vec{k}) \right] |\vec{k} + \vec{K}_h\rangle + \sum_{\vec{K}_h} a(\vec{k} + \vec{K}_h) V(\vec{r}) |\vec{k} + \vec{K}_h\rangle = 0$$

周期势可作傅里叶展开：

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= \sum_{\vec{K}_h} V(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} \\ &= \bar{V} + \sum_{\vec{K}_h \neq \vec{0}} e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} \\ &\equiv \bar{V} + \Delta V \end{aligned}$$

其中，势能的傅里叶展开式系数：

$$V(\vec{K}_h) = \frac{1}{N\Omega} \int V(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

\bar{V} 为平均势，可以取为零， ΔV 为相对于平均势的起伏。

$$\det \left| \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_h)^2 - E(\vec{k}) \right] \delta_{\vec{K}_h, \vec{K}_{h'}} + V(\vec{K}_h - \vec{K}_{h'}) \right| = 0$$

对角元和非对角元为：

$$H_{\vec{K}_h, \vec{K}_{h'}} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_h)^2 - E(\vec{k}) & , \text{ 当 } \vec{K}_h = \vec{K}_{h'} \\ V(\vec{K}_h - \vec{K}_{h'}) & , \text{ 当 } \vec{K}_h \neq \vec{K}_{h'} \end{cases}$$

近自由电子近似

平面波法是严格方法，但收敛性较差。

假定周期势场的空间变化十分微弱， ΔV 是小量，电子行为接近自由电子， ΔV 可作为微扰处理。

零级近似

$\Delta V = 0$ ，均匀势场，选择 $\bar{V} = 0$ ，电子哈密顿量本征函数和本征能量：

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ E^0(\vec{k}) &= \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \end{aligned}$$

有限晶格，由玻恩-冯卡门边界条件 $\psi_{\vec{k}}^0(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r})$ 可得：

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{h_i}{N_i} \vec{b}_i$$

每个 \vec{k} 状态在动量空间占有体积：

$$\frac{(2\pi)^3}{N\Omega}$$

\vec{k} 在动量空间准连续分布，波矢密度：

$$\frac{N\Omega}{(2\pi)^3}$$

零级近似波函数是正交归一的：

$$\int \psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$$

$$\sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

非简并微扰

本征波函数写为：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} a(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\vec{K}_h \neq \vec{0}} a(\vec{k} + \vec{K}_h) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_h) \cdot \vec{r}}$$

$a(\vec{k}) \approx 1$ ，其余 $a(\vec{k} + \vec{K}_h)$ 都是小量

波函数一级近似：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\vec{K}_h \neq \vec{0}} \frac{V(\vec{K}_h)}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{K}_h)^2]} e^{i(\vec{k} + \vec{K}_h) \cdot \vec{r}}$$

$$\equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

其中，

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \left\{ 1 + \sum_{\vec{K}_h \neq \vec{0}} \frac{V(\vec{K}_h)}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{K}_h)^2]} e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} \right\}$$

能量本征值精确到二级近似：

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \sum_{\vec{k}_h \neq \vec{0}} \frac{|V(\vec{K}_h)|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{K}_h)^2]}$$

考虑周期势场的扰动后，电子的波函数是波矢为 \vec{k} ，的零级平面波与所有可能的散射波的叠加。

上面结果只适用于 $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - (\vec{k} + \vec{K}_h)|^2 \gg |V(\vec{K}_h)|$,

简并微扰

当 $k^2 - (\vec{k} + \vec{K}_h)^2 = 0$ ，分母发散，非简并微扰不适用，要用简并微扰处理。

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = a(\vec{k}) |\vec{k}\rangle + a(\vec{k} + \vec{K}_h) |\vec{k} + \vec{K}_h\rangle$$

保留两个方程：

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 - E(\vec{k}) \right] a(\vec{k}) + V(-\vec{K}_h) a(\vec{k} + \vec{K}_h) &= 0 \\ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_h)^2 - E(\vec{k}) \right] a(\vec{k} + \vec{K}_h) + V(\vec{K}_h) a(\vec{k}) &= 0 \end{aligned}$$

能量本征值：

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{K}_h)^2] \pm \sqrt{\frac{\hbar^4}{4m^2} [\vec{k}^2 - (\vec{k} + \vec{K}_h)^2]^2 + 4|V(\vec{K}_h)|^2} \right\}$$
$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \pm |V(\vec{K}_h)|$$

每一个布里渊区内的 \vec{k} 状态的能量准连续分布，构成一个能带。

每个能带所能容纳的状态数为：

$$2 \times \frac{N\Omega}{(2\pi)^3} \times \Omega^* = 2N$$

N 为元胞数，2 考虑到电子自旋简并。

若两个能带之间存在相当大的能量间隔，在这些能量区间不存在薛定谔方程的本征解，则称为禁带。

一维情况，能隙和禁带一一对应。二维三维不是这样。

布里渊区、能带、能隙和禁带

满足 $\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{K}_h)^2$ 的 \vec{k} 值，非简并微扰计算导致发散。这个条件等价于：

$$\vec{K}_h \cdot (\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{K}_h) = 0$$

布里渊区：在 \vec{k} 空间，所有倒格矢 \vec{K}_h 的中垂面将 \vec{k} 空间分割成若干区域。

包含原点的最小闭合空间称为第一布里渊区。

完全包围第一布里渊区的若干小区域的全体称为第二布里渊区。

每个布里渊区的体积恰好等于倒格子元胞的体积。

第一布里渊区就是倒点阵的 W-S 元胞。

根据近自由电子近似，当 \vec{k} 矢量落在布里渊区界面上时，电子能量发生突变，形成宽度为 $E_g = 2|V(\vec{K}_h)|$ 的能隙。

出现能隙的充要条件

当 \vec{k} 落在布里渊区界面时，设存在一个与它相差一个倒格矢的状态 \vec{k}' ，它们能量相等：

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h$$

$$k'^2 = k^2$$

这就是布拉格反射条件。

晶体中电子波的布拉格反射是能隙的起因。但当电子的波矢落在布里渊区界面时，且满足布拉格条件时，能否产生能隙，还取决于相应的周期势的傅里叶分量是否为零。

设晶体由单一原子组成，设某一原子单独存在时，离原子中心为 \vec{r}' 处的势能为 $U(\vec{r}')$ ，则晶体中 \vec{r} 处的周期势为：

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} \sum_i U(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i)$$

其中， \vec{r}_i 是元胞中第 i 原子离正格矢 \vec{R}_l 端点的位矢。

傅里叶变换：

$$\begin{aligned}
 V(\vec{K}_h) &= \frac{1}{N\Omega} \int \sum_{\vec{R}_l} \sum_i U(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_i) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \\
 &= \\
 &= F(\vec{K}_h)
 \end{aligned}$$

$F(\vec{K}_h)$ 是几何结构因子

若 $F(\vec{K}_h) = 0$, 即使满足布拉格条件, 能隙也为零。这种情况通常发生在复式晶格中。

简约波矢 \vec{k} 和自由电子的波矢 \vec{k}

近自由电子近似下的波函数和能谱**不是**倒空间的周期函数, 属于不同能带的状态, 分布在不同布里渊区内。

用 \vec{k} 表示简约波矢, 其限制在第一布里渊区内。

任意一个处于第一布里渊区外的 \vec{k} 可表示为 $\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_h$

紧束缚近似

Bloch 函数是倒点阵的周期函数, 可按正格矢展开

$$\begin{aligned}
 \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} a_n(\vec{R}_l, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\
 a_n(\vec{R}_l, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_l)} u_{\vec{k}}^n(\vec{r} - \vec{R}_l) \equiv a_n(\vec{r} - \vec{R}_l)
 \end{aligned}$$

ps: $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 是正格矢的周期函数

万尼尔函数是正交完备的

$$\int a_n^*(\vec{r} - \vec{R}_l) a_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) d^3\vec{r} = \delta_{\vec{R}_l, \vec{R}_{l'}} \delta_{n, n'}$$

选取孤立原子的定域波函数 $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_l)$ 来近似万尼尔函数, $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_l)$ 满足:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r} - \vec{R}_l) \right] \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_l) = E_n \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

其中, $U(\vec{r} - \vec{R}_l)$ 表示 \vec{R}_l 处的元胞在 \vec{r} 处产生的势。

于是周期性势场中单电子波函数可近似为：

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} a_n(\vec{R}_l, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\ &\approx \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_l) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\ &= \end{aligned}$$

电子能谱：

$$E(\vec{k}) = E_n - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

紧束缚近似下，求和只涉及最近邻项。

$$E(\vec{k}) = E_n - J(0) - \sum_{s \neq 0}^{\text{最近邻}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

能带电子态密度

能带电子态密度：能量 E 附近单位能量间隔中的状态数。

考虑电子自旋简并，状态密度： $2V/(2\pi)^3$

能带电子态密度：

$$\begin{aligned}N_n(E) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\Omega^*} d^3\vec{k} \delta[E - E_n(\vec{k})] \\ N(E) &= \sum_n N_n(E)\end{aligned}$$

三维：

$$N_n(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\Omega^*} \frac{dS_E}{|\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|}$$

二维：

$$N_n(E) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int \frac{dl_E}{|\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|}$$

一维：

$$N_n(E) = \frac{2L}{2\pi} \frac{2}{|dE_n(k)/dk|}$$

自由电子的能态密度

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$$

等能面是个球面

$$|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| = \frac{\hbar^2}{m} k$$

在能量为 E 的等能面上，有：

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \implies k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

能带电子态密度：

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} \frac{dS_E}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} \frac{dS_E}{\frac{\hbar^2}{m} k} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} \frac{dS_E}{\frac{\hbar^2}{m} \cdot \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \end{aligned}$$

能带电子的能态密度

以三维简单立方晶体紧束缚近似为例， s 电子能带：

$$E_s(\vec{k}) = E_s - J_0 - 2J_1[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

能量极小值点，将 $E_s(\vec{k})$ 展开为：

$$\begin{aligned}
E_s(\vec{k}) &= E_s - J_0 - 6J_1 + a^2 J_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\
&= E_{\min} + a^2 J_1 k^2 \\
&\equiv E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m_-^*} k^2
\end{aligned}$$

其中, $m_-^* \equiv \hbar^2 / (2a^2 J_1)$ 称为带底有效质量。

能带底电子态密度:

$$\begin{aligned}
N(E) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_E}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|} \\
&= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_-^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_{\min}}
\end{aligned}$$

Bloch 电子的动力学性质

准经典近似

$$\xi = x - \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_x} \right]_{\vec{k}_0} t$$

$$\eta = y - \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_y} \right]_{\vec{k}_0} t$$

$$\zeta = z - \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_z} \right]_{\vec{k}_0} t$$

$$\begin{aligned}
\varphi_{\vec{k}_0}^n(\vec{r}, t) &\approx \psi_{\vec{k}_0}^n(\vec{r}, t) \frac{\sin(\frac{\Delta k_x}{2} \xi)}{\frac{\Delta k_x}{2} \xi} \cdot \frac{\sin(\frac{\Delta k_y}{2} \eta)}{\frac{\Delta k_y}{2} \eta} \cdot \frac{\sin(\frac{\Delta k_z}{2} \zeta)}{\frac{\Delta k_z}{2} \zeta} \\
&= \psi_{\vec{k}_0}^n(\vec{r}, t) A(\vec{r}, t)
\end{aligned}$$

把某时刻波包的中心位置 $\xi = \eta = \zeta = 0$ 认定为电子的坐标, 即:

$$x = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_x} \right]_{\vec{k}_0} t$$

$$y = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_y} \right]_{\vec{k}_0} t$$

$$z = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_z} \right]_{\vec{k}_0} t$$

写成矢量形式：

$$\vec{r} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{r}) t$$

波包的运动速度

$$\vec{v}(\vec{k}) \equiv \dot{\vec{r}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

波包在外场中的运动，布洛赫电子的准动量

加速度和有效质量

电子的有效质量：

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

有效质量是个二阶张量。

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

$$m_{\alpha\beta}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right]^{-1}$$

简单立方晶格 s 电子紧束缚近似能带为例，其能谱：

$$E_s(\vec{k}) = E_s - J_0 - 2J_1[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

计算二阶偏导：

$$\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_x^2} = 2J_1 a^2 \cos(k_x a), \quad \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_y^2} = 2J_1 a^2 \cos(k_y a), \quad \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_z^2} = 2J_1 a^2 \cos(k_z a),$$

于是得到有效质量：

$$m_{xx}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_x^2} \right]^{-1} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} [\cos(k_x a)]^{-1}$$

$$m_{yy}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_y^2} \right]^{-1} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} [\cos(k_y a)]^{-1}$$

$$m_{zz}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_z^2} \right]^{-1} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} [\cos(k_z a)]^{-1}$$

在能带底 $k_x = k_y = k_z = 0$, 得到

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

在能带顶 $k_x = k_y = k_z = \pm \frac{\pi}{a}$, 得到

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

准经典近似的物理含义

准经典模型描述晶体中电子对外场的响应。

布洛赫电子在恒定磁场中的准经典运动

恒定电场下的动力学

碰撞、弛豫时间、金属电导率公式

满带电子不导电

如果一个能带所有状态都被电子占据, 那么这些电子对电流没有贡献。

近满带

满带缺少了少数电子就构成近满带。

空穴的性质

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$$

$$E_h(\vec{k}_h) = -E_e(\vec{k}_e)$$

$$\vec{v}_h(\vec{k}_h) = \vec{v}(\vec{k}_e)$$

$$m_h^* = -m_e^*$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B})$$

导体、绝缘体和半导体的能带特征

若固体中存在未填满的能带，则它必定是**导体**。

如果所有能带都是全满带或全空带，则它是**绝缘体**。

半导体在绝对零度下，所有能带是全满或全空，但禁带很窄，在有限温度下有少量满带电子被激发到空带中，形成有少量空穴的价带和少量电子的导带。

掺杂半导体是通过在半导体中引入外来原子改变其导电性质的一种方法。掺杂可以分为两种主要类型：
N型半导体：引入少量的五价元素（如磷或砷），增加导电性，导致产生大量自由电子。P型半导体：引入少量的三价元素（如硼或镓），形成“空穴”，使得电子能更容易填充，从而增加导电性。

第5章 金属电子论

费米分布函数和自由电子气比热容

费米分布函数

费米分布函数：

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

$\mu(T)$ 称为系统的化学势。它代表在压强和温度不变时，系统增加或减少一个电子时所增加或减少的吉布斯自由能。系统的化学势取决于温度和电子的浓度。

给出了一个能量为 E 的量子态被电子占据的概率。

根据泡利原理，一个量子态只能容纳一个电子，所以费米分布函数实际上给出了一个量子态的平均粒子占据数。

若系统中有 N 个电子，则：

$$\sum_{\vec{k}} f(E(\vec{k})) = N$$

即费米分布函数对所有量子态求和等于系统中的总电子数。

导带中的能量状态准连续分布，

$$\int_0^{+\infty} f(E)N(E)dE = N$$

其中， $N(E)$ 是电子能态密度函数。

基态 ($T = 0$ K) 下的分布函数 $f_0(E)$ 和自由电子气的费米能 E_F

当温度 $T = 0$ K，分布函数

$$f_0(E) = H(E_F - E) = \begin{cases} 1, E \leq E_F \\ 0, E > E_F \end{cases}$$

$E_F = \mu(0)$ 是系统的费米能。

在基态下， $E \leq E_F$ 的所有状态都被占据，而 $E > E_F$ 的所有状态都是空的。

E_F 就是价电子的最高能量，且

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} = -H'(E_F - E) = \delta(E_F - E)$$

对自由电子气，有

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$$

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$N = \int_0^{+\infty} f_0(E)N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE$$

得到：

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

其中， $n = N/V$ 为电子浓度。 $T = 0$ K 时费米能 E_F 仅依赖于电子浓度。

系统基态能量：

$$U_0 = \int_0^{E_F} EN(E)dE = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{5/2} = \frac{3}{5} N E_F$$

平均每个电子能量：

$$\bar{E}(\vec{k}) = \frac{U_0}{N} = \frac{3}{5} E_F$$

电子的平均速度：

$$\bar{v}(\vec{k}) \left[\frac{2\bar{E}(\vec{k})}{m} \right]^{1/2}$$

$T = 0, F_0 = U_0 - TS = U_0$, 电子气的零温压强：

$$p_0 = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial U_0}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{5} n E_F$$

激发态 ($T \neq 0$ K) 时, 自由电子气的化学势 $\mu(T)$

定义 $T_F = E_F/k_B$ 为费米维度

分布函数：

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \approx \begin{cases} 1, E - \mu \ll -k_B T \\ \frac{1}{2}, E = \mu \\ 0, E - \mu \gg k_B T \end{cases}$$

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E} \approx -\delta(E-\mu)$$

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E} \approx -\delta(E-\mu)$$

由

$$N = \int_0^{+\infty} N(E)f(E)dE$$

$$\text{令 } Q(E) = \int_0^E N(E)dE, \quad Q'(E) = N(E)$$

分部积分

$$N = Q(E)f(E)\Big|_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} Q(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\mathrm{d}E$$

最终得到

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right]$$

随温度升高，费米能略有下降。

自由电子气的比热容

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

电子气的比热容与温度成正比。

金属的费米面

费米面： \vec{k} 空间能量为常值 E_F 的曲面。

费米能： $E_F = \mu(0)$