

Salute to 公卫江 &amp; 贾鹏

# 目录

<b>第一章 晶体结构</b>	<b>2</b>
<b>1.1 晶体的周期(平移对称)结构 &amp; 点对称结构</b>	<b>3</b>
一.一些基本概念	3
粒子	3
物质的组成粒子	3
基元	3
(布拉菲)点阵	4
晶体结构	5
原胞	5
晶胞	7
<b>第二章 晶体中的衍射</b>	<b>20</b>
<b>2.1 衍射波的振幅与强度</b>	<b>20</b>
<b>2.2 倒格子和布里渊区</b>	<b>21</b>
一.倒格子	21
1.原胞或布拉维点阵的基矢对应的倒格子	21
2.晶胞及其基矢所对应的倒格子	23
二.布里渊区	24
<b>2.3 晶体的衍射条件</b>	<b>25</b>
一.劳厄方程	25
二.布拉格反射	26
<b>2.4 原子散射因子和几何结构因子</b>	<b>29</b>
一.一个原子的散射因子	29
二.一个晶胞的几何结构因子	30
三.多个晶胞的衍射波(幅度)	31
<b>第三章 晶体的结合</b>	<b>32</b>
<b>3.1 从能量、结合方式等方面讨论晶体的结合</b>	<b>32</b>
离子晶体	32
分子晶体	34
原子/共价晶体	35

## 粒子

金属晶体	36
氢键晶体	37
<b>第四章 晶格振动</b>	<b>38</b>
<b>4.1 晶格动力学</b>	<b>38</b>
一.晶格振动	39
1.一维单原子晶格的振动	39
2.一维双原子晶格的振动	42
3.一维单原子晶格的振动	50
二.简正模/简正坐标/广义坐标/格波的量子化	51
1.一维简正模	51
2.单原子的哈密顿量表示	57
3.声子——简正模/简正坐标QI的能量量子，是玻色子	59

## 第一章 晶体结构

物质	存在形式			结构特点	组成粒子之间的相互作用	无外力作用时，组成物质的粒子的空间位置
普通物质	凝聚态	固态	晶态	1.长程有序 2.周期性(平移对称性)+ 点对称性	强	不会有宏观尺度的变化，每个粒子的空间位置基本固定
			准晶态	1.长程有序		
			非晶态	1.短程有序		
		液态			较强	
	气态			弱	宏观上会逃逸、弥散、膨胀开来，相互之间碰撞、弹射、散射，每个粒子的空间位置不固定	
特殊物质	等离子态/超固态					

因学科关系，“固体”非特殊说明，均表示“晶体”；但我对二者仍作了严格区分。

## 1.1 晶体的周期(平移对称)结构 & 点对称结构

### 一.一些基本概念

粒子	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.是一个集合概念,可以是原子、离子等单个粒子,也可像“质点”一样去“代表”分子、原子团。黑色的“粒子”表示元素数量<math>\geq 1</math>的集合。</li> <li>2.当它表示原子、离子时,集合中元素数为1,它是集合的同时也是个元素,用绿色的“粒子”表示。</li> <li>3.当它表示分子、原子团时,粒子的属性是个元素数量<math>\geq 2</math>的集合,用草绿色的“粒子”表示。形象地说,“粒子”是“粒子”的集合。</li> </ol>
物质的组成粒子	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.不限于晶体 or 固体,是宏观上组成物质的粒子, every part of it.</li> <li>2.但若物质是晶体,则其基元的组成粒子,(在种类和基元内部粒子位置分布上)等价于该物质的组成粒子,且种类上不多不少地——对应。</li> </ol>
基元	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.在空间上能无缺漏且不重复地、周期/平移排列满物质所占的整个空间,且其所排列成的此种集合能代表该物质,的最小重复单元。</li> <li>2.既然能代表该物质,则这要求基元中至少必需包含:该基元外、该物质中,其余部分所包含的所有粒子种类,即在种类上必需与物质所包含的“粒子”和“粒子”种类,在数量上相同,且——对应。</li> <li>3.基元可由多个 or 多种“粒子”组成,但基元和“粒子”之间仍然有区别,它只在种类上作为代表物质的一个最小单元,在结构上没有“粒子”那么完整,在内部相互作用力、功能上,也不一定有“粒子”那么可以作为一个整体体现得那么鲜明。所以不称基元为“粒子”。</li> <li>4.拥有 <math>n</math> 个“粒子”的基元,即使 <math>n</math> 个粒子种类完全相同,即即使是同一种“粒子”或“粒子”,但由于空间位置不等价(即不能由其他 位置不等价的同类粒子周期性平移所得),它们仍是不同的组分,体现在不能恰好落在其他 位置不等价的布拉维格子的格点上;——并且因此,若以不同基元中位置等价的“粒子”为格点,则每一类粒子在空间周期平移排列出一个布拉维格子(子晶格),一共产生 <math>n</math> 个除了空间位置不重合外,其他结构完全相同的子晶格们(·每个子晶格的三个基矢平移后可与其他任意一个子晶格的3基矢重合),它们相互平行,相互穿套。这 <math>n</math> 个子晶格的集合称为复式格子。【可见:子晶格数目=基元中的“粒子”数】</li> </ol>

## (布拉菲)点阵

(布拉菲)  
点阵

1. 格点阵列的简称, 即以 3 个不共面的基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 、空间某点( $\mathbf{r}_0$ 的终点)为原点, 生成的三维仿射坐标系中, 矢量  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ ,  $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$ , 的终点所构成的点群们。

【实际上, “ $u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ ”就是所谓的“周期性平移排列”的数学表示式; 之后  $x_j, y_j, z_j \in [0, 1]$  或  $\in \mathbb{R}$ , 而这里  $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$ , 这对应的是正空间的原胞而不是晶胞基矢; 但对于这样的整数系数  $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$ , 才定义  $\mathbf{R}_j = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ ; 有些地方比如公老师 prefer  $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ ,  $l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}$  (这样可以与晶胞的  $\mathbf{R}_j$  区分? 好像这里也可用  $\mathbf{R}$ , 否则要么哪里都不用  $\mathbf{R}$ ); 大写的  $\mathbf{R}$  与小写的  $\mathbf{r}$ , 区别就在于此:  $\mathbf{R}$  向量的起始坐标(观察者所在位置)没那么随意, 必须在正格点上; 而小  $\mathbf{r}$  的起点就很随意。而且满足  $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_j$ , 或  $\mathbf{r}_l = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_l$ 】

【Moreover, 用“倒原胞”的三基矢(即正空间的原胞的三基矢所生成的倒格子的三基矢)表示的倒格点, 用  $\{\mathbf{r}_j^* = \mathbf{r}_0^* + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\}$  表示, 其中公喜欢用  $\mathbf{G}$  或  $\mathbf{G}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ ,  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$  来表示;  $\mathbf{r}_j^* = \mathbf{r}_0^* + \mathbf{G}_n$ , 不过说实话, 上角标的\*应出自晶胞的倒格矢  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  那块而非原胞, 这里借用了那里的想法, 而那里也就没有用  $\mathbf{r}_j^*$  和  $\mathbf{r}_0^*$  了, 直接用的是  $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}_0$ , 有点狠; 倒格子中就不表示非整数系数的非格点的点了, 因为一般用不到】

【用晶胞三基矢表示的正格点(本人的写法):  $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_j$ ;  $\mathbf{R}_j = e \mathbf{a} + f \mathbf{b} + g \mathbf{c}$ ,  $e, f, g \in \mathbb{Z}$ ; 正空间中的非格点, 用的不多, 但如果要表示, 可以也用  $x_j, y_j, z_j \in [0, 1]$  或  $\in \mathbb{R}$  表示, 不过之后我们用的是  $\mathbf{R}_a = e_a \mathbf{a} + f_a \mathbf{b} + g_a \mathbf{c}$ ,  $e_a, f_a, g_a \in [0, 1]$  表示】

【用“倒晶胞”的三基矢表示的倒格点:  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{K}_{h'}$ ;  $\mathbf{K}$  或  $\mathbf{K}_{h'} = h' \mathbf{a}^* + k' \mathbf{b}^* + l' \mathbf{c}^*$ ,  $h', k', l' \in \mathbb{Z}$ ;  $\mathbf{r}_{h'}^* = \mathbf{r}_0^* + \mathbf{K}_{h'}$ 】

——其中,  $\mathbf{r}_0$  的终点: 原点可随意选取(该向量的起点, 即原点, 即观察者的所在的位置, 也可随意选取), 一般人们喜欢将任意某个子晶格的任意某个格点, 作为  $\mathbf{r}_0$  的终点: 原点; 但  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  需能由某原胞的基矢平移到  $\mathbf{r}_0$  而来, 以使得格点构成的布拉菲格子, 与基元(中的某指定的“粒子”)所构成的布拉菲格子可仅通过平移就能重合。

2. 布拉维 Bravais 点阵用于描绘基元或基元中各“粒子”的空间位置(只需描绘后者中的某个“粒子”相对于  $\mathbf{r}_0$  的位置, 就可描绘整个基元中其他任何点, 即基元这个整体相对于原点  $\mathbf{r}_0$  的位置; 因为基元中粒子的相对位置信息, 储存在基元里, 而不是点阵中; 基元中其他“粒子”相对于某类代表粒子的相对位置, 在任何基元中相同), 因此它必须继承基元的空间位置排列属性; 并且正因格点已代表了基元, 对于任意的  $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$ , 任何格点  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$  周围的物理环境, 与  $\mathbf{r}_0$  周围的物理环境完全相同(这很星际穿越里的平行宇宙/多重宇宙), 所以以这些点为新原点  $\mathbf{r}'_0$  也是与以  $\mathbf{r}_0$  为原点等价的。“物理环境”一般具象为“势能”, 即有  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_j) = V(\mathbf{r}_0)$ 。

3. 布拉维点阵(在平移后)可以但不必与任何一个子晶格重合, 它是基元空间周期性平移排列、子晶格的高度抽象, 独立地作为一个备份, 与基元们共存于人们的脑海中。

对于每个格点, 都存在这样的一个矢量: 以任一个格点为起点, 以任某个基元中某个“粒子”(的质心)为终点。现若作出以每个格点为起点、且平行和等长于这个矢量的所有矢量, 则就绘出了所有基元的代表点的位置, 且它们同时也构成一个子晶格。

	<p>【而即使这些作为向量“起点”的格点们，距离“终点”是多么地遥远，这些格点也可以作为基元的代表点们】</p> <p>4.布拉维点阵与布拉维格子指代的是同一个东西，只不过点阵多倾向于点，而格子多倾向于棱和面。而面、棱、点，均是同一个点阵/格子中的，任意两个都可决定第三个，即在数量上满足面数+点数-棱数=n，该情况中 n=2。</p>
晶体结构	<p>1. 基元中其他地点相对于某格点<math>\mathbf{r}_0</math>的位置，可以表示为：<math>x\mathbf{a}_1+y\mathbf{a}_2+z\mathbf{a}_3</math>, <math>x,y,z \in (0,1]</math>; 基元中第 j 个原子的中心位置，相对于观察者(<math>\mathbf{r}_0</math>的起点)的位置：<math>\mathbf{r}_j=\mathbf{r}_0+x_j\mathbf{a}_1+y_j\mathbf{a}_2+z_j\mathbf{a}_3</math>, <math>x_j,y_j,z_j \in (0,1]</math>。</p> <p>2.因此，书上所言的“晶体结构=点阵+基元”，实际上指的是矢量式，即“基元中其他地点 or 第 j 个原子，相对于观察者的位置=点阵相对于观察者的位置+基元相对于点阵的位置”：</p> <p><math>\mathbf{r}=\mathbf{r}_0+x\mathbf{a}_1+y\mathbf{a}_2+z\mathbf{a}_3</math>, <math>x,y,z \in (0,1]</math>; 或<math>\mathbf{r}_j=\mathbf{r}_0+x_j\mathbf{a}_1+y_j\mathbf{a}_2+z_j\mathbf{a}_3</math>, <math>x_j,y_j,z_j \in (0,1]</math>。【我不由得感到这些写书的人的数学表达能力是有多么欠缺——再怎么也要数学地解释解释这句话、赋予其物理意义啊，不然这和文科有什么区别？？说出来一万个读者就有一万个理解方式，谁知道你想说什么？】</p>
原胞	<p>1.在布拉维点阵中，先选定某个格点为原点 O；再以 O 为起点，选取其余三个格点为终点，分别作出三个不共面的向量，以使得三基矢构成的平行六面体体积<math>\Omega= \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) </math>最小，或者说(这等于)使得平行六面体只包含 1 个格点；而总共只包含 1 个(等价的)格点就意味着除了六面体的 8 个顶点外，均再没有其他格点分布在面上、棱上、体内。——这样的平行六面体就叫原胞。【我不喜欢 <math>8 \times \frac{1}{8}</math> 这样的写法，因为平行六面体不一定是长方体，这样 8 个角上的格点并不一定等价地被 8 个“卦限”的空间 / 8 个平行六面体 share，或者它们对所在的平行六面体内部所成的张角贡献并不均匀；只需要 8 个点各自的三个邻面构成的锥形空间对六面体内部所成的球面度之和=<math>4\pi</math>即可：亦可将格点视为/扩成球】</p> <p>2.由于一个格点代表一个基元，因此根据原胞的定义，一个原胞也只包括了一个基元。而由于基元们与布拉菲格子的格点不一定“重合”(事实上根本不可能“重合”)，因此原胞只含一个基元的这种“含有”，也类似 8 个顶点位置的格点一共贡献出了一个(格点的)<math>4\pi</math>球面度一样，也是一种被分割再求和后=1 的“贡献”。【<math>4\pi</math>来源于对体积元<math>(r\sin\theta d\varphi)(rd\theta)dr</math>体积积分中的<math>\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta</math>部分】</p> <p>3.原胞有多种选法，体现在<math> \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) =1</math>的<math>\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3</math>有多种选法。</p> <p>4.使得<math>\Omega</math>最小的三基矢的通常选法：先选一个离 O 点最近的格点 A，<math>\overrightarrow{OA}</math>作为<math>\mathbf{a}_1</math>；然后选一个格点 B，<math>\overrightarrow{OB}=\mathbf{a}_2</math>使得<math> \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 </math>最小；再选择一个格点 C，使得<math> \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) </math>最小。</p> <p>5.可通过将原胞分别沿着<math>\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3</math>作合适的位移，来直观地看出原胞只包含一个格点 or 基元的事实；通过移动布拉菲格子也可做到将一个个基元作为整体地包含在内。</p> <p>6.原胞相对于晶胞，只考虑了平移对称性和周期性，没有考虑点对称性？不一定，这得看原胞的选取方法，另一种选取最小重复单元(原胞)的方法——Wigner-Seitz 方法，就能取出具有点对称性的原胞：选取一个格点为原点 O，由 O 出发向近邻、次近邻的周围其他格点作线段相连接，并作这些线段的垂直平分面，围成一个凸多面体，直到没有再没有任何线段的垂直平分面穿过它。得到的就是个魏格纳-赛兹原胞。生物细胞大多就是这么生长的，两个细胞生长到边界相互接触时，互相的接触点就不再扩张。</p>

## 原胞

- 7.一般而言, 选取像  $\mathbf{k}$  一样, 方向向上( $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 > 0$ )的  $\mathbf{a}_3$  作为原胞的基矢, 这就要求从上往下看时, 底面上  $\mathbf{a}_1 \rightarrow \mathbf{a}_2$  大致是逆时针旋转, 以使得  $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$  与  $\mathbf{a}_3$  尽量成锐角。之后晶胞基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  也习惯这样选取。六角晶胞的底面三基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  也最好选在下底面, 且  $\mathbf{a}_1 \rightarrow \mathbf{a}_2 \rightarrow \mathbf{a}_3$  逆时针排列, 以使得  $\mathbf{c} // \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 // \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$  且方向向上地与  $\mathbf{k}$  一致。
- 8.原胞的基矢与生成布拉格点阵的三基矢不一定相同, 但都必须“能够”是原胞的基矢。



## 1.原胞和晶胞的区别:

- ①.a.原胞的三基矢的端点, 必须落在代表“基元”的同一套布拉维点阵 or 子晶格格点上, 并且这一套布拉维点阵上不一定要有“粒子”存在(但如果你在措辞上将“布拉维点阵”全用“子晶格格点”表示, 则按理说它暗示其上有粒子存在);
- b.然而晶胞的各个顶点、底心、体心、面心, 必须落在子晶格格点上, 不能是非子晶格格点的布拉维点阵, 即每个格点上必须有“粒子”(——但是要注意, 这并不妨碍“每个格点并不代表落在它身上的“粒子”, 而总是代表一个基元”的事实); 并且一定落在同一套子晶格格点上, 即不可能同一个晶胞的各个顶点、底心、体心、面心分别落在多套子晶格格点上, 如果真地“像是”发生了这样的事情, 请考虑该“所谓的晶胞”是由多个子晶格所对应的晶胞嵌套而成; 也就是说, 晶胞代表的是一个布拉维点阵、一个子晶格的周期性和点群对称性, 而不是复式格子的。
- ②.原胞的三基矢的取法, 需要在反映格点 or 基元的空间平移对称性(空间周期性)的同时, 使得对应体积(元)最小; 而晶胞的取法类似, 但多了一点要求: 需要在反映格点 or 基元的空间平移对称性、以及单个晶胞本身的点(群)对称性的同时, 使得多格点连线围成的晶胞的体积(元)最小。

## 2.若将三维布拉维点阵按其晶胞种类的不同来划分其种类, 则一共有十四种点阵和相应的晶胞, 它们:

- ①.可进一步分为斜式( $abc \cap$  至少有个  $\beta \neq 90^\circ$ )、正交( $abc \cap \alpha\alpha\alpha$  均  $= 90^\circ$ )、角式( $aac \cap \alpha = \beta = 90^\circ$  or  $aaa \cap \alpha\alpha\alpha$  均  $\neq 90^\circ$ )、立方( $aaa \cap \alpha\alpha\alpha = 90^\circ$ ); 其中  $abc$  表示  $a \neq b, b \neq c, c \neq a$ ,  $\alpha\alpha\alpha$  表示  $\beta = \gamma = \alpha$ ,  $aac$  表示  $b = a, c \neq a$ ,  $aaa$  表示  $b = c = a$ 。

【其中“斜式+正交”涵盖了  $abc$  和  $\alpha\beta\gamma$ (这就已涵盖了一切? 不, 这里的  $a \neq b \neq c$ ), 而“角式+立方”首先涵盖了  $aaa$  中除了  $\alpha = \beta = 90^\circ$ (可被归类于  $aac$  的  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ? 不, 后者的  $a \neq c$ )和只有一个  $\gamma = 90^\circ$  的情况, 其次涵盖了  $aac$  的  $\alpha = \beta = 90^\circ$ 】

【以上的  $abc\alpha\beta\gamma$  为 6 个晶格参(常)数 or 晶胞参(常)数 or 点阵参(常)数; 而晶格常数只包括  $abc$ , 不包括棱间夹角  $\alpha\beta\gamma$ ; 且要注意原胞三基矢大小  $|a_1|, |a_2|, |a_3|$ , 与晶格常数  $abc$  大多时候不一致】

- ②.若要分为等 7 大晶系, 则归为三斜、单斜、正交(斜方)、六角(六方)、三角(三方)、四方(四方)、立方(等轴)。

- ③.综上, 列表如下:

斜式	
简式	三斜
底心	单斜

正交	
简式	正交
底心	
体心	
面心	

角式	
六	角
三	
简式四	
体心四	

立方	
简	立方
体心	
面心	

- ④.每个晶系均包含一种简式格子(格点只分布于晶胞顶点)和几种非简式格子(底心/体心/面心也有格点), 不论晶胞属于简式还是非简式格子, 都是布拉维格子, 是简单格子, 而不是复式格子, 只是从晶胞种类/晶胞的点群对称性上, 对格子和晶胞进行了种类数=2 的区分, 仍属于布拉维格子、一个子晶格。

## 晶胞

(1).另外,若每个基元只包含一个“粒子”,其格点上均一个不多一个不少地坐落着晶体的所有组成“粒子”,即组成物质的每个“粒子”都在这个晶系的格点上;换句话说,此时“晶体结构=点阵+基元”变成了“晶体结构=点阵”,晶体是个布拉维格子、只含有一个子晶格。

(2).但若格点所代表的基元含有多个“粒子”,则虽然该晶系的所有格点上均有粒子,但并不是组成物质的每个“粒子”都在这个晶系的格点上,即基元中与组成该子晶格的该种“粒子”不同种的“粒子”,都不在这个子晶格的格点上。此时晶体是个复式格子、含有基元中“粒子”数目个子晶格,每个子晶格都有自己所属的晶系,可能不同子晶格的晶系类别是同种类的,但若考虑空间位置,则它们仍然是不同的子晶格。

——所以,即使组成物质的“粒子”构成了复式格子,该复式格子的每个子晶格也可能均是简式格子(比如 CsCl); 然而对于一个非简式格子,它却不可能是个复式格子(比如 Cu)。

⑤.处于同一个晶胞中,2个底心/1个体心/6个面心上各个位置的格点等效,因此诸如面心立方结构的铜,其点阵属于非简式格子(一个子晶格/布拉格点阵)且非复式格子。

⑥.晶胞中选取原胞,2个实例:

## 一.立方结构:

(1).面心立方:设三个沿立方边的单位矢量  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  (构成直角坐标系), 则

1°.  $(\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ , 即为原胞的三基矢, 长度均为  $\sqrt{2} \cdot \frac{a}{2}$ ; 又因三基矢两两

间夹角均为  $60^\circ$ , 则该原胞属于三角晶胞(有点别扭, 原胞怎么能用晶胞分类标准来分类呢= =; 这里就假设硬要用它来分类, 毕竟太符合三角晶胞的条件了, 我不由自主地就联想到它)。

2°. 因此面心立方点阵 or 晶胞中, 不仅6个面心上的格点在位置上(内部)(相互)等价的, 其实其8个顶点+6个面心一共14个格点在位置上均是相互等价的。因此这种结构是个简单格子。

3°. 而  $\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = \frac{a^3}{8} |(0,1,1) \cdot ((1,0,1) \times (1,1,0))| = \frac{a^3}{8} |(0,1,1) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}| = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{4}$ 。

4°. 晶胞内包含了4个格点, 而晶胞体积  $a^3 = 4 \cdot \frac{a^3}{4} = 4$  倍原胞体积, 也说明了晶胞内包含了4个原胞, 即格点与原胞1比1等价。【这一方面也证明了格点、基元、原胞的——对应关系】

5°. a. Cu 由1套面心立方点阵组成, 其原胞中包含有  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  个 Cu 原子(虽然我不爱这么写)。

b. NaCl 由2套面心立方格子穿插着组成,  $\text{Cl}^-$  所属的面心立方格子沿着其3个立方边向上 or 下 or 左 or 右 or 前 or 后平移  $\frac{a}{2}$  个单位, 即可与  $\text{Na}^+$  所在的面心立方点阵重合。其原胞中包含有  $8 \cdot \frac{1}{8} \text{个} \text{Cl}^- + 1 \text{个} \text{Na}^+ (\text{晶胞体心}) = 8 \cdot \frac{1}{8} \text{个} \text{Na}^+ + 1 \text{个} \text{Cl}^- = 2 \text{个离子}$ 。【但  $\text{Cl}^-$  不在该原胞的组成成分, 只是恰好落在其中而已】

c. 金刚石由2套面心立方格子穿插组成, 两套均由C原子构成, 另一套由其中一套沿其晶胞的体对角线方向平移  $\frac{\sqrt{3}a}{2} (\frac{1}{6} + \frac{2}{6}) = \frac{\sqrt{3}a}{4}$  个单位得到。其原胞中包含有  $8 \cdot \frac{1}{8}$  个 C 原子 + 1 个 C (不在中心, 是晶胞里4个小正方体的体心的C中, 那个与原胞的  $120^\circ$  旋转对称轴共同处于晶胞的体对角线上的C原子) = 2 个 C 原子。【另一个C仍不在该原胞的组成成分, 只恰好落在其中】



d.立方 ZnS(闪锌矿)由 2 套面心立方格子穿插组成,  $S^{2-}$  所属的面心立方点阵沿着其 4 条对角线向 8 个方向平移  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$  个单位, 即可与  $Zn^{2+}$  所在的面心立方格子重合。其原胞中包含有  $8 \times \frac{1}{8}$  个  $S^{2-}$  + 1 个  $Zn^{2+}$  (晶胞里 4 个小正方体的体心的  $Zn^{2+}$  中, 那个处在原胞中唯二的两个晶胞顶点的连线上的 C 原子) =  $8 \times \frac{1}{8}$  个  $Zn^{2+}$  + 1 个  $S^{2-}$  = 2 个离子。

(2).体心立方: 仍设三个沿立方边的单位矢量  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ , 则

1°.  $(\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3) = \frac{a}{2} (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$ , 即为原胞的三基矢, 长度均为  $\sqrt{3} \cdot \frac{a}{2}$ ; 又因三基矢夹角为  $\arccos(-\frac{1}{3})$ , 则该原胞也属于三角晶胞(= )。

2°. 因此体心立方点阵 or 晶胞中, 不仅不同晶胞的体心在位置上 是平移等效的, 且同一个晶胞的体心与顶点在空间位置上均是平移对称的(从原胞的角度来看)。因此这种结构是个简单格子。

3°. 而  $\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = \frac{a^3}{8} \left| \begin{vmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} \right| = \frac{a^3}{2}$ 。

4°. 晶胞内包含了 2 个格点, 而晶胞体积  $a^3 = 2 \cdot \frac{a^3}{2} = 2$  倍原胞体积, 无矛盾。

5°. a. 碱金属由 1 套体心立方点阵组成, 其原胞中包含有  $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$  个原子。

b. CsCl 的晶胞看上去是 1 套体心立方, 但不是! 它由 2 套简单立方格子穿插着组成,  $Cl^-$  所属的简单立方格子沿着向 8 个方向平移  $\frac{\sqrt{3}a}{2}$  个单位, 即可与  $Cs^+$  所在的简单立方格子重合。其原胞中包含有  $8 \times \frac{1}{8}$  个  $Cl^-$  + 1 个  $Cs^+$  (晶胞体心) =  $8 \times \frac{1}{8}$  个  $Cs^+$  + 1 个  $Cl^-$  = 2 个离子。【 $Cs^+$  虽在  $Cl^-$  的简单立方格子中, 但因种类和位置的不等价, 而不属于该简单立方的组成部分, 只是身在其中而已; 它另起炉灶地成为一个简单立方格子; 这就印证了, 若基元/原胞中(在空间上)包含了多个粒子(甚至不需要多种), 则肯定是复式格子】

## 二.密堆结构:

(1).六角密堆: ABABAB...——B 层球一直在 A 层球的 6 个空隙中的固定 3 个的正上方一层、正下方一层; 或者说 A 层球一直在 B...。这是个复式格子, 由两个六角(方)晶系构成! 这不是一个简单格子、不是个晶胞(即使是一个格点一个基元对应一个“粒子”)! 与六方晶系不同! 六方晶系是简单格子!

(2).立方密堆: ABCABC(ABC)...——A 层球一直在 B 层球的 6 个空隙中的固定 3 个的正上方一层、正下方两层; C 层球一直在 B 层球的 6 个空隙中的其他固定的 3 个的正上方两层、正下方一层。这其实就是个面心立方格子(从 ABC 三层的对角线的三个相切的球便可见一斑)! 这是一个简单格子、晶胞(如果是一个格点一个基元对应一个“粒子”)!

## 3.晶列/向指数、晶面(米勒 Miller)指数:

晶体的平移对称性, 将导致组成晶体的所有“粒子”, 都可被看做全都分布在一簇方位相同的平行直线上, 或一簇平行平面上。我的 book02 应该详细讨论了这种周期性所导致的余数问题。——而既然原胞的基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  都用的是  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  表示的, 那么在表示直线的方向和平面的方位时, 最好也采用由  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  表示的晶胞的基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , 而不直接采用空间直角坐标系的三基矢  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 。

①.晶列指数: 设  $\vec{OA} = l_0 \cdot \mathbf{a} + m_0 \cdot \mathbf{b} + n_0 \cdot \mathbf{c}$ , 或者说格点 A 相对于你设定的原点 O 点, 在其仿射坐标系下的坐标为  $(l_0, m_0, n_0)$ , 则这一束、一簇直线的方向, 就可用约化成互质  $(l : m : n = l_0 : m_0 : n_0)$  的整数  $l, m, n$  表示, 记作  $[l m n]$ , 该记法与仿射坐标系下的坐标  $(l, m, n)$  含义类似, 不过物理不像数学, 这些人自立门户, 认为方括号专指方向。  $[l m n]$  这个整体表示, 或者  $l, m, n$  单列, 均叫做晶列指数; 当  $l, m, n$  中某个的数值为负时, 用数值顶上的一杠表示该晶列指数为负。

②.晶面指数: 设某一原子面在晶胞基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  所在轴线上的截距(分别以  $|\mathbf{a}|, |\mathbf{b}|, |\mathbf{c}|$  为单位), 分别为  $(r, s, t)$ , 则这一簇晶面的方向, 就可用系数  $r, s, t$  的倒数  $\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}$  约化成互质  $(h : k : l = \frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t})$  的整数  $h, k, l$  表示, 用圆括号记作  $(h k l)$ , 以表示截距, 这个整体叫做晶面指数; 该记法与以  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  的基矢为单位的平面的法向量  $(u, v, w)$  或同一族晶面在另一仿射坐标系下的法向量  $(U, V, W)$ , 含义不同, 但可以相互转换:

一.  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  系下的  $R, S, T$  或  $(H K L) \rightarrow \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  下的  $(h k l)$ ; 以及  $R, S, T \rightarrow R', S', T'$  的求法

(1). 现规定晶列指数  $[l m n]$ 、截距  $r, s, t$ 、晶面指数  $(h k l)$ 、晶面法向量  $(u, v, w)$  均是晶胞基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  的系数; 而同样的 5 个东西在另一个基矢为  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  仿射坐标系下的坐标, 分别为  $[L, M, N]$ 、 $R, S, T$ 、 $(H K L)$ 、 $\mathbf{N} = \mathbf{OA} = (U, V, W)$ , 方便之后的叙述, 以免混淆。

设  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  系量度的某晶面  $(h k l) \perp \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  系量度下的起点为 O 点的晶面法向量  $(U, V, W)$ , 且相交于向量终点 A、交  $\mathbf{a}$  所在坐标轴于 B 点; 再过 A 点向  $\mathbf{a}$  所在轴作垂线, 垂足为 C 点。则  $\text{Rt} \triangle ABO$  与斜边 BO 上的垂线 AC, 构成射影定理的标准图案。而射影定理不关心两坐标系因两套基矢大小的不同(比如  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}|$ 、 $|\mathbf{A}| = |\mathbf{B}| = |\mathbf{C}|$  但  $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{A}|$ )、甚至内部的互异, 分别度量 OB, OC(属于  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ) 和 OA(属于  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ ) 给出的示数所满足的关系, 而只保证它们三的物理长度满足的关系: 即要注意式中的 OA、OB、OC 的属性是示数 1(截距 1)  $\times$  基矢长度 1 = 示数 2(截距 2)  $\times$  基矢长度 2 = (物理)长度。

于是  $OA^2 = OC \cdot OB$ ,  $OB = \frac{OA^2}{OC}$ , 而 OC 又可认为是  $\mathbf{N}$  轴上的 OA 朝着  $\mathbf{a}$  轴的投影大小, 即  $OC = \mathbf{OA} \cdot \frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|} = \mathbf{OA} \cdot \hat{\mathbf{a}}$ , 于是  $OB = \frac{OA^2}{\mathbf{OA} \cdot \hat{\mathbf{a}}} = \frac{N}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}}} = r\mathbf{a}$ , 其中  $\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}} = \cos \langle \mathbf{N}, \hat{\mathbf{a}} \rangle$ , 但我们仍然保留点乘形式以便计算。注意, 该式子即使当  $\langle \mathbf{N}, \hat{\mathbf{a}} \rangle > 90^\circ$  时也成立, 此时  $OB < 0$  意味着晶面交于  $\mathbf{a}$  的负半轴, 其所对应的截距  $r$ 、晶面指数  $h$  也  $< 0$ 。——于是 OB 对应的截距  $r = \frac{OB}{|\mathbf{a}|} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{a}} N^2$ , 它可类比地被应用于  $\mathbf{N}, \mathbf{a}, \mathbf{N}, \mathbf{c}$ , 以分别获得  $s, t$ , 于是总的来说有  $r = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{a}} N^2$ 、 $s = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{b}}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{b}} N^2$ 、 $t = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{c}}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{c}} N^2$ 。

(2). 对于同一个晶面, 三个截距再同时除以 OA(这相当于将  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  变为了模长为原来的 OA 倍的  $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ ), 所得的新的晶面指数  $(h' k' l') = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  下的  $(h k l)$ , 于是  $r' = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}'}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{a}}$ 、 $s' = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{b}'}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{b}}$ 、 $t' = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{c}'}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{c}}$ ; 也可接着再(也可不进行此操作)将截距除以 OA(基矢又变为了模长分别为  $OA^2$  倍对应原模长的  $\mathbf{a}'', \mathbf{b}'', \mathbf{c}''$ ), 于是  $r'' = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}''}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{a}}$ 、 $s'' = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{b}''}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{b}}$ 、 $t'' = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{c}''}} = \frac{1}{\mathbf{N} \cdot \mathbf{c}}$ ; 因此对同一个晶面, 对仿射坐标系  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  而言, 最终的公式为  $(h k l) = ((\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{a}})\mathbf{a} (\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{b}})\mathbf{b} (\mathbf{N} \cdot \hat{\mathbf{c}})\mathbf{c}) \div [(\mathbf{N} \cdot \mathbf{a})\mathbf{a}, (\mathbf{N} \cdot \mathbf{b})\mathbf{b}, (\mathbf{N} \cdot \mathbf{c})\mathbf{c}]$ , 或者写为  $(\mathbf{N} \cdot \mathbf{a} \mathbf{N} \cdot \mathbf{b} \mathbf{N} \cdot \mathbf{c}) \div [\mathbf{N} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{N} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{N} \cdot \mathbf{c}]$ , 甚至是两式的中间态  $(k\mathbf{N} \cdot \mathbf{a} k\mathbf{N} \cdot \mathbf{b} k\mathbf{N} \cdot \mathbf{c}) \div [k\mathbf{N} \cdot \mathbf{a}, k\mathbf{N} \cdot \mathbf{b}, k\mathbf{N} \cdot \mathbf{c}]$ , 其中  $[\cdot, \cdot, \cdot]$  表示求三者的最大公因数。

【注：正如 $\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}$ 总是要除以 $\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}$ 的最大公因数 $[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]$ ，以“归一化”为密勒指数 $(h k l)$ ，因此对 $\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}$ 同时乘以 or 除以一个数，不改变这组数所对应的密勒指数——对应地，平面交 **a, b, c** 三轴的截距的大小/数值 $r, s, t$ 可同时除以 or 乘以同样的一个缩放因子，不改变最终对应的 $(h k l)$ 。而对截距数值 $r, s, t$ 乘以一个缩放因子 $\frac{1}{\lambda}$ ，相当于对给出截距读数的尺子——坐标轴的单位长度/基矢的模长 $|\mathbf{a}|, |\mathbf{b}|, |\mathbf{c}|$ ，乘以了 $\lambda$ (这也就使得坐标轴的刻度密度乘以了 $\frac{1}{\lambda}$ )。因此，即使将坐标轴的单位长度—— $|\mathbf{a}|, |\mathbf{b}|, |\mathbf{c}|$ 同时变短相同倍数(方向不变)，所得的新的基矢 $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}' = \lambda \mathbf{a}, \lambda \mathbf{b}, \lambda \mathbf{c}$ ，其量度同一族平面所得的密勒指数 $(h' k' l') = (\frac{1}{r'} \frac{1}{s'} \frac{1}{t'}) \div [\frac{1}{r'} \frac{1}{s'} \frac{1}{t'}] = (\frac{\lambda}{r} \frac{\lambda}{s} \frac{\lambda}{t}) \div [\frac{\lambda}{r} \frac{\lambda}{s} \frac{\lambda}{t}] = (\frac{1}{r} \frac{1}{s} \frac{1}{t}) \div [\frac{1}{r} \frac{1}{s} \frac{1}{t}]$ ，在数值上也将 $= (h k l)$ 保持不变。】

(3).继续扩张: What if **A, B, C** = **i, j, k** ?

如果 **A, B, C** 坐标系是直角坐标系，即不仅将其长度全限制为单位 1，且使其两两垂直，则将发生以下最令人着迷的有趣现象： $\mathbf{N} = \mathbf{OA} = (U, V, W) // \mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} = (\frac{1}{R}\mathbf{i} + \frac{1}{S}\mathbf{j} + \frac{1}{T}\mathbf{k}) // (H\mathbf{i} + K\mathbf{j} + L\mathbf{k})$ ，也就是说若将晶面指数写成坐标/向量形式，则该向量共线于晶面的法向量。这便允许我们通过直角坐标系下的截距  $R, S, T$ ，直接找到平面的法向量 $\mathbf{k}\hat{\mathbf{N}}$ 在直角坐标系下的形式 $(\frac{1}{R}\mathbf{i} + \frac{1}{S}\mathbf{j} + \frac{1}{T}\mathbf{k}) = (\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T})$ 【更具体地，可通过 $\frac{x}{R} + \frac{y}{S} + \frac{z}{T} = (\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \cdot (x, y, z) = (\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \cdot \mathbf{N} = |(\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T})| \cdot |\mathbf{N}| \cdot 1 = 1$ 得到 $|(\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T})| = \frac{1}{N}$ ，于是 $(\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) = \frac{1}{N}\hat{\mathbf{N}}$ 。不过这里不需要。但之后的证明 2 需要】；然后再将 **a, b, c** 用 **i, j, k** 表示出来，即

$(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \mathbf{C} = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} c_{ai} & c_{bi} & c_{ci} \\ c_{aj} & c_{bj} & c_{cj} \\ c_{ak} & c_{bk} & c_{ck} \end{pmatrix}$ ，则点乘 $\mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{a}$ 们就很容易计算了：

$(h k l) = (\mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{a} \ \mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{b} \ \mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{c}) \div [\mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{k}\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{c}] = ((\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \cdot (c_{ai}, c_{aj}, c_{ak})) (\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \cdot (c_{bi}, c_{bj}, c_{bk}) (\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \cdot (c_{ci}, c_{cj}, c_{ck}))$ 的互质形式 $\xrightarrow{\div [\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}]}$  $= ((Hc_{ai} + Kc_{aj} + Lc_{ak}) (Hc_{bi} + Kc_{bj} + Lc_{bk}) (Hc_{ci} + Kc_{cj} + Lc_{ck}))$ 的互质形式。反之，如果 **A, B, C** 不采用直角坐标系，则不仅 $\mathbf{k}\hat{\mathbf{N}}$ 无法用截距 $R, S, T$ 简单地表示出来；而且 **a, b, c** 也不好使用 **A, B, C** 表示，以至于点乘也不好计算。

【证明 1：对于直角坐标系下的三维平面方程 $\frac{x}{R} + \frac{y}{S} + \frac{z}{T} = (\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \cdot (x, y, z) = 1$ ，既暗示了过 $(R, 0, 0)$ 、 $(0, S, 0)$ 、 $(0, 0, T)$ 三点，即 $R, S, T$ 是截距；同时又暗示了向量 $(\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}) \perp$ 平面 $(x, y, z)$ 】

【证明 2：可以证明仿射坐标系 **A, B, C** 中，坐标为 $(H, K, L)$ 的向量不是晶面的法向量；或者说晶面的法向量在仿射坐标系中的坐标不是 $(H, K, L)$ ；但在直角坐标系中，却是。但之后推翻了这个结论。】

证明 2：存在 **i, j, k** 以外的 **A', B', C'**，但不必去找它们， $\because$ 它们并非对于任何平面均恒有以上特性。

在另一个与基矢为 **A, B, C** 的仿射坐标系(不一定要局限于直角坐标系)共原点，但基矢变为 **A', B', C'** 的三维仿射坐标系下，同一个平面的方程的截距式仍是 $\frac{x'}{R'} + \frac{y'}{S'} + \frac{z'}{T'} = 1$ 的形式，截距仍然是 $R', S', T'$ ；只不过截距 $R'\mathbf{A}'$ 、 $S'\mathbf{B}'$ 、 $T'\mathbf{C}'$ 与 $R\mathbf{A}$ 、 $S\mathbf{B}$ 、 $T\mathbf{C}$ 虽仍共存于同一个晶面，但已各自在不同的 6 个点处；而且即使 $R'\mathbf{A}'$ 、 $S'\mathbf{B}'$ 、 $T'\mathbf{C}'$ 与 $R\mathbf{A}$ 、 $S\mathbf{B}$ 、 $T\mathbf{C}$ 共享后者的 3 个终点，由于必须至少有一个基矢 **A'** 相对于 **A**，发生了缩放，同时系数 $R'$ 也相对于 $R$ 发生了放缩，则当 $\frac{1}{R}\mathbf{A} + \frac{1}{S}\mathbf{B} + \frac{1}{T}\mathbf{C}$ 是法向量时， $\frac{1}{R'}\mathbf{A}' + \frac{1}{S'}\mathbf{B}' + \frac{1}{T'}\mathbf{C}'$

已绝不是同一个法向量了, 二者也不可能共线, 否则将发生:  $\frac{1}{R'}\mathbf{A}' + \frac{1}{S'}\mathbf{B}' + \frac{1}{T'}\mathbf{C}' = \lambda(\frac{1}{R}\mathbf{A} + \frac{1}{S}\mathbf{B} + \frac{1}{T}\mathbf{C})$ , 而它将与 $R'\mathbf{A}'$ 、 $S'\mathbf{B}'$ 、 $T'\mathbf{C}'$ 与 $RA$ 、 $SB$ 、 $TC$ 共面矛盾:

①.下面我们来详细地论证一下是怎么矛盾的。首先, 为了描绘六点共面, 我们需要四点共面的判据,

其判据至少有三种, 我们选用平面向量基本定理: 
$$\begin{cases} R'\mathbf{A}' = R\mathbf{A} + \alpha_1(\mathbf{SB} - R\mathbf{A}) + \alpha_2(\mathbf{TC} - R\mathbf{A}) \\ S'\mathbf{B}' = S\mathbf{B} + \beta_1(\mathbf{TC} - S\mathbf{B}) + \beta_2(R\mathbf{A} - S\mathbf{B}), \\ T'\mathbf{C}' = T\mathbf{C} + \gamma_1(R\mathbf{A} - T\mathbf{C}) + \gamma_2(\mathbf{SB} - T\mathbf{C}) \end{cases}$$
 于

是将其代入共线方程左侧, 并以相同基矢 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ 为单位合并同类项, 因各基矢 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ 的系数须分别

$$\text{相等, 得 M.} \begin{cases} (\frac{1-\alpha_1-\alpha_2}{R'^2} + \frac{\beta_2}{S'^2} + \frac{\gamma_1}{T'^2})R = \frac{\lambda}{R} \\ (\frac{1-\beta_1-\beta_2}{S'^2} + \frac{\gamma_2}{T'^2} + \frac{\alpha_1}{R'^2})S = \frac{\lambda}{S} \\ (\frac{1-\gamma_1-\gamma_2}{T'^2} + \frac{\alpha_2}{R'^2} + \frac{\beta_1}{S'^2})T = \frac{\lambda}{T} \end{cases}$$

$$\text{方程两边同时除以 } R, S, T, \text{ 并相加, 得到 } \frac{1}{R'^2} + \frac{1}{S'^2} + \frac{1}{T'^2} = \lambda(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{S^2} + \frac{1}{T^2}), \text{ 于是 } \lambda = \frac{\frac{1}{R'^2} + \frac{1}{S'^2} + \frac{1}{T'^2}}{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{S^2} + \frac{1}{T^2}} = \frac{\frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}')^2}}{\frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{A})^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{B})^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{C})^2}} = N^6(\frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}')^2})(\neq \frac{H'^2+K'^2+L'^2}{H^2+K^2+L^2}),$$

也可进一步写为 $\lambda = N^4(\frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}')^2})$ 。甚至进一步地, 若 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ , 则还有 $\lambda = N^2(\frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}')^2}) = N^2(\frac{1}{(\frac{1}{R'}\mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\frac{1}{S'}\mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\frac{1}{T'}\mathbf{C}')^2})$ , 要注意其中

$$(\frac{1}{R'}, \frac{1}{S'}, \frac{1}{T'}) = \frac{1}{R}\mathbf{i} + \frac{1}{S}\mathbf{j} + \frac{1}{T}\mathbf{k}, \text{ 而 } (\mathbf{A}' \ \mathbf{B}' \ \mathbf{C}') = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} c_{A'i} & c_{B'i} & c_{C'i} \\ c_{A'j} & c_{B'j} & c_{C'j} \\ c_{A'k} & c_{B'k} & c_{C'k} \end{pmatrix}, \text{ 所以上式可写为}$$

$$\lambda = N^2(\frac{1}{(\frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T})^2} + \frac{1}{(\frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T})^2} + \frac{1}{(\frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T})^2}).$$

【其中用到了以前的公式 $(R', S', T') = (\frac{1}{\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}'}, \frac{1}{\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}'}, \frac{1}{\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}'}) = (\frac{1}{\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}'} N^2, \frac{1}{\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}'} N^2, \frac{1}{\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}'} N^2)$ , 进一步还可得出 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 时的 $(R', S', T') = (\frac{1}{(\frac{1}{R'}\mathbf{A}')^2}, \frac{1}{(\frac{1}{S'}\mathbf{B}')^2}, \frac{1}{(\frac{1}{T'}\mathbf{C}')^2}) = (\frac{1}{(\frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T})^2}, \frac{1}{(\frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T})^2}, \frac{1}{(\frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T})^2})$ , 该

式子的重要性不亚于 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 时的 $(h \ k \ l)$ ; 以及 $\sqrt{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{S^2} + \frac{1}{T^2}} = |(\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T})| = |\mathbf{kN}| = |\mathbf{k}| = \frac{1}{N}$ , 得到

$$\frac{1}{R^2} + \frac{1}{S^2} + \frac{1}{T^2} = \frac{1}{N^2} \text{ 即垂线长度平方分之一; 而 } \frac{\frac{1}{R'^2} + \frac{1}{S'^2} + \frac{1}{T'^2}}{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{S^2} + \frac{1}{T^2}} \neq \frac{H'^2+K'^2+L'^2}{H^2+K^2+L^2} \text{ 的原因是 } [\frac{1}{R'}, \frac{1}{S'}, \frac{1}{T'}] \text{ 与 } [\frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T}] \text{ 不一定}$$

相同】

也就是说, 在晶面位置不变的情况下, 如果直角坐标系也原点位置不变地, 仅通过改变三基矢的长度和方向, 变成了仿射坐标系, 则如果(新)仿射坐标系下的 $(H', K', L')$ /(未改变方向的)晶面的法向量 $(H, K, L)$ , 则 $\lambda = N^4(\frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N}\cdot\mathbf{C}')^2}) = (\text{若 } \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) N^2(\frac{1}{(\frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T})^2} +$

$$\frac{1}{(\frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T})^2} + \frac{1}{(\frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T})^2}).$$

②.看样子, 总可以调整 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$ 以及 $|\mathbf{A}'|, |\mathbf{B}'|, |\mathbf{C}'|$  9个自由度, 以使得 M 号方程组中的 3 个方程同时成立, 即 M 号方程组没有导出诸如“ $\lambda=0$ ”或“ $\lambda$ 不存在”的矛盾, 反而给出了 $\lambda$ 的表达式。因此, 只能说“对于指定的平面, 并非所有仿射坐标系都不能使得 $(H', K', L')$ //平面的法向量”, 9+1=10 个未知数, 3 个方程, 总能使得方程组成立, 且有无个数满足条件的仿射坐标系能使它成立(当然也可使得它们中至少有一个不成立)。



【注:  $(\alpha_1, \alpha_2), (\beta_1, \beta_2), (\gamma_1, \gamma_2)$  相当于在分别调整三个基矢  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的方向, 类似于球坐标系下的  $e_\varphi, e_\theta$  前面的系数, 而  $|\mathbf{A}'|, |\mathbf{B}'|, |\mathbf{C}'|$  在调整其长度, 相当于球坐标系下的  $e_r$  前面的系数。而当这几个确定下来后,  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  就确定下来了, 于是  $R', S', T'$  就确定下来了,  $H', K', L'$  也就定下来了, 同时  $\lambda$  也就定下来了(对于确定的平面和确定的  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  而言,  $(H, K, L)$  也是已知且确定且不变的); 也可通过  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$  以及  $R', S', T'$  这九个数来确定  $|\mathbf{A}'|, |\mathbf{B}'|, |\mathbf{C}'|$  和  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$ 。但其中的  $R', S', T'$  改为  $H', K', L'$  是不行的。另外, 两组 9 个数都能表示, 是因为对于固定的  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  和  $R, S, T$ , 平面就固定了, 而再对于已知  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$ , 则  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的方向也确定了, 则就可通过射影定理求出  $R'\mathbf{A}', S'\mathbf{B}', T'\mathbf{C}'$  的长度了, 接着  $|\mathbf{A}'|, |\mathbf{B}'|, |\mathbf{C}'|$  与  $R', S', T'$  就能互相表示了; 更准确地说, 我们直接有  $(R', S', T') = (\frac{1}{N \cdot \mathbf{A}} N^2, \frac{1}{N \cdot \mathbf{B}} N^2, \frac{1}{N \cdot \mathbf{C}} N^2)$ 】

- ③. 因此既然证明了对于任意确定平面, 都存在仿射坐标系满足其下的  $(H, K, L)$  // 平面的法向量, 则上述基矢为  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  的仿射坐标系也不必是基矢为  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  的直角坐标系了, 即双仿射坐标系均满足①. 中的各种结论。
- ④. 但是还有一个问题, 以上是针对指定平面而言的——而当调整 9 项参数, 使得基矢为  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的仿射坐标系下的  $(H', K', L')$  // 该平面的法向量后, 这同一个“基矢仍为  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的仿射坐标系”, 对于其他不同的平面, 是否也有这些平面在这同一个仿射坐标系下的晶面指数  $(H', K', L')$  均 // 这些平面的法向量呢? ——或者说, 对于该平面而言的  $(H', K', L')$  // 法向量的仿射坐标系  $(\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}')$  们的集合中的任意一个元素, 是否也处于对另一个平面而言的那些满足条件的  $(\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}')$  们构成的集合中呢? ——我们要的答案不是“有可能”、不是“有交集”, 而是“一定也是”、“对于不同平面, 满足条件的仿射坐标系所构成的集合, 彼此之间互相是全等的”。

这个定理应该也是成立的, 因为至少我们眼前、手里就有一个特例: 三维直角坐标系就满足这一要求: 对于不同的平面, 其  $(H, K, L)$  均 // 对应平面的法向量; 不过也有可能只有它有这个特权, 因此仍需要论证:

- ⑤. 对于确定的  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ , 平面的改变体现在  $R, S, T$  的变化, 因此当使得方程组成立的九个参数确定下来后, 任意改变  $R, S, T$ , 方程组是否还能成立? ——但其实  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的不变只代表了  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$  以及  $|\mathbf{A}'|, |\mathbf{B}'|, |\mathbf{C}'|$  的不变, 并没代表  $R', S', T'$  不变: 平面变化时,  $R'\mathbf{A}', S'\mathbf{B}', T'\mathbf{C}'$  的长度改变了, 因而由于  $|\mathbf{A}'|, |\mathbf{B}'|, |\mathbf{C}'|$  没变,  $R', S', T'$  却是在时刻变化的。

因此, 准确地说, 随着  $R, S, T$  的变化, 以及跟着  $R, S, T$  以  $(\frac{1}{(\frac{1}{R'} \frac{1}{S'} \frac{1}{T'}) \cdot \mathbf{A}'}, \frac{1}{(\frac{1}{R'} \frac{1}{S'} \frac{1}{T'}) \cdot \mathbf{B}'}, \frac{1}{(\frac{1}{R'} \frac{1}{S'} \frac{1}{T'}) \cdot \mathbf{C}'})$  的方式协变的  $(R', S', T')$  的变化, M 号方程组中共 6 参数固定  $(\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2)$ 、6 参数变化  $(R, S, T, R', S', T')$ , 那么 M 号方程组是否还能保持成立, 要想保持成立需不需要要求  $\lambda$  也跟着  $R, S, T$  一起协变? 抑或者过程中  $\lambda \equiv \text{Const.}$ ?

现将 M 号方程组写为

$$\begin{cases} (1 - \alpha_1 - \alpha_2) \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{A}'^2 + \beta_2 \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{B}'^2 + \gamma_1 \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{C}'^2 = \frac{\lambda}{R^2} \\ (1 - \beta_1 - \beta_2) \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{B}'^2 + \gamma_2 \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{C}'^2 + \alpha_1 \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{A}'^2 = \frac{\lambda}{S^2} \\ (1 - \gamma_1 - \gamma_2) \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{C}'^2 + \alpha_2 \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{A}'^2 + \beta_1 \left( \frac{1}{R}, \frac{1}{S}, \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{B}'^2 = \frac{\lambda}{T^2} \end{cases}$$

因此, 当  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  均不改变, 导致  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$  固定, 以及(如果  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ )

$\begin{pmatrix} c_{A'i} & c_{B'i} & c_{C'i} \\ c_{A'j} & c_{B'j} & c_{C'j} \\ c_{A'k} & c_{B'k} & c_{C'k} \end{pmatrix}$  固定后, 若  $R, S, T$  同时等倍数地改变, 不会导致已经成立的三个方程出现不成立

的情况, 因为等式两边各项的分母都是关于  $R, S, T$  的二次方项: 这也印证了对于平面簇而言确实应该如此。不过此时  $\lambda = N^4 \left( \frac{1}{(\mathbf{N} \cdot \mathbf{A}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N} \cdot \mathbf{B}')^2} + \frac{1}{(\mathbf{N} \cdot \mathbf{C}')^2} \right)$  会随  $N$  的大小而改变。

但是, 若仅仅改变  $R, S, T$  中的一个或者两个, 或者三者分别以不同的倍数改变, 则每个方程仍然需要通过调整  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$  即  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的方向以使得三方方程重新成立。

如果这尚且看不出来, 则还可以写作当  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  时的:

$$\begin{cases} (1 - \alpha_1 - \alpha_2) \left( \frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T} \right)^2 + \beta_2 \left( \frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T} \right)^2 + \gamma_1 \left( \frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T} \right)^2 = \frac{\lambda}{R^2} \\ (1 - \beta_1 - \beta_2) \left( \frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T} \right)^2 + \gamma_2 \left( \frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T} \right)^2 + \alpha_1 \left( \frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T} \right)^2 = \frac{\lambda}{S^2} \\ (1 - \gamma_1 - \gamma_2) \left( \frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T} \right)^2 + \alpha_2 \left( \frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T} \right)^2 + \beta_1 \left( \frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T} \right)^2 = \frac{\lambda}{T^2} \end{cases} \text{以及}$$

$$\lambda = N^2 \left( \frac{1}{\left( \frac{c_{A'i}}{R} + \frac{c_{A'j}}{S} + \frac{c_{A'k}}{T} \right)^2} + \frac{1}{\left( \frac{c_{B'i}}{R} + \frac{c_{B'j}}{S} + \frac{c_{B'k}}{T} \right)^2} + \frac{1}{\left( \frac{c_{C'i}}{R} + \frac{c_{C'j}}{S} + \frac{c_{C'k}}{T} \right)^2} \right)。$$

⑥. 总的来说, 我们证明了: 1. 虽然对于任意平面都存在仿射坐标系  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  使得  $(H', K', L') //$  平面的法向量 2. 但是对于同样的这些仿射坐标系, 当平面改变后, 它们对于新平面的  $(H', K', L')$  几乎全都不 // 新平面的法向量。

换句话说, 即使我们对于某平面, 找出了这些具有特性  $[(H', K', L') // \text{平面的法向量}]$  的  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$ , 它们也只是暂时具有这样的特性而已, 一旦平面方位(方向或位置)稍有改变, 这些就  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  就不具有这样的特性, 而又需要针对新的平面, 另寻  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  的集合了。

因此, 对于任何一个平面, 即使存在其他非  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  且拥有以上特性的  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$ , 也不必去找除  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  之外的  $\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}'$  们。

二. 六角晶体: 因其六角面的点称性, 采用六角面(下底面)上的  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  (注意区别原胞的  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ) 方向上的  $\mathbf{c}$  (注意联系晶胞的  $\mathbf{c}$ ), 作为基矢。相应的密勒指数记作  $(h k i l)$  (字母表顺序为  $hijkl$ , 我们既然用  $hkl$  是为了避免使用  $ij$ , 现在不得不用了  $i$ , 则  $j$  跟着用作截距得了), 对应截距记作  $r, s, j, t$ , 对应平面法向量在基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{c}$  下仍记作  $(u, v, w)$ 。

(1). 既然三基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  共面, 则相互独立的只有 2 个, 另一个可由(其余)二者线表; 而且对于同一条直线(晶面与下六角面的交线), 当其余两个基矢的相应读数(截距)or 密勒指数确定后, 第三个基矢的读数(截距)or 密勒指数也跟着确定了: 根据两直线交点的矢量式  $j\mathbf{a}_3 = s\mathbf{a}_2 + \lambda(r\mathbf{a}_1 - s\mathbf{a}_2)$ , 设  $\mathbf{a}_3 = \alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2$ , 则有  $j\alpha_1\mathbf{a}_1 + j\alpha_2\mathbf{a}_2 = \lambda r\mathbf{a}_1 + (1 - \lambda)s\mathbf{a}_2$ , 得到  $\begin{cases} j\alpha_1 = \lambda r \\ j\alpha_2 = (1 - \lambda)s \end{cases}$  于是



## 晶胞

$j = \frac{\lambda r}{\alpha_1} = \frac{(1-\lambda)s}{\alpha_2}$ , 得到  $\frac{1}{\lambda} - 1 = \frac{\alpha_2 r}{\alpha_1 s}$ , 于是  $\lambda = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_2 r}{\alpha_1 s}} = \frac{\frac{\alpha_1}{r}}{\frac{\alpha_1}{r} + \frac{\alpha_2}{s}}$ , 代入得  $j = \lambda \frac{r}{\alpha_1} = \frac{1}{\frac{\alpha_1}{r} + \frac{\alpha_2}{s}}$ , 即  $\frac{1}{j} = \alpha_1 \frac{1}{r} + \alpha_2 \frac{1}{s}$ , 两边除以  $[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]$ , 即得到  $i = \alpha_1 h + \alpha_2 k$ . 对于六角晶胞,  $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ , 因此  $i = -(h + k)$ .

(2).(可以不看)数学拓展: 能用直角坐标系建立仿射坐标系, 能否用仿射坐标系建立直角坐标系?

- 1°. 可以确定除了交点之外, 直线方程  $\lambda r \mathbf{a}_1 + (1-\lambda)s \mathbf{a}_2$  上的任意其他点, 到  $\mathbf{a}_3$  的投影的读数  $x$ : 通过  $x = (\lambda r \mathbf{a}_1 + (1-\lambda)s \mathbf{a}_2) \cdot \frac{\mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_3|} / |\mathbf{a}_3| = \frac{\lambda r \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3 + (1-\lambda)s \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_3|^2}$  得到, 该式可视为(1). 中两直线交点矢量式中两边点乘  $\mathbf{a}_3$  所得. 你所需要知道的, 仅仅是直线上某一点在  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  下的坐标  $(\lambda r, (1-\lambda)s)$ , 以及  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3$ 、 $\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3$ 、 $|\mathbf{a}_3|^2$  的值. 比如, 对于六角晶体而言, 容易得出  $x = -\frac{1}{2}(\lambda r + (1-\lambda)s)$ .
- 2°. 它的意义或许在于, 若以  $\mathbf{a}_3$  为  $x$  轴构建一个二维的直角坐标系, 则这把刻度不标准的  $x$  轴尺子, 给出的直线上各点的横坐标便如上所示. 虽  $\perp x$  轴的  $y$  轴, 其方向不好数学上地用  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  描述(六角可以直接是  $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ ), 但当确定其方向和模长后, 可以用类似的方法, 获得直线上某点在  $y$  轴上的示数.

3°. 其中一个比较特殊的点, 是使得  $[s \mathbf{a}_2 + \lambda(r \mathbf{a}_1 - s \mathbf{a}_2)] \cdot (r \mathbf{a}_1 - s \mathbf{a}_2) = 0$  成立的  $\lambda = -\frac{s \mathbf{a}_2 \cdot (r \mathbf{a}_1 - s \mathbf{a}_2)}{|r \mathbf{a}_1 - s \mathbf{a}_2|^2}$ , 所对应的原点到直线的垂足。

## 4. 晶体的对称性:

## ①.introduction:

(1). 对称性: 具有某几何结构的物体, 所具有的, 当其组成其几何结构的所有部分  $\{\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, x_j, y_j, z_j \in \mathbb{R}\}$ , 均经过某种相同的操作后  $\mathcal{F}[\cdot]$ , 新物体的几何结构与原物体的几何结构完全重合的特性。

(2). 数学地说, 对于某操作  $\mathcal{F}[\cdot]$  和某集合, 若该操作和该集合满足:

1°. “任何一个  $\in$  集合  $\{\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, x_j, y_j, z_j \in \mathbb{R}\}$  的元素  $\mathbf{r}_j$ , 经  $\mathcal{F}[\cdot]$  变换后, 所得到的  $\mathcal{F}[\mathbf{r}_j]$  仍属于该集合——即  $\mathcal{F}[\mathbf{r}_j]$  仍是该集合的某一个元素  $\mathbf{r}_k$ :  $\mathcal{F}[\mathbf{r}_j] = \mathbf{r}_k \in \{\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, x_j, y_j, z_j \in \mathbb{R}\}$ ”, 且

2°. “对于集合中任意两个不同的元素  $\mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$ , 在经相同的变换操作  $\mathcal{F}[\cdot]$  后, 所得的两个新元素  $\mathcal{F}[\mathbf{r}_i]$ 、 $\mathcal{F}[\mathbf{r}_j]$ , 在新集合(虽然该集合同时也是旧/原集合)里仍然是两个不同的元素, 即  $\mathcal{F}[\mathbf{r}_i] \neq \mathcal{F}[\mathbf{r}_j]$ ”, 两个条件

——则称“该集合关于该操作( $\mathcal{F}[\cdot]$ )对称”, 或者说该集合具有“(该操作) $\mathcal{F}[\cdot]$ 对称性”、“与该操作( $\mathcal{F}[\cdot]$ )对应的对称性”。

——并称该操作“对于该集合(而言)为对称操作”、“是该集合的一个对称操作”。

——该对称操作, 既可写作映射、函数形式  $\mathcal{F}[\cdot]$ , 又可写作算符形式  $\hat{\mathcal{F}}$ , 还可写作矩阵形式。

【 $\mathcal{F}[\cdot]$  在数学上以正交矩阵(满足  $\mathbf{A}^T \mathbf{A} = \mathbf{E}$  的  $n$  阶实矩阵)的形式出现, 如:  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  点对称

(又叫中心反演)、 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  轴对称(特殊的(180°)旋转对称操作)、 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  面对称(可由

(180°)旋转对称+中心反演得,也可不)、旋转对称 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$ 等形式出现。对于实际运动如纯转动,矩阵的行列式值为 1; 对于中心反演、镜面对称等虚变换,行列式值为-1】

【注:  $\mathbf{r}_j$  中的每一个不同的  $j$  值均对应一组不同的  $(x_j, y_j, z_j)$  or  $(x, y, z)$  排列, 因而两个  $j$  的不等, 等价于相应的两个  $\mathbf{r}_j$  的不等, 等价于相应的两个  $(x, y, z)$  的不等, 下同】

### (3).晶格/点阵的对称性:

若对某点阵中所有格点  $\{\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3, u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}\}$  进行同样的某种操作  $\mathcal{F}[\mathbf{r}_j]$  后, 所得的新点阵与原阵(的元素们)不多不少地完全重合, 则称该点阵具有“ $\mathcal{F}[\cdot]$ 对称性”、“与  $\mathcal{F}[\cdot]$  对应的对称性”, 或“该点阵关于(该操作)  $\mathcal{F}[\cdot]$  对称”。

(4).数学家眼里的群: 满足“以下 4 条[针对二元运算·关系进行定义的]定义”的元素, 所构成的非空集合  $G$ , 称为元素们对操作·所构成的一个群(Group), 记作  $(G, \cdot)$ ; 或不指明所属操作·地简记为  $G$ :

1°.具有封闭性: 若  $a, b \in G$ , 则存在唯一确定的  $c \in G$ , 使得  $a \cdot b = c$ ;

——对  $a, b$  的二元运算  $a \cdot b$ , 可简写为  $ab$ 。

2°.满足结合律: 对  $G$  中任意元素  $a, b, c$ , 都有  $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$ 。

3°.存在单位元素: 存在  $e \in G$ , 使得对于任意  $a \in G$ , 均有  $e \cdot a = a \cdot e = a$ ;

—— $e$  简称单位元 or 么元。

4°.存在逆元素: 对于任意  $a \in G$ , 均存在  $b \in G$ , 使得  $a \cdot b = b \cdot a = e$ ;

——简称  $a, b$  互为逆元, 简记为  $a = b^{-1}$ 。

再加上以下一点: 若群  $(G, \cdot)$  中元素个数是有限的, 则  $G$  称为有限群。否则称为无限群。有限群的元素个数称为有限群的阶。——我们大概就只用得到这么多数学概念。

### (5).晶体学家眼里的群:

数学化: 引入一个由有限个 or 无限个点, 作为元素所构成的点阵集合  $P$ , 作为试探函数; 且记  $\hat{\mathcal{F}}P = \hat{\mathcal{F}}\{\mathbf{r}_j\} := \{\hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_j\} = p$ , 即记  $\hat{\mathcal{F}}$  对点阵  $P = \{\mathbf{r}_j\}$  中所有格点  $\mathbf{r}_j$  单独进行某操作  $\hat{\mathcal{F}}$  后, 所得的一个一个新格点  $\hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_j$ , 作为元素所构成的新集合  $\{\hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_j\}$ , 为  $p$ ; 并将这种先单独对对象集合中的每个元素操作后, 再对所得新元素们取集合的连续两步操作过程, 合记为  $\hat{\mathcal{F}}P$ 。

对称操作: 如果操作  $\hat{\mathcal{F}}$  满足  $\hat{\mathcal{F}}P = P$ ; 且对于  $\forall \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j \in P, \mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$ , 有  $\hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_i, \hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_j \in \hat{\mathcal{A}}P, \hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_i \neq \hat{\mathcal{F}}\mathbf{r}_j$ , 则这样的操作  $\hat{\mathcal{F}} := \hat{\mathcal{S}}$ , 称为对集合  $P$  的(一种)对称 Symmetry 操作, 记为  $[\hat{\mathcal{S}}, P]$ 。

#### a.点群相关:

##### 宏观对称操作:

点对称操作: 如果某对称操作  $\hat{\mathcal{S}}$  满足:  $\exists \mathbf{r}_p$  不一定  $\in P$ , 使得  $\hat{\mathcal{S}}\mathbf{r}_p = \mathbf{r}_p$ , 则这样的操作  $\hat{\mathcal{S}} := \hat{\mathcal{P}}$ , 称为对集合  $P$  的(一种)点 Point 对称操作, 记为  $[\hat{\mathcal{P}}, P]$ ; 其所属的  $\mathbf{r}_p$  不必写出。

——这样取名是因一般而言, 集合  $P$  是个点集, 而  $\hat{\mathcal{S}}\mathbf{r}_p = \mathbf{r}_p$  即要求点阵  $P$  中或外存在一点  $\mathbf{r}_p$ , 使得其经  $\hat{\mathcal{S}}\mathbf{r}_p$  变换后, 在空间位置上仍在原位  $\mathbf{r}_p$ 。

**构成点群的元素**: 对同一点阵P而言, 可能有不只一种满足条件的**点群对称操作**, 因此对于同一点阵P, 其下的每一个/种点群对称操作, 都可视为一个元素 $[\hat{P}_j, P]$ , 并构成一个集合 $\{[\hat{P}_j, P]\} = \{[\hat{P}_j], P\}$ , 你也可简写为 $\{\hat{P}_j\}$ , 但为了指明所属集合P, 最好写全, 两种写法均可。

——同样, 对于同一个点群对称操作 $\hat{P}$ , 也可能同时属于不同点集; 即两个不同的点集, 都可能经过相同的点群对称操作 $\hat{P}$ 后, 分别还原它们自身。这些点集也可作为元素构成一个集合 $\{[P_j, \hat{P}]\} = \{[P_j], \hat{P}\}$ 。

【当然, 对于 $\delta$ 及其所属点集P, 也可能有类似的性质:  $\{[\hat{\delta}_j, P]\} = \{[\hat{\delta}_j], P\}$ 、 $\{[P_j, \hat{\delta}]\} = \{[P_j], \hat{\delta}\}$ 】

**点群**: 将点群对称操作视为元素, 元素之间的二元运算关系由指定。由于 $\hat{P}_j$ 与对 $\hat{P}_j$ 的操作 $\cdot$ , 一起满足下列四条性质, 则由这些元素所构成的非空操作集合, 就叫点群P, 以及对操作 $\cdot$ , 所构成的一个点群, 记作 $(\{\hat{P}_j\}, P, \cdot)$ , 若不指明2个所属关系, 则可简记为 $\{\hat{P}_j\}$ :

1°. **具有封闭性**: 对于 $\forall r_j \in P$ : 若 $\hat{P}_i, \hat{P}_j \in \{\hat{P}_j\}$ , 则存在唯一确定的 $\hat{P} \in \{\hat{P}_j\}$ , 使得 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_j r_j = \hat{P} r_j$ , 即 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_j = \hat{P}$ ;

——对 $\hat{P}_i, \hat{P}_j$ 的二元运算 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_j$ , 可简写为 $\hat{P}_i \hat{P}_j$ 。点群中, 两个元素之间的二元运算关系 $\cdot$ , 只指明操作的先后顺序, 即对操作集 $\{\hat{P}_j\}$ 的操作 $\cdot$ , 表示其前面的 $\hat{P}_i$ , 将操作其后面的 $\hat{P}_j$ 所操作的结果。可简单理解为两个算符之间的乘法。

2°. **满足结合律**: 对于 $\forall r_j \in P$ : 对 $\{\hat{P}_j\}$ 中任意元素 $\hat{P}_i, \hat{P}_j, \hat{P}_k$ , 都有 $(\hat{P}_i \cdot \hat{P}_j) \cdot \hat{P}_k r_j = \hat{P}_i \cdot (\hat{P}_j \cdot \hat{P}_k) r_j$ , 即 $(\hat{P}_i \cdot \hat{P}_j) \cdot \hat{P}_k = \hat{P}_i \cdot (\hat{P}_j \cdot \hat{P}_k)$ ;

3°. **存在单位元素**: 对于 $\forall r_j \in P$ : 存在 $\hat{P}_0 \in \{\hat{P}_j\}$ , 使得对于任意 $\hat{P}_i \in \{\hat{P}_j\}$ , 均有 $\hat{P}_0 \cdot \hat{P}_i r_j = \hat{P}_i \cdot \hat{P}_0 r_j = \hat{P}_i r_j$ , 即 $\hat{P}_0 \cdot \hat{P}_i = \hat{P}_i \cdot \hat{P}_0 = \hat{P}_i$ ;

—— $\hat{P}_0$ 这个单位元素表示不对P且不对P中的任何元素 $r_j$ 进行任何操作的操作。或者是 $n=1$ 的1度旋转对称操作, 均称作不变操作。

4°. **存在逆元素**: 对于 $\forall r_j \in P$ : 对于任意 $\hat{P}_i \in \{\hat{P}_j\}$ , 均存在 $\hat{P}_k \in \{\hat{P}_j\}$ , 使得 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_k r_j = \hat{P}_k \cdot \hat{P}_i r_j = \hat{P}_0 r_j$  即 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_k = \hat{P}_k \cdot \hat{P}_i = \hat{P}_0$ ;

——简记为 $\hat{P}_i = \hat{P}_k^{-1}$ 。

**注**: 点群 $(\{\hat{P}_j\}, P, \cdot)$ 中元素个数是有限的, 它是个有限群, 不论P是否是无限点的集合; 该有限群的阶随具体P而定; 并且P可以是无限点的集合, 也可以是有限点的集合; 点群还满足交换律, 因此点群是个交换群。【不是所有群都满足交换律, 如对魔方的操作集合】

5°. **满足交换律**: 对于 $\forall r_j \in P$ : 对 $\{\hat{P}_j\}$ 中任意元素 $\hat{P}_i, \hat{P}_k$ , 都有 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_k r_j = \hat{P}_k \cdot \hat{P}_i r_j$ , 即 $\hat{P}_i \cdot \hat{P}_k = \hat{P}_k \cdot \hat{P}_i$ ;

**点群的基本元素/基本点群对称操作/基本宏观对称操作**: 旋转对称、中心反演。

1°. **(绕轴)旋转对称**: 转轴最好(至少通过一个格点 $r_1$ 且)同时通过无数个格点。

1). 由于该操作 $\hat{n} \in \{\hat{P}_j\} \in \{\hat{\delta}_j\}$ , 虽然 $\hat{n}$ 所对应的不动点 $r_0$ 不一定 $\in P$ , 但为了保证新旧集合至少有点能重合, ( $n$ 度)旋转轴最好通过某格点 $r_1$ , 这样至少有个点在变换前后能与自身重合, 达成了完全重合的必要条件之一了= =。【转轴不过任何一个格点而也是旋转对称轴的情况也有, 直角坐标系中就能实现; 但仿射坐标系就难了】

- 2). 由于该操作  $\hat{n} \in \{\hat{P}_j\} \in \{\hat{S}_j\}$ , 在转轴过某  $r_1 \in P$  的基础上, 在三维晶格中, 旋转轴最好//某个晶列(向)【否则为了与转后完全重合,  $n$  的可取值会被限制只能取 1, 即必须转  $2\pi$  才能重合, 其他角度无法重合。其原因在 my book2 中有所提及。可以想象这相当于一斜率为无理数的、过二维直角坐标系原点的直线; 只不过真实情况是三维仿射坐标系中一条过原点的直线, 且三基矢斜率本身就可能是无理数, 即使这样, 原理也应该类似】; 在二维晶格中, 旋转轴最好上平面【二维中的每一个格点, 都与其身后无数个格点重合, 因此过某个格点且上平面, 则即//某个 or 无数个晶列】
- 3). 晶体许可的旋转对称轴: 根据点群的第 4° 点性质, 对晶格绕 B 点逆时针旋转  $\alpha > 0$  或  $< 90^\circ$ , 使  $C \rightarrow C'$  的同时, 也存在一格点  $B'$ , 通过绕 C 点反向旋转相同角度, 使  $B \rightarrow B'$  以得, 于是  $C'B'CB$  所成的等腰三角形两底边间将满足:  $C'B' = (1 - 2\cos\alpha) \cdot BC$ ; 而由于晶体点阵具有平移对称性, 则即使考察微观区域的有限点阵集,  $C'B'$  与  $BC$  间也应满足:  $C'B' = m \cdot BC$ ,  $m \in \mathbb{Z}$ ; 因此  $1 - 2\cos\alpha = m$ ,  $\cos\alpha = \frac{1-m}{2}$ 。对于  $\alpha \in (0, 2\pi]$ ,  $m \in \mathbb{Z}$ , 使得方程成立的  $\cos\alpha$  只能取  $1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1$ , 分别对应  $\alpha = \frac{2\pi}{1}, \frac{2\pi}{6}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{2}$ , 以及  $m = -1, 0, 1, 2, 3$ 。  
—— $\therefore \hat{n}$  一共只有 5 种, 分别是  $\hat{1}, \hat{2}, \hat{3}, \hat{4}, \hat{6}$ , 分别对应绕某轴转  $\frac{2\pi}{1}s, \frac{2\pi}{2}s, \frac{2\pi}{3}s, \frac{2\pi}{4}s, \frac{2\pi}{6}s$ ,  $s \in \forall \mathbb{Z}$  后, 能与自身重合的点对称操作。除  $\hat{n} = \hat{1}$  外, 剩下的  $\hat{n}$  对应的轴称分别为 2, 3, 4, 6 度旋转轴。
- 2°. 中心反演: 存在不一定  $\in P$  的某  $r_0$  的终点作为原点 O, 使得对于任意  $r_j$ , 均有  $\hat{P}_j r_j = r_j + 2(r_p - r_j) = r_p + (r_p - r_j)$  仍均  $\in$  点阵 P。这样的  $\hat{P}_j$  记作  $\hat{i}$ 。
- 点群的其余元素: 利用点群的第 1° 点性质, 用  $\hat{n}$  和  $\hat{i}$  生成出点群中的其它元素。
- 1°. 旋转反演轴: 同时利用点群的第 5° 点性质, 衍生出以下元素:  $\hat{n} := \hat{n}\hat{i} = \hat{i}\hat{n}$ ; 也分别对应 2, 3, 4, 6 度旋转反演轴, 用  $\hat{2}, \hat{3}, \hat{4}, \hat{6}$  表示。其中  $\hat{1} = \hat{i}\hat{1} = \hat{i}$ ,  $\hat{2} = \hat{i}\hat{2} = \hat{m}$ ; 它们均由  $\hat{1}, \hat{2}, \hat{3}, \hat{4}, \hat{6}, \hat{i}$  分步组合得来,  $\therefore$  均不是独立操作。【上面打一杠很像晶列/面指数对负号的处理】
- 2°. 连贯的组合操作: 有一种操作  $\hat{4i}$ , 它有时既可由 5 个旋转反演操作之一  $\hat{4i} = \hat{i}\hat{4} = \hat{4}\hat{i} \in \hat{4}$  得来, 但有时又不可被  $\hat{4i} = \hat{i}\hat{4}$ 、 $\hat{n}\hat{m}$  等两个独立操作先后组合表出: 比如当对应结构没有 4 度旋转轴, 这意味着某格点绕着用  $\hat{4i} = \hat{i}\hat{4}$  表达出  $\hat{4}$  的步骤, 先进行绕 4 度旋转轴进行旋转操作  $\hat{4}$  后, 对应位置上没有格点存在, 然后接着进行  $\hat{i}$  后才有格点存在: 比如无体心的正四面体的四个顶点。——由于  $\hat{4i}$  包含其他组合操作无法组合得到的操作, 所以这种连贯的组合操作, 相对于那些可由两个分步独立操作组合而成的组合操作, 是独立操作。【该种操作中,  $\hat{i}$  操作的反演中心点没动。仍属于点对称操作。点对称操作并非指的是一定有个格点不动, 而是一定有个空间上的某点不动, 该点不一定是格点】
- 3°. 其他独立操作: 同样的道理,  $\hat{2}$  这个由 2 个独立操作先后施行并得出的  $\hat{m}$ , 也仅仅是  $\hat{m}$  的一个子集; 因为  $\hat{m} = \hat{i}\hat{2}$  要求体系在绕 2 度旋转轴转  $180^\circ$  的中间步骤实施完毕时, 每个点都要求原点阵中有对应的某点与之重合; 而  $\hat{m}$  只有一步操作, 且只要求最好对称面过某格点且//某晶列(即过无数个格点)即可, 为的也是满足  $\hat{S}$  的要求。同样是



镜像对称, 后者更基本, 因而由于 $\hat{m}$ 包含其他组合操作无法组合得到的操作, 因此也是独立操作, 叫做 $\hat{m}$ (镜)面对称操作。

点群的独立元素:  $\hat{1}, \hat{2}, \hat{3}, \hat{4}, \hat{6}, \hat{i}, \hat{m}, \hat{4}_2$ 。

点群阶数: 由独立元素通过二元运算衍生, 使得所有操作组成的集合满足封闭性后, 这些操作便构成点群。其内一共有 32 个元素, 因此点群是个 32 阶的有限群。

晶体点阵所拥有的对称操作: 但对于某一具体晶体, 一般并不具有以上全部的 32 个对称性, 只在一部分对称操作下与自身重合, 或者说这些 $\{\hat{P}\}$ 中只有一小部分元素, 属于/对应该具体晶体所属的点阵P。

七大晶系: 点群中 32 个对称操作, 分类为 7 大对称性, 对应 7 大晶系。

点对称性、点对称操作:  $\in$  宏观对称性、宏观对称操作。因为越远的点, 在关于点/线/面进行对称操作后, 移动距离越大。

#### b. 空间群相关:

微观对称操作:

基本微观对称操作:

平移对称操作: 如果某对称操作 $\hat{\delta}$ 满足:  $\hat{\delta}\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j + t\mathbf{T}$ ,  $t \in \mathbb{Z}$ ,  $\mathbf{T}$ 为晶体结构在某方向上的一个周期的长度, 则这样的操作 $\hat{\delta} := \hat{t}$ , 称为对集合P的(一种)平移 translation 对称操作, 记为 $[\hat{t}, P]$ 。可见只有无限点集P才有平移对称操作。

其余微观对称操作:

1°. 螺旋旋转:  $\hat{n}(\frac{t}{n}) = (\frac{t}{n})\hat{n}$ ,  $t \in \mathbb{Z}$  且  $t \leq n$  ( $t$  需取得合适, 不能都取),  $n$  只能取 1, 2, 3, 4, 6, 也分别对应 2, 3, 4, 6 度螺旋轴; 其中 $(\frac{t}{n})\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j + \frac{t}{n}\mathbf{T}$ 的 $\mathbf{T}$ 方向与  $n$  度螺旋轴同向。

——以 P15 的金刚石为例, 左平面图右上角顶点、右下角顶点, 分别对应右立体图中最右点和最前点; 则对于左平面图中最下的 4 度螺旋轴, 金刚石绕它顺时针转  $90^\circ$  后, 再向纸内平移  $\frac{a}{4}$ , 或向纸外平移  $a - \frac{a}{4} = \frac{3a}{4}$ , 即可与原阵重合。

2°. 滑移反映:  $\hat{m}(\frac{t}{2}) = (\frac{t}{2})\hat{m}$ ; 其中 $(\frac{t}{2}) = \frac{t}{2}\mathbf{T}$ 的 $\mathbf{T}$ //镜面  $\mathbf{m}$ 。

空间群的独立元素:  $\hat{1}, \hat{2}, \hat{3}, \hat{4}, \hat{6}, \hat{i}, \hat{m}, \hat{4}_2, \hat{n}(\frac{t}{n}), \hat{m}(\frac{t}{2})$ 。其中虽然 $\hat{n}(\frac{t}{n}), \hat{m}(\frac{t}{2})$ 在宏观上分别与 $\hat{n}, \hat{m}$ 等价, 但四者仍然相互独立, 是因为 $\hat{n}(\frac{t}{n}), \hat{m}(\frac{t}{2})$ 包括了平移对称操作, 经变换后空间中没有一点固定不动, 因而不属于点对称操作, 然而 $\hat{n}, \hat{m}$ 是点对称操作, 所以得单独列出它俩。

空间群阶数: 点对称操作与平移对称操作, 经二元运算使得集合扩充至封闭后, 便生成了空间群; 其也是交换群。群内一共有 230 个元素, 因此空间群是个 230 阶的有限群。

十四种布拉维格子: 空间群含 230 个对称操作, 进一步分 14 种对称性, 对应 14 种简单格子。

平移对称性、平移对称操作:  $\in$  微观对称性、微观对称操作。因为各点平移尺度在晶格常数的数量级, 移动距离很小。

晶体中基本的点对称操作：镜面反映、绕轴旋转、中心反演，分别对应基本元素之对称面、对称轴、对称中心；微观宏观的对称操作中均含有它们三；对于点群，分别包括独立元素之 $\hat{m}$ 、 $\hat{2}$ 、 $\hat{3}$ 、 $\hat{4}$ 、 $\hat{6}$ 、 $\hat{i}$ ；对于空间群，也是这些。

晶体学中的空间群属于诺特定理的一个实例：对称性与守恒量/律相伴相生。

## 第二章 晶体中的衍射

### 2.1 衍射波的振幅与强度

设入射波为平面波，初始截面用一维线段 A'D' 表示，末了截面为 AD，先后照射在原子 A 和 B 上，在 A, B 两点发生散射，出射波束初始截面为 BC，末了截面为 B'C'。

设某同一入射截面 A'D' 上，分别入射 A, B 原子的入射波相位  $\phi_1 = \phi_2 = \omega t + \phi_0$ ；同一出射截面 B'C' 上，B 原子散射波的相位  $\phi_2 = \omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 + \phi_0$  减去 A 原子散射波的相位  $\phi_1 = \omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 + \phi_0$ ，得  $\phi_2 - \phi_1 = \Delta\phi = \mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \mathbf{k}(AC - DB) = \mathbf{k}(\mathbf{AB} \cdot \frac{\mathbf{AC}}{AC} - \mathbf{AB} \cdot \frac{\mathbf{DB}}{DB})$   
 $= (\mathbf{AB} \cdot \mathbf{k} - \mathbf{AB} \cdot \mathbf{k}_0) = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_B$ ，其中  $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{DB}}{DB}$ 、 $\mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{AC}}{AC}$ 、 $\mathbf{R}_B = \mathbf{AB}$ 。

以 A 原子为参考系/原点，对于另一原子  $B_2$ ，也应有  $\phi_{B_2} = \phi_A + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_{B_2}$ ；则对于 A 和 B( $B_1$ ),  $B_2, B_3, \dots$  所有原子，对于同一入射波  $\mathbf{k}_0$ ，朝  $\mathbf{k}$  方向发射的散射波，在距离初始入射截面 A'D' 中 A' 点，绝对路径长度为  $r_A$  远的地方  $= \mathbf{r}_{A'} + AA' \cdot \hat{\mathbf{k}} + (r_A - AA')\hat{\mathbf{k}}$ ，



## 1.原胞或布拉维点阵的基矢对应的倒格子

振动之和为  $A(\mathbf{k}) = \sum_{j=0}^N \alpha_j e^{i[\phi_A + (\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j]} = e^{i\phi_A} \sum_{j=0}^N \alpha_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j} = e^{i\phi_A} [\alpha_0 + \sum_{j=1}^N \alpha_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j}]$ , 其中  $\alpha_j$  为各原子发出的散射波振幅, 同种原子的  $\alpha_j$  相同; 且  $\mathbf{R}_j = A\mathbf{B}_j (j \neq 0)$ 、 $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_A = A\mathbf{A} = \mathbf{0}$ ; 其中  $\phi_A = \omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_A + \phi_0$ ;  $N$  为晶体中原子总数。

衍射强度  $I(\mathbf{k}) \propto |A(\mathbf{k})|^2 = A^*(\mathbf{k}) \cdot A(\mathbf{k}) = \sum_{j=0}^N \alpha_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j} \sum_{j=0}^N \alpha_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j} = \sum_{j,j'=0}^N \alpha_j \alpha_{j'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot (\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j)}$ , 其中  $\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j$  也可写为  $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}$ 。

## 2.2 倒格子和布里渊区

## 一.倒格子

## 1.原胞或布拉维点阵的基矢对应的倒格子

a. 因含  $2\pi$  而很数物的“傅里叶变换”：【关于这个  $2\pi$  怎么来的, 可能是数物理里傅里叶变换中的系数; 也可能张德安在《半导体物理》中的想法更有说服力】

一个各轴与波矢空间有着相同量纲  $L^{-1}$  的空间。之前以  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  为基矢的原胞或布拉维点阵, 称为正格子。则以  $(\mathbf{b}_1 \ \mathbf{b}_2 \ \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \ \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$  为三基矢生成的点阵叫倒格子, 二者一一对应。其中  $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ , 包含了正负号, 不只是体积。【可见  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  在量纲上确实是  $L^{-1}$ 】

可见  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$  (即使  $\Omega$  包含正负,  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i$  也与之同正负), 于是: 倒格子的原胞体积(包含正负)为  $\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{b}_1 \cdot [\mathbf{b}_2 \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)] = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{b}_1 \cdot [(\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2) \mathbf{a}_1 - (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_1) \mathbf{a}_2] = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{b}_1 \cdot [(2\pi) \mathbf{a}_1] = \frac{(2\pi)^2}{\Omega} \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ 。

①. 面心立方正格子的  $(\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3) = \frac{a}{2} (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ , 其倒格子基矢为  $(\mathbf{b}_1 \ \mathbf{b}_2 \ \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{\frac{a^3}{4}} \left( \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \ \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \ \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \right) = \frac{2\pi}{a} \left( (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \ (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \ (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right) = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$  ——而这恰好就是个体心立方格子。

## 1.原胞或布拉维点阵的基矢对应的倒格子

②.体心立方正格子的 $(\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$ , 对应的倒格子基矢为 $(\mathbf{b}_1 \ \mathbf{b}_2 \ \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{a^3} \left( \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} \ \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \ \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} \right) = \frac{\pi}{a} \left( (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \ (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \ (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \right) = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ ——而这恰好就是个面心立方格子。

③.二维层状石墨, 像金刚石一样, 由两套子晶格组成, 这体现在由 $(\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3) = a(\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a} \end{pmatrix}$ 构成的原胞体积为 $\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| =$

$$= a^3 \left| \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a} \end{vmatrix} \right| = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}, \text{或者说由} (\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2) = a(\mathbf{i} \ \mathbf{j}) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \text{构成的原胞面积为}$$

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = a^2 \left| \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{vmatrix} \right| = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}. \text{在正空间, 由于} \mathbf{a}_3 \text{是单位基矢, 所以} \Omega \text{既可表面积又可表体积, 既可以用面积来算, 又可以按体积来算。}$$

以之为正格子, 对应的倒格子基矢为

$$(\mathbf{b}_1 \ \mathbf{b}_2 \ \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} \left( a^2 \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a} \end{vmatrix} \ a^2 \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 0 & 0 & \frac{1}{a} \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{vmatrix} \ a^2 \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{vmatrix} \right) =$$

$$\frac{2\pi}{\frac{\sqrt{3}}{2}} \left( (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{a} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{a} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{a} \end{pmatrix} \ (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{a} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{a} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{a} \end{pmatrix} \ (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right) =$$

$$\frac{2\pi}{\frac{\sqrt{3}}{2}} (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{a} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{a} & 0 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{a} & \frac{1}{2} \frac{1}{a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = 2\pi (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{1}{a} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}a} & \frac{1}{\sqrt{3}a} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$\frac{2\pi}{a} (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}.$$

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

于是三维倒空间原胞体积大小为 $\Omega^* = |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -1 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix} = \frac{(2\pi)^3}{a^2} \frac{2}{\sqrt{3}}$ , 它恰好就是 $\frac{(2\pi)^3}{a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ 。也就是说可以用公式来直接计算之。

不过若我们用 $\Omega^* = |\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2| = \frac{(2\pi)^2}{a^2} \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -1 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{vmatrix} = \frac{(2\pi)^2}{a^2} \frac{2}{\sqrt{3}}$ 来算的话, 得到的是二维倒平面上原胞的面积 $\frac{(2\pi)^2}{a^2} \frac{2}{\sqrt{3}}$ , 比体积要少 $2\pi$ , 而正空间中两种算法没有区别, 这是理所应当的。——因为基矢 $\mathbf{b}_3$ 恰好 $\perp \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ 所在的 x-o-y 平面, 而且 $|\mathbf{b}_3| = 2\pi$ , 而正空间中的 $|\mathbf{a}_3| = 1$ 。——因此直接用 $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ 算得体积 $\Omega^*$ 后, 需要再除以 $2\pi$ , 才可得到二维正格子的相应二维倒格子的原胞面积, 或者说直接用 $\frac{(2\pi)^2}{\Omega}$ 得到面积。

单层石墨是蜂巢状的, 每个 C 都是 $sp^2$ 杂化, 仍属于复式格子。石墨有规则的几何外形, 确实属于晶体, 但一般不讨论其 3 维的原胞, 最多讨论其 2 维的原胞。层间是靠范德瓦尔斯力结合的。层内可导电, 但层内电子并且不是薛定谔电子, 即不遵循薛定谔方程, 对应 $E_k \neq \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ ; 它们是狄拉克电子, 即 $E_k = \hbar v_F k \propto k$ , 或 $E_k = p v_F \propto p$ 。其中 $v_F \sim 10^6 \text{ m/s} = \frac{c}{300}$ 。

b. “傅里叶逆变换” 回去:

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

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

对原胞如此, 对晶胞亦如此。基矢为  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  的正格子晶胞, 其对应的倒格子晶胞的基矢为 $(\mathbf{a}^* \quad \mathbf{b}^* \quad \mathbf{c}^*) = \frac{2\pi}{\Gamma} (\mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad \mathbf{c} \times \mathbf{a} \quad \mathbf{a} \times \mathbf{b})$ , 其中 $\Gamma = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ 。也满足 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi$ 、 $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0$ 等以及 $\Gamma^* = \frac{(2\pi)^3}{\Gamma}$ 。

对简立方、面心立方、体心立方而言, 其晶胞正方体 8 顶点所连的三基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  均满足  $a=b=c$ , 若进一步假设三者的  $a$  彼此完全相同, 则此时三者的外壳其实都是简立方 = 。对此, 体心立方正格子的 $(\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) = a(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ , 对应的倒格子基矢为 $(\mathbf{a}^* \quad \mathbf{b}^* \quad \mathbf{c}^*) = \frac{2\pi}{a^3} (a^2 \mathbf{j} \times \mathbf{k} \quad a^2 \mathbf{k} \times \mathbf{i} \quad a^2 \mathbf{i} \times \mathbf{j}) = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})$ 。

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

对于更一般的长方体晶胞点阵, 有  $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ , 对应的倒格子基矢为  $(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \frac{2\pi}{abc} (bc\mathbf{j} \times \mathbf{k} \quad ca\mathbf{k} \times \mathbf{i} \quad ab\mathbf{i} \times \mathbf{j}) = \left( \frac{2\pi}{a}\mathbf{i} \quad \frac{2\pi}{b}\mathbf{j} \quad \frac{2\pi}{c}\mathbf{k} \right)$ 。

## 二.布里渊区

1.倒格子中的某 Wigner-Seitz 原胞, 就是其中心处的原点的第一布里渊区。

从同样原点处的格点出发, 由 O 出发向近邻、次近邻、次次近邻、次次次近邻 (如果有必要的话) 的周围其他格点作线段相连接, 并作这些线段的垂直平分面, 围成一个体积比 Wigner-Seitz 原胞稍大的凸多面体, 使得其体积为原胞体积  $\Omega$  的 2 倍, 且除了围成 Wigner-Seitz 原胞的垂直平分面外, 再没有任何其他垂直平分面穿过它。该的凸多面体内, 除 Wigner-Seitz 原胞外, 剩下的空间就是第二布里渊区。

用同样上述方法围一个体积更大的凸多面体, 使得其体积为原胞体积  $\Omega$  的 3 倍, 且除了围成第一、第二布里渊区的垂直平分面外, 没有任何其他垂直平分面穿过它, 则该凸多面体内第二布里渊区以外的空间, 就是第三布里渊区。

2.更数学地说, 设  $\mathbf{r}_0^*$  为倒格子空间的原点, 则将倒格子点阵  $\{\mathbf{r}_j^* = \mathbf{r}_0^* + n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\}$  按照其中每个元素  $\mathbf{r}_j^*$  减去  $\mathbf{r}_0^*$  后, 所得矢量  $\mathbf{r}_j^* - \mathbf{r}_0^*$  的模  $|\mathbf{r}_j^* - \mathbf{r}_0^*|$  的大小, 按照  $j$  从小到大, 对应  $|\mathbf{r}_j^* - \mathbf{r}_0^*|$  从小到大地, 升序排一个序列  $\{\mathbf{r}_j^* - \mathbf{r}_0^*\}$ , 于是如果  $\mathbf{r}_1^* - \mathbf{r}_0^*$  们的垂直平分线  $[\mathbf{r}_1^* - \mathbf{r}_0^*]$  (中括号表示其内矢量的垂直平分线; 大括号表集合) 能围成一个凸多面体, 则此即为第一布里渊区, 比如正方形格子或正六边形格子。如果不能, 比如 P20 的长方形格子, 则  $\{[\mathbf{r}_1^* - \mathbf{r}_0^*]\}$  与  $\{[\mathbf{r}_2^* - \mathbf{r}_0^*]\}$  围成的凸多面体为第一布里渊区。

接着, 同样对 P20 的长方形格子, 体积为  $2\Omega - \Omega$  的凸多面体仅由  $\{[\mathbf{r}_3^* - \mathbf{r}_0^*]\}$  与  $\{[\mathbf{r}_4^* - \mathbf{r}_0^*]\}$  围成; 而体积为  $3\Omega - 2\Omega$  的凸多面体却由  $\{[\mathbf{r}_1^* - \mathbf{r}_0^*]\}$ 、 $\{[\mathbf{r}_2^* - \mathbf{r}_0^*]\}$ 、 $\{[\mathbf{r}_3^* - \mathbf{r}_0^*]\}$ 、 $\{[\mathbf{r}_4^* - \mathbf{r}_0^*]\}$  共同围成...。这并不是条普适的生成规律, 只适用于拥有该长宽比的长方形格子。【围成是指, 这些垂直平分面参与了凸多面体的组成, 与凸多面体的表面有以面而非点 or 线为单位的交集; 虽然体积为  $2\Omega$  的凸多面体确实被  $\{[\mathbf{r}_1^* - \mathbf{r}_0^*]\}$ 、 $\{[\mathbf{r}_2^* - \mathbf{r}_0^*]\}$  给从中间穿过了, 但二者并没有参与构成该凸多面体; 而所有穿过体积为  $3\Omega$  的凸多面体的垂直平分面, 都是且包揽了该凸多面体的所有组成部分/元素】

3.Moreover, 第  $k$  布里渊区的体积仍与第一布里渊区体积一样为  $\Omega$ , 只不过第  $k$  布里渊区这个凸多面体的外边界, 所构成的凸多面体, 的体积, 为第一布里渊区体积

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

的  $k$  倍，也是原胞体积的  $k$  倍  $=k\Omega$ ；且正格子、倒格子、布里渊区，三者的维度总是相同的。

4.第一布里渊区依照某种切割方式，经过有限次有序的切割后，切割成有限个碎片区域，再依照一定的对应方式(这种对应方式同时也意味着第  $k$  布里渊区也得按照某种新的切割方式分区，以区域对区域地，形状和大小与第一布里渊区的各个分区——对应；这像极了两个集合之间的元素的映射)，分块平移之后，能不多不少恰好填满 or 还原任意一个有限阶次( $k$  有限)的第  $k$  布里渊区。——这是比体积相等还要高要求/严格/高级/母版的一个定理(太“小”而谈不上“定理”  $=$ )，体积相等只是它的“一个推论”。

## 2.3 晶体的衍射条件

## 一.劳厄方程

设 2.1 中所述的  $A$  和  $B_1, B_2, B_3, \dots$  等所有原子，都位于晶胞三基矢所生成的格点上；且设三基矢均以点  $A$  为基矢起点，相当于设  $A$  为原点。因此， $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0 = \mathbf{R}_j = A\mathbf{B}_j = e\mathbf{a} + f\mathbf{b} + g\mathbf{c}$ ， $e, f, g \in \mathbb{Z}$ 。【大写的  $\mathbf{R}$  与小写的  $\mathbf{r}$ ，区别就在于此： $\mathbf{R}$  向量的起始坐标(观察者所在位置)没那么随意，必须在正格点上；而小  $\mathbf{r}$  的起点就很随意。而且满足  $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_j$ 】

1.位于  $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_j$  处的  $A$  和  $B_j$  两个原子的散射波要想干涉相长，则对于  $A, B_j$  而言，出射的两束散射波，于同一截面上振动相位之差  $\phi_{B_j} - \phi_A = \phi_j - \phi_0 = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$ ， $S_j$  表示是个与  $j$  的取值即原子  $B_j$  有关的整数；这还可写为  $\frac{2\pi}{\lambda} (\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$ ，于是  $(\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}_0) \cdot \mathbf{R}_j = \lambda S_j$ ，这个式子就是劳厄方程。

2.但若用倒格子相关的知识，还可更加有趣和新鲜地给出劳厄方程的另一种写法：如若设  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  出入射波矢之差，在倒格子空间中离散分布，且起点和终点恰好全落在倒格子格点上(额外地，起点设落在倒格子空间的原点，即  $\mathbf{r}_0$  即  $A$  所映射到的倒空间原点  $\mathbf{r}_0^*$  (大多还是选择该点)上)，即满足  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l'\mathbf{c}^*$ ， $h', k', l' \in \mathbb{Z}$ ，则将其和  $\mathbf{R}_j = e\mathbf{a} + f\mathbf{b} + g\mathbf{c}$  代入干涉相长条件  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$  的左侧，即有  $(h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l'\mathbf{c}^*) \cdot (e\mathbf{a} + f\mathbf{b} + g\mathbf{c}) = h'\mathbf{a}^* \cdot e\mathbf{a} + k'\mathbf{b}^* \cdot f\mathbf{b} + l'\mathbf{c}^* \cdot g\mathbf{c} = 2\pi(h'e + k'f + l'g) = 2\pi S_j$ ，得到了右侧。其中实空间和倒空间的 6 个基矢系数都是整数。——这说明  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l'\mathbf{c}^*$  与干涉相长 or 衍射极大条件  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$  不矛盾。

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

但至于二者是否等价, 还得看后者能否再推出前者(而不发生矛盾), 即对于每一个  $j$  或实空间的原子  $B_j$ ,  $S_j$  能否分解为  $h'e + k'f + l'g$  之和。——既然实空间的每个点  $B_j$  都对应一组  $(e, f, g)$ ; 同时每个  $B_j$  也对应倒空间的某个格点, 而倒空间的某个格点也都对应一组  $(h', k', l')$ 。——则一个  $j$  或  $B_j$  就对应一组确定的  $(e, f, g)$  和  $(h', k', l')$ , 则每个  $S_j$  也就对应了确定的  $j$ , 即对应了一组  $(e, f, g)$  和  $(h', k', l')$ , 和所给出的  $h'e + k'f + l'g$ 。

【个人觉得,  $(h', k', l')$  与  $(e, f, g)$  的对应关系应该是这样的: 对于每一个  $(e, f, g)$  (在这里  $e, f, g$  和  $h', k', l'$  不一定必须得是整数), 均有  $h'a^* + k'b^* + l'c^* = (ea)^* + (fb)^* + (gc)^* = \frac{2\pi}{(ea) \cdot (fb) \times (gc)} (fb) \times (gc) + \frac{2\pi}{(ea) \cdot (fb) \times (gc)} (gc) \times (ea) + \frac{2\pi}{(ea) \cdot (fb) \times (gc)} (ea) \times (fb) = \frac{2\pi}{efg\Gamma} fgb \times c + \frac{2\pi}{efg\Gamma} gec \times a + \frac{2\pi}{(ea) \cdot (fb) \times (gc)} efa \times b = \frac{a^*}{e} + \frac{b^*}{f} + \frac{c^*}{g}$ , 因此有:  $(h', k', l') = (\frac{1}{e}, \frac{1}{f}, \frac{1}{g})$ , 这个很符合物理情景, 实空间距离原点越远、矢量模越长, 对应倒空间距离原点越近、矢量模越短。这很不确定原理 = =! ——但  $(h', k', l') = (\frac{1}{e}, \frac{1}{f}, \frac{1}{g})$  即  $h'a^* + k'b^* + l'c^* = (ea)^* + (fb)^* + (gc)^*$  的前提是  $h'a^* + k'b^* + l'c^*$  与  $ea + fb + gc$  共用一个正/倒格点为原点  $r_0 = r_0^*$ ? emm, 虽然这里的推导只涉及  $R_j$  和  $K_{h'}$ , 并不涉及  $r_0$  和  $r_0^*$ , 但为了消除谗言, 还是约定尽量正倒空间的原点共点为好】

3. 所以, 通过波矢-波长转换 or 波矢的倒格子表示, 分别可得两种形式的干涉相长条件, 一种即劳厄方程  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = \lambda S_j$ ; 另一种形式即  $\mathbf{K}_{h'} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h'a^* + k'b^* + l'c^*$ 。

## 二.布拉格反射

以下与一.不同, 由于并没考虑干涉相长, 因此不必有 6 个基矢系数  $h', k', l', e, f, g$  都是整数, 它们即使是无理数、 $\mathbf{K}_{h'}$  的首尾没有落在格点上, 以下结论(1.~3.1)也均成立:

1. 我们记  $\mathbf{K}_{h'}$  方向最短的(模最短, 但仍然起终点均在格点上)倒格矢为  $\mathbf{K}_h = \frac{\mathbf{K}_{h'}}{[h', k', l']} = h'a^* + k'b^* + l'c^*$  (这很  $[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]$  的感觉, 确实, 从  $h'$  开始, 就已开始朝着密勒指数上靠, 之后你便知道其原因), 于是  $\mathbf{K}_h \cdot (ra - sb) = \frac{1}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} \mathbf{K}_h \cdot (\frac{1}{h}a - \frac{1}{k}b) = \frac{1}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (\frac{1}{h}a - \frac{1}{k}b) = \frac{1}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} (a^* \cdot a - b^* \cdot b) = \frac{1}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} (2\pi - 2\pi) = 0$ 。【其中用到了  $h = \frac{1}{\frac{1}{r}}$ , 于是  $r = \frac{1}{h}$ , 同理  $s = \frac{1}{k}$ 】

同理, 也有  $\mathbf{K}_h \cdot (ra - tc) = \mathbf{K}_h \cdot (sb - tc) = 0$ 。这意味着  $\mathbf{K}_h$  垂直于以其倒格矢三基矢的系数  $h, k, l$  为密勒指数  $(h k l)$  的正空间的晶面族们, 或者说  $\mathbf{K}_h$  平行于以  $h, k, l$  为密勒



## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

指数的，正空间的晶面族的法向量 $(u, v, w)$ 。【注意，这里是基矢系数在前，晶面指数在后；先有 $\mathbf{K}_h$ ，再有对应的晶面！不要被这里一开始就以 $h, k, l$ 姿态出现的系数迷惑了，它们可以是别的字母或值；也就是说，这里的映射是单向的，对于每个倒空间中实际存在的 $\mathbf{K}_h$ ，都有个对应的实空间中虚构存在的以其系数为晶面指数的平面族们，恰好与之垂直；这话也可以倒着说，先有正空间的晶面族，再有以其晶面指数为倒格矢系数的，倒空间的 $\mathbf{K}_h$ ， $\perp$ 该正空间的晶面族。】

【而且，这种垂直是跨正空间 and 倒空间地、跨坐标系地两两垂直，很有“守恒律”的感觉；更有意思的是，如果实空间 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 是个直角坐标系 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ，则实空间中的 $(h, k, l) // (\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}) // (u, v, w)$ ，而 $\mathbf{K}_h$ 又跨空间地//实空间的 $(u, v, w)$ ，因此倒空间中的 $\mathbf{K}_h //$ 实空间直角坐标系下的 $(h, k, l)$ ；进一步地，其实此时 $\mathbf{K}_h$ 所在的倒空间 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ 也应是直角坐标系 $2\pi\mathbf{i}, 2\pi\mathbf{j}, 2\pi\mathbf{k}$ （这相当于立方晶胞的情形），所以 $\mathbf{K}_h // (h, k, l)$ 也就顺其自然了】

1.1.既然恒有 $\mathbf{K}_h \perp (h \ k \ l)$ ，则两个首尾落在倒格子格点上的矢量，二者的夹角 $\langle \mathbf{K}_h, \mathbf{K}_h^{(1)} \rangle = \langle (h \ k \ l), (h^{(1)} \ k^{(1)} \ l^{(1)}) \rangle$ 两个分别对应的正格子平面间的夹角。

1.2.即使先给出了实空间的某平面 $(h \ k \ l)$ ，也能对应地在相应的倒空间中，找到一个 $\mathbf{K}_h = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ，使得 $\mathbf{K}_h \perp (h \ k \ l)$ 。——这意味着在实空间中两平面的夹角 $\langle (h \ k \ l), (h^{(1)} \ k^{(1)} \ l^{(1)}) \rangle = \langle \mathbf{K}_h, \mathbf{K}_h^{(1)} \rangle$ 倒空间中，二者所分别对应的位矢的夹角。

1.3.但其实这算不上“可逆”，真正的可逆长这样：对于实空间中的某一矢径 $\mathbf{R}_h = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$ ，有 $\mathbf{R}_h \cdot (r\mathbf{a}^* - s\mathbf{b}^*) = \frac{1}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} \mathbf{R}_h \cdot (\frac{1}{h}\mathbf{a}^* - \frac{1}{k}\mathbf{b}^*) = \frac{1}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} (h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}) \cdot (\frac{1}{h}\mathbf{a}^* - \frac{1}{k}\mathbf{b}^*) = 0$ ，因此实空间中任意矢径，也垂直于以其三基矢系数 $h, k, l$ 为密勒指数 $(h \ k \ l)$ 的，在倒空间的晶面族们（虽然一看这就没有什么应用价值 $=$ ；但在数学上是对称的；使得理论完善且变得封闭了）。

2.既然 $\mathbf{K}_h \perp (h \ k \ l)$ ，则 $\mathbf{K}_{h'} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 也 $\perp (h \ k \ l)$ ，于是对于 $(h \ k \ l)$ 所对应的 $\mathbf{n} = (u, v, w)$ ，有 $\mathbf{K}_{h'} \times \mathbf{n} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \times \mathbf{n} = 0$ ，得到 $\mathbf{k} \times \mathbf{n} = \mathbf{k}_0 \times \mathbf{n}$ ，即有 $|\mathbf{k} \times \mathbf{n}| = |\mathbf{k}_0 \times \mathbf{n}|$ ，于是 $k \cdot \sin \langle \mathbf{k}, \mathbf{n} \rangle = k_0 \cdot \sin \langle \mathbf{k}_0, \mathbf{n} \rangle$ ，得到 $k \cdot \cos \langle \mathbf{k}, (h \ k \ l) \rangle = k_0 \cdot \cos \langle \mathbf{k}_0, (h \ k \ l) \rangle$ ，或者写为 $k \cdot \cos \langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = k_0 \cdot \cos \langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle$ ，其中 $\mathbf{t}_0$ 为入射面 or 出射面与 $(h \ k \ l)$ 面的交线上的单位向量。——但是到目前为止，并没有证明出射波矢 $\mathbf{k}$ 属于反射波矢，即并未证明 $\cos \langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = \cos \langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle$ 。

2.1.可以这样地数学地证明它： $\mathbf{k} \cdot [(\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) \times \mathbf{K}_{h'}] = (\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{K}_{h'} \times \mathbf{k}] = (\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) \cdot [(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \times \mathbf{k}] = (\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0] = (\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{K}_{h'} \times \mathbf{k}_0] = \mathbf{k}_0 \cdot [(\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) \times \mathbf{K}_{h'}]$ ，甚至对于任意一个 $// (h \ k \ l)$ 平面的、方向不定的非单位向量 $\mathbf{t}$ ，都满足 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{t} = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{t}$ 。这在本质上是因为 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K}_{h'} = |\mathbf{K}_{h'}| \widehat{\mathbf{K}_{h'}} = [\mathbf{K}_{h'} \cdot \widehat{\mathbf{K}_{h'}}] \widehat{\mathbf{K}_{h'}} = [(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \widehat{\mathbf{K}_{h'}}] \widehat{\mathbf{K}_{h'}}$ ，所导致的 $\mathbf{k} - (\mathbf{k} \cdot \widehat{\mathbf{K}_{h'}}) \widehat{\mathbf{K}_{h'}} = \mathbf{k}_0 -$

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

$(\mathbf{k}_0 \cdot \widehat{\mathbf{K}}_{h'})\widehat{\mathbf{K}}_{h'}$ , 即 $\mathbf{k}_t = \mathbf{k}_{0t}$ ,  $t$ 表示切向。【注: 入射面、出射面上, 垂直于法线的方向, 可以用 $\mathbf{K}_{h'} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{k}_0) = (\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{K}_{h'})\mathbf{k} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_{h'})\mathbf{k}_0 = (\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{k} - k_0^2)\mathbf{k} - (k^2 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_0)\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_0(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) - (k^2\mathbf{k}_0 - k_0^2\mathbf{k})$ 表示, 但是因无法化简而没有什么用】

2.2. 只有当 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$ 时, 因 $\mathbf{k} \cdot \cos\langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = k_0 \cdot \cos\langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle$ , 或通过直角三角形全等的判定定理, 才有 $\cos\langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = \cos\langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle$ 即 $\langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = \langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle := \theta$ , 此时才能说出射波就是反射波。此时才能称该过程为所谓的布拉格反射。——a. 但由于反射过程发生的平面(区别于反射面)( $h k l$ )是虚构的, 因此该“反射”过程也是虚构的; b. 而且这相当于倒空间的矢量在正空间的平面上的反射, 一个倒空间的矢量怎么会跑出它自身的倒空间, 而跑入正空间去, 还与那里的晶面族这一实际“物体”发生相互作用? ; c. 另外, 它还需要 $k = k_0$ , 因此“出射=反射”的成立条件也比较苛刻。

2.3. 当 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$ 时, 据直角三角形的全等判定定理直接得, 或者间接先得夹角 $\langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = \langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle$ 再得:  $k \cdot \sin\langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle = k_0 \cdot \sin\langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle$ , 因此此时 $|\mathbf{K}_{h'}| = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \widehat{\mathbf{K}}_{h'} = k \cdot \sin\langle \mathbf{k}, \mathbf{t}_0 \rangle + k_0 \cdot \sin\langle \mathbf{k}_0, \mathbf{t}_0 \rangle = 2k \sin\theta$ 。该式还可写为 $[h', k', l'] \cdot |\mathbf{K}_h| = 2k \sin\theta$ 。

3. 由于( $h k l$ )晶面族中肯定有个过原点, 则原点到该晶面族中不过原点但离原点最近的晶面, 的距离, 就是晶面族( $h k l$ )的相邻两面的间距 $d_{hkl} = (r\mathbf{a}) \cdot \frac{\mathbf{K}_{h'}}{|\mathbf{K}_{h'}|} = (\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}) \cdot \mathbf{a} \cdot [h', k', l'] \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{|\mathbf{K}_{h'}|} = \frac{[h', k', l']}{(\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t})} \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{h'}|}$ 。——而只有在 $[h', k', l'] = [\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]$ 的情况下, 才有 $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{h'}|}$ 。不过这个条件应该比较容易满足, 这与 $h', k', l'$ 和 $r, s, t$ 的选择均有关系。【方向为 $h', k', l'$ 的倒格矢的 $h, k, l$ 已确定了, 但正空间中以此为晶面指数的 $r, s, t$ 并未确定——晶面指数为( $h k l$ )的晶面不仅有无数个, 而且每一个面的 $r, s, t$ 均可缩放! 这并不改变其( $h k l$ )】

另外地, 也可写作 $d_{hkl} = (r\mathbf{a}) \cdot \frac{\mathbf{K}_h}{|\mathbf{K}_h|} = (\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}) \cdot \mathbf{a} \cdot \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{|\mathbf{K}_h|} = \frac{1}{(\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t})} \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|}$ 。——若 $[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}] = 1$ , 则 $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|}$ 。这个条件也容易满足。——对于(简单、面心、体心)立方晶胞,  $(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k})$ ,  $\mathbf{K}_h = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{i} + k\mathbf{j} + l\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{a}(h, k, l)$ , 于是 $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|} = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ 。

3.1. 假设 $[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}] = 1$ , 则 $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|}$ , 于是 $|\mathbf{K}_h| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ (这个小东西非常有意思, 简直对应上了简立方倒格矢那里的三个倒格子基矢, 以及《半导体物理》中的 $(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = (\frac{2\pi}{a}\mathbf{i} \ \frac{2\pi}{b}\mathbf{j} \ \frac{2\pi}{c}\mathbf{k})$ ), 代入 $[h', k', l'] \cdot |\mathbf{K}_h| = 2k \sin\theta$ 得 $[h', k', l'] \cdot \frac{2\pi}{d_{hkl}} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta$ , 得到 $[h', k', l']\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ , 设 $[h', k', l'] = m$ , 得 $2d_{hkl} \sin\theta = m\lambda$ , 该式就成为布拉格反射公式,  $m$ 即衍射级次。【这也可以通过将 $d_{hkl} = \frac{[h', k', l']}{(\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t})} \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{h'}|}$ 对应的 $|\mathbf{K}_{h'}| = \frac{[h', k', l']}{(\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t})} \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ 代入 $|\mathbf{K}_{h'}| = 2k \sin\theta$ , 并令 $[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}] = 1$ 得到】

## 2. 晶胞及其基矢所对应的倒格子

4. 在得到劳厄方程之前, 我们给出了A和B<sub>j</sub>两个原子的散射波干涉相长的条件, 那就是 $\phi_{B_j} - \phi_A = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$ 。现假设A和B<sub>j</sub>是来自相邻两层中的两个格点, 则 $\mathbf{R}_j$ 的终点就与 $\mathbf{r}_a$ 的终点共面(二者的起点也均是A), 于是利用 $|\mathbf{K}_{h'}| = \frac{[h', k', l']}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]} \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ , 有 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = \mathbf{K}_{h'} \cdot (\mathbf{r}_a) = |\mathbf{K}_{h'}| \cdot d_{hkl}$ (其中 $\mathbf{K}_{h'}$ 不必起终点都落在格点上, 即不必是倒格矢, 否则就已经是干涉相长了) $= 2\pi \frac{[h', k', l']}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]}$ , 将其与 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$ 对比, 得 $S_j = \frac{[h', k', l']}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]}$ 。

这说明选择合适的 $r, s, t$ , 使得 $\frac{[h', k', l']}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]}$ 是整数时, 干涉相长相位条件、劳厄方程、 $\mathbf{K}_{h'}$ 为某一倒格矢、“布拉格反射+干涉相长条件”四者, 在表示干涉相长的条件方面, 等价。【注: 其中 $r, s, t$ 不必是晶体显露在外的表面在某坐标系 $a, b, c$ 上的截距, 甚至其 $a, b, c$ 的选择也由 $\mathbf{K}_{h'}$ 的三基矢 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ 决定; 具体平面就更需要根据 $h', k', l'$ 好好选择晶面方向 $(h \ k \ l)$ 、以及缩放 $r, s, t$ 以使得 $\frac{[h', k', l']}{[\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}]}$ 是整数, 来决定了。——其实还是得 $a, b, c$ 决定 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ , 并要求 $\mathbf{K}_{h'}$ 为某一倒格矢】

## 2.4 原子散射因子和几何结构因子

## 一. 一个原子的散射因子

将 2.1 中的 A 和  $B_1, B_2, B_3, \dots$  原子们, 分别认为是位于原点的原子核处的电子、以及其他一个个位于 $\mathbf{R}_j (j \geq 1)$ 处的电子们。由于电子与电子属性相同, 其散射波的振幅 $\alpha_j$ 均 $=\alpha$ , 于是 $A(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \alpha_j e^{i[\phi_A + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j]} = e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^N \alpha_j e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j} = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^N e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j}$ 。【对于某 a 号原子而言, 其 $A_a(\mathbf{k}) = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^{N_a} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_{aj}}$ ; 其中 a 表示 atom, 一个原子的意思; 注意 j 从 1 开始加, 意味着没有包括位于散射中心的电子的散射波, 这个电子是假想的。】

【对于某 c 号晶胞的 a 号原子而言, 其 $A_{ca}(\mathbf{k}) = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_{caj}}$ 】

原子的散射因子 $f := \frac{A(\mathbf{k})}{\alpha_0 e^{i[\phi_A + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_0]}} = \frac{\alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^N e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j}}{\alpha e^{i\phi_A}} = \sum_{j=1}^N e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j} = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{K}_{h'} \cdot \mathbf{R}_j} = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j}$ , 即原子(中所有电子)对入射波的散射波(幅度)(之和), 相对于一个假设位于原子核处的电子的散射波(幅度)的比, 用以表征原子对入射波的散射本领。【对于某 a 号原子而言, 其散射因子 $f_a(\mathbf{K}) := \frac{A_a(\mathbf{k})}{\alpha e^{i\phi_A}} = \sum_{j=1}^{N_a} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{aj}}$ ; 为简便, 此处令了 $\mathbf{K}_{h'} = \mathbf{K}$ 】

## 2.晶胞及其基矢所对应的倒格子

【对于某  $c$  号晶胞的  $a$  号原子而言, 其  $f_{ca}(\mathbf{K}) := \frac{A_{ca}(\mathbf{k})}{\alpha e^{i\phi_A}} = \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{caj}}$ 】

求和遍及原子中的所有电子, 但电子位置不确定, 因此求和转为积分:

$f(\mathbf{K}) = \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\tau$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  为电子数密度, 即指定地点附近, 单位体积内的电子数。可知  $f$  与原子结构(原子中的电子分布  $\rho(\mathbf{r})$ )、散射波方向  $\mathbf{k}$  有关。【也许  $\mathbf{k}$  的大小可被包含入  $\alpha$ , 以至总可调节其使得  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$ ? 不不不,  $\mathbf{k}$  在相位因子里; 不过由于电子是相同的、散射方向上的空间中的介质也是相同的, 因此各个原子发出的散射波的  $|\mathbf{k}|$  应该相同】

当电子球对称分布时,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$ ; 取  $z$  轴沿  $\mathbf{K}$  方向则  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = |\mathbf{K}|r \cdot \cos\theta = Kr \cdot \cos\theta$ 。于是  $f(K) = \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\tau = \int e^{iKr \cdot \cos\theta} \rho(r) d\tau = 2\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \int_0^\pi e^{iKr \cdot \cos\theta} \sin\theta d\theta$   
 $= 2\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \cdot \left( -\frac{e^{-iKr} - e^{iKr}}{iKr} \right) = 2\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \cdot \frac{2i \sin(Kr)}{iKr} = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \cdot \frac{\sin(Kr)}{Kr}$ , 令  $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ , 于是  $f(K) = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin(Kr)}{Kr} dr$ 。

当  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  时,  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ ,  $K = 0$ ,  $\frac{\sin(Kr)}{Kr} = 1$ ,  $f(0) = \int_0^\infty U(r) dr =$  原子中的电子总数, 若为中性原子, 则可进一步 = 质子数  $Z$ 。

## 二.一个晶胞的几何结构因子

一个(假想的)电子的散射幅度设为  $\alpha e^{i\phi_A}$ ; 以之为中心的, 一个(真实的)原子的散射幅度为  $A_a(\mathbf{k}) = \alpha e^{i\phi_A} \cdot f_a(\mathbf{K})$ ; 以晶胞顶点处的该原子的中心为原点, 一个晶胞的散射幅度为  $A_c(\mathbf{k}) = \sum_{a=0}^{N'} A_a(\mathbf{k}) \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_a} = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{a=0}^{N'} f_a(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a}$ , 其中  $\mathbf{R}_a$  为  $a$  号原子中心相对于 0 号原子中心的位矢;  $A_c(\mathbf{k})$  中的  $\alpha e^{i\phi_A} \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a}$  相当于  $A_a(\mathbf{k})$  中的  $\alpha e^{i\phi_A}$ , 即  $a$  号原子中心(假想电子)的散射波(振幅)。【 $a$  从 0 开始, 说明晶胞顶点处的原子是真的, 因此求和上限其实应为  $N' - 1$ 】

【注: 由于每个原子的假想电子们也是全同的, 因此它们的散射波只在相位因子上有差别  $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_a}$ , 在幅度上没有差别, 不会像  $\sum_{j=1}^N \alpha_j e^{i[\phi_A + (\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j]}$  一样因  $\alpha_j$  的可能不同, 而引入一个  $\frac{\alpha_j}{\alpha}$  因子:  $\alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j}{\alpha} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j}$ ; 或者说该因子总是 1】

于是(一个晶胞的)几何结构因子  $F_c(\mathbf{K}) := \frac{A_c(\mathbf{k})}{\alpha e^{i\phi_A}} = \sum_{a=0}^{N'} f_a(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a}$ 。其中  $\mathbf{R}_a = e_a \mathbf{a} + f_a \mathbf{b} + g_a \mathbf{c}$ ,  $e_a, f_a, g_a$  为一些有理分数, 表示晶胞中其他格点上的原子 or 离子位置。【 $c$  表示 cell, 即 unit cell 晶胞; 对于某  $c$  号晶胞而言, 完整地说, 其  $A_c(\mathbf{k}) = \sum_{a=0}^{N'_c} A_{ca}(\mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{ca}} = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{ca}}$ 、 $F_c(\mathbf{K}) := \frac{A_c(\mathbf{k})}{\alpha e^{i\phi_A}} = \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{ca}}$ 】

### 三.多个晶胞的衍射波(幅度)

以一个晶胞的顶点处的原子的中心为原点，多个晶胞的散射幅度

$A(\mathbf{k}) = \sum_{c=0}^{N''} A_c(\mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c} = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{c=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c}$ ，其中 $\mathbf{R}_c$ 为c号晶胞顶点相对于0号晶胞的同一个顶点的位矢； $A(\mathbf{k})$ 中的 $\alpha e^{i\phi_A} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c}$ 相当于 $A_c(\mathbf{k})$ 中的 $\alpha e^{i\phi_A}$ ，即c号晶格同一顶点处(假想电子)的散射波(振幅)。【c从0开始，说明某处的晶胞顶点是真的，因此求和上限其实应为 $N'' - 1$ 】

这里我们就不另起炉灶地再给出的多晶胞的结构因子了，如果给，那也是 $\sum_{c=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c}$ 。因此，总的来说，若将假想电子的 $\alpha e^{i\phi_A}$ 设为1，则 $A(\mathbf{k}) \propto \sum_{c=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c}$ 。【更精确地，我们可将 $A(\mathbf{k}) = \sum_{c=0}^{N''} A_c(\mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c}$ 、 $A_c(\mathbf{k}) = \sum_{a=0}^{N'_c} A_{ca}(\mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ca}}$ 、 $A_{ca}(\mathbf{k}) = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{caj}}$ 连起来写成 $A(\mathbf{k}) = \sum_{c=0}^{N''} \sum_{a=0}^{N'_c} \alpha e^{i\phi_A} \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{caj}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ca}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c} = \alpha e^{i\phi_A} \sum_{c=0}^{N''} \sum_{a=0}^{N'_c} \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ ，其中 $\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_c + \mathbf{R}_{ca} + \mathbf{R}_{caj}$ 】

于是， $I(\mathbf{k}) \propto |A(\mathbf{k})|^2 \propto \left| \sum_{c=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c} \right|^2 = \sum_{c,c'=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) F_{c'}^*(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'})}$ 。考虑使得 $I(\mathbf{k})$ 达到极大值的 $\mathbf{K}$ ，则必须有 $\mathbf{K} = \mathbf{K}_{h'k'l'} = h' \mathbf{a}^* + k' \mathbf{b}^* + l' \mathbf{c}^*$ 。此后，书上立马不加解释地说， $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}) = 0$ ，我觉得这太不讲道理了。只能说既然 $\mathbf{R}_c, \mathbf{R}_{c'}$ 均 $\in e\mathbf{a} + f\mathbf{b} + g\mathbf{c}$ ，则 $\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}$ 也 $\in e\mathbf{a} + f\mathbf{b} + g\mathbf{c}$ ，即它们之差也只是正空间的格矢而已，并不能说明就 $= r\mathbf{a} - s\mathbf{b}$ 或 $r\mathbf{a} - t\mathbf{c}$ 或 $s\mathbf{b} - t\mathbf{c}$ 或任意 $\perp \mathbf{K}$ 平面的矢量，以至于 $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}) = (h' \mathbf{a}^* + k' \mathbf{b}^* + l' \mathbf{c}^*) \cdot (r\mathbf{a} - t\mathbf{c}) = 0$ 。——虽然对于每个 $\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}$ ，均存在 $h', k', l'$ ，即存在 $\mathbf{K} \perp$ 之，但 $\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}$ 已固定；同理，虽然对于固定的 $\mathbf{K}$ ，总存在 $\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'} \perp$ 之，但毕竟还有许多 $\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}$ 不 $\perp$ 之。

反正他们就是为了说明， $I(\mathbf{k}) \propto \sum_{c,c'=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) F_{c'}^*(\mathbf{K})$ 。然后由于不同c下的 $F_c(\mathbf{K}) = \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ca}} = \sum_{a=0}^{N'_c} \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{caj}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ca}}$ 都相同，于是 $I(\mathbf{k}) \propto \sum_{c=0}^{N''} F_c(\mathbf{K}) F_c^*(\mathbf{K}) = N''^2 F_c(\mathbf{K}) F_c^*(\mathbf{K}) \propto |F_c(\mathbf{K})|^2 = |F(\mathbf{K})|^2 = \text{Re}^2[F(\mathbf{K})] + \text{Im}^2[F(\mathbf{K})]$ ，设 $f_{ca}(\mathbf{K})$ 都是实数，进而 $= \left[ \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{ca}) \right]^2 + \left[ \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{ca}) \right]^2 = \left[ \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \cos(h'e_a + k'f_a + l'g_a) \right]^2 + \left[ \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \sin(h'e_a + k'f_a + l'g_a) \right]^2 = \left[ \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \cos(mhe_a + mkf_a + mlg_a) \right]^2 + \left[ \sum_{a=0}^{N'_c} f_{ca}(\mathbf{K}) \sin(mhe_a + mkf_a + mlg_a) \right]^2$ 。因此 $I(\mathbf{k})$ 也写作 $I_{h',k',l'}$ 、 $I_{mh,mk,ml}$ 。

因此，衍射面指数 $h', k', l' = mh, mk, ml$ 决定m级光斑衍射强度，同时也用于标定衍射斑。



比如, 对于体心立方结构, 晶胞中只有两个原子, 且两个原子相同, 一个位于  $(e_0, f_0, g_0) = (0, 0, 0)$ , 另一个位于  $(e_1, f_1, g_1) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 于是两个 a 原子的  $f_{ca}$  相等, 都为  $f_{ca}(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^{N_{ca}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{caj}} = (\text{若球对称}) \int_0^\infty U(r) \frac{\sin(Kr)}{Kr} dr = f$ , 于是  $I_{mh, mk, ml} \propto \left[ f \cdot 1 + f \cdot \cos\left(\frac{1}{2}mh + \frac{1}{2}mk + \frac{1}{2}ml\right) \right]^2 + \left[ f \cdot 0 + f \cdot \sin\left(\frac{1}{2}mh + \frac{1}{2}mk + \frac{1}{2}ml\right) \right]^2 = f^2 \left[ 1 + \cos\frac{1}{2}(mh + mk + ml) \right]^2 + f^2 \sin^2\frac{1}{2}(mh + mk + ml)$ 。

但书上给出的是  $f^2[1 + \cos\pi(mh + mk + ml)]^2 + f^2 \sin^2\pi(mh + mk + ml)$ 。为的是能用整数的  $mh + mk + ml$ , 来解释  $I=0$ : 衍射面指数和为奇数的地方没有衍射斑, 即  $I=0$ 。——要是这帮人把  $\frac{1}{2}$  改为  $2\pi$ , 那这就对应了到处都是亮斑的实验事实了: 这帮人为了解释现象可真是什么都干得出来。

## 第三章 晶体的结合

### 3.1 从能量、结合方式等方面讨论晶体的结合

根据原子、分子、离子结合成晶体时, 由于结合时参与的作用力不尽相同, 晶体的相互作用势能  $U$  的数学形式就不尽相同, 曲线的极小值(极小值点处总势能最低; 对坐标的一阶导, 即合力为 0; 二阶导  $>0$ , 稳定; 这很热统。热统里也提到内能  $U$  是个态函数, 值与过程 or 历史无关, 必须要在体系处于平衡状态时, 才能谈它)  $\times -1$  所得的: 内能  $U$  = 内聚能 = 结合能  $E_b$ , 的数学形式也就不尽不同(但形式上均包含  $<0$  的低次中程吸引势, 和  $>0$  的高次短程排斥势; 势能的绝对值越大, 即结合能越大, 结合所得的晶体越稳定); 最终的结合而成的晶体结构、力学热学性质、突出特征, 以及由这些所决定的晶体类型, 也不尽相同。

#### 离子晶体

1. 组成元素: 元素周期表最左一列碱金属, 与最右一列卤族元素(只有  $I_2$  没什么毒性)配对, 如  $NaCl$ (两套面心立方格子;  $KCl$  消炎药; 盐类好像只有  $NaCl$  能食用); 或第二列碱土金属, 与倒数第二列元素配对, 如  $MgO$ 、 $ZnS$ (两套面心立方格子; 金刚石式)。
2. 电离能  $W_i$  满足:  $A + W_i \rightarrow A^+ + (-e)$ , 其中左边橙色的  $+$  表示黑色的原子  $A$  吸收掉所加的同色对象(能量)  $W_i$ ; 右边黑色的  $+$  表示同为黑色的左右两个物质(同类: 都是物质)的分离结果。



亲和能 $W_a$ 满足： $A+(-e)\rightarrow A^-+W_a$ ，其中左边黑色的+表示同为黑色的原子A与一个电子结合过程发生之前的分离状态；右边橙色的+表示，体系结合产生 $A^-$ 的同时，会释放出所加的同色对象(能量) $W_a$ 。  
——综上，黑色的+代表物质与物质的结合之前或分离之后的相距无穷远状态，+在左边为结合伊始(从相距无穷远到平衡位置 $r_0$ ，但仍是状态，即相距无穷远)，+在右边为分离完成(相距=无穷远)；橙色的+代表物质对能量的吸收或释放，+在左边为吸收，+在右边为释放。

——另外，黑色的物理量代表物质，橙色的物理量代表能量。

——可见，在 $W_i, W_a$ 均 $>0$ 的前提下，亲和过程，比电离过程更容易发生，因为亲和过程在释放了 $W_a$ 后，生成物比反应物的能量低，这符合大自然的最低能量原理：非孤立体系总趋向于降低自身能量。或者说，像Cl原子这类电负性极强的原子，与一个电子结合之后反而满壳层后变得更稳定。

——事实上，我认为 $E[A]+W_i=E[A+(-e)]=E[A^+]+E[-e]$ 、 $E[A]+E[-e]=E[A+(-e)]=E[A^-]+W_a$ 的解释更标准，而且这样箭头就能变为等号了；其中+恒为两物质完全分离状态的体系(相距=无穷远)，且该描述已被 $E[\cdot]+E[\cdot]$ 替代；而+恒为同类能量相加。

3.原子对价电子的束缚能力分别 $\propto W_i$ 和 $W_a$ 的大小，因此 Mulliken 定义原子的电负性 $\chi:=k(W_i+W_a)$ ，其中 $k=\frac{1}{6.3}$ ，以使得Li原子的电负性 $\chi_{Li}\approx 1$ 。【电负性都是指的是中性原子！】

3.1.其他人如 L.Pauling 泡令，也对电负性有不同的定义，但 $\chi$ 随原子的不同，变化趋势/方向是一致的。

——即电离能越大，原子失去电子所需能量越大，意味着原子越不想失去电子；亲和能越强，原子得到电子后释放能量更多，意味着原子更倾向于得到电子。两种能量都可描述原子对价电子的束缚能力，泡令简单地认为二者对电负性贡献比例一致。

4.因 $\chi_{Cl}-\chi_{Na}=2.1>0$ ，所以Cl原子对电子束缚能力 $>$ Na原子；当两原子靠的很近时，Na中的电子就会转移到Cl中，使得二者分别变为 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 。

4.1.这个过程在物质和能量上可描述为 $Na+Cl\rightarrow[Na^+ + (-e) - W_i^{Na}] + [Cl^- + W_a^{Cl} - (-e)]$ ，即有 $Na+Cl + W_i^{Na} - W_a^{Cl}\rightarrow Na^+ + Cl^-$ ，或写为 $Na+Cl + (W_i^{Na} - W_a^{Cl})\rightarrow Na^+ + Cl^-$ 。

——注，最好不将其写为 $Na+Cl - (W_a^{Cl} - W_i^{Na})\rightarrow Na^+ + Cl^-$ ，因为我们只给出了+分别在方程左右两边的含义； $\therefore$ 补充：橙色的-代表物质对能量的吸收或释放，-在左边为释放，-在右边为吸收。

——也可进一步写为，或者说该方程表达的其实是： $E[Na]+E[Cl]-(W_a^{Cl} - W_i^{Na})=E[Na^+]+E[Cl^-]$

4.2.但以上方程右边描述的是孤立(相距无穷远、没有相互作用)的两个正负离子，或者说是用两个不相关的方程，分别生成的两个离子，也是不相关、不相干的 $=$ 。然而在离子晶体的实际情况中，相邻两个正负离子间距是有限的，这就需要进一步考虑二者相互靠近所引起的能量变化。

4.3.而且，若给出了 $(W_i^{Na} - W_a^{Cl})$ 的数值 $=5.14-3.7=1.44\text{eV}>0$ ，这个方程将变得像电离过程一样，需要加入能量才能实现，有较高能垒；所以这并不是我们最终想要的方程。

5.实际上，在将相距无穷远的 $Na^+$ 与 $Cl^-$ 结合到使得库伦引力=电子云简并斥力+电子斥力+原子核斥力的平衡位置后，这些两离子间这些力的势能之和，的曲线，达到最小值(有点像内能、内聚能、结合能)，此时 $Na^++Cl^-\rightarrow Na^+Cl^- + \{-[U_{\text{吸}}(r_0) + U_{\text{斥}}(r_0)]\}=Na^+Cl^- + |U_{\text{吸}}(r_0)| - U_{\text{斥}}(r_0)$ ，其中 $Na^+Cl^-$ 已

表示两离子的原子核间距已达 $r_0$ ；而 $-[U_{\text{吸}}(r_0) + U_{\text{斥}}(r_0)]$ 就像是之前的亲和能 $W_a > 0$ 。

——也可进一步写为，或者严谨表达式为： $E[Na^+] + E[Cl^-] = E[Na^+Cl^-] + |U_{\text{吸}}(r_0)| - U_{\text{斥}}(r_0)$ 。

6.结合 4.and 5., 连起来便有 $Na + Cl + (W_i^{Na} - W_a^{Cl}) \rightarrow Na^+Cl^- + |U_{\text{吸}}(r_0)| - U_{\text{斥}}(r_0)$ ，由于既然能形成离子晶体，则相应俩元素必然满足 $|U_{\text{吸}}(r_0)| - U_{\text{斥}}(r_0) > W_i^{Na} - W_a^{Cl}$ ，因此将左侧移到右侧： $Na + Cl \rightarrow Na^+Cl^- + |U_{\text{吸}}(r_0)| - U_{\text{斥}}(r_0) - (W_i^{Na} - W_a^{Cl})$ 。记其中 $|U_{\text{吸}}(r_0)| - U_{\text{斥}}(r_0) - (W_i^{Na} - W_a^{Cl}) = W_{\text{解}}$ ，称为解离能，它从符号上就既考虑势能(的下角标)，又加入了电离能和亲和能(的主符号 W)。

——此也即  $E[Na] + E[Cl] = E[Na^+Cl^-] + W_{\text{解}}$

6.1.它表示无相互作用的两个孤立中性原子，在变成离子对之后，会释放解离能 $W_{\text{解}} > 0$ ，体系能量 $\downarrow$ 。

7.大量离子对便能形成离子晶体。当然，为了使得体系能量降得尽可能地低，则要求每个离子的最近邻是异号离子，这就意味着同号离子必须隔层相间分布；且在此基础上，配位数越大越好，这样等体积内形成的离子对便最多。【配位数只要求每个粒子周围最近邻粒子数，但离子对包括与次次近邻等偶数次近邻异号离子们建立的离子对们】

7.1.配位数有三种可能，即 8,6,4，分别对应 CsCl 型(2 套简单立方)、NaCl 型(2 套面心立方)、ZnS 型(2 套面心立方)结构。离子聚合成哪一种结构，主要由正 $r_+$ 、负离子半径 $r_-$ 的相对大小决定。

8.离子晶体的结合能/内能，一般以相应孤立的中性原子系统的能量为零点，约为 800kJ/mol，比较稳定(不易被拉开)。

9.一般对可见光透明(对 7 色不吸收， $\therefore$ 离子振动频率与该波段光波频率不匹配，就像不满足受激吸收条件一样)，但在远红外区有吸收峰。【离子实=原子实；对于正离子来说，离子=离子实；对于负离子来说，离子=离子实+对应元素的原子的满壳层 fulfilled 的最外层电子】

## 分子晶体

1.分子晶体靠范德瓦尔斯力=范德华力结合，范德瓦尔斯力包含弥散力/色散力(两惰性原子靠近时，二者的瞬时电偶极矩取向趋向相同，使体系能量降低；本身瞬时电偶极矩的方向就不确定，所以与温度无关)、取向力(自带电偶极矩的极性分子，趋向于排列和转向，以使得电偶极矩们取向相同，使体系的电偶极矩相互作用势能降低；由于温度可扰乱极矩，所以它是距离和温度的函数)、感应力(因周围极性分子的电偶极矩作用，分子内的电荷分布改变，电子云相对于原子核发生位移，产生感应电偶极矩，并与之作用)，三种力对应的势能，均可理论计算得出 $\propto -\frac{1}{r^6}$ ，主要运用的是静电学中电偶极矩方面的知识。

2.对惰性元素的单原子分子而言，只存在弥散力；对极性分子而言，三种力都存在。但由于三种吸引力对应的势能均 $\propto -\frac{1}{r^6}$ ，三者之和也 $\propto -\frac{1}{r^6}$ ；所以对于任何分子晶体，其中任意两个分子间的吸引势能均 $U_{\text{吸}}(r) = -\frac{a}{r^6}$ 。

3.惰性气体实验，表明 $U_{\text{斥}}(r) = \frac{b}{r^{12}}$ ，它不是由理论计算得出的。

- 4.总的来说,两个分子间的相互作用能为:  $U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$ , 或约定  $(a/b) = 4\epsilon\sigma^6(1/\sigma^6)$  【这种拆分方式总可以实现; 就像 2 元素线性组合出 2 元素一样, 乘积也只需 2 元素(但至少有个元素的幂指数不同)】, 以至  $U(r) = -\frac{4\epsilon\sigma^6}{r^6} + \frac{4\epsilon\sigma^{12}}{r^{12}} = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6]$ 。
- 5.根据  $\mathbf{F} = -\nabla V = -(\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}) = -(\frac{\partial}{\partial r}\hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\hat{\boldsymbol{\theta}} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\hat{\boldsymbol{\phi}})$ , 即利用球坐标系下的 nabla 算符, 将势能对  $r$  求导, 即  $\mathbf{F} = -\frac{\partial}{\partial r}\hat{\mathbf{r}} = -\frac{6a}{r^7}\hat{\mathbf{r}}$ , 于是可见范德瓦尔斯力的吸引力(函数)衰减地更厉害, 更贴近  $x$  轴, 其绝对值  $|\mathbf{F}|$  低于同  $r$  处的库仑吸引力, 因此只有当两分子间距靠得很近时, 才显示出吸引力; 同样, 只有在非常近的范围才能显示出排斥力。因此,  $U(r)$  的极值点也比离子晶体的更小。
- 【这来源于  $(\frac{\partial}{\partial x})^2 + (\frac{\partial}{\partial y})^2 + (\frac{\partial}{\partial z})^2 = (\frac{\partial}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\phi}\cdot\frac{\partial\phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial x})^2 + (\frac{\partial}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial\phi}\cdot\frac{\partial\phi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial y})^2 + (\frac{\partial}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial\phi}\cdot\frac{\partial\phi}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z})^2 = (\frac{\partial}{\partial r})^2 + (\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta})^2 + (\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi})^2$ ; 但看上去它和  $\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$  又不一样, 除非抛开  $\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}$  这两项不看; 同样的道理可得到  $-(\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}) = -(\frac{\partial}{\partial\rho}\hat{\boldsymbol{\rho}} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\phi}\hat{\boldsymbol{\phi}} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{\mathbf{k}})$ , 它也与  $\nabla^2 = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = 0$  不同, 除非抛开  $\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}$  这项不看。——难道真的有  $(\frac{\partial}{\partial x})^2 \neq \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ? 】
- 【不过查看体积元倒是“挺和谐”的:  $(r\sin\theta d\phi) \cdot r d\theta \cdot dr = (r\sin\theta \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) \cdot r \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial r}$ ;  $(\rho d\phi) \cdot \rho d\theta \cdot dz = (\rho \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\phi}) \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial z}$ 】
- 6.没有离子晶体的最近邻离子必须是异号离子的限制, 只要求配位数越大越好。——如惰性气体原子构成的分子晶体都具有面心立方结构。
- 1.两个氢原子相距很远时, 各自的单电子均处于 1s 能级; 两个 H 原子相互靠近并形成氢分子后, 两个 1s 轨道发生交叠, 两个电子中的每个, 均受到两个原子核的吸引作用, 以及相互的排斥作用, 共同成为 H 分子中的电子, 共同处于 H 分子的某个能级。原来的两个 1s 能级对应的波函数线性组合出四个态, 对应分裂为 H 分子中的两个能级, 两个电子自旋相同的波函数对应能级比 1s 能量高, 是三重态; 两个电子自旋反平行态, 比 1s 能量低, 是单重态。——这就 link to 《磁学与应用技术》中 3.6. 氢分子体系的直接交换作用模型。
- 2.稳定的氢分子中, 两个电子均处于自旋反平行态这个低能级上。该态的电子云主要/大部分分布在两个氢核之间, 便可创造一个负电区域将两个带正电的氢核束缚在一起, 使得二者各自在相距的平衡位置  $r_0$  附近, 即形成了共价键。自旋反平行态体系的能量曲线在两核相距  $r_0$  位置处达到极小值  $U(r_0)$ , 因此由于离子键是极性最强的共价键, 此时的体系的内能  $U(r_0)$  就是  $E[H] + E[H] = E[H_2] + W_{解}$  中的  $W_{解}$ 。
- 3.更一般地, 首先只能是价电子才能配对, 原子实中的电子无法参与成共价键; 其次, 也并非所有的价电子都能成键。——为保证价电子达到 8, 使得最外层轨道全满, 则: 若原子的价电子数  $N < 4$ , 则最多可有  $N$  个(自旋)未配对电子, 共可形成  $N$  个共价键; 若  $N \geq 4$ , 则该原子共可形成  $8-N$  个共价键。——8 又分为 2+6, 即 1 个 s 轨道, 3 个 p 轨道之间, 两两所成的键不同, 如 s-s、s- $p_z$ 、 $p_z$ - $p_z$  成  $\sigma$  键,  $p_x$ - $p_x$ 、 $p_z$ - $p_z$  成  $\pi$  键。

——这种共价键数量有限的规则，即显示了共价键的**饱和性**。饱和性决定了共价晶体的**配位数**=共价键数= $N$  或  $8-N=\min\{N,8-N\}$ 。

4.  $\text{CH}_4$ 是个特例。C的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，价电子确实有4个，但看上去只有2个价电子才能成键，因为2个2s电子已经在体系内相互配对了。实际上2s上的一个电子会激发到3个2p轨道中那个空的轨道上去，然后1条2s轨道与3条2p轨道的波函数，线性组合/杂化为4条新的未配对的 $sp^3$ 杂化轨道(仍然是波函数；不过如果将轨道对应电子云的话，则是波函数模的平方)，该过程虽然会吸收能量，使得体系能量升高；但若4条杂化电子云轴线沿着四面体的4个重心-顶点连线方向，4条杂化轨道将与4个H原子的1s轨道交叠部分体积之和最大，这样与4个H成键后释放能量，体系在after两个过程后，能量终会降低。

——共价键相对于其所连接的某个原子，在方向上与其杂化轨道中的一个重合，因而方向特定。此即显示了共价键的**方向性**。方向性决定了具体的**晶体结构**。

4.1.如C、Si、Ge形成的共价晶体，根据饱和性，因价电子是4，而配位数是4；再根据方向性，4个未配对电子发生 $sp^3$ 杂化，形成四面体即金刚石结构。不过对于价电子数之和为8的 $A^N B^{8-N}$ 型化合物晶体，它们的配位数并非总是 $\min\{N,8-N\}$ ，反而却几乎都是4：比如 $\text{Ga}^3\text{As}^5$ 、 $\text{Zn}^2\text{S}^6$ 。这是因为两个原子都将各自的价电子，全都贡献出来，归两个原子共有，使两个原子都形成sp电子组成的闭壳层。

【这有点像金属晶体哈，只不过那里是所有原子的电子都归所有原子公有，真正的大道之行；而这里只是猫和老鼠、两个原子之间的换妻游戏而已】

5.同种元素的原子间形成共价键时，由于两个原子的电负性相同，二者对共用电子的吸引力相同，电子云密度呈关于两核连线中垂面，镜面对称分布。因此成键后的体系正负电中心重合，体系没有电偶极矩产生；而两个不同元素成共价键时，电子密度云常偏向电负性较大的原子一侧，负电中心不再在体系的正电中心(两核连线中点)处，正负电中心不重合，伴随电偶极矩产生，故称这种共价键为极性键。——极性键可看做由两个相同原子形成的非极性键，与两个正负离子形成的离子键，线性叠加而成。由极性键结合成的晶体称为极性晶体。离子键是最强的极性键。

6.共价晶体的内能，必须采用量子力学的方法——能带理论计算。不能再采用计算离子晶体和分子晶体所使用的半经典公式。【似乎从共价键过渡到离子键，从共价晶体过渡到离子晶体，内能的计算方式就相应地从量子过渡到了经典】

7.很硬，耐腐蚀，金刚石结构，因此即使是同种元素组成的共价晶体，也仍都是复式格子。

8.结合能也在800kJ/mol附近，比较稳定。

9.低温导电性差，常温下多为绝缘体 or 半导体；熔点高、硬度大。

#### 金属晶体

1.配位数都比较大，看上去很沉实。

2.就像汤姆逊的原子模型，金属晶体也是枣糕式的(糕：电子海；枣：离子实)：所有原子都把自己的价电子贡献出来，归所有原子共有；每个电子都受所有原子核影响(under their command)，意味着它(每个电子)可以在它的属主的管辖范围内自由运动，成为“自由电子气”；抽离了价电子后的正离子



(实), 就沉浸在这些自由电子的电子云内。带负电的电子云在各个带正电的离子实之间, 通过库仑力将它们牢牢束缚在一起。离子实也将电子云束缚在自己周围。

3.金属晶体导热和导电性都很好。导热性好是因为电子和声子都在贡献自己的导热本领。

——能导电, 则一定能导热, 因为电子运动动能的转换可传递热量; 而能导热, 不一定能导电。因为声子也能导热, 比如陶瓷。——总而言之, 电子既能导电又能导热(不该这么说...因为电子本身就是电子了, 还导什么电呢...), 而电子和声子都能导热。

4.同样由于自由电子云的存在, 金属晶体对可见光和红外线的反射能力强: 可能得用能带理论解释? :

电子云中的电子速率有一定分布, 能量就有一定的分布, 低能光子总能被内部的电子吸收, 跃迁到高能态, 由于不稳定又跃迁回原态, 释放出同频率光子。而对于紫外线, 电子海中处于低能级和高能级的电子并不多, 大部分处于中间, 因而能够有机会创造这么长频率差、能量差 gap 的电子对(这里电子对是指从头到尾都是一个电子, 只是初末能量差距过大这个“量子态对”)并不多, 因此大部分紫外线都透射了。

【我之前还想这么解释来着: 不吸收不透射, 意味着离子实的振动频率太高, 波长很小, 不匹配这部分长波段的电磁波, 就不吸收它们, 就反射它们了...; 不过好像与离子实没有什么关系; 不过我敢肯定的是, 这与光电效应应该没有什么关联, 因为光电效应是光打在金属表面, 金属表面逸出的是电子而不是光子。】

5.金属晶体的结合力与离子晶体相似, 都是库仑力。但金属晶体像分子晶体一样, (不像离子晶体和共价晶体, 由于离子键是共价键的极限情况, 因此离子晶体也是共价晶体的极限情况, 因而离子键也有方向性和饱和性), 结合力没有方向性, 不会限制晶体的结构。

5.1.因此正离子实通常排成面心立方或六角密堆结构, 配位数为 12, 这样电子云与正离子间的库伦吸引能绝对值就最大, 体系总能量最低。

5.2.同样由于结合力没有限制晶体的结构, 正离子排列比较自由, 在外力作用下便容易发生永久性/塑性/范性形变, 对应金属有很好的延展性(硬币放在铁轨上, 会被压成一条长条片)。

6.金属晶体的内能同样需要用量子力学方法——能带理论计算, 这与共价晶体一样。

### 氢键晶体

1.当 H 原子与电负性较大的原子如 O,F 结合形成共价键时, 该共价键非常接近离子键, 电子对强烈偏向电负性较大的原子, 只给 H 原子残留/剩下一小部分电子云, 这样 H 原子接近是一个裸露正离子(但仍能控制、约束住少部分电子云在其周围), 等效电荷为  $+(1 - \delta)$  【而通过共价键所连的大电负性原子的等效带电量及其极性为  $-\delta$ 】; 于是该 H 原子还能通过离子晶体的结合力——库仑力, 与另一个电负性较大的原子相结合; 结合所形成的此键, 就叫氢键。

2.共价键的强度比氢键大, 键长比氢键短。但在氢键晶体中, 共价键属于分子内的, 两两原子间的所成键, 只存在于分子内; 而氢键是分子与分子间的唯一的主导性结合力, 毕竟这样才能称为氢键晶体!

3.氢键广泛地存在于含氢的无机物(水)和有机物(蛋白质分子)中。



## 第四章 晶格振动

晶格动力学 4.1~4.6、晶格热力学 4.7~4.9；世界除了微观的量子世界由量子力学支配，剩下的都由统计物理统治了。所以本科阶段，热统是最重要的课程了。这也是为什么如此的一课需要选用如此的一人——李楠，来上。热统书中已经涉及到了诸如爱因斯坦近似、德拜近似，这两个与晶格热力学有关的内容。

牛顿是个业余物理学家(担任某银行行长 20 年)，爱因斯坦才算个职业物理学家。同理，冯·卡门也是个业余物理学家，倒是在军事上比较出名。——爱因斯坦、德拜、波恩、黄昆、冯卡门，均对晶格动力学和热力学，各自做出了开创性工作。

关于动力学和热力学：力学有个系统，热学有个系统，麦克斯韦也觉得电磁学该自成一个系统，他并不关心任何前人的工作，他就用力学和热力学的经典理论，将法拉第的实验现象用他所构筑的理论成功解释了。

### 4.1 晶格动力学

一个离子实受热动起来后，牵扯一发而动全身，带动所有离子实同向振动起来，产生纵模。

Max.born 一生有三大成就，前两个是帮助其他人，后一个是属于自己的：1.帮助海森堡建立了矩阵量子力学(海森堡自己没学过线性代数，捣鼓了一通没人看懂的理论，玻恩看懂了，发现这就是矩阵，然后规范化了)；2.帮助薛定谔建立了波函数的统计解释；3.自己建立了晶格动力学。

a.玻恩与黄昆合著了《晶格动力学》；b.玻恩还与奥本海默搞了个绝热近似：由于离子实质量  $M \gg$  电子的质量  $m_e$ ，因此离子实的费米速度  $v_F <<$  电子的费米速度  $v_F$ ，二者自成一个体系，没有什么交集，于是在研究固体时(不管是动力学还是热力学)，将其一分为二，分为两个部分：晶格振动+电子。

## 氢键晶体

在研究晶格振动时，不考虑电子；在研究电子时，将晶格振动看做背景。晶体的主要性质主要还是取决于电子，但晶格也不可忽略，因其也贡献声子谱，若没有声子对电子散射等损耗，就没有电阻这回事了。

c.玻恩还与冯·卡门提出了 B-K 条件，即周期性边界条件。

## 一.晶格振动

1.一维单原子晶格的振动： $(a=x_i^0 - x_{i-1}^0; \text{质量同、等间距})$

第  $i$  个原子的位置  $x_i = x_i^0 + u_i$ ，第  $j$  个原子的位置  $x_j = x_j^0 + u_j$ ，于是  $i$  号原子相对于  $j$  号原子的位置  $x_{ij} = x_i - x_j = (x_i^0 + u_i) - (x_j^0 + u_j) = (x_i^0 - x_j^0) + (u_i - u_j) = x_{ij}^0 + u_{ij}$ 。

任意两个原子间的相互作用势(能)  $\phi(x_{ij}) = \phi(x_{ij}^0 + u_{ij}) = \phi(x_{ij}^0) + (\frac{\partial \phi}{\partial x_{ij}})|_{x_{ij}^0} u_{ij} + \frac{1}{2} (\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{ij}^2})_0 u_{ij}^2 + \dots (= \phi(x_{ji}) = \phi(|x_{ij}|))$ 。考虑简谐近似，即略去二阶以上的项，则体系总势能  $V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(x_{ij}) \approx \frac{1}{2} \sum_{ij} [\phi(x_{ij}^0) + (\frac{\partial \phi}{\partial x_{ij}})_0 u_{ij} + \frac{1}{2} (\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{ij}^2})_0 u_{ij}^2] = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(x_{ij}^0) + \frac{1}{4} \sum_{ij} (\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{ij}^2})_0 u_{ij}^2 = V_0 + \frac{1}{4} \sum_{ij} \beta_{ij} u_{ij}^2$ ，其中  $V_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(x_{ij}^0)$ 、 $\text{常数 } \beta_{ij} := (\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{ij}^2})_0 = \beta_{ji}$ 。【表示  $i \neq j$ ，是国际通用的，但仍可以  $ij=1,2$  和  $2,1$ ； $\frac{1}{2}$  表示对于重复计入 2 次的同一对原子间的势只计算一次；在  $i,j$  都处在平衡位置处  $x_i^0, x_j^0$  时， $n+1$  对  $n$  与  $n-1$  对  $n$  号的力相等，一对对关于  $n$  号原子对称的  $(\frac{\partial \phi}{\partial x_{ij}})_0$  相互抵消，而  $u_{ij}$  也因随机而对称分布的，因此没有了线性项】

(1).对于第  $n$  个原子， $M\ddot{x}_n = M\ddot{u}_n = F_n = -\nabla V_n = -\frac{\partial V_n}{\partial x_n} = -\frac{\partial V_n}{\partial u_n} \frac{\partial u_n}{\partial x_n} = -\frac{\partial V_n}{\partial u_n} (\frac{\partial (x_n^0 + u_n)}{\partial u_n})^{-1} = -\frac{\partial V_n}{\partial u_n} = -\frac{\partial V}{\partial u_n}$ ，代入  $V = V_0 + \frac{1}{4} \sum_{ij} \beta_{ij} u_{ij}^2$ ，得到  $-\frac{\partial V}{\partial u_n} = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial u_n} \sum_{ij} \beta_{ij} u_{ij}^2 = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial u_n} (\sum_{nj} \beta_{nj} u_{nj}^2 + \sum_{in} \beta_{in} u_{in}^2) = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial u_n} (\sum_{nj} \beta_{nj} u_{nj}^2 + \sum_{ni} \beta_{ni} u_{ni}^2) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u_n} \sum_{i \neq n} \beta_{ni} u_{ni}^2$ ，现若只考虑最近邻作用，即  $i$  只取非  $n$  中的  $n-1$  和  $n+1$ ，则求和只剩两项  $-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u_n} (\beta_{n,n-1} u_{n,n-1}^2 + \beta_{n,n+1} u_{n,n+1}^2) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u_n} [\beta_{n,n-1} (u_n - u_{n-1})^2 + \beta_{n,n+1} (u_n - u_{n+1})^2] = -[\beta_{n,n-1} (u_n - u_{n-1}) + \beta_{n,n+1} (u_n - u_{n+1})]$ ，这是个一维振动的普遍结论。对于同原子单原子，相邻间距也相等， $\beta_{n,n-1} = \beta_{n,n+1} = \beta$ ，于是  $M\ddot{u}_n = \beta(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n)$ ，此即第  $n$  个原子的运动方程。【其中  $V_n$  为所有与  $n$  号原子有关的势，也可看做  $n$  号原子在其余原子创造的总外场中的势能】

(2).设方程的试探解为  $u_n = e^{i(kx_n^0 - \omega t)} = e^{i(q \cdot na - \omega t)}$  (其实试探解也可写作  $e^{i[q \cdot (n-1)a - \omega t]}$ ，这取决于你是定义  $x_n^0 = na$ ，还是定义  $x_n^0 = (n-1)a$ ；其实由于“ $r_0$  选择在某格点上”以及  $(,)$  的数学思维，按理说应该更倾向后者；但为了数学上的简便，人

## 氢键晶体

们还是用了前者), 代入方程即 $-\omega^2 M = \beta(e^{i(-aq)} + e^{i(aq)} - 2)$ , 得色散关系( $\omega$ - $q$ 间的函数关系):  $\omega^2(q) = \frac{2\beta}{M} [1 - \cos(qa)] = \frac{2\beta}{M} [2\sin^2(\frac{qa}{2})] = \frac{4\beta}{M} \sin^2(\frac{qa}{2})$ , 得

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} |\sin(\frac{qa}{2})| = \omega_m |\sin(\frac{qa}{2})| \text{ (开方后取正, } \omega \text{ 不像 } q \text{ 可以取负)}, \text{ 其中 } \omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}.$$

【我估计他们的试探解最初是设的 $u_n = e^{i(kx_n - \omega t)} = e^{i(ku_n)} e^{i(kx_n^0 - \omega t)}$ , 但发现这样不用代入运动方程就能得出 $u_n$ , 所以未免太荒谬了?】

但发现该运动方程不适用于第 1、N 号原子, 因此 Born-Karman 在 1912 年加上了 B-K 周期性边界条件/循环边界条件:  $u_{N+1} = u_1$ , 也就是说第 1(N+1)号原子前面是第 N 号原子、第 N 号原子后面是第 1(N+1)号原子, 贪吃蛇般头尾相连成一个环了。该条件对 bulk 块体材料适用, 对薄膜材料不适用, 因为后者研究的就是边界(面)上的事情。

【周期性边界条件与热统中量子单体/自由粒子的箱归一化是完全一样的】

(3).将周期性边界条件代入试探解, 得 $e^{i[(N+1)aq]} = e^{i(aq)}$ ,  $e^{i(Naq)} = 1$ , 得到  $Naq = 2\pi l$ , 得到格波波矢 $q_l = \frac{2\pi l}{Na} = \frac{2\pi l}{L}$  ( $l=0, 1, 2, \dots, N-1$ ),  $L=Na$  即一维原子链长度。为什么 $l$ 往上只取到  $N-1$  呢? 因为有效的  $q$  有上限/有个有限长度的区间、周期。即 $\omega(q)$ 中 有个 $|\sin(\frac{qa}{2})|$ , 使得对于 $qa = q_0 a + 2\pi m$ , 有 $\omega(q_0 + \frac{2\pi m}{a}) = \omega(q_0)$ , 因此对于 $qa$ 中 $2\pi m \geq 2\pi$ 的取值, 便使得 $\omega$ 开始取重复的值了; 或者说 $\omega(q) - q$ 的周期即 $|\sin(\frac{qa}{2})| - q$ 、 $\cos(qa) - q$ 的周期, 因此有效的 $0 \leq q < \frac{2\pi}{a}$ , 即 $0 \leq \frac{2\pi l}{Na} < \frac{2\pi}{a}$ , 得到 $0 \leq l < N$ 。

对于一维的正格子, 有 $(\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3) = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ , 其原胞体积为  $\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = a$ , 于是倒格子基矢 $(\mathbf{b}_1 \ \mathbf{b}_2 \ \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{j} \times \mathbf{k} \ \mathbf{k} \times \mathbf{i} \ \mathbf{i} \times \mathbf{j}) = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{i} \ \mathbf{a} \mathbf{j} \ \mathbf{a} \mathbf{k})$ , 从第一布里渊区的定义也可看出,  $\omega - q$ 图中,  $q$ 轴上 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$ 的区间, 即以 $q=0$ 为原点的第一布里渊区。【该 $\omega - q$ 图也可纵横轴同乘以 $\hbar$ , 以变为 $\hbar\omega - \hbar q$ 图即 $\varepsilon - p$ 图】

这与 $0 \leq q < \frac{2\pi}{a}$ 并不矛盾, 因此将其修正为 $q \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ , 此即最小不重复/代表性区域的 $q$ 取值, 这样做可以使得波矢 $q$ 的物理意义更鲜明:  $<0$ 意味着朝着负半轴传播。但根据第一布里渊区的几何解释,  $q$ 应 $\in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ , 而不是半闭半开区间; 但若这样一来, 第一布里渊区中的 $q$ 和 $l$ 就将有 $l = -\frac{N}{2} \sim \frac{N}{2}$ 对应 $l = 0, 1, 2, \dots, N$ , 共 $N+1$ 个取值, 导致第二布里渊区的 $q$ 只剩 $N-1$ 个, 即导致了相邻布里渊区的体积不同, 这是个致命的问题。

怎么解决/合法化这个问题呢? ——既要让 $q$ 和 $l$ 的取值对称, 又要让 $q$ 和 $l$ 在第一布里渊区中的取值总数为 $N$ ? 解决方法为“弱化周期性边界条件, 反正都是假设, 不如取两端相反或相同 $u_{N+1} = \pm u_1$ , 以使 $l$ 为整数或半整数(仍有 $\Delta l = 1$ )” + “将

## 氢键晶体

$l=0,1,2,\dots,N-1$  向左平移 $\frac{N-1}{2}$ 个单位”：当  $N$  为奇数时，将得到 $l=-\frac{N-1}{2}, -\frac{N-1}{2}+1, \dots, 0, \dots, \frac{N-1}{2}-1, \frac{N-1}{2}$ ，此时 $l$ 是整数；当  $N$  为偶数时，将得到 $l=-\frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-1}{2}$ ，此时 $l$ 是半整数。——但当  $N$  为偶数时，非整数的 $l$ 将导致 $e^{i(Naq)}=e^{i(2\pi l)}=e^{i(\text{奇数}\pi)}=-1 \neq 1$ ，即周期性边界条件得不到满足，两端边界上的振动方向相反了。【否则当  $N$  为偶数时，需往左移 $\frac{N}{2}$ 或 $\frac{N}{2}-1$ ，得到 $-\frac{N}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2}-1$ 或 $-\frac{N}{2}+1, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2}$ ，不过若这样，则无论如何都无法使得  $q$  和  $l$  的取值关于原点  $q=0$  或  $l=0$  对称】

(4).因此对于第  $n$  号原子， $l$  有  $N$  个意味着其 $q_l$ 、 $\omega_l$ 也分别有  $N$  个，每对 $q_l, \omega_l$ 所对应的 $e^{i(naq_l-\omega_l t)}$ 都是第  $n$  号原子的第 $l$ 种振动模式，并且由于它的模已经归一化了，因此该 $A_l=1$  的格波/该简正模 $u_l$ 是方程的一个归一化的特解、一个基矢、基本函数族之一（注意：根据数学物理方法， $e$  指数为虚数时可以成为基矢，它与三角函数族无异；而  $e$  指数为实数时，不可能构成基本函数族）；因此原子的振动可表为基本函数族的线性叠加 $u_n=\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} u_l=\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l-\omega_l t)}$ ，其中 $l$ 为 $-\frac{N-1}{2} \leq l \leq \frac{N-1}{2}$ 的整数或半整数，即：晶格振动是原子的集体行为；而每个原子的振动，为 $u_l$ 这  $N$  种振动模式的叠加/线性组合。【既然是原子的集体振动，则 $A_{n,l}=A_l$ —— $n$  所带来的相位上的区别，已经在 $e^{i(naq_l-\omega_l t)}$ 中体现了。所以 $A_{n,l}=A_l$ 与空间坐标/位移无关。】

可见对于  $N$  个原子组成的一维单原子线，每个原子的振动模式( $u_n$ )，都有  $N$  种(总的 $l$ 的可取数量)。但是格波数量仍然只有  $N$  个(种)，而不是 $N^N$ 个。——虽然 $e^{i(naq_l-\omega_l t)}$ 中含有  $n$ ，但这只是原子链不同位置处相位不同而已(同一时刻不同地点的位移不同)，即同一  $l$  下的  $n$  不同的两个位置处的两个原子的相位只是因空间距离而有变化，它仍然反映的是原子链的整体振动，属于同一振动模式，由 $q_l, \omega_l$ 完全确定。不同 $l$ 才对应不同波矢和角频率的格波。

(5).长波极限下， $q$  很小(该  $q$  指的是格波波矢 $q_l$ ，不是指外界入射光波波矢；还没谈匹配的事情)， $\sin(\frac{qa}{2}) \approx \frac{qa}{2}$ ，于是 $\omega(q)=a \frac{\omega_m}{2} |q|=a \sqrt{\frac{\beta}{M}} |q|=v_{\text{phase}} |q| \propto |q|$ ，在长波极限下拥有 $\omega(q)=v_{\text{phase}} |q|$ 或者说 $\omega \propto |q|$ 色散关系的格波，称为声学支格波。【注：从这个 $v_{\text{phase}}=\frac{\omega(q)}{|q|}$ 角度，我们得到了 $v_{\text{phase}}=a \sqrt{\frac{\beta}{M}}$ 。下面我们从另一个角度得到它】

$$\begin{aligned} \text{声速/相速度 } v_{\text{phase}} &= \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left| \frac{F_{n,n-1}/a^2}{dx_{n,n-1}/x_{n,n-1}^0} \right| = \left| \frac{F_{n,n-1}/a^2}{dx_{n,n-1}/a} \right| = \left| \frac{F_{n,n-1}/a}{dx_{n,n-1}} \right| \\ &= \left| \frac{F_{n,n-1}/a}{du_{n,n-1}} \right|, \quad \text{其中 } |F_{n,n-1}| = |-\nabla V_{n,n-1}| = \left| \frac{\partial V_{n,n-1}}{\partial x_{n,n-1}} \right| (= \frac{\partial V_{n,n-1}}{\partial u_{n,n-1}}), \quad \text{代入即有 } E = \frac{\partial^2 V_{n,n-1}}{\partial x_{n,n-1}^2} / a \\ &= \frac{\beta_{n,n-1}}{a}. \quad \text{而 } \rho = \frac{M}{a^3}, \quad \text{代入即有相速度 } v_{\text{phase}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{\beta/a}{M/a^3}} = a \sqrt{\frac{\beta}{M}}. \end{aligned}$$

## 氢键晶体

而在原点  $q=0$  处, 群速度  $v_{group} = \frac{d\omega}{dq} = \begin{cases} v_{phase}, q > 0 \\ -v_{phase}, q < 0 \end{cases}$ ; 在  $q = \pm \frac{\pi}{a}$  (当然, 可能因  $q$  被量子化了而取不到这么“边界上”的地方) 处,  $\omega(q)$  恢复到  $\omega_m |\sin(\frac{qa}{2})|$ , 此时  $v_{group} = \frac{d\omega}{dq} = \omega_m \frac{a}{2} \cos(\frac{\pi a}{2}) = \omega_m \frac{a}{2} \cos(\frac{\pi}{2}) = 0$ 。

电子是个波包, 在固体物理中, 基本都用的是它的群速度, 甚至之后的  $v = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E$  都来源于  $v_{group} = \frac{d\omega}{dq} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E$ 。

(6). 金 Au 拥有最好的延展性, 能拉成一维单链。

2. 一维双原子晶格的振动: ( $a = x_i^0 - x_{i-1}^0$ ; 质量不等、等间距;  $M$  单个原子质量)

(1).  $2N$  个原子仍然相间地共线。设第  $i$  对原子中靠左的那个, 所对应的振动/偏离平衡位置的位移为  $u_i$  (平衡位置坐标仍为  $x_i^0$ ), 靠右的为  $v_i$  (平衡位置坐标为  $x_i^0 + \frac{a}{2}$ ); 则为得到第  $n$  对原子中靠左的原子 ( $u$  类) 的运动方程  $u_n$ , 考察一维单原子处的普适公式:  $M\ddot{u}_n = -[\beta_{n,n-1}(u_n - u_{n-1}) + \beta_{n,n+1}(u_n - u_{n+1})]$ , 此时  $v_{n-1}$  作为  $u_{n-1}$  出现,  $v_n$  代替方程中的  $u_{n+1}$ , 于是  $M_1\ddot{u}_n = -[\beta_{u,v,n-1}(u_n - v_{n-1}) + \beta_{u,v,n}(u_n - v_n)]$ , 由于  $u$  类原子左右两边都是  $v$  类原子, 且  $u$  的平衡位置, 距左右相邻俩  $v$  的间距都是  $\frac{a}{2}$ , 所以  $v \rightarrow u$  间力常数应  $= u \leftarrow v$  间的, 因此  $\beta_{u,v,n-1} = \beta_{u,v,n} = \beta$ 。于是得到  $M_1\ddot{u}_n = \beta(v_n + v_{n-1} - 2u_n)$ 。

同样的道理, 对于  $v_n$  有  $M_2\ddot{v}_n = -[\beta_{v,u,n}(v_n - u_n) + \beta_{v,u,n+1}(v_n - u_{n+1})]$ ,  $M_2\ddot{v}_n = \beta(u_n + u_{n+1} - 2v_n)$ 。此即得到了 2 个有代表性的运动方程。

(2). 设解为  $u_n = Ae^{i(naq - \omega t)}$ 、 $v_n = B'e^{i(naq - \omega t + \frac{1}{2}aq)} = Be^{i(naq - \omega t)}$ 。其中  $A, B'$  是实数 (不一定均为正), 可代表振幅;  $B = B'e^{i(\frac{1}{2}aq)}$  是复数, 它的模  $|B'|$  才可代表振幅大小 (但没有方向信息), 或者说  $\text{Re}(B) = B' \cos(\frac{1}{2}aq)$  才代表方向信息?

代入方程, 得  $-A\omega^2 M_1 = \beta(B + Be^{i(-aq)} - 2A)$ 、 $-B\omega^2 M_2 = \beta(A + Ae^{i(aq)} - 2B)$ , 该方程要有非零解 ( $A, B$ ),  $\begin{cases} \beta[1 + e^{i(-aq)}]B + (\omega^2 M_1 - 2\beta)A = 0 \\ (\omega^2 M_2 - 2\beta)B + \beta[1 + e^{i(aq)}]A = 0 \end{cases}$  其系数行列式  $= 0$  【其实就是系数成比例, 即  $\frac{\beta[1 + e^{i(-aq)}]}{\omega^2 M_2 - 2\beta} = \frac{\omega^2 M_1 - 2\beta}{\beta[1 + e^{i(aq)}]}$ 】, 得到  $\beta^2[2 + e^{i(-aq)} + e^{i(aq)}] = (\omega^2 M_2 - 2\beta)(\omega^2 M_1 - 2\beta)$ ,  $M_2 M_1 \omega^4 - 2\beta(M_1 + M_2)\omega^2 + 2\beta^2[1 - \cos(aq)] = 0$ , 于是色散关系  $\omega^2(q) = \frac{2\beta(M_1 + M_2) \pm 2\beta\sqrt{(M_1 + M_2)^2 - M_2 M_1 [1 - \cos(aq)]}}{2M_2 M_1} = \frac{\beta}{M_1 M_2} [M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos(qa)}]$   $= \frac{\beta}{M_1 M_2} [M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 [1 - 2\sin^2(\frac{qa}{2})]}]$   $= \frac{\beta}{M_1 M_2} [M_1 + M_2 \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2 \sin^2(\frac{qa}{2})}] = \frac{\beta}{\mu} [1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu}{M_1 + M_2} \sin^2(\frac{qa}{2})}]$ 。



## 氢键晶体

【 $\omega$ 开方后仍取正；但即使这样，色散关系也有两支。这可从系数行列式对角乘积出现 $\omega^4$ 看出，其解 $\omega^2$ 有两个；这里即使将B替换为 $B'e^{i(\frac{1}{2}aq)}$ ，色散关系也是不会变的】

(3).由于边界条件： $u_{N+1}=u_1$ 、 $v_{N+1}=v_1$ 不变，且试探解仍然是 $Ae^{i(naq-\omega t)}$ 、 $Be^{i(naq-\omega t)}$ 的样子，则第一布里渊区中 $q_l=\frac{2\pi l}{Na}=\frac{2\pi l}{L}$ ；又因 $\omega(q)-q$ 的周期仍是 $\cos(qa)-q$ 的周期，因此有效的 $-\frac{\pi}{a}\leq q<\frac{\pi}{a}$ ，即 $-\frac{\pi}{a}\leq \frac{2\pi l}{Na}<\frac{\pi}{a}$ ，得到 $-\frac{N}{2}\leq l<\frac{N}{2}$ 。于是 $l=-\frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-1}{2}$ 的个数仍为N个不变。

(4).但对应的 $\omega_l$ 有2N个。这是因为同一q区间内上下有两支色散关系 $\omega_+(q)$ 、 $\omega_-(q)$ 。上下两支色散关系都是同周期的周期函数，分别对应两段(角)频率(纵坐标)区间：上面一支/频率较高的一支 $\omega_+(q)$ ，是光学支，频率的平方 $\omega_+^2$ 范围为 $[2\frac{\beta}{M_2}, 2\frac{\beta}{\mu}]$ ；下面一支/频率较低的一支 $\omega_-(q)$ ，是声学支，频率的平方 $\omega_-^2$ 范围为 $[0, 2\frac{\beta}{M_1}]$ 。

二者之间存在频率禁区，即不出现共振吸收。【存在频率禁区的条件为 $\omega_+^2(\pm\frac{\pi}{a})=\omega_+^2_{min}=\frac{\beta}{M_1M_2}[M_1+M_2+\sqrt{M_1^2+M_2^2-2M_1M_2}]=\frac{\beta}{M_1M_2}[2M_1]=2\frac{\beta}{M_2}>2\frac{\beta}{M_1}=\frac{\beta}{M_1M_2}[M_1+M_2-\sqrt{M_1^2+M_2^2-2M_1M_2}]=\omega_-^2_{max}=\omega_-^2(\pm\frac{\pi}{a})$ ，即 $M_1>M_2$ ；顺便也可以算一算 $\omega_+^2_{max}=\omega_+^2(0)=2\frac{\beta}{M_1M_2/(M_1+M_2)}=2\frac{\beta}{\mu}$ ，其中 $\mu=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ 是两个原子的折合质量】

(5).①. $\omega_+(q)$ 为什么叫光学支：

1°.长波极限下，q很小， $\omega_+^2(q)=\frac{\beta}{\mu}[1+\sqrt{1-4\frac{\mu}{M_1+M_2}\sin^2(\frac{qa}{2})}]\approx\frac{\beta}{\mu}[1+\sqrt{1-\frac{\mu}{M_1+M_2}(qa)^2}]\approx\frac{\beta}{\mu}[2-\frac{1}{2}\frac{\mu}{M_1+M_2}(qa)^2]$ 。 $\omega_+(q)$ 近似是个常数 $\sqrt{2\frac{\beta}{\mu}}$ ，随q变化不剧烈，因此称之为光学支：描述光一般只用其能量，即 $\epsilon=\hbar\omega$ ，非特殊问题不考虑光压p的事情；所以一般只考虑其 $\omega$ 而非q，而当q很小时， $\omega_+(q)$ 近似是一条水平直线，这很光子。

2°.若是离子晶体，则根据接下来的(6).②.， $M_2, M_1$ 反向振动，相向运动，则一个原胞中的两个离子，就相当于一对电偶极子，可以和电磁波匹配，耦合到一起，离子对/声子吸收或放出光子。——这个“光学支”的解释比上一个要好，∵从实际角度，即电磁场与光子的相互作用出发。

要注意，不管有没有电磁波入射晶体，也不管电磁波与光学支匹不匹配，即不管材料的光学支特性表现出来了没有，光学支的色散关系们都是客观存在的，即(非一维单原子链)晶体中的每个原子的总振动模式中，总含有光学支上的这些振动模式，尽管根据检测手段的不同，它们或许并没有表现出来。同样的道理，接下来的声学支上的各个振动状态也均客观存在，不论检测与否 or 表现出来没有。

## 氢键晶体

②.  $\omega_-(q)$  为什么叫声学支: 而  $q \rightarrow 0$  时  $\omega_-^2(q) = \frac{\beta}{\mu} [1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\mu}{M_1+M_2} \sin^2(\frac{qa}{2})}] \approx \frac{\beta}{\mu} [1 - \sqrt{1 - \frac{\mu}{M_1+M_2} (qa)^2}] \approx \frac{\beta}{\mu} [\frac{1}{2} \frac{\mu}{M_1+M_2} (qa)^2] = \frac{1}{2} \frac{\beta}{M_1+M_2} (qa)^2$ . 于是  $\omega_-(q) \approx \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\beta}{M_1+M_2}} qa \propto q$ , 符合一维单原子链中 1.(5). 的“定义”, 这就很声学支。

(6). 无论声学支还是光学支, 都有  $\frac{A}{B} = -\frac{\beta[1+e^{i(-aq)}]}{\omega^2 M_1 - 2\beta} = -\frac{\omega^2 M_2 - 2\beta}{\beta[1+e^{i(aq)}]}$ , 但为了描述清晰, 只取其实部  $\text{Re}[\frac{A}{B}] = -\frac{\beta \cdot \text{Re}[1+e^{i(-aq)}]}{\omega^2 M_1 - 2\beta} = -\frac{\beta \cdot \{1 + \text{Re}[e^{i(-aq)}]\}}{2\beta - \omega^2 M_1} = -\frac{\beta \cdot [1 + \cos(-aq)]}{2\beta - \omega^2 M_1}$ , 因其含  $M_1$ , 所以此式一般仅用于声学支的特性研究, 即其中的  $\omega$  为  $\omega_-$ , 对应表达的是  $\text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_-}]$ ; 而  $\text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_+}]$  一般使用含有  $M_2$  的  $\text{Re}[\frac{A}{B}] = -\frac{\omega^2 M_2 - 2\beta}{\beta \cdot \text{Re}[1+e^{i(aq)}]} = -\frac{2\beta - \omega^2 M_2}{\beta \cdot [1 + \cos(aq)]}$ . 【当然, 以上  $\text{Re}[\frac{A}{B}] = \text{Re}[\frac{A}{B e^{i(\frac{1}{2}aq)}}] = \text{Re}[\frac{A}{B'} e^{-i(\frac{1}{2}aq)}] = \frac{A}{B'} \cos(\frac{1}{2}aq)$ 】

①. 对于声学支, 有  $\omega_-^2 \leq 2 \frac{\beta}{M_1}$ , 所以  $\omega^2 M_1 \leq 2\beta$ , 于是分母  $2\beta - \omega^2 M_1 \geq 0$ , 而分子因  $1 + \cos(-aq) \geq 0$  也  $\geq 0$ , 于是  $\text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_-}] = \frac{\beta \cdot [1 + \cos(-aq)]}{2\beta - \omega^2 M_1} \geq 0$ , 则  $\text{Re}[(\frac{u_n}{v_n})_{\omega_-}] = \text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_-}] \geq 0$ , 这意味着声学支的原胞中, 无论频率如何, 两个原子的振动  $u_n = A e^{i(naq - \omega t)}$ 、 $v_n = B e^{i(naq - \omega t)}$  是同向的。

1°. 在  $q \rightarrow 0$  的长波极限下,  $\omega_-(q) \rightarrow 0$ , 于是  $\lim_{q \rightarrow 0} \text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_-}] = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\beta \cdot [1 + \cos(-aq)]}{2\beta - \omega^2 M_1} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\beta \cdot 2 \cos^2(-\frac{aq}{2})}{2\beta - \omega^2 M_1} = \frac{\beta \cdot 2}{2\beta - 0} = 1$ , 于是  $\lim_{q \rightarrow 0} \text{Re}[(\frac{u_n}{v_n})_{\omega_-}] = \lim_{q \rightarrow 0} \text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_-}] = 1$ . 这说明在长波极限下, 声频支的原胞中, 两个原子是同向运动且振幅相同的, 相位也相同(频率当然也相同了; 但仍保留一种可能的观点, 那就是频率相同, 但相位因距离相距  $\frac{1}{2}a$  而差一个  $e^{i(\frac{1}{2}aq)}$ ).

此时  $\text{Re}[\frac{u_{n+1}}{u_n}] = \text{Re}[e^{i(aq)}] \rightarrow \text{Re}[e^{i(0)}] = 1$ 、同理  $\text{Re}[\frac{v_{n+1}}{v_n}] \rightarrow 1$ , 说明不仅原胞内的两个原子“跟随着原胞一起”同向振动, 而且相邻原胞的振动方向也相同。这也就说明  $\lambda \rightarrow \infty$ , 因为要想  $\text{Re}[\frac{u_{n+m}}{u_n}] = \text{Re}[\frac{v_{n+m}}{v_n}] = \text{Re}[e^{i(maq)}] \rightarrow \text{Re}[e^{i(\pm ma \cdot 0)}] = 1$ , 则必须  $m \rightarrow \infty$ , 以使得  $maq = 2\pi$ ; 因此每隔  $m-1$  个原胞、每  $m$  个原胞, 原胞的振动方向才“完全一致”, 而不是相邻原胞的那种“几乎一致”, 因此周期、波长是很长的, 这也对应了  $q = \frac{1}{\lambda} \rightarrow 0$  这个“长波极限”:  $\lambda \rightarrow \infty$ 。

2°. 在  $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$  时,  $\omega_-^2(\pm \frac{\pi}{a}) \rightarrow 2 \frac{\beta}{M_1}$ , 此时  $\text{Re}[(\frac{A}{B})_{\omega_-}] = \frac{\beta \cdot [1 + \cos(-aq)]}{2\beta - \omega^2 M_1} \rightarrow \infty$ , 说明此时声学支的  $B \rightarrow 0$ , 即  $v_n \rightarrow 0$ , 这意味着质量  $M_2$  较轻的 2 号原子几乎没有动! 只有 1 号重原子在作振动和位移。

此时  $\text{Re}[\frac{u_{n+1}}{u_n}] = \text{Re}[e^{i(aq)}] \rightarrow \text{Re}[e^{i(\pm \pi)}] = -1$ 、 $\text{Re}[\frac{v_{n+1}}{v_n}] \rightarrow -1$  (后者对于描绘整条双原子链的图像没啥用, 因为各个  $v_n \rightarrow 0$ ), 这说明虽然原胞内的两个原子是“跟随着原胞

## 氢键晶体

一起”同向振动的，且其中有一个几乎没有动，但相邻原胞振动方向相反，且因此格波波长为 $\lambda=2a$ ，即每隔一个原胞、每两个原胞，原胞的振动方向才相同(这一点也可以通过  $\text{Re}[\frac{u_{n+2}}{u_n}] = \text{Re}[\frac{v_{n+2}}{v_n}] = \text{Re}[e^{i(2aq)}] \rightarrow \text{Re}[e^{i(\pm 2\pi)}] = 1$  得到)。【这种通过物理图像认识出来的 $\lambda=2a$ ，与  $q=\frac{1}{\lambda}=\pm\frac{\pi}{a}$ 得到的 $\lambda=\frac{a}{\pi}$ 稍有不同= =！！】

3°.因 $|q| \in [0, \frac{\pi}{a}]$ ，所以 $\lambda \in (\infty, 2a]$ ，在声学支的 $\lambda$ 逐渐减小的过程中，戏份从两人平分，至轻原子的戏份逐渐转移到重原子身上，可能是由于热传递这种粗活，最好还是由大哥扛起来，小弟 $M_2$ 就别瞎掺和了，对热流的传递也贡献不了多少。

同类原子的振动方向从相同变得相反了，可能是这个系统向着“动量守恒”越来越接近了，要知道长波极限时，这声学支格波一点也不动量守恒...摧枯拉朽地一致运动...所有原子集合的质心都在跟着动，也太不稳定了(虽然质心参与正余弦振荡的平均位置仍然是固定的)。波长短下来就好点了，但也没有消除全局或局域上的不对称(质心运动问题)。——所以声学支可能就是着重描绘原胞 or 整体质心的振动，波长变短意味着质心振幅减小，无论是从轻原子变得不动，还是从相邻重原子振动变得相反的角度。

②.对于光学支，有 $\omega_+^2 \geq 2\frac{\beta}{M_2}$ ，所以 $\omega^2 M_2 \geq 2\beta$ ，于是分子 $2\beta - \omega^2 M_2 \leq 0$ ，得到  $\text{Re}[(\frac{A}{B})\omega_+] = \frac{2\beta - \omega_+^2 M_2}{\beta \cdot [1 + \cos(aq)]} \leq 0$ ，于是  $\text{Re}[(\frac{u_n}{v_n})\omega_+] = \text{Re}[(\frac{A}{B})\omega_+] \leq 0$ ，意味着对于光学支，原胞中两个原子的振动 $u_n$ 、 $v_n$ 是反向的。

1°.在 $q \rightarrow 0$ 的长波极限下， $\omega_+^2(q) \rightarrow 2\frac{\beta}{\mu}$ ，于是 $\text{Re}[(\frac{A}{B})\omega_+] = \frac{2\beta - \omega_+^2 M_2}{\beta \cdot [1 + \cos(aq)]} = \frac{2\beta - \omega_+^2 M_2}{\beta \cdot 2\cos^2(\frac{aq}{2})} = \frac{2\beta - 2\beta\frac{M_2}{\mu}}{\beta \cdot 2} = 1 - \frac{M_2}{\mu} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} - \frac{M_1 M_2 + M_2^2}{M_1 + M_2} = -\frac{M_2}{M_1}$ ，于是 $\text{Re}[(\frac{u_n}{v_n})\omega_-] = \text{Re}[(\frac{A}{B})\omega_-] = -\frac{M_2}{M_1}$ 。这说明在长波极限下，光频支的原胞中，两个原子是反向运动且振幅比恰好等于质量的反比，这意味着 $M_1 \cdot \text{Re}[(u_n)\omega_-] = -M_2 \cdot \text{Re}[(v_n)\omega_-]$ ，移项并除以 $(M_1 + M_2)$ ，便得到  $x_{cn} - x_{cn}^0 = \frac{M_1 \cdot \text{Re}[(u_n)\omega_-] + M_2 \cdot \text{Re}[(v_n)\omega_-]}{M_1 + M_2} = 0$ ，其中 $x_{cn}$ 表示第 $n$ 个原胞的(每时每刻的)质心， $x_{cn}^0$ 为原胞内的两个原子均处在各自的平衡位置处时的质心。——这说明每个原胞(中两个原子)的质心位置 $x_{cn}$ ，不随两个原子的运动而改变，一直保持一个常量  $x_{cn} = x_{cn}^0$ 。【这可能与质心运动定理 or 动量守恒定律相联系】

与 $A, B$ 无关地，仍有  $\text{Re}[\frac{u_{n+1}}{u_n}] = \text{Re}[\frac{v_{n+1}}{v_n}] \rightarrow 1$ ，因此不管是声学支还是光学支，只要 $q \rightarrow 0$ ，相邻同类原子的振动方向就相同；且 $\lambda \rightarrow \infty$ 。

## 氢键晶体

2°.在  $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$  时,  $\omega_{\pm}^2(\pm \frac{\pi}{a}) \rightarrow 2 \frac{\beta}{M_2}$ , 此时  $\text{Re}[\frac{A}{B} \omega_{\pm}] = \frac{2\beta - \omega_{\pm}^2 M_2}{\beta \cdot [1 + \cos(aq)]} \rightarrow 0$ , 说明此时光学支的  $A \rightarrow 0$ , 即  $u_n \rightarrow 0$ , 这意味着质量  $M_1$  较重的 1 号原子几乎没有动! 只有 2 号轻原子在作振动和位移。

同样与 A,B 无关地, 只要  $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$ , 均有  $\text{Re}[\frac{u_{n+1}}{u_n}] = \text{Re}[\frac{v_{n+1}}{v_n}] \rightarrow -1$ , 此时相邻同类原子振动方向相反; 且因此格波波长为  $\lambda = 2a$ 。

3°.同样因  $|q| \in [0, \frac{\pi}{a}]$ , 所以  $\lambda \in (\infty, 2a]$ , 于是在光学支的  $\lambda$  逐渐减小的过程中, 同一个原胞内的质心 “像是在朝着” 重原子靠近直至与重原子重合, 以至于先是原胞内两个原子重心位置不变地, 相向运动; 而后随着频率的升高, 重原子虽然频率也能跟上, 但振幅越来越小(不得劲)了, 轻原子倒是没有落伍, 振幅没有衰减地(不知道是否增加了), 仍迎合/跟着格波的频率/节奏瞎蹦跶了。——这很符合现实, 容易理解。

并且同类原子的振动方向从相同变得相反了, 这应该是归功于重原子越来越不行了: 同一个原胞内虽然振动反向, 但重原子位移在减小, 质量没变; 而轻原子位移没有减小, 质量也没变。于是质心在往轻原子方向偏移, 或者说质心的位置(的运动)受轻原子运动影响更大, 则为了抵消这样的无中生有的趋势, 需要相邻的轻原子的反向运动来抵消和弥补这部分同一原胞内重原子的反向运动没能力抗衡的部分; 或许此时的质心最好就描述为是三者的质心了, 即两个轻原子和中间夹的一个重原子, 三者的。【力矩、动量也能像质心一样, 能形象地解释这里, 不过最好的还是位移\*质量, 即用质心来解释: 重原子速度/力臂在减小, 质量没变, 于是动量/力矩在减小, 而轻原子动量/力矩没有减小, 则为了达到动量守恒/力矩平衡, 需要相邻的轻原子的反向运动来抵消和弥补这部分同一原胞内重原子没能力抗衡的部分。】

(6).光学支的  $N$  个  $(\omega_l, q_l)$  构成  $\omega$  中的一支  $\omega_+$ ; 声学支里的  $N$  个  $(\omega_l, q_l)$  构成  $\omega$  中的第二支  $\omega_-$ 。因而格波数量有  $2N$  个/种, 振动模式  $u_l^j, v_l^j$  之和有  $2N$  种。每个原子的振动, 为  $2N$  种振动模式的叠加/线性组合  $u_n = \sum_{j=-}^{+} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l - \omega_l^j t)}$ 、  
 $v_n = \sum_{j=-}^{+} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} B_l e^{i(naq_l - \omega_l^j t)}$ 。

①.更一般地, 将试探解  $Ae^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega t)}$  代入  $m$  维的运动方程/晶格振动方程, 会得到  $mn$  个实根(不过好像 3 原子会得到一个不可解的三次方程, 但如果仅仅是 3 次方程, 还是可解的; 怕的只是 5 次方程及以上的, 即 5 个原子以上的; 老公也说了 3 维的没有解, 不过若分解成 3 个 1 维的, 应该还是有解的), 对应有  $mn$  支格波, 其中声学支有  $m$  支, 光学支有  $mn-m$  支; 或者这么来看发展历程,  $(1,1) \rightarrow$

$(1,2) \xrightarrow{1 \text{ 维 } 3 \text{ 原子链已经没法解了}} (1,n) \xrightarrow{m \text{ 个方向上分别求解 } 1 \text{ 维 } n \text{ 原子链}} (m,n)$ , 比如对于  $(2,2)$  即二维

## 氢键晶体

双原子链，在纵向上相当于一维双原子链，也有一条光学支和一条声学支，即纵光学支 $\omega_{LO}$ 和纵声学支 $\omega_{LA}$ ，O即 Optics，L即 longitudinal；在横向上也有一维双原子链般的一条光学支和一条声学支，即横光学支 $\omega_{TO}$ 和横声学支 $\omega_{TA}$ ，A即 Acoustics，T即 Transverse。

1°.波矢 $q_l$ 、 $l$ 的数目=原胞数  $N$ (已经举例论证了不会因  $n$  的增加而增加)；2°.格波支( $\omega^j$ 中  $j$  的可取值个数)数=一个原胞内(所有原子的)总自由度数  $mn$ ，其中声学支有  $m$  支，光学支有  $mn-m$  支；3°.格波数=实空间格波模式数=每个原子的振动模式数= $\omega_l^j$  数= $(q_l, \omega_l^j)$  数= $(l, j)$  数=自由度数= $mNn$ ， $m$  代表空间维数， $n$  为原胞内的原子数。【有些地方也用  $S$  来表示  $n$ ；格波支数 $\neq$ 格波数，前者是承载后者的关系，一个有序的色散关系对 $(q_l, \omega_l^j)$ ，才对应一个格波。而单说一个 $q_l$ 或单说一个 $\omega_l^j$ ，都可能同时对应了2个格波。——单 $\omega_l^j$ 大是指每个晶格振动得快，即相位随时间改变得明显；单 $q_l$ 大是指晶格之间的振动状态传递得快，即相邻格点振动相位随空间改变得明显。——每个格波都是原子的集体振动，其实就体现在不同原子的振动状态由 $q_l$ 联系，且这些原子共享同一个 $\omega_l^j$ (和 $q_l$ )】

②.此时每个原子的振动 $u_n$ ，为所有实空间的格波在该点的振动的线性叠加 $u_n = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{l_i=-\frac{N_i-1}{2}}^{\frac{N_i-1}{2}} u_{l_i}^{j_i} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{l_i=-\frac{N_i-1}{2}}^{\frac{N_i-1}{2}} A_{l_i}^{j_i} e^{i(na_i q_{l_i} - \omega_{l_i}^{j_i} t)}$ ，其中 $A_{l_i}^{j_i}$ 也可简写做 $A_{l_i}^{j_i}$ ，但这样写则矢量的方向不是太明确，我喜欢用 $l_i$ 仅表示 $i$ 方向/第 $i$ 维的波矢/纵模序列号，以单独表征该方向的矢量 $A_{l_i}$ 的横向位置，以联合 $j$ (高度)确定其大小；而再另外用 $i$ 单独表示矢量 $A_{l_i}^{j_i}$ 的方向。——不过由于实空间的格波是纵波，则 $\Delta l_i$ 的方向同向于 $\Delta i$ 的方向，因此用简写的 $A_{l_i}^{j_i}$ 表示 $A_{l_i}^{j_i}$ 也行。

在这样的写法下， $\sum_{i=1}^m N_i = \sum_{i=1}^m l_i$  取值数量 =  $\sum_{i=1}^m l_i$  取值数量 =  $mN$ ，这与 $\prod_{i=1}^m N_i = N$  不同——前者的 $N_i = N$ ，其下角标 $i$ 仅仅是为了指从第 $i$ 维/轴方向看去，假设 $i$ 为 $x$ ，则截面有 $N_y N_z$ 个原子，也对应着 $N_y N_z$ 条含有个 $N_x$ 原子的一维单原子链，它们并联排列，总的加起来就是 $\prod_{i=1}^m N_i = N_x N_y N_z = N$  个，这相当于将 $N_y N_z$ 条单原子链串联排列在 $x$ 方向；于是 $\sum_{i=1}^m n N_i = n \sum_{i=1}^m N_i = n \cdot mN$ ，所以 $(q_{l_i}, \omega_{l_i}^{j_i})$ 与 $(q_l, \omega_l^j)$ 二者是等价的，只不过前者分了维度，是 $m$ 个维度之一中的格波模式们，后者在数量上是前者的 $m$ 倍——这体现在 $j$ 的取值数量= $mn = m \cdot j_i$ 的取值数量，而二者的 $l_i$ 与 $l$ 等价；前者在描述模式上比后者更细致。

②.对于三维单原子阵列， $x, y, z$  方向上的平面数分别为 $N_x, N_y, N_z$ ，则总原子数 $N = N_x N_y N_z$ 。



## 氢键晶体

于是也有诸如  $V(\mathbf{r}_l) = V(\mathbf{r}_l + N_x \mathbf{a}_1)$  即  $V(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_l + N_x \mathbf{a}_1)$  或者  $V(l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = V(\mathbf{R}_l) = V(\mathbf{R}_l + N_x \mathbf{a}_1) = V[(l_1 + N_x) \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3]$ , 环境相同则振动相同, 对应的 B-K 条件可写作  $e^{i[(N_x+1)aq_x - \omega_x t]} = e^{i(aq_x - \omega_x t)}$ , 甚至有箱归一化的最终形态:  $e^{i[(N_x+1+n)aq_x - \omega_x t]} = e^{i((1+n)aq_x - \omega_x t)}$ , 或者  $e^{i[(N_x+n)aq_x - \omega_x t]} = e^{i(naq_x - \omega_x t)}$ 。

其实关于势能 or 环境的相同, 不需要整得这么苛刻; 对于尺寸近乎无限大的单原子三维阵列, 连  $V(\mathbf{r}_0) = V(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R}_l)$  都能满足; 不过就像之前一维双原子链 2.(6).①.1° 一样, 相邻原胞的振动是“几乎一致”, 而每  $m \rightarrow \infty$  个原胞, 原胞的振动方向才“完全一致”: 在这里, 相邻原胞的同一相对位置的势能是高度近似相等, 而一个块体材料的边长周期的起终点, 是完全精确地相等。

③.  $q_l$  描述的是每个(第  $n$  个)布里渊区内部的倒空间格点(其具体的数学推导参见《半导体物理》的 p13 中的 3. 将三维的布洛赫函数代入三维的 B-K 条件, 就会得到三维的  $q_l$  的分立取值);  $\mathbf{G}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$  描述的是一个布里渊区(的某  $q_l$ ) 到另一个布里渊区(的相同/等价  $q_l$ , 即  $q_l + \mathbf{G}_n$ ; 它相当于一维时超出第一布里渊区的那些  $q_l$  们)的矢量位移路线(对于某个固定的  $q_l$ ,  $\mathbf{r}_j^* + q_l = \mathbf{r}_0^* + q_l + \mathbf{G}_n$  生成的点阵  $\mathbf{r}_j^* + q_l$ , 就很有点“倒子晶格”的意味了!), 是两个布里渊区之间的联系通道、转换途径、过渡方式。【这一段最好不这么说, 应该把“布里渊区”全改/替换为魏格纳原胞, 因为不同布里渊区之间, 虽然可以通过平移还原/得到对方, 但前提是必须分块, 且每个块的位移矢量不完全相同; 而平铺于  $k$  空间/倒空间的魏格纳原胞就不一样了, 从一个平移到另一个时, 其内的每个点的位移矢量都一样】

——也就是说, 在学了这一节之后, 在倒空间中考虑色散关系时, 需在  $\mathbf{r}_j^* = \mathbf{r}_0^* + \mathbf{G}_n$  所描绘的倒格子的点阵背景基础上, 在每个倒原胞所在空间内(即  $\mathbf{r}_0^* + \mathbf{G}_{n_1, n_2, n_3} \sim \mathbf{r}_0^* + \mathbf{G}_{n_1+1, n_2+1, n_3+1}$ ), 进一步生成更密集的三维( $q_{lx}, q_{ly}, q_{lz}$ )点阵(注意,  $q_{lx}$  虽然同时也是  $q_l$  的  $x$  分量, 但它的取值是受到“ $l$  在  $x$  方向的分量”—— $x$  方向的整数/量子数  $l_x$  控制的, 即最好不要将其看做下角标为  $x$  的  $q_l$ , 而看做下角标为  $l_x$  的  $q$ ), 每个  $q_l$  称作一个代表点, 它在倒空间中, 代表/占据一个小立方格, 体积为(公写作  $\Delta q$ )  $\Delta q_l = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot (\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}) = \frac{\Omega^*}{N} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$  (其第一步是怎么得来的, 参见《半导体物理》p12 中的 3.②.  $q_l = l_1 \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} + l_2 \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} + l_3 \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$ ); 波矢密度即  $\frac{1m^{-3}}{\frac{(2\pi)^3}{V} m^{-3}/\uparrow} = \frac{V}{(2\pi)^3}$  (个), 于是求和  $\sum_q$  可转为积分  $\int \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 q$ 。

倒空间这个大房子分为了许多倒格子/倒原胞房子, 为描述 B-K 条件下的格波时, 每个倒原胞里又分为了许多小房子。此时  $q_l$  点阵  $\{\mathbf{r}_j^* + q_l\}$  中的  $\mathbf{r}_0^*$  就不选在倒格点即倒原胞的顶点上了, 而选在倒原胞的正中心? ——不不不, 第一布里渊区和魏格纳原胞的

## 氢键晶体

中心就在倒格点上，所以仍将 $\mathbf{r}_0^*$ 选在倒原胞顶点，只不过现在的视角不再关注倒原胞内的 $\mathbf{q}_l$ 了，而是倒空间中的魏格纳原胞，即第一布里渊区中的 $\mathbf{q}_l$ 。

倒原胞和倒空间中的魏格纳原胞中， $\mathbf{q}_l$ 的体密度是一样的，二个封闭空间的体积又是一样的，所以 $\mathbf{q}_l$ 的数量也就是一样的，只不过现在第一布里渊区可能长得没有倒原胞那么“方正”罢了(但对于长方体式的，其第一布里渊区也应该是长方体；其他就不一定了)。

而正如一维的第一布里渊区 $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ 中的色散关系 $\omega_l - \mathbf{q}_l$ 能沿 $q$ 轴向左向右平移整数个周期 $\frac{2\pi}{a}$ 一样，这里倒空间中的魏格纳原胞也可沿 $q_x, q_y, q_z$ 分别平移 $b_1, b_2, b_3$ ，以平铺满整个三维的 $q$ 空间；而即使在第一布里渊区外，一般而言我们关注的也是这些平铺的魏格纳原胞们，而不是第二、第三布里渊区们，因为一维的时候我们就喜欢平移了，而不是第二第三布里渊区，所以三维的时候我们也喜欢平铺。

④.有了 $\mathbf{q}_l = l_1 \frac{b_1}{N_1} + l_2 \frac{b_2}{N_2} + l_3 \frac{b_3}{N_3}$ 后，根据 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ 有 $\mathbf{q}_{l_{a_1}} = \mathbf{q}_l \cdot \frac{\mathbf{a}_1}{a_1} = \frac{2\pi l_1}{N_1 a_1}$ ，同理 $\mathbf{q}_{l_j} = \frac{2\pi l_j}{N_j a_j}$ ，这就对应了一维的 $\mathbf{q}_l = \frac{2\pi l}{Na} = \frac{2\pi l}{L}$ ；若 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 两两正交的话，则 $\mathbf{q}_l$ 可表示为 $\mathbf{q}_l = \mathbf{q}_{l_{a_1}} + \mathbf{q}_{l_{a_2}} + \mathbf{q}_{l_{a_3}} = \frac{2\pi l_1}{N_1 a_1} \hat{\mathbf{a}}_1 + \frac{2\pi l_2}{N_2 a_2} \hat{\mathbf{a}}_2 + \frac{2\pi l_3}{N_3 a_3} \hat{\mathbf{a}}_3$ ，或者写为 $\mathbf{q}_l = \mathbf{q}_{l_x} + \mathbf{q}_{l_y} + \mathbf{q}_{l_z} = \frac{2\pi l_1}{N_1 a_1} \mathbf{i} + \frac{2\pi l_2}{N_2 a_2} \mathbf{j} + \frac{2\pi l_3}{N_3 a_3} \mathbf{k}$ ，但这好像不太好，因为虽然此时 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 可表为 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ，但此时倒格矢的三基矢也是 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ，这样写就看不出来到底是以正格矢还是以倒格矢为基矢来表示的 $\mathbf{q}_l$ ；不过如同基矢对应相等一样，正好有基矢系数也对应相等，即 $\frac{2\pi l_1}{N_1 a_1} \mathbf{i} = l_1 \frac{b_1}{N_1}$ ，所以确实可以这么无冲突地表示；若 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 不两两正交，是仿射坐标系三基矢，则 $\mathbf{q}_l$ 不能这么表示。【正如之前 $h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l'\mathbf{c}^* = (e\mathbf{a})^* + (f\mathbf{b})^* + (g\mathbf{c})^*$ 导出的 $(h', k', l') = (\frac{1}{e}, \frac{1}{f}, \frac{1}{g})$ 一样，我觉得这里也表达了这个关系：设 $N_j$ 变为原来的 $z$ 倍，相应倒格子的尺寸不变，但点阵间距变小 $z$ 倍，第一布里渊区容纳的倒格子原胞变多 $z$ 倍； $a_j$ 变大为原来的 $z$ 倍时，相应倒格子的尺寸变小 $z$ 倍，且点阵间距等比例变小 $z$ 倍，第一布里渊区内容纳的倒原胞数目不变】

同时我们得对之前的 $u_n$ 进行修正：(第二、三个表达式的求和方式只适用于方形格子，但若换种求和方式，求和内容不变，则也可像最末的矢量式一样适用绝大部分情况)
$$u_u = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{l_{a_i} = -\frac{N_{a_i}-1}{2}}^{\frac{N_{a_i}-1}{2}} u_{q_l a_i}^j = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{l_{a_i} = -\frac{N_{a_i}-1}{2}}^{\frac{N_{a_i}-1}{2}} A_{q_l a_i}^j e^{i(u_i a_i q_l a_i - \omega_{l_{a_i}}^j t)} = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} A_{q_l}^j e^{i((u_1 a_1 q_l a_1 + u_2 a_2 q_l a_2 + u_3 a_3 q_l a_3) - \omega_{q_l}^j t)} = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} A_{q_l}^j e^{i(2\pi(\frac{l_1}{N_1} u_1 + \frac{l_2}{N_2} u_2 + \frac{l_3}{N_3} u_3) - \omega_{q_l}^j t)} = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} A_{q_l}^j e^{i((u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3) \cdot (\frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3) - \omega_{q_l}^j t)} = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} A_{q_l}^j e^{i(\mathbf{R}_u \cdot \mathbf{q}_l - \omega_{q_l}^j t)}$$
。【之所以用 $\mathbf{R}_u = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ ，是因为 $\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n$ 均会与 $\mathbf{q}_l, j, m, n$  &  $G_n$ 冲突；甚至连之前的 $naq$ 都与 $n$ 冲突了，我们居然没有发现；但其实这里的 $u$ 也与 $u_n$ 中

## 氢键晶体

的  $u$  冲突了，不过还好，冲突的不是角标而是本体。——谁叫那帮人在之前定义了“ $n$  为原胞内的原子数”这件事...，从这个角度  $n$  是固定的，但这就会与  $u_n$  的  $n$  可取  $1 \sim N$  而冲突】

【我是真的服，《固体物理》杂乱无章，很大一部分是角标有冲突，让很多人一头雾水，一头雾水之后就会各自另起炉灶建立起自己的标准，这样又将更加混乱。再加上本身章节与章节之间没有什么联系，简直就是你插一句我插一嘴。但现状是由历史发展演化而来的，我们这些人很难再改变了，I've try my best.】

(7).若  $M_1 < M_2$ ，则上述一切反过来(很多书上都用的是  $M$  和  $m$ ， $M > m$  来表示原胞内两个原子的质量，而不是  $M_1, M_2$ )；若  $M_1 = M_2$ ，仍有两支，且在  $q = \pm \frac{\pi}{a}$  处“水天相接”，即  $\omega_{+min} = \omega_{-max}$ ；但按理说应该变成了一维单原子链才对，光学支理应不存在！其实问题出在：此时晶格常数不再是  $a$  而是  $a/2$  了，并且进而不能认为原胞是双原子分子，而分设  $u_n$ 、 $v_n$  了——原胞只包含一个单原子，因此只能设  $u_n$ ，或者说即使要设  $u_n$ 、 $v_n$ ，它俩的系数  $A, B'$  应该相同。

3.一维单原子晶格的振动： $(a=2(x_i^0 - x_{i-1}^0))$ ；质量等、等间距、力常数相间不等)

我们将之前的不等质量的双原子  $u_i, v_i$ ，替换为等质量的单原子  $u_{2i-1}, u_{2i}$ ， $2N$  个原子位置不变， $a$  也不变(数值上  $a$  没变，但公式变了)。

那么第一个振动方程  $M_1 \ddot{u}_n = -[\beta_{u_n, v_{n-1}}(u_n - v_{n-1}) + \beta_{u_n, v_n}(u_n - v_n)]$  被替换为  $M \ddot{u}_{2n-1} = -[\beta_{2n-1, 2n-2}(u_{2n-1} - u_{2n-2}) + \beta_{2n-1, 2n}(u_{2n-1} - u_{2n})]$ 。第二个振动方程  $M_2 \ddot{v}_n = -[\beta_{v_n, u_n}(v_n - u_n) + \beta_{v_n, u_{n+1}}(v_n - u_{n+1})]$  被替换为  $M \ddot{u}_{2n} = -[\beta_{2n, 2n-1}(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_{2n, 2n+1}(u_{2n} - u_{2n+1})]$ 。

由于原子排列的周期性导致力常数的周期性，有  $\beta_{2n-1, 2n-2} = \beta_{2n+1, 2n} = \beta_1$  (次近邻的力常数相同)，而  $\beta_{2n, 2n+1} = \beta_{2n+1, 2n}$  用到的是  $\beta_{ij} = \beta_{ji}$  (力常数的性质)；

$\beta_{2n-1, 2n} = \beta_{2n, 2n-1} = \beta_2$  用到的也是  $\beta_{ij} = \beta_{ji}$  (力常数的性质)。得到

$$\begin{cases} M \ddot{u}_{2n-1} = -[\beta_1(u_{2n-1} - u_{2n-2}) + \beta_2(u_{2n-1} - u_{2n})] = \beta_2 u_{2n} + \beta_1 u_{2n-2} - (\beta_1 + \beta_2) u_{2n-1} \\ M \ddot{u}_{2n} = -[\beta_2(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_1(u_{2n} - u_{2n+1})] = \beta_2 u_{2n-1} + \beta_1 u_{2n+1} - (\beta_1 + \beta_2) u_{2n} \end{cases}$$

，此即两个代表性原子的运动方程。而边界条件： $u_{2N+1} = u_1$ 、 $u_{2N+2} = u_2$ 。

设解为  $u_{2n-1} = A' e^{i[(2n-1)\frac{a}{2}q - \omega t]} = A' e^{i[(2n)\frac{a}{2}q - \omega t - \frac{a}{2}q]} = A e^{i(naq - \omega t)}$ 、  
 $u_{2n} = B e^{i[(2n)\frac{a}{2}q - \omega t + \frac{1}{2}aq]} = B e^{i(naq - \omega t)}$ 。代入即有

$$\begin{cases} -A\omega^2 M = \beta_2 B + \beta_1 B e^{i(-aq)} - (\beta_1 + \beta_2) A \\ -B\omega^2 M = \beta_2 A + \beta_1 A e^{i(aq)} - (\beta_1 + \beta_2) B \end{cases}$$

，整理/合并同类项得

## 1.一维简正模

$\begin{cases} [\beta_2 + \beta_1 e^{i(-aq)}]B + [\omega^2 M - (\beta_1 + \beta_2)]A = 0 \\ [\omega^2 M - (\beta_1 + \beta_2)]B + [\beta_2 + \beta_1 e^{i(aq)}]A = 0 \end{cases}$ , 要想之有非零解(A,B), 则其系数行列式=0。

$$\text{于是即} [\beta_2^2 + \beta_1^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(aq)] - [\omega^4 M^2 + (\beta_1 + \beta_2)^2 - 2(\beta_1 + \beta_2)\omega^2 M] = -M^2\omega^4 + 2(\beta_1 + \beta_2)M\omega^2 + 2\beta_1\beta_2[\cos(aq) - 1] = 0.$$

得到色散关系  $\omega^2(q) = \frac{2(\beta_1 + \beta_2)M \pm \sqrt{[2(\beta_1 + \beta_2)M]^2 + 4M^2 2\beta_1\beta_2[\cos(aq) - 1]}}{2M^2} = \frac{(\beta_1 + \beta_2) \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(aq)}}{M}$  (表达式一),  
 另一方面  $= \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} [1 \pm \sqrt{\frac{(\beta_1 + \beta_2)^2 - 4\beta_1\beta_2 \sin^2(\frac{aq}{2})}{(\beta_1 + \beta_2)^2}}] = \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} [1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2(\frac{aq}{2})}{(\beta_1 + \beta_2)^2}}] = \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} [1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu_\beta}{\beta_1 + \beta_2} \sin^2(\frac{aq}{2})}]$ 。——这个结论与一维单原子链的  $\frac{\beta}{\mu} [1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu}{M_1 + M_2} \sin^2(\frac{qa}{2})}]$  有点像, 所以它也会分裂出一条声学支、一条光学支。可见相邻力常数的不等, 与原胞内两个原子质量的不等, 都能导致格波支数的增加。所以按理说, 格波数量应该不止  $mNn$  支才对, 因为原胞间和原胞内的力常数肯定不等, 所以至少对于原胞边缘的原子, 其两旁相邻的力常数肯定不会一样。

由边界条件得  $e^{i(2N\frac{a}{2}q)} = 1$ , 仍得  $Naq = 2\pi l$ , 得到  $q_l = \frac{2\pi l}{(2N)\frac{a}{2}} = \frac{2\pi l}{L} (l=0, 1, 2, \dots, N)$ , 而  $\omega^2(q)$  是  $\cos(aq)$  关系(见表达式一), 则  $aq < 2\pi$ , 有效的  $q < \frac{2\pi}{a}$ , 即  $\frac{2\pi l}{Na} < \frac{2\pi}{a}$ , 得到  $l < N$ , 于是第一布里渊区中  $q_l = \frac{2\pi l}{Na} = \frac{2\pi l}{L} (l = -\frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-1}{2})$  个数仍为  $N$  个(即使现在原子数变成  $2N$  个了, 但是基元/原胞数仍是  $N$  个; 因为力常数的相间变化意味着两种等质量原子在位置上的不等价)。由于  $\omega$  有 2 支, 对应的格波数量, 即 num of  $(q_l, \omega_l)$ s 有  $2N$  个。

## 二.简正模/简正坐标/广义坐标/格波的量子化

## 1.一维简正模

一维谐振子的哈密顿量  $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ , 对公而言, 它是整个物理学中最漂亮的, 因为  $p_x$  的幂次与  $x$  的幂次是一样的, 这样就可通过坐标变换搞出一套简正坐标。

考虑一维单原子链系统的总能量  $H = T + V = \frac{1}{2}M \sum_{i=1}^N \dot{u}_i^2 + V$ , 而我们之前算过简谐近似下的  $V = V_0 + \frac{1}{4} \sum_{ij} \beta_{ij} u_{ij}^2 = V_0 + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{ij} u_{ij}^2$ , 只考虑最近邻作用,  $V = V_0 + \frac{1}{4} \sum_i (\beta_{i,i-1} u_{i,i-1}^2 + \beta_{i,i+1} u_{i,i+1}^2)$ , 假设每个原子左右力常数相等  $\beta_{i,i-1} = \beta_{i,i+1} = \beta$ , 则有:

## 1.一维简正模

$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_i (\beta_{i,i-1} u_{i,i-1}^2) = V_0 + \frac{1}{2} \beta \sum_i u_{i,i-1}^2$  (为一眼就看出  $u_{i,i+1}^2$  是  $u_{i,i-1}^2$  的“下一项”/未来, 最好写成  $\frac{1}{4} \sum_i (\beta_{i,i-1} u_{i,i-1}^2 + \beta_{i+1,i} u_{i+1,i}^2)$ ; 并且由于  $u_{N+1} = u_1$ 、 $u_N = u_0$ , 所以  $u_{1,1-1} = u_1 - u_0 = u_{N+1} - u_N = u_{N+1,N}$ , 所以能够不多不少地合并完同类项, 而且这种合并是“错位合并”, 即  $i$  号的  $u_{i+1,i}^2$  与  $i+1$  号的  $u_{i,i-1}^2$  合并; 合并完后才能每项均多出一个 2), 若令  $V_0 = 0$  则  $V = \frac{1}{2} \beta \sum_i (u_i - u_{i-1})^2$ , 但这出来了交叉项  $u_i u_{i-1}$ , 我们不喜欢看到它; 我们需要将某原子的  $H = \frac{1}{2} M \sum_{i=1}^N \dot{u}_i^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_i u_{i,i-1}^2$  动一台大手术。

(1).需要修正:

根据以前的认识, 有  $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l - \omega_l t)} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \sqrt{NM} A_l e^{-i(\omega_l t)}$ .  
 $e^{i(naq_l)} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot e^{i(naq_l)}$ ,  $Q_l = \sqrt{NM} A_l e^{-i(\omega_l t)}$  叫做简正坐标/简正模。这“似乎”可以看做  $u_n$  的傅里叶级数, 因为对  $l$  的求和即相当于对各  $q$  的求和, 而这相当于对  $q$  的傅里叶积分, 这就与量子力学的  $\psi(x) = \langle \phi(k) | \psi_k \rangle$  差不多了, 不过离散物中的  $f(x) = \langle F^*(\omega) | e^{i\omega x} \rangle$  和信息光学中的  $f(x) = \langle F^*(f) | e^{i2\pi f x} \rangle$  稍微有点区别; 当然这从指数部分中, 关于  $q_l$  的部分为正也可看出(判断是傅里叶积分还是傅里叶变换, 与  $\omega_l$  项无关)。

①.修正过程:

1°.实际上与之最像的, 应该是一维含时总波函数  $\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$ , 其  $\frac{E_n}{\hbar}$  就相当于这里的  $\omega_l$ , 但正如量子力学中的它不满足薛定谔方程一样, 这里如果求和中加了  $e^{-i\omega_l t}$ , 或者说若  $u_n$  与  $n$  有关之外还与  $t$  有关的话 ( $u_n(t)$ ), 则之后在证明  $u_n^* = u_n$  时, 会遇上不可调谐的麻烦。——所以在推导的时候, 先不要加上, 推到完得到结论后, 再在结论公式中加上。

2°.我们来从数物的傅里叶级数的角度推导一下这样的线性叠加到底是不是正宗的傅里叶级数(《半导体物理》的 p7 也用到了该方法): 对于最小正周期为  $2l$  的  $f(x) = f(x+2l)$ , 有  $f(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{i \frac{k\pi x}{l}}$ ,  $c_k = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l f(x) \cdot e^{-i \frac{k\pi x}{l}} \cdot dx$ , 而  $u_n$  的最小正周期为  $2l = Na$ , 代入即有  $u_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{i \frac{k2\pi x}{Na}} = \sum_{l=-\infty}^{\infty} A_l e^{i \frac{l2\pi x}{Na}}$   $\xrightarrow{q_l = \frac{2\pi l}{Na}, x=na} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l)}$ 。

从这方面也可看出, 我们最好不要用含时的  $u_n$  进行接下来的推导( $n$  已经代表空间了), 我在《计算物理学》中已经花了很大的功夫对此管中窥豹地瞥见一斑了, 这里就不用它来误导各位了; 结论就是, 只要相位因子中不含时间项, 什么都能推出来; 含了时间项则处处受阻:



## 1.一维简正模

②.修正结果:  $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l)} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \sqrt{NM} A_l \cdot e^{i(naq_l)} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot e^{i(naq_l)}$ , 不含时的  $Q_l = \sqrt{NM} A_l$  才叫做简正坐标/简正模。它的模的平方具有整条一维原子链的质量, 所以这很“宏观”; 当然加这个系数多是为了之后哈密顿量在形式上的简洁。

$$\text{对应的 } u_n \text{ 的傅里叶变换为 } A_l = \frac{1}{Na} \int_{-\frac{Na}{2}}^{\frac{Na}{2}} u_n \cdot e^{-i(naq_l)} \cdot d(na) = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} u_n \cdot e^{-i(xq_l)} \cdot dx \text{ 或}$$

$$= \frac{1}{N} \int_{-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} u_n \cdot e^{-i(naq_l)} \cdot dn = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} u_n \cdot e^{-i(naq_l)} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)};$$

可见  $Q_l$  并不是  $u_n$  的傅里叶变换,  $A_l$  才是;  $Q_l$  与  $\mathcal{F}[u_n]$  之间的关系为:

$$Q_l = \sqrt{NM} \mathcal{F}[u_n] = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}.$$

(2).  $Q_l$  的性质:  $Q_l^* = Q_{-l}$

①.先证明  $u_n^* = u_n$  (即使  $u_n$  看上去不像是实数! 但你怎能肯定每一项中的  $e$  指数转化为  $\cos + i\sin$  的三角形式后,  $i\sin$  部分全加起来后不会约掉? 这也是另一种证明思路)

$$u_n^* = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l^* e^{-i(naq_l)} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l^* e^{-i(naq_{-l})} \xrightarrow{A_l^* = A_l; -q_l = q_{-l}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_{-l})}$$

$$\xrightarrow{A_l = A_{-l}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_{-l} e^{i(naq_{-l})} \xrightarrow{-l \rightarrow l} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l)} \xrightarrow{\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \rightarrow \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l)} = u_n.$$

【“ $-l \rightarrow l$ ”与“ $\sum_{-l} \rightarrow \sum_l$ ”不同, 前者是指求和符号以及求和内容中的所有“ $-l$ ”全被“ $l$ ”替换掉(而不改变求和结果); 而后者是仅指求和符号中对“ $-l$ ”进行求和改为对“ $l$ ”进行求和, 不是以替换的方式, 且不对求和内容进行修改(而不改变求和结果); “ $\sum_l \rightarrow \sum_{-l}$ ” + “ $-l \rightarrow l$ ” together, 与 “ $\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \rightarrow \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}}$ ”也不同, 后者是指求和上下限颠倒不会改变求和的值(这不像定积分的积分上下限颠倒会改变积分值), 不论上下限具体的值  $l_{\min}, l_{\max}$  是多少(虽然经过前者的两步操作, 虽然将求和符号还原了, 但求和内容又变得不同了)。这里它俩在求和符号上确实长得一样, 但如果  $|l_{\min}| \neq |l_{\max}|$ , 则此时这两个不仅连求和内容不同, 连求和符号也将变得有区别了】

②.再证明  $Q_l^* = Q_{-l}$

$$\text{截取上一个链式证明中的倒数第三个表达式 } \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_{-l} e^{i(naq_{-l})} \xrightarrow{\sum_{-l} \rightarrow \sum_l; q_{-l} = -q_l}$$

## 1.一维简正模

$\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_{-l} e^{-i(naq_l)}$ , 或者直接使用第一个表达式并同样需通过两步以得到同样的结果:

$$\text{果: } \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l^* e^{-i(naq_l)} \xrightarrow{A_l^*=A_l; A_l=A_{-l}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_{-l} e^{-i(naq_l)}.$$

于是,  $u_n^* = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l^* e^{-i(naq_l)} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_{-l} e^{-i(naq_l)}$ , 得到  $A_l^* = A_{-l}$ 。或者更简单地, 直接利用  $A_l^* = A_l$ 、 $A_l = A_{-l}$ , 就可得到它。

于是根据  $Q_l = \sqrt{NM} A_l$ , 有  $Q_l^* = Q_{-l}$ 。当然,  $Q_l$  也满足  $Q_l^* = Q_l$ ;  $Q_l = Q_{-l}$ , 即  $Q_l$  是实数 ( $A_l$  是振幅, 所以是实数), 且当  $l$  取反、 $q_l$  取反、 $\omega_l$  不变时, 反向传播的格波振幅(集体振动、每个原子的振幅)与正向传播的没理由不相同, 所以  $A_l = A_{-l}$ 、 $Q_l = Q_{-l}$ 。

(3). 基函数  $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l)}$  的性质: 正交归一—— $P_l^{T*} P_l = \sum_{n=1}^N p_l^* p_l = \sum_{n=1}^N \frac{1}{N} e^{ina(q_l - q_{l'})} = \delta_{l,l'}$ ; 其中  $p_l = p_l(n) = p(n, l) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l)}$ ,  $P_l = \begin{pmatrix} p(1, l) \\ p(2, l) \\ \vdots \\ p(N, l) \end{pmatrix}$ 。Still, we have  $P_n^{T*} P_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} p_n^* p_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{iaq_l(n-n')} = \delta_{n,n'}$ , where  $p_n = p_n(l) = p(n, l) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l)}$ ,  $P_n = \begin{pmatrix} p(n, -\frac{N-1}{2}) \\ p(n, -\frac{N-1}{2} + 1) \\ \vdots \\ p(n, \frac{N-1}{2}) \end{pmatrix}$ 。

①.  $u_n$  的傅里叶变换  $A_l$  以及  $Q_l$ ——二者关于  $u_n$  的级数表示: 【reprove, 这在之前已经用数物中正统的傅里叶变换证明过了, 但现在想用另一种方法证明之, 以便引入 delta 函数, 提前熟悉一下 dirac 正交归一】

1°. 先证明  $\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l - q_{l'})} = N \delta_{l,l'}$ , 以及  $\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{iaq_l(n-n')} = N \delta_{n,n'}$ : 【可以证明, 当这种离散的求和上下限均为  $-\infty \sim +\infty$  时, 求和求出来的是个 comb 函数, 即无数个不同地点/离散的 delta 函数之和, 该过程在《信息光学》中有所展示; 我觉得这是在证明一个傅里叶变换对:  $1 \longleftrightarrow \delta$ , 也像《信息光学》中所示】

a.  $\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l - q_{l'})} = N \delta_{q_l, q_{l'}} = N \delta_{l, l'}$ : 【 $q_l = q_{l'}$  等价于  $l = l'$ , 因为  $q_l - l$  是奇函数而非偶函数, 同一  $q_l$  就对应一个  $l$  而不像  $\omega_l$  那样对应两个  $l$ 】

$$\sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})} = \sum_{n=1}^N \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l)} \cdot e^{-i(naq_{l'})} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l \sum_{n=1}^N e^{ina(q_l - q_{l'})}$$

其中: 当  $q_l = q_{l'}$  以至于  $x = e^{ia(q_l - q_{l'})} = 1$  时,  $\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l - q_{l'})} = N$ ; 当  $q_l \neq q_{l'}$  时,

## 1.一维简正模

$$\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l - q_{l'})} = \sum_{n=1}^{\infty} X^n - \sum_{n=N+1}^{\infty} X^n = \frac{X}{1-X} - \frac{X^{N+1}}{1-X} = \frac{X(1-X^N)}{1-X} = e^{ina(q_l - q_{l'})} \frac{1 - e^{iNa(q_l - q_{l'})}}{1 - e^{ia(q_l - q_{l'})}}$$

$$\xrightarrow{q_l = \frac{2\pi l}{Na}} e^{ina(q_l - q_{l'})} \frac{1 - e^{i2\pi(l-l')}}{1 - e^{i2\pi(l-l')/N}} = e^{i2\pi(l-l')/N} \frac{1-1}{1 - e^{i2\pi(l-l')/N}} = 0.$$

$$b. \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{iaq_l(n-n')} = \sum_{l=1}^N e^{iaq_l(n-n')} = N\delta_{n,n'}$$

当  $q_l = q_{l'}$  以至于  $X = e^{iaq_l(n-n')} = 1$  时,  $\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{iaq_l(n-n')} = N$ ; 当  $q_l \neq q_{l'}$  时,

$$\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{iaq_l(n-n')} \xrightarrow{q_l = \frac{2\pi l}{Na}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N} l} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\infty} X^l - \sum_{l=\frac{N-1}{2}+1}^{\infty} X^l = \frac{X^{-\frac{N-1}{2}}}{1-X} - \frac{X^{\frac{N-1}{2}+1}}{1-X} = X^{-\frac{N-1}{2}} \frac{(1-X^N)}{1-X} = e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N} (-\frac{N-1}{2})} \frac{1 - e^{i2\pi(n-n')}}{1 - e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N}} l} = e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N} l (-\frac{N-1}{2})} \frac{1-1}{1 - e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N}} l} = 0. \quad \text{【另} \\ \text{一个就更简单了: 当 } q_l \neq q_{l'} \text{ 时, } \sum_{l=1}^N e^{iaq_l(n-n')} = X \frac{(1-X^N)}{1-X} = e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N} l} \frac{1-1}{1 - e^{i2\pi \frac{(n-n')}{N}} l} = 0 \text{】}$$

2°. 再证明  $A_l = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$ , 以及  $Q_l = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$ :

于是  $\sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l \sum_{n=1}^N e^{ina(q_l - q_{l'})} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l N \delta_{l,l'} = A_{l'} N$ . 因此  $A_{l'} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})}$ , 代换  $l' \rightarrow l$ , 得到  $A_l = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$ ; 而根据  $Q_l = \sqrt{NM} A_l$ , 也有  $Q_l = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$ .

②. 傅里叶级数及变换(离散)的狭义帕色渥定理:  $\sum_{n=1}^N u_n \cdot u_n^* = N \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_l^2$

$$\sum_{n=1}^N u_n \cdot u_n^* = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} e^{-i(naq_{l'})} = \sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})}$$

$$\xrightarrow{\mathcal{F}[u_n] = A_{l'} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})}} \sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} N A_{l'} = N \sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2 \xrightarrow{l' \rightarrow l} N \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_l^2.$$

③. 正交关系浅谈:

在《数物》中刚学傅里叶级数的时候, 给出过基本函数族中的三角函数族的正交性, 比如  $\int_{-l}^l \cos \frac{k\pi x}{l} \cdot \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot dx = 0$ ; 在《量子力学》中, 也给出过子波函数的狄拉克正交归一化:  $\langle \psi_{k'} | \psi_k \rangle = \delta(k' - k)$ .

1°. 从这两个例子可见, 要谈正交, 都谈的是“基本函数族”或者“基矢”的正交, 不是像函数  $F(w)$  或子波振幅/权重  $\phi(k)$  内的正交关系; 然而看上去我们这里,  $u_n \rightarrow A_l$  才是一个傅里叶变换对, 因此  $A_l$  是像函数而不是基本函数族, 其中真正的基本函

## 1.一维简正模

数族是 $e^{i(naq_l)}$ 。因此我们按道理是不能谈 $A_l$ 之间的正交关系的，也就不能谈 $Q_l$ 间的正交关系。——能谈的只有 $e^{i(naq_l)}$ 的正交关系。

2°.而且，所谈的正交，一般是指空域、实空间上的正交，而非频域上的正交(当然这也可以通过二者共同的自变量 $x$ 看出：二者的 $k$ 是不同的)。因此一般谈的是 $e^{i(naq_l)}$ 在实空间 $x=na$ 上的正交，即 $\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l-q_{l'})} = N\delta_{l,l'}$ ，这个我们在之前的①.中也证过了。——不过①.中的另一个 $\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{iaq_l(n-n')} = N\delta_{n,n'}$ ，暗示了对于基本函数族，也可以讨论其在频域空间的正交性。

2°.可见基本函数族是联系傅里叶变换对(两头)的桥梁，它关于空间部分( $x$ )的函数关系，与其关于频域部分( $q$ )的函数关系，在数学表达式上是相同的，这种等价与高度对称性是其鲜明的特点之一；我想之所以能够谈基本函数族在频域上的正交性，正是因为，可以将傅里叶变换对中的频谱函数也看做实空间的函数，不进行傅里叶逆变换，而是进行正变换，即叠次傅里叶变换后 $\mathcal{F}[\mathcal{F}_f[f(x)]] = f(-f)$ ，还原为原函数的函数形式 $f(-f)$ (虽然自变量变了，但函数关系是没变的)。

而 $Q_l$ 之所以叫做“简正坐标”、广义坐标，就是因为它“不是基矢”，而是“躺在基矢上的刻度”，是没有单位的数字！！！！而 $u_n$ 作为与 $A_l$ 共为一对傅里叶变换对的家伙，也是个没有单位的数字，两个数字集合之间通过基矢、基本函数族相互转换。——但这只是数学上的认识，在物理上，傅里叶变换对均是有单位的，且它们的单位是相同的，反而基本函数族才是没有单位的(这才允许 $e$ 指数形式的基本函数族，在正变换的时候指数是负的，逆变换的时候指数是正的)。从这个(有无单位的)角度似乎像函数们才是基矢= =...。

3°.之所以将简正坐标后，交叉项会消失，这与基矢/基本函数族们相互正交便有关系了。

④.虽然说从正交关系上， $e^{i(naq_l)}$ 就已经是基函数了；但若再考虑归一化关系，则 $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}$ 才是基函数。

1°.据此，我们进一步修改 $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} A_l e^{i(naq_l)}$ 以及 $A_l = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$ ，会得到更为对称的一组傅里叶变换对： $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \sqrt{N} A_l \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}$ 以及 $\sqrt{N} A_l = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l)}$ 。此时的 $u_n \longleftrightarrow \sqrt{N} A_l$ 才是真正的傅里叶变换对， $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}$ 为二者的过渡基矢。

## 2.单原子的哈密顿量表示

同样, 进一步修改  $\frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot e^{i(naq_l)}$  以及  $Q_l = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{n=1}^N u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$ ; 或者直接因  $Q_l = \sqrt{NM} A_l$ , 而有  $\frac{1}{\sqrt{M}} Q_l = \sqrt{N} A_l$ , 会得到  $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{Q_l}{\sqrt{M}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}$  以及  $\frac{Q_l}{\sqrt{M}} = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l)}$ 。此时,  $u_n \longleftrightarrow \frac{Q_l}{\sqrt{M}}$  为傅里叶变换对,  $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}$  为二者的过渡基矢。

2°. 帕色渥定理也将变得更好看:  $\sum_{n=1}^N u_n \cdot u_n^* = \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \sqrt{N} A_l (\sqrt{N} A_l)^*$ 。

## 2.单原子的哈密顿量表示

根据 1. 中的结论, 一维单原子链系统的总能量  $H = T + V = \frac{1}{2} M \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_{n=1}^N u_{n,n-1}^2$ ; 接下来经过推导, 每个原子的动能  $\frac{p_n^2}{2M}$  的 2 倍:  $\frac{p_n^2}{M} = M \dot{u}_n^2$ , 可写为简正动量  $\dot{Q}_l$  的模的平方  $\dot{Q}_l \dot{Q}_l^*$ , 势能  $\frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} \beta u_{n,n-1}^2 = \frac{1}{2} \omega_l^2 Q_l Q_l^*$  也可写为简正坐标  $Q_l$  的模的平方的对应模样, 最终有  $\frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |\dot{Q}_l|^2 + \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \omega_l^2 |Q_l|^2 = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} (|\dot{Q}_l|^2 + \omega_l^2 |Q_l|^2)$ 。

【这么说虽然比较形象, 但是是错误的, 因为以  $n$  为角标的物理量怎么可能与以  $l$  为角标的物理量一一对应】

(1). 可以如下证明之, 对于动能项:  $T = \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 = \sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} A_l e^{i(naq_l)} \right) \left( \sum_{l'=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} A_{l'} e^{i(naq_{l'})} \right) = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \sum_{l'=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} A_l A_{l'} \sum_{n=1}^N e^{ina(q_l+q_{l'})} = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \sum_{l'=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} A_l A_{l'} N \delta_{-l,l'} = N \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} A_l A_{-l} = \frac{1}{M} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \dot{Q}_l \dot{Q}_l^* = \frac{1}{M} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |\dot{Q}_l|^2$ 。于是  $T = \frac{1}{2} M \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |\dot{Q}_l|^2$ 。这便是我们为啥要在系数上如此“不偏不倚地”设定  $Q_l = \sqrt{NM} A_l$  的原因之一, 接下来便是第二个:

(2). 对于势能项:  $V = \sum_n u_{n,n-1}^2 = \sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} A_l e^{i(naq_l)} \right) \left( 1 - e^{-i(aq_l)} \right) \left( \sum_{l'=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} A_{l'} e^{i(naq_{l'})} \right) \left( 1 - e^{-i(aq_{l'})} \right) = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \sum_{l'=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} A_l (1 - e^{-i(aq_l)}) A_{l'} (1 - e^{-i(aq_{l'})}) N \delta_{-l,l'} = N \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} A_l (1 - e^{-i(aq_l)}) A_{-l} (1 - e^{-i(aq_{-l})}) = \frac{1}{M} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l Q_l^* [2 - e^{-i(aq_l)} - e^{i(aq_l)}] = \frac{1}{M} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l Q_l^* 2 [1 - \cos(aq_l)] = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |Q_l|^2 \frac{2}{M} [1 - \cos(aq_l)]$ 。【这不能直接用帕色渥定理啊, 甚至连在其中穿插着对用都不行】



## 2.单原子的哈密顿量表示

于是  $V = \frac{1}{2} \beta \sum_n u_{n,n-1}^2 = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |Q_l|^2 \frac{2\beta}{M} [1 - \cos(aq_l)] = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |Q_l|^2 \omega_l^2$ 。其中的  $\omega_l^2$  就是一维单原子晶格振动的色散关系  $\omega^2(q) = \frac{2\beta}{M} [1 - \cos(qa)]$ 。

$$(3). \text{则 } H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |\dot{Q}_l|^2 + \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} |Q_l|^2 \omega_l^2 = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} (|\dot{Q}_l|^2 + \omega_l^2 |Q_l|^2).$$

①.  $Q_l$  的个数 =  $A_l$  的个数 =  $l$  的个数 =  $q_l$  的个数 = 原胞数  $N = n$  的个数 =  $u_n$  随  $n$  的取值个数。在这里,  $Q_l$  的个数 =  $q_l$  的个数  $< (q_l, \omega_l^j)$  数 = 格波数 =  $mNn$ , 可能是因为  $u_n$  与  $Q_l$  中因之前的修正而均不含  $e^{-i\omega_l t}$  的缘故。——认清这一点很重要, 这就决定了之后的声子数为什么只有  $N$  个而不是  $nm$  或  $nmN$ ; 这多亏了我们之前大胆修正并舍去了相位因子中的时间项。

②. 一维单原子链系统的总  $H$  从正空间序数的求和( $n$  相当于  $x=na$ )  $H = \sum_{n=1}^N H_n = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N (M\dot{u}_n^2 + \beta u_{n,n-1}^2)$ , 其中  $H_n = \frac{1}{2} (M\dot{u}_n^2 + \beta u_{n,n-1}^2)$ ; 演化为了倒空间序数的求和( $l$  相当于  $q_l$ )  $H = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} H_l = \frac{1}{2} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} (|\dot{Q}_l|^2 + \omega_l^2 |Q_l|^2)$ , 其中,  $H_l = \frac{1}{2} (|\dot{Q}_l|^2 + \omega_l^2 |Q_l|^2)$ 。可见  $H_n$  是  $N$  个有相互作用的(体现在势能项含  $u_{n,n-1}^2$ , 即含交叉项  $u_n u_{n-1}$ , 它无法被归类于任何单独的  $n$  中)实物粒子的哈密顿量, 而  $H_l$  是  $N$  个无相互作用的准粒子/谐振子的哈密顿量。——注:  $H_n$  与  $H_l$  二者并不相等, 只有将  $N$  个  $H_n$  与  $N$  个  $H_l$  分别加起来后, 才相等。

③. 其实, 还可以将  $H_n, H_l$  二者写成更标准的形式, 即向  $\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$  靠拢, 不过虽然将  $H_n$  写得那么标准没有用, 因为它的势能部分含有交叉项而不是相互独立的谐振子, 但我们还是尝试着也给它做一做:  $H_n = \frac{1}{2} (\frac{(M\dot{u}_n)^2}{M} + M \omega_n^2 u_{n,n-1}^2) = \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_n^2 u_{n,n-1}^2$ 。同样的道理,  $H_l$  也得修改为  $H_l = \frac{1}{2} (|\dot{Q}_l|^2 + \omega_l^2 |Q_l|^2) = \frac{1}{2} (M |\frac{\dot{Q}_l}{\sqrt{M}}|^2 + M \omega_l^2 |\frac{Q_l}{\sqrt{M}}|^2) = \frac{p_l^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_l^2 |\frac{Q_l}{\sqrt{M}}|^2$ , 其中简正坐标应该是  $Q_l = \frac{q_l}{\sqrt{M}} = \sqrt{N} A_l$  才对! 这和之前将基函数归一化后所得的傅里叶变换系数一致! 这启示我们之前关于  $Q_l$  的想法一定是对的, 而且它与量子谐振子形式更对应, 不妨在接下来的旅途中均采用  $Q_l$  的形式。

④. 现在我们用这个 new 简正坐标  $Q_l$  来表示之前所得的每个结论, 顺便汇总一下到目前为止所得到的结论们:

$$1^\circ. u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}; \quad Q_l = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l)}. \quad \text{其中 } Q_l = \frac{q_l}{\sqrt{M}} = \sqrt{N} A_l.$$

$$2^\circ. u_n^* = u_n; \quad Q_l^* = Q_l, \quad Q_l = Q_{-l}; \quad Q_l^* = Q_{-l}.$$

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

$$3^\circ. \sum_{n=1}^N \frac{1}{N} e^{ina(q_l - q_{l'})} = \delta_{l,l'}; \quad \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{N} e^{iaq_l(n-n')} = \delta_{n,n'}.$$

$$4^\circ. \sum_{n=1}^N u_n u_n^* = \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l Q_l^*.$$

$$5^\circ. T_l = \frac{1}{2} M |\dot{Q}_l|^2 = \frac{p_l^2}{2M}; \quad V_l = \frac{1}{2} M \omega_l^2 |Q_l|^2; \quad H = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} H_l = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} (M |\dot{Q}_l|^2 + M \omega_l^2 |Q_l|^2).$$

在这方面，陆栋的书勉强是对的，它跟我一样是 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ ，只是在数学表达上过于 old-fashioned；公老师的 ppt 以及孟老师的 ppt 以及他俩在这方面的认识，做了过多的简化，将 $\sqrt{M}$ 也包括进了 $Q_l$ ，以至于让 $Q_l$ 失去了谐振子的“原味”。——其实要想简单的话，人们在谐振子的那块就可以这么做了，即把动能项和势能项中的 M 提到前面来，人们之所以没有继续朝着化简之路上再迈一步，不是因为学物理的人没有追求简单本性之美的心，而是再做的話会适得其反地失去些特征性的东西。

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

(1). Look back:

①. 之前在一维单原子链处，我们把 $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{N} A_l e^{i(naq_l - \omega_l t)}$ 中的每个 $u_l$ 叫做(实空间的)格波，每对 $q_l, \omega_l$ 所对应的 $u_l = A_l e^{i(naq_l - \omega_l t)}$ 都是第 n 号原子的第 l 种振动模式；不仅如此，由于 $naq_l$ 只是因空间距离所引入的相位，所以整条一维单原子链以及每个原子，共用同一种振动模式( $q_l, \omega_l$ )，总的振动模式数量都是 N；即晶格振动是原子的集体行为，所以称 $u_l$ 为一种格波。——实空间中，总的格波为 N 种振动模式 $u_l$ 的叠加/线性组合，而每个原子的振动，为总的格波在该原子所在位置  $x=na$  处的振动(二维行波视角变成了一维质点视角)。

②. 在一维双原子链中的“多维多原子链”处，我们的认识拓展为，每个原子的振动模式=相应实空间的格波的振动模式= $(q_l, \omega_l^j)$ 或 $(q_{l_{a_i}}, \omega_{l_{a_i}}^{j_i})$ ，总的振动模式数变为  $mnN$ 。而每个 $u_{q_{l_{a_i}}^{j_i}}$ 即一条实空间的格波，每个原子的振动为各条格波在 $R_u$ 处的振动和 $u_u = \sum_{i=1}^m \sum_{j_i=1}^n \sum_{l_{a_i}=-\frac{Na_i-1}{2}}^{\frac{Na_i-1}{2}} u_{q_{l_{a_i}}^{j_i}}^{j_i} = \sum_{i=1}^m \sum_{j_i=1}^n \sum_{l_{a_i}=-\frac{Na_i-1}{2}}^{\frac{Na_i-1}{2}} A_{q_{l_{a_i}}^{j_i}}^{j_i} e^{i(u_i a_i q_{l_{a_i}} - \omega_{l_{a_i}}^{j_i} t)}$ ，或写作 $u_u = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} u_{q_l}^j = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} A_{q_l}^j e^{i(R_u \cdot q_l - \omega_{q_l}^j t)}$ 。

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

③.在这里，格波是指倒空间 $Q_l = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l)}$ 的右边部分(左边叫做简正坐标 or 简正模，二者本质上是同一个物理量，只是左边与 $l$ 有关且是单个字符所以称之为坐标，右边是对 $n$ 的求和所以叫格波)，它在数学上更直观地反映了“各个原子的集体振动”，即各个 $u_n$ 之和；而之前的集体振动是通过实空间的 $naq_l$ 相联系而反映的，或者说通过实空间各个 $u_l$ 共用 $\omega_l t$ 以反映的；它与实空间的(一维)格波 $u_l$ 有着本质上的区别，但二者都叫做格波。——最明显的区别在于，多维的 $u_l$ 即 $u_{q_l}^j$ 因含有 $\omega_{q_l}^j$ 而有 $mnN$ 种振动模式，而多维的 $Q_l$ 因不含 $\omega_{q_l}^j$ 而仍只有 $N$ 种振动模式；或者说，多维的实空间的各条格波 $u_{q_l}^j$ 因同时含有 $q_l, \omega_{q_l}^j$ 而与色散关系上的 $mnN$ 个点——对应，而多维的 $Q_{q_l}$ 只含有 $q_l$ 而只对应色散关系中的 $N$ 个 $q_l$ 。

但接下来我们会发现有点问题：由于声子是倒空间格波 $Q_{q_l}$ 的能量量子，则声子的种类与 $Q_{q_l}$ 的种类——对应；但声子的能量中含有 $\omega$ ，而所有含有 $\omega$ 的地方都必须用完整的 $\omega_{q_l}^j$ 表示，因此声子的种类还与 $j$ 有关，因此 $Q_{q_l}$ 的种类还将与 $j$ 有关。——简而言之， $Q_{q_l}$ 的本征值中含有 $\omega$ ，而该 $\omega$ 不得不指 $\omega_{q_l}^j$ ，所以 $Q_{q_l}$ 中也必须包含 $\omega_{q_l}^j$ 而与 $j$ 有关，所以 $Q_{q_l}^j$ 也应有 $mnN$ 个/支。

1°.并且由于 $Q_{q_l}^j$ 中含有 $\omega$ ，new 简正坐标 $Q_l$ 的结论 1°.中 $u_n$ 的傅里叶变换也需加上含有 $\omega$ 的时间项，变为 $Q_l = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l - \omega_l t)}$ 。

结论 1°.中 $u_n$ 的傅里叶级数也需加上时间项： $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l - \omega_l t)}$ ，以与新 $Q_l$ 中的时间项相抵消，从而保证新 $u_n$ 与旧 $u_n$ 的福利叶级数的值一样(虽然这样一来刚开始的推导的 $u_n^* = u_n$ 就不成立了；即结论 2°.中的第一个不成立；但好像新旧 $u_n$ 二者也是不一样的，因为新 $Q_l$ 中的 $u_n$ 也是新 $u_n$ ，以至于带进 $u_n$ 后虽然形式上一样，但 $u_n$ 中的 $u_n$ 不同了)；可能也有类似的 $u_u = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{q_l} Q_{q_l}^j \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(R_u \cdot q_l - \omega_{q_l}^j t)}$ ，这里的 $u_u$ 也代表第 $u$ 个原子的总振动；也许也有三维的 $u_u$ 的傅里叶变换，即 $Q_{q_l}^j$ 被表示 $u_u$ 。

2°.在之前，假设 $Q_l$ 是实数( $Q_l^* = Q_l$ )，代入旧 $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq_l}$ ，可得 $u_n$ 是实数( $u_n^* = u_n$ )，再将该关系代入旧 $Q_l = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l)}$ ，可得 $Q_l^* = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l)} = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_{-l})} = Q_{-l}$ 。进而得到 $Q_l = Q_{-l}$ 。

现在由于新 $u_n$ 与旧 $u_n$ 相同，所以新 $u_n$ 仍是实数(当然这仍是在假设了旧 $Q_l^* = Q_l$ 后成立的)，将其代入新 $Q_l = \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l - \omega_l t)}$ ，得不到新 $Q_l^* = Q_{-l}$ ；而通过新 $u_n = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} Q_l \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l - \omega_l t)}$ ，也返回不了新 $Q_l^* = Q_l$ 。通过旧 $Q_l^* = Q_l$ 也得不到新 $Q_l^* = Q_l$ 。

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

3°.基函数加上时间项后的结论 3°.仍成立:  $\sum_{n=1}^N \frac{1}{N} e^{ina(q_l - q_{l'})} e^{i(\omega_{l'} - \omega_l)t}$   
 $= e^{i(\omega_{l'} - \omega_l)t} \sum_{n=1}^N \frac{1}{N} e^{ina(q_l - q_{l'})} = e^{i(\omega_{l'} - \omega_l)t} \delta_{l,l'} = \delta_{l,l'}; \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{N} e^{iaq_l(n-n')} e^{i(\omega_l - \omega_{l'})t}$   
 $= \delta_{n,n'}.$

4°.结论 4°.也成立: 由于新 $u_n = \text{旧}u_n$ , 所以 $\sum_{n=1}^N u_{n(\text{new})} u_{n(\text{new})}^* = \sum_{n=1}^N u_n u_n^*$ ; 又由  
 于 $\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l(\text{new})} Q_{l(\text{new})}^* = \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l - \omega_l t)} \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l - \omega_l t)}$   
 $= \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l)} \sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(naq_l)} = \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l Q_l^*.$  所以  
 $\sum_{n=1}^N u_{n(\text{new})} u_{n(\text{new})}^* = \sum_{n=1}^N u_n u_n^* = \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l Q_l^* = \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l(\text{new})} Q_{l(\text{new})}^*.$

5°.结论 5°.中 $\dot{Q}_l$ 本身就要求 $Q_l$ 有时间项, 否则动能项 $T_l$ 就=0了。

虽然这在(结论 2°.的)数学上会出现很大问题, 但正如量子力学(含时波函数的叠加原理, 不满足薛定谔方程)一样, 又何妨它能被实验证明而是正确的呢?

所以 $Q_{q_l}^j$ 像 $u_{q_l}^j$ 一样, 共享并也——对应色散关系中的每一个振动状态 $(q_l, \omega_{q_l}^j)$ , 因为它俩表达式中均有它俩; 之后我们会发现,  $Q_{q_l}^j$ 与声子也——对应且共享同一个振动频率 $\omega_{q_l}^j$ , 即也就共享同一个振动状态 $(q_l, \omega_{q_l}^j)$ 了(虽然其实后者在数量上看上去确实是前者的两倍, 且声子确实只含有 $\omega_{q_l}^j$ ; 但似乎我们在标识声子的 belongings 时, 仍将其与某一振动状态——对应, 之后我们会解释为什么会产生这种分歧: 原因是你的语文不过关); 以至于声学支, even 光学支, 也均有对应振动状态的声子的存在(声子并非因为含有“声”而只存在于声学支)。【当然, 有多支光学支的存在, 有j的存在, 并不意味着 $Q_{q_l}^j$  or  $u_{q_l}^j$ 就是三维的, 也有可能只因原胞中的原子数  $n \geq 2$ , 所以也可能有 $Q_l^j$  or  $u_l^j$ 的写法; 同理, 三维的 $Q_{q_l}$  or  $u_{q_l}$ 也不一定含有j(但其实即使是多维单原子, 也有其  $j > 1$ , 因为此时j的可取值个数= $mn=m$ ; 所以一旦涉及到多维则必有j), 以上只是为了直接阐述最广的情况而已。所以接下来我们仍以一维的为例, 并写作 $Q_l^j$ 】

(2).Here we go:

①.倒空间的格波=谐振子=简正坐标=简正模

a.一个模式的格波(对应一种取值的 $(q_l, \omega_{q_l}^j)$ ; 它和光波模式类似, 光波模式数相当于格波数=原子的振动模式数, 即 $(l, j)$ 数, 这里的 $l, j$ 即相当于决定光波模式的  $mnq$ ; 这里格波的模式数只有在—维单原子链时, 才相当于光波的纵模序列数, which 只取决于 $\nu_q$  or  $q$ , 此时只有  $N$  个, 但一般而言都是  $mnN$  个; 格波模式数也不是格波支( $j$ )数; 可见“格波的振动模式数, 即倒空间简正坐标的振动模式数” = “实空间中原子的

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

振动模式数”)=(等价于)一个简谐振子=某一 $l$ 所对应的 $Q_l=\sum_{n=1}^N u_n \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(naq_l-\omega_l t)}$ ;

b.由于 $Q_l$ 和 $\dot{Q}_l$ ，满足经典力学中的哈密顿正则方程，所以“简正坐标”这个名字中有个“正”字；而又由于经典的宏观坐标量可过渡到量子的谐振子，而谐振子又做的是简谐振动，所以名字中有个“简”字——这便是“简正坐标”之名的由来。——将a.b.二者合起来，将“简正”之名作用于/戴帽于格波，则某一种模式的格波，也叫作简正模。

## ②.简正坐标的本征方程、本征函数、本征能量 (以一维单原子链为例)

由于通过将 $u_n$ (对它的求和)转化为简正坐标 $Q_l$ (对它的求和)，我们把相互耦合的原子振动化成了无相互作用的简谐振动，且将系统的总 $H$ 表示为了：一些列独立线性谐振子的哈密顿量 $H_l$ 的总和  $H=\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} H_l=\sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} (M|\dot{Q}_l|^2 + M\omega_l^2|Q_l|^2)$ 。因此，我们一旦找出了简正坐标 $Q_l$ ，就可以直接过渡到量子理论(量子力学中，谐振子的势能部分也很独立，所以说经典的、宏观的格波的简正坐标 $Q_l$ ，与量子的、微观的谐振子，本质上是相同的，其薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi = E\psi$ )，每一简正坐标 $Q_l$ 对应于一个谐振子方程： $-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\psi}{dQ_l^2} + \frac{1}{2} M\omega_l^2 Q_l^2 \psi = E\psi$ 。

对于该本征方程，《量子力学》已经给出了它的解/A本征函数：其在 Algebraic Method 下的解为 $\psi_n(Q_l)=\frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_+)^n \psi_0(Q_l)$ ，其中 $(\hat{a}_+)^n=\frac{1}{\sqrt{2^n}} H_n(\xi)$ ， $\xi=\sqrt{\frac{m\omega_l}{\hbar}} Q_l$ ；其在 Analytic Method 下的 normalized stationary states 为 $\psi_n(\xi)=\frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) \psi_0(\xi)=\left(\frac{m\omega_l}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ ，或写为 $\psi_n(Q_l)=\left(\frac{m\omega_l}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{m\omega_l}{2\hbar} Q_l^2}$ 。

相比本征函数，我们更看重的是对应的本征值/本征能量： $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ 。但是受到谐振子的 $\omega \rightarrow \omega_l$ 的影响， $E_n$ 还将与 $l$ 有关，而且由于 $n$ 还将与 $l$ 有关(不同 $l$ 的 $(Q_l)$ 的 $n$ 取值独立)，因此 $E_n$ 将因 $\omega$ 与 $l$ 有关、以及 $n$ 与 $l$ 有关地，“双重地”与 $l$ 有关——即有 $E_{n,l}=(n_l+\frac{1}{2})\hbar\omega_l$ ，陆栋的书上直接写作 $E_{n_l}$ ，这是极限情况下还有道理的最简形式(但不便于新手理解)，不能再化简了。【有些萌新/同学可能不解，为什么不写为 $E_{n,l}$ 或 $E_{n_l,\omega_l}$ ？哈哈，这就是你的数学功夫 or 理解能力不到位了：虽然 $n_l$ 与 $\omega_l$ 都是关于 $l$ 的函数，但 $\omega(l)$ 的函数关系是确定了的，当 $l$ 确定后， $\omega_l$ 的值便确定了；而 $n(l)$ 的函数关系是没有确定的，这样即使 $l$ 确定下来了，相应的 $n_l$ 的值仍然需根据具体情况给出；给 $n$ 下角标加一个 $l$ ，其实另一个层面上其实更是为了 show  $n_l$ 随 $l$ 变化，即“ $n_{l_1}$ 不一定 $=n_{l_2}$ ”的这种关系而已，并不 care  $n(l)-l$ 的具体函数关系, even if it is fucking random——题外话，我之前用 excel 生成过一个双重 random 的映射关系，very much



3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

like  $f_l(l)$ ，即不仅函数值随着自变量变化，连函数关系都随着自变量变化+！此举的目的是尝试着规避伪随机的 Destiny。】

根据 $H_l = E_{n_l, l}$ ，有 $\frac{1}{2}(M|\dot{Q}_l|^2 + M\omega_l^2|Q_l|^2) = (n_l + \frac{1}{2})\hbar\omega_l$ ，可能是前者的值决定了后者中的 $n_l$ 的多少。并且 $H = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} H_l = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2}(M|\dot{Q}_l|^2 + M\omega_l^2|Q_l|^2) = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} (n_l + \frac{1}{2})\hbar\omega_l = \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} E_{n_l, l} = E$ 。

对于一维多原子的情形，随着 $Q_l \rightarrow Q_l^j$ ，则 $E_{n_l, l}$ 也需变为 $E_{n_l, l}^j$ ，且每一个 $Q_l^j$ 对应一个 $E_{n_l, l}^j = (n_l^j + \frac{1}{2})\hbar\omega_l^j$ ，不同 $(l, j)$ 的 $n_l^j$ 的取值互相独立。且此时 $H_l^j = \frac{1}{2}(M|\dot{Q}_l^j|^2 + M\omega_l^{j2}|Q_l^j|^2) = (n_l^j + \frac{1}{2})\hbar\omega_l^j = E_{n_l, l}^j$ 。以及 $H = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} H_l^j = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2}(M|\dot{Q}_l^j|^2 + M\omega_l^{j2}|Q_l^j|^2) = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} (n_l^j + \frac{1}{2})\hbar\omega_l^j = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} E_{n_l, l}^j = E$ 。

## ③.声子的性质

对于第 $j$ 支上，处于第 $l$ 种模式的倒空间格波，它相当于一个简谐振子/简正模，振动能量只能取分立的能级 $E_{n_l, l}^j = (n_l^j + \frac{1}{2})\hbar\omega_l^j$ ，由于 $E_{n_l, l}^j$ 只能以 $\hbar\omega_l^j$ 为单元整数倍地加减 $\hbar\omega_l^j$ ，于是爱因斯坦认为格波从低能级跃迁到高能级时，会产生一个个能量为 $\hbar\omega_l^j$ 的能量量子——声子(并非格波才是产生/湮没声子的专属，电子与晶格碰撞后失去能量，将能量带给晶格，则该过程也称为电子发射一个声子(给格波)；电子吸收能量则称其吸收了一个声子)；从高能级到低能级时，会 kill 消灭/湮没(不说成“吸收”，感觉像是格波仍从中获得了能量)一个声子，或者说发射一个声子(给别的粒子)。由于两个不同模式 $l$ 的格波振动相互独立，且能量 $E_{n_l, l}^j$ 的取值也相互独立，因此任何一种模式下的格波产生了/有多少个声子，不影响其它任何一个格波/模式上有多少声子。又由于即使是同/某一个模式(的格波)，声子数目 $n_l^j$ 也是不由 $l$ 确定的，因此，每个模式/格波上的声子数 $n_l^j$ 、同一支上所有模式上的声子数的总和 $\sum_{l=1}^N n_l^j$ 、所有声子数之和 $\sum_{l=1}^N n_l^j$ ，均是不确定的，即是不守恒的，声子数不守恒，说明它是玻色子(因为某一模式 $l$ 即同一能量 $\hbar\omega_l$ 的声子可以无穷多；就不可能是费米子了)，且化学势为 0(因为粒子数不守恒，这很光子)。

声子本质上是个能量子，关心的是它的能量 $\hbar\omega_l^j$ ，而不是其物质形态；由于其能量中含有振动模式 $\omega_l^j$ ，因此也与倒空间格波/简正模 $Q_l^j$ ——对应，所以有时候这两者在被别人 call 时是等价的(主要是因为 $Q_l^j$ 中含有 $(q_l, \omega_l^j)$ ，而 $\omega_l^j$ 所含的信息量又涵盖了 $q_l$ ；甚至包含了 $q_l$ 的方向在内：因为 $l$ 的正负在 $\omega_l^j$ 中也有所体现。——即使大小相同的 $\omega_l^j$ 有两个，因而看上去 $\omega_l^j$ 的数量是 $(q_l, \omega_l^j)$ 的一半，但其实你的言下之意是“ $\omega_l^j$ 的值的数

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

量”是振动模式的一半，而每个声子是与 $\omega_l^j$ ——对应，而不是与“ $\omega_l^j$ 的值”——对应，所以声子数并非也是振动模式数的一半，它俩的数量正好相等！！)。

(3).由于声子是玻色子，则它在平衡态下服从 B-E 统计分布，即有

$$\bar{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}} - 1}; \text{这句话是有问题的，因为只有当声子系统是近独立系统(即系统的}$$

$E = \sum_i \varepsilon_i$  能被写成每个粒子单独的能量之和，即  $\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\text{动}} + \varepsilon_i^{\text{外势}}$  中  $\varepsilon_i^{\text{动}}$  不包含相互作用项  $\varepsilon_{ij}$ )

时，才能对其用量子统计中的玻色统计，否则需要用系综理论中的巨正则系综中的量子系综中的玻色系综，来处理该声子系统；只不过由于简振模 $Q_l^j$ 们的势能项已经是互

不相关的了，可写成单独的各个 $Q_l^j$ 的势能项之和  $H = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} H_l^j =$

$$\sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} (M |\dot{Q}_l^j|^2 + M \omega_l^2 |Q_l^j|^2), \text{ 或者通过 } E = \sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} E_{n,l}^j =$$

$$\sum_{j=1}^{mn} \sum_{l=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} (n_l^j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_l^j, \text{ 看出各个简正模/声子能量不相关。}$$

于是我们便可对声子系统使用玻色统计，即声子系统在平衡态下，其每个能级上的声子数分布  $\bar{a}_l = \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}} - 1}$  (注意，这里说的 $\bar{a}_l$ 就是某一能级上的“声子数”，不是“声子种类数”分布；这就意味着简并度 $g_l$ 包含了“因处于同一能级的声子种类的不同而引入的简并度 $g_{il}$ ”，以及“处于同一声子种类/振动状态，但因声子自旋所引入的简并度 $g_{ls} = g = 2s + 1 = 1$ ”，以及“处于同一振动状态以及同一自旋态的状态下，因非热平衡所引入的同态粒子数简并度 $g_s = 1$  (由于条件为热平衡，所以玻色统计中它恒=1；但在非热平衡时，它可>1，但此时玻色统计这个式子就没有意义了)”，是三者之积，其中前两者之积是同一能级上所能放的量子态数目，而第三者是同一量子态上能放的粒子数。请一定要辨明白！)。

①.首先我们认为虽然 $\varepsilon_l = \hbar \omega_l$ ，但热统中的能级序数 $l$ 并不与固体物理格波中的波矢量序数相同，只要是能使得 $\hbar \omega_l$ 都等于 $\varepsilon$ 的 $\omega_l$ ，这些种类的声子均处于同一能级。所以我们最好写作 $\bar{a}_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}$ ，这样 $\varepsilon_i = \hbar \omega_l$ 便没有冲突了，且 $g_i$ 可表为 $g_i = g_{il} \cdot g_{ls} \cdot g_s$ ；并且热统中某一量子态上的平均粒子数 $f_s = \frac{\bar{a}_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}$ ，实际上指的是 $f_s = \frac{\bar{a}_i}{g_{il} \cdot g_{ls}} = \frac{g_s}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}$ ，即平衡态下，服从玻色统计的系统，其在某量子态上的平均粒子数。

这也是为什么，态密度  $D(\varepsilon)$  在没有包含自旋所引入的量子态数时(即 $g_{ls} = 1$ 时)，指的是 $\frac{g_{il}}{d\varepsilon}$ ，此时 $f_s = \frac{\bar{a}_i}{g_{il}}$ 中的 $s$ 也到 $g_{il}$ 中的 $l$ 就戛然而止了，不再往下深入到包含自旋的量子态 $s$ 上了，指的是不包含自旋量子数的量子态，上的平均粒子数(此时也有 $f_s \cdot D(\varepsilon) = \frac{\bar{a}_i}{g_{il}} \cdot \frac{g_{il}}{d\varepsilon} = \frac{\bar{a}_i}{d\varepsilon}$ )；而当其包含了 $g_{ls}$ 后，需要在其表达式中(而不是之外)引入 $g_{ls}$ ，即此时

3.声子——简正模/简正坐标*Q<sub>i</sub>*的能量量子，是玻色子

$D(\varepsilon) = \frac{g_{il} \cdot g_{ls}}{d\varepsilon}$ ，此时  $f_s = \frac{\bar{a}_i}{g_{il} \cdot g_{ls}}$  中的  $s$  表示包含了自旋量子数的量子态，上的平均粒子数，但费米分布的公式并没有变——因为只是量子态的概念变细了，推导的时候仍那么推导，即使量子态因概念划分变细了，而导致量子态变多了，但之后也要除以同样的倍数，以察看平均每个更细的量子态上的粒子数  $f_s$  (从这个  $f_s$  比之前的  $f_s$  多除了一个  $g_{ls}$  就可看出来)。——若将  $f_s$  与  $D(\varepsilon)$  乘起来，便有  $f_s \cdot D(\varepsilon) = \frac{\bar{a}_i}{g_{il} \cdot g_{ls}} \cdot \frac{g_{il} \cdot g_{ls}}{d\varepsilon} = \frac{\bar{a}_i}{d\varepsilon}$ ，此即得到了单位能量区间内的粒子数，即真正的“粒子数随能量  $\varepsilon$  的分布函数”（注：“分布(如  $\bar{a}_i$ )”的单位是粒子数的单位，即“个”或没有单位；而“分布函数”的单位是“个/J”或“/J”——或者比如 Maxwell 速率分布的单位是“个/(m/s)”）。

在非平衡态时，由于  $g_s$  可  $>1$ ，于是此时玻色统计的表达式  $\bar{a}_i = \frac{g_i}{\varepsilon_i \cdot e^{kT} - 1}$ 、 $f_s = \frac{g_s}{\varepsilon_i \cdot e^{kT} - 1}$  已经没有意义了，因为玻色统计只适用于平衡态，极值点处的情况(它在热统中就是利用极值条件导数=0 推来的)。所以即使你改参数  $g_s$  使得玻色统计能预言非平衡态时的粒子数分布，但由于此时式子、函数关系都不对了，因此修改后的  $g_s$  的值也并没有反映真正的  $g_s$ ——即若  $\bar{a}_i(g_s) = \bar{a}_i^{real}(g_s^{real})$ ，则若  $\bar{a}_i(\cdot) \neq \bar{a}_i^{real}(\cdot)$ ，则  $g_s \neq g_s^{real}$ 。所以这也是为什么因式中  $g_s$  必恒=1 而不必写出的原因：要想该式在轮廓上成立( $g_s$  具体值无所谓)，则大条件为平衡态，则其中  $g_s=1$ 。

既然在式子中恒有  $g_s=1$ ，则  $g_i$  既可以叫做第  $i$  号能级上的量子态简并度( $g_{il} \cdot g_{ls}$ )，也可以叫做粒子数简并度( $g_{il} \cdot g_{ls} \cdot g_s$ )( $g_s$  也是一种简并度，而不是粒子数，其单位连“个”也不是，真正的粒子数是  $\frac{1}{e^{kT} - 1}$ ，它的单位才是“个”；但它与前两个量子态简并度  $g_{il}, g_{ls}$  不同，它是粒子数简并度)，本质上只能叫做后者，不能叫做前者；但由于在平衡态下，同一个量子态上只能放一个粒子，放不了多个粒子的缘故，而可以叫做前者，且习惯于用前一种名称。

以上部分是受到了(4).的启发，也将继续为(4).服务——关于为何能级上的量子态简并度  $g_s$  可取  $\infty$ ，但平衡态时  $g_s$  只取 1 的原因，在热统中已经说明了；而我在写(4).的时候对此感到了疑惑，主要的两对矛盾，一是“玻色子同态粒子数不限制”与“平衡态时同态粒子数只能是 1”之间的矛盾，二是“《激光物理》中同态光子数不受限”与“《热统》中热辐射系统中同态光子数=1”之间的矛盾。

②.以一维多原子链为例，在其第一布里渊区内，一个能级上有两个振动状态，也就有两种声子种类，即  $g_{il}=2$ ；而在平衡态下，每一个振动状态上因自旋而继续分裂出的偏振态数目为  $g=g_s=1$ ，所以  $g_i = g_{il} \cdot g_{ls} = 2 \cdot 1 = 2$ ，且偏振态=振动状态。虽然一个量子态=一个偏振态，但既然声子的偏振态=振动状态，则对声子而言，也有一个量子态=一个振动状态=一个声子种类了。

3.声子——简正模/简正坐标 $Q$ 的能量量子，是玻色子

不过我觉得多维多原子的情况也类似，既然  $mn$  支格波，则每一支的色散关系也估计也是关于  $q_{l_i}=0$  轴对称的，因此总的来说声子种类/振动状态数目应该永远是能级数的两倍；当然， $j$  不同的不同支格波之间可能会有少数相等的几个能级，毕竟当能带有交叠时可能出现这样的情况，所以应有：振动状态数  $\geq 2 \times$  能级数。

## (4).态密度计算

## ①.类比光子的态密度算法：

1°.对于热平衡下时的热辐射场而言，由于封闭空间的箱归一化条件(不是驻波场效应，差个2倍)，光子动量/波矢只能取分立的值，于是处于能级  $\varepsilon = \hbar\omega$  附近的，相应  $p$  空间的薄层中的相格数  $\times 2 = g_{il} \cdot g_{ls}$ ，即可看做处在能级  $\varepsilon$  上的光子数(这本来只是量子态/光子态数)，即光子简并度  $g_l$  (当时我还不知道有  $g_l$  中还有  $g_s$  这种东西存在)；其中同一个  $p$  空间小格子  $(\frac{2\pi\hbar}{L})^3$  中，可以因光子的自旋  $s=1$  静质量  $=0$ ，所导致的  $g=2s+1=2$  (对应了  $m_s$  的可取值数量)，而放入两个自旋/偏振状态不同的光子。【热统中将自旋看做最终的不可分割的单位了，它相当于入住的人， $g_{ls}$  是相应的人数；而  $g_{il}$  是同一能级上的一个个小房间。——但现在不一样了， $g_{ls}$  是住在  $g_{il}$  个小房间中的某一个小房间的保险柜数目，而每个保险柜里还可能入住  $g_s$  个金链子金块子 = ...，请叫我 007】

——但看上去按激光物理或热统玻色子的概念，理应同态(这里的态是指连偏振态都相同)光子数可以  $>1$ ，即波矢和偏振都完全相同的光子都能和平共处于同一状态，以至于这样的光子数(即  $g_s$ )可以  $\rightarrow \infty$ ，则  $g$  中  $g_{ls} \cdot g_s = 2 \cdot \infty$  就更  $\rightarrow \infty$  了，以导致  $D(\varepsilon)d\varepsilon = g \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$  可  $\rightarrow \infty$ ? (不不不，之前我写下的蓝色这段话有点小问题， $g$  单纯地就  $= g_{ls}$  而不是二者之积，于是  $D(\varepsilon)d\varepsilon = g_{il} \cdot g_{ls} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \cdot g$  不会  $\rightarrow \infty$ ；但尽管量子态密度、总量子态数不会  $\rightarrow \infty$ ，单位能量的粒子数  $f_s \cdot D(\varepsilon) = \frac{\bar{a}_i}{d\varepsilon}$ 、总粒子数、 $g_l$  仍然会  $\rightarrow \infty$ ) 以至于  $g_l \rightarrow \infty$  的(这是把“量子态数”与“粒子数”整等同了，以为  $g_l = g_{il} \cdot g_{ls} = D(\varepsilon)d\varepsilon$ ，不知道还有个  $g_s$  在里面)，但之所以  $g$  只取 2 ( $g$  本来就只取 2，这里的意思是之所以  $g_s=1$ )，a.可能仍是因为箱归一化的原因(但听上去驻波场更有物理图像一点- -)，自由光子不仅波矢量不会量子化( $D(\varepsilon)d\varepsilon = g_{il} \cdot g_{ls}$  数可  $\rightarrow \infty$ )，连同一波矢的光子数也将不受限制了( $g_s$  可  $\rightarrow \infty$  了)。

还有一种更可能，不是因为箱归一化/伪驻波场(可能与热平衡状态互为充要条件；稳态  $\neq$  热平衡态，比如激光输出达到的稳态就不是热平衡态)，b.而是因为热平衡状态时  $g=2$  ( $g_s=1$ )，而非热平衡状态，比如自由光子或者受激辐射时， $g$  可超过 2 以至  $\rightarrow \infty$  ( $g_s > 1$ )，激光物理中的光强分布 or 线型函数  $i(\nu)$ 、 $i(\nu_q)$  或许就描述了这样的事实(但光强本身是指同能光子数不受限制，不是同态；这里只是借此打个比方)。【激



3.声子——简正模/简正坐标 $Q_i$ 的能量量子，是玻色子

光物理中，自再现模于同  $q$  下的  $mn$  取值无上限，可能就与之对应？不过那里不是一个光子了，是腔镜表面的光场分布了...是一堆光子在谐振腔中来回传播并稳定后的横向光强分布了，不是单个光子】

其实这在《热统》中已经有解释了，是因为玻色子分布是在条件极值下推导出的，而“系统是孤立系，且系统处于平衡态”就是这一条件极值。此时粒子数分布  $\bar{a}_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}$  中只有同一能级上的量子态简并度  $g_i$  (在推导之前就定义了它)，而没有出现同态粒子数简并度  $g_s$ ，所以  $g_s = 1$ 。【这解释一点也不牵强，你再去推一推，你会发现玻色统计从一开始就规定了每个能级和量子态上的粒子数不受限制，推出来每个量子态上的数目  $f_s = \frac{\bar{a}_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}$ ，这表明同态粒子数简并度  $g_s$  确实是 1】

2°. 由于光子是相对论性理想 bose 气体，因此， $g_l = D(\epsilon) d\epsilon = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = \frac{d}{d\epsilon} g \frac{4\pi(\epsilon/c)^3}{(2\pi\hbar)^3} d\epsilon$   
 $= \frac{d}{d\epsilon} (2s + 1) \frac{4\pi\epsilon^3}{3c^3} V d\epsilon = 2 \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \epsilon^2 d\epsilon \xrightarrow{\epsilon = \hbar\omega} D(\omega) d\omega = \frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega$ 。——不过就像  
 $\epsilon_l = \hbar\omega_l$ ，光子的  $\epsilon = \hbar\omega = \frac{p}{c} = \frac{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}}{c}$  也该因  $p$  的离散取值而是分立的，但为什么从这  
 里的  $d\omega$ 、 $d\omega$  对应的薄球层/壳看上去它是连续的呢...，可能  $\epsilon = \frac{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}}{c}$  在一维上的值  
 没那么不连续，相邻两  $\epsilon$  间的间隔，没有三维的  $(p_x, p_y, p_z)$  相邻两点间的间隔大，于是  
 可“近似看做连续”——很奇怪的是，即使能级无穷窄， $p$  空间上可共球面的点也可  
 不止一个，因此也可谈简并度的事，并且这样更精细，比如  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 8$  的能级  
 $\epsilon(n_x, n_y, n_z)$  是 12 重简并的；但人们仍喜欢将其粗糙地“连续化”。

公卫江说态密度在量子力学中最好写成  $D(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$ ，其中的  $k$  是指 every possible  $k$ ，比如在归一化箱/伪驻波场中的  $k = (k_x, k_y, k_z) = (\frac{2\pi}{L} n_x, \frac{2\pi}{L} n_y, \frac{2\pi}{L} n_z)$ ，以及在倒格子中的  $q_l = l_1 \frac{b_1}{N_1} + l_2 \frac{b_2}{N_2} + l_3 \frac{b_3}{N_3}$  和它的态密度表达式  $D(\epsilon) = \sum_{q_l} \delta(\epsilon - \epsilon_{q_l})$ ，要注意  $k$  与  $q_l$  生成的点阵，在当倒格子是长方结构时，二者是完全相同的，此时  
 $q_l = \frac{2\pi l_1}{N_1 a_1} i + \frac{2\pi l_2}{N_2 a_2} j + \frac{2\pi l_3}{N_3 a_3} k = (\frac{2\pi}{L} n_x, \frac{2\pi}{L} n_y, \frac{2\pi}{L} n_z) = k$ ，只有在非长方结构时才有所不同；这个表达式非常有道理，直接就数学上解释了上一段我想表达的东西：归一化箱/伪驻波场下一共有 12 个  $k$  所对应的  $\epsilon_k$  能 = 等能面  $\epsilon(k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi\sqrt{8}}{L} \frac{1}{c}$ ，于是  $D(\frac{2\pi\sqrt{8}}{L} \frac{1}{c}) = 12$ 。

这也解释了(严格)等能的自由光子数可以无穷多(因为等长的波矢在波矢空间的方向有无穷多)，但仍然没能解释同态光子是否无穷多的问题(同态 = 同  $mnq$  = 同  $nls m_s$  = 同一倒格子且偏振方向同)；在可否无穷多上，理应是可无穷多，但在热平衡时，同态光子数和声子数，只有 1；就跟泡利不相容原理所针对的费米子一样，只不过泡利不



3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

相容原理对任何状态的费米子系统都有限制，而这里对光子和声子这两种玻色子组成的系统，只在其达到热平衡时，有如此限制。

验证一下 $\sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ 在三维光子气体上的正确性： $D(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$   
 $\xrightarrow{\Sigma_q \text{ 转积分 } \int \frac{(2\pi)^3}{V} d^3q} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) d^3k = g \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) 4\pi k^2 dk = g \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) 4\pi \left(\frac{pk}{\hbar}\right)^2 d\left(\frac{pk}{\hbar}\right) = g \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) 4\pi \left(\frac{\varepsilon_k}{\hbar c}\right)^2 d\left(\frac{\varepsilon_k}{\hbar c}\right) = g \frac{V}{(2\pi\hbar c)^3} 4\pi \varepsilon^2$ 。【至于为什么 $d^3k$ 偏偏得是 $4\pi k^2 dk$ ，需要之后用等能面才能解释：光子气体的等能面是球面】

②.声子的态密度计算：【陆栋的书上用的是“态密度在实空间中的体密度”，即 $\frac{D(\varepsilon)}{V}$ ，与这里本质上是一致的。——似乎单位能量 $d\varepsilon$ 、单位实空间 $d^3r$ 听起来更顺？更是一种彻底、极限、通往幽闭深处的密度？正如“单位倒空间 $d^3k$ 、单位实空间 $d^3r$ ”这样一对唱反调的情侣一样】

声子比光子解释起来还要麻烦一点(谁让爱因斯坦看着 $\hbar\omega$ 就两眼发光，浮想联翩创造出这么一个准粒子/元激发的)：

首先它没有动量没有速度，只有准动量准速度，因此它确实是理想 bose 气体，但无法界定是不是相对论性 or 非相对论性 or 介于二者之间的，于是它的能量-动量关系 $\varepsilon-p$ ，便不能使用 $\varepsilon=pc$ 或 $\varepsilon=\frac{p^2}{m}$ 或 $\varepsilon=\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$ (不能使用中间那个 $\varepsilon=\frac{p^2}{m}$ ，还有个可能的原因是，声子没有质量可言；或者说根据色散关系以及 $\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2}$ ，除了声学支 $k=0$ 处之外，声学支和光学支各处的声子都有质量)。

1°.声子的 $\varepsilon-p$ 关系只能由格波的色散关系 $\omega-q$ 同乘以 $\hbar$ 后得来，然后再代入 $\sum_l \delta(\varepsilon - \varepsilon_l) = g \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_l) dq_l$ 或者说 $\sum_{q_l} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}) = g \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}) dq_l$ 进行求解态密度 $D(\varepsilon)$ 。由于声子自旋为0，态密度中自旋加成因子 $g=2s+1=2*0+1=1$ ，若声子 or 物质处于热平衡状态，则同一 $(q_l, \omega_l^j)$ 且同一自旋即同一状态的声子只能有1个，此时声子自旋对声子的 $D(\varepsilon)$ 没有贡献；得到 $D(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}) dq_l$ ，代入 $d\varepsilon_l = \frac{d\varepsilon_l}{dq_l} dq_l$ ，得到 $\frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}) \frac{1}{\varepsilon_{l(1)}(q_l)} d\varepsilon_l$ ，根据之后的认识，它继续 $= \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_{l(1)}(q_l)} |_{q_l=\varepsilon_{q_l}^{-1}(\varepsilon)}$ 。——这就是一维单原子链的情形。【每个状态对应着一个 $\omega_l$  or  $[(q_l, \omega_l)$  or  $Q_l$  or  $u_l]$ ，可见声子的一个状态，就对应了一个简正模、简正模的一个振动模式，二者在数量上一一对应】

2°.a.一维多原子链的话，将面临如何将 $dq_l$ 表示出来的问题，即用 $\omega_l^j - q_l$ 中的哪条色散关系代入 $dq_l$ ？——我感觉是都要代入，并且代入后得加起来，因为 $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l})$ 中的 $\varepsilon_{q_l}$ 表示“能使得 $\varepsilon_{q_l}^j = \varepsilon$ 的 every possible  $q_l$ ，以及 every possible  $\varepsilon_{q_l}^j$ ”，后半句话

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

就意味着需要从所有分支  $j$  的  $\varepsilon_l^j - q_l$  中去找能与  $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l})$  中所设的  $\varepsilon$  相等的  $\varepsilon_{q_l}$ ，所对应的  $(q_l, \varepsilon_{q_l}^j)$  们，即纵坐标为  $\varepsilon$  的所有  $\varepsilon_{q_l}^j$  们，而不是横坐标为  $q_l$  的所有  $\varepsilon_{q_l}^j$  们。

则这样一来  $\varepsilon_{q_l} = \varepsilon_{q_l}^1$  or  $\varepsilon_{q_l}^2$  or ... or  $\varepsilon_{q_l}^n$  (不能写作  $\varepsilon_{q_l} = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{q_l}^j$ ，否则  $\delta(\varepsilon - \sum_{j=1}^n \varepsilon_{q_l}^j)$  就筛出来的就不是分别  $= \varepsilon$  的  $\varepsilon_{q_l}^j$  了；或者说写作  $\varepsilon_{q_l}^1 \vee \varepsilon_{q_l}^2 \vee \dots \vee \varepsilon_{q_l}^n$  而非  $\varepsilon_{q_l}^1 \wedge \varepsilon_{q_l}^2 \wedge \dots \wedge \varepsilon_{q_l}^n$ ) 对应的  $D(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi} \int \delta[\varepsilon - (\varepsilon_{q_l}^1 \text{ or } \varepsilon_{q_l}^2 \text{ or } \dots \text{ or } \varepsilon_{q_l}^n)] dq_l = \sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}^j) dq_l = \sum_{j=1}^n D_j(\varepsilon)$ ，对于每个求和项/不同的  $j$ ，需代入不同的  $\varepsilon_{q_l}^j - q_l$  关系于  $dq_l$  中去，即根据  $d\varepsilon_l^j = \frac{d\varepsilon_l^j}{dq_l} dq_l$ ，有  $dq_l = \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} d\varepsilon_l^j$ ，于是  $D_j(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}^j) dq_l = \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}^j) \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} d\varepsilon_l^j$ 。

再根据  $\delta$  函数的筛选性(质)，有  $\frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}^j) \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} d\varepsilon_l^j = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} \Big|_{\varepsilon_{q_l}^j = \varepsilon} = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} (\varepsilon_{q_l}^j) \Big|_{\varepsilon_{q_l}^j = \varepsilon} = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} (q_l) \Big|_{q_l = \varepsilon_{q_l}^{j-1}(\varepsilon)}$ ，于是  $D_j(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} \Big|_{q_l = \varepsilon_{q_l}^{j-1}(\varepsilon)}$ ，嘿，嘿，这是聪明人才想得出来的办法哈，其中  $\varepsilon_{q_l}^{j-1}(q_l)$  为  $\varepsilon_{q_l}^j(q_l)$  的反函数。【但这一段成立/能利用筛选性的前提是， $\varepsilon$  落在  $\varepsilon_{q_l}^j(q_l)$  的值域中；否则这第  $j$  支的态密度  $D_j(\varepsilon) = 0$ 】

$D(\varepsilon) = \sum_{j=1}^n D_j(\varepsilon) = \sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}^j) \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} d\varepsilon_l^j = \sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_l^{j(1)}(q_l)} \Big|_{q_l = \varepsilon_{q_l}^{j-1}(\varepsilon)}$ 。【每个状态对应着一个  $\omega_l^j$  or  $[(q_l, \omega_l^j) \text{ or } Q_l^j \text{ or } u_l^j]$ ，其中  $j$  的可取值数  $= n$ 】

虽然声学支与光学支格波对应的能带之间，一般都有能隙；但可能光学支格波对应的能带之间，会有重叠，正如稀土元素金属的导电机理一样。所以，是有可能出现某一高度的  $\varepsilon$  对应了多个  $j$  所对应的  $\varepsilon_l^j$ ，即  $\varepsilon_{l_1}^{j_1}(q_{l_1}) = \varepsilon_{l_2}^{j_2}(q_{l_2}) = \varepsilon$ ；且同一  $j$  的  $\varepsilon_l^j(q_l)$  中，也可能有不同的  $q_l$  对应相同的  $\varepsilon_l^j(q_{l_1}) = \varepsilon_l^j(q_{l_2}) = \varepsilon$ 。

**b.** 有态密度，也有模密度  $D(\omega) = \sum_{q_l} \delta(\omega - \omega_{q_l})$ ，一维的模密度  $D(\omega) = \sum_{j=1}^n D_j(\omega) = \sum_{j=1}^n \sum_{q_l} \delta(\omega - \omega_{q_l}^j) = \sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \int \delta(\omega - \omega_{q_l}^j) dq_l = \sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \int \delta(\omega - \omega_{q_l}^j) \frac{1}{\omega_l^{j(1)}(q_l)} d\omega_l^j = \sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\omega_l^{j(1)}(q_l)} \Big|_{q_l = \omega_l^{j-1}(\omega)}$ 。【这就有点像热统中处理光子气体时，经典做法是用经典统计即玻尔兹曼分布，并且偏向于以  $\omega$  为变量；而正确的量子做法是用玻色统计，并且偏向于以  $\varepsilon$  为变量】

**3°.** 对于多维单原子阵列的情形， $D(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$   
 $\xrightarrow{\sum_{\mathbf{k}} \text{ 转积分 } \int \frac{(2\pi)^3}{V} d^3 \mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) d^3 \mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) d^3 \mathbf{k}。$

但其中积分  $\int \frac{(2\pi)^3}{V} d^3 \mathbf{k}$  是对全空间的积分，正如求和  $\sum_{\mathbf{k}}$  是对所有状态  $(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}})$  进行求和；而  $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$  又只筛选出其中在等能面  $\varepsilon$  上的所有状态及状态数。——因此我们在对全空间积分的时候，可以不必一个方格子一个方格子地遍历全空间积分，而是一个

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

个等能面薄层地积分(等能面薄层不一定是球面薄层 $4\pi k^2 dk$ )，但也需要遍历全空间；接下来我们将介绍并推导一种奇特的方法，只需要积分一个等能面，就可求出 $D(\varepsilon)$ ：

a.根据电动力学，相距  $d\mathbf{L}$  的两点电势差 $d\varphi = -\mathbf{E} \cdot d\mathbf{L}$ ，又因 $d\varphi = (\frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz) = (\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}) \varphi \cdot (dx \mathbf{i} + dy \mathbf{j} + dz \mathbf{k}) = \nabla \varphi \cdot d\mathbf{L}$ 。对比可得 $-\mathbf{E} = \nabla \varphi$ ，因此 $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ 。

仿照其中的 $d\varphi = \nabla \varphi \cdot d\mathbf{L}$ ，即有 $d\mathbf{E} = \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{k}$ ，其中 $\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}$ 为能量升高最快的方向，即等能面的法向量中朝着面外的那个法向量所指的方向， $d\mathbf{k}|_{\mathbf{k}}$ 为 $d\mathbf{E}$ 所对应的两个等能面上，终点分别比较靠近 $\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}|_{\mathbf{k}}$ 的终点和起点的两个 $\mathbf{k}$ 矢量之差，至于是谁减谁， $d\mathbf{k}$ 与 $d\mathbf{E}$ ——对应，唯/惟独 $\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}$ 的方向万年固定不变(朝外)；由于 $d\mathbf{k}$ 非常近似于 $\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}$ ，所以认为 $d\mathbf{E} = |\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}| \cdot d\mathbf{k}$ ，其中 $d\mathbf{k}$ 可正可负，与 $d\mathbf{E}$ 同号。

b.现根据 $N_{\varepsilon+d\varepsilon} - N_{\varepsilon} = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} [\sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})] d\varepsilon = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} [\frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) d^3 \mathbf{k}] d\varepsilon$ ，由于最外层积分中 $\varepsilon$ 只取 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ ，所以内层积分中 $d^3 \mathbf{k}$ 不必取全  $\mathbf{k}$  空间，只需取  $\mathbf{k}$  空间中两等能面  $S(\varepsilon + d\varepsilon) \sim S(\varepsilon)$  之间部分，否则  $\mathbf{k}$  空间中其他地方 $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = 0$ ，积分积出来，这部分也是徒劳的。于是 $= \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} [\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}}^{S_{\varepsilon+d\varepsilon}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) d^3 \mathbf{k}] d\varepsilon$ ，交换积分次序 $= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}}^{S_{\varepsilon+d\varepsilon}} [\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon] d^3 \mathbf{k}$ ，由于 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 已处于  $S(\varepsilon + d\varepsilon) \sim S(\varepsilon)$  之间，因此利用 $\delta$ 函数的性质之 $\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon = 1$ ，继续 $= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}}^{S_{\varepsilon+d\varepsilon}} d^3 \mathbf{k}$ 。——综上， $\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}}^{S_{\varepsilon+d\varepsilon}} d^3 \mathbf{k}$ 。

c.进一步，有 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}}^{S_{\varepsilon+d\varepsilon}} d^3 \mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}} d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{S}$ ，其中 $d\mathbf{k}$ 为大小与 $d\varepsilon$ ——对应、且方向 $\perp$ 面元  $d\mathbf{S}$ (或者说平行且同向于面元矢量 $d\mathbf{S}$ ； $d\mathbf{k}$ 、 $d\mathbf{S}$ 可以一致向内，因为只要点乘 $>0$ 即可表示体积，但推荐一致向外)的，分别位于 $S_{\varepsilon+d\varepsilon}$ 面和 $S_{\varepsilon}$ 面的波矢 $\mathbf{k}$ 之差；于是还可进一步写作 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}} d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{S}$ 。【可见其中的 $d\varepsilon$ 、 $d\mathbf{k}$ 、 $d\mathbf{k}$ 均与 a、d.中的 $d\varepsilon$ 、 $d\mathbf{k}$ 、 $d\mathbf{k}$ 完全一致】

d.而根据 $d\varepsilon = |\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon| \cdot d\mathbf{k}$ ，有 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}} d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{S} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}} \frac{d\varepsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|} \cdot d\mathbf{S}$ ；因此，b.~d.连起来就有 $\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}} \frac{d\varepsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|} \cdot d\mathbf{S}$ ，两边再同时对 $\varepsilon$ 求导，即将 $\frac{d}{d\varepsilon}$ 作用于两边，得 $D(\varepsilon) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_{\varepsilon}} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|} \cdot d\mathbf{S}$ 。【每个状态对应着一个 $\omega_{q_l}^j$  or  $[(q_l, \omega_{q_l}^j)]$  or  $Q_{q_l}^j$  or  $u_{q_l}^j$ ，其中  $j$  的可取值数 $=m$ 】

对于格波而言， $|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|$ 的求法仍需要根据色散关系得出，而等能面 $S_{\varepsilon}$ 也依赖于色散关系 $\varepsilon(\mathbf{k})$ 。

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

4°.a.对于多维多原子阵列的情形， $D(\varepsilon)=\sum_{j=1}^n D_j(\varepsilon)=\sum_{j=1}^n \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_\varepsilon^j} \frac{1}{|\nabla_q \varepsilon_{q_l}^j|} \cdot dS$ 。【每个状态对应着一个 $\omega_{q_l}^j$  or  $[(q_l, \omega_{q_l}^j)$  or  $Q_{q_l}^j$  or  $u_{q_l}^j]$ ，其中j的可取值数=mn】

它可退化到一维的情形： $D(\varepsilon)=\sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{q_l}^j) \frac{1}{\varepsilon_{q_l}^{j(1)}(q_l)} d\varepsilon_l^j$ 。此时某一支的二维等能面 $S_\varepsilon^j$ 变为两个0维的等能点(在等高的一条等能线 $\varepsilon=\varepsilon_{q_l}^j$ 上)——对此，你也可以通过 $D(\varepsilon)=\sum_{j=1}^n \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon_{q_l}^{j(1)}(q_l)} \Big|_{q_l=\varepsilon_{q_l}^{j-1}(\varepsilon)}$ 看出，其中 $q_l = \varepsilon_{q_l}^{j-1}(\varepsilon)$ 的解 $q_l$ 有 $\pm q_l$ 两个，或者说色散关系 $\varepsilon_{q_l}^{j(1)}(q_l) - q_l$ 与 $\varepsilon(q_l)=\varepsilon=\text{const.}$ 的交点只有两个。

b.同理，三维模密度 $D(\omega)=\sum_{j=1}^n D_j(\omega)=\sum_{j=1}^n \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_\varepsilon^j} \frac{1}{|\nabla_q \omega_{q_l}^j|} \cdot dS$ 。其中 $S_\varepsilon^j$ 为第j支色散关系的等频率面。

③.声子总(振动)状态数的有限数量，限制了 $D(\omega)$ 的横坐标 $\omega$ 的取值上限 $\omega_D$ ：

将态密度 $D(\varepsilon)$ 对 $\varepsilon$ 在全能量空间(即从 $\varepsilon$ 轴的 $-\infty \sim +\infty$ )上进行积分，所得到的是声子的所有状态数 $N_{+\infty}=N_{\varepsilon \rightarrow +\infty}=\int_0^{+\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon$ ；另一方面，我们说了声子与简正模(倒空间格波) $Q_{q_l}^j$ 、实空间格波 $u_{q_l}^j$ ，共享每一种振动模式，即振动状态 $(q_l, \omega_{q_l}^j)$ 或者说 $\omega_{q_l}^j$ 。而 $(q_l, \omega_{q_l}^j)$ 一共有mnN个，所以声子种类(不能说个数)、简正模种类(也即个数)、实空间的某个原子的振动方式，每个的总数均只有mnN个，因此 $N_{+\infty}=mnN$ 。

于是应有 $\int_0^{+\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon=mnN$ ，也可展开写为 $\int_0^{+\infty} \sum_{j=1}^n D_j(\varepsilon) d\varepsilon=\sum_{j=1}^n \int_0^{+\infty} D_j(\varepsilon) d\varepsilon=mnN$ ，这样一来你可能就会好奇其中第j项，即第j支的态密度的积分值 $\int_0^{+\infty} D_j(\varepsilon) d\varepsilon$ 应该等于多少。——由于每支色散关系中的总(振动)状态数就=波矢 $q_l$ 的数目=原胞数N，所以 $\int_0^{+\infty} D_j(\varepsilon) d\varepsilon=N$ 。这也符合总的状态数=mn支×每支的状态数=mnN。

因此 $\int_0^{+\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon=mnN$ 与 $\int_0^{+\infty} D_j(\varepsilon) d\varepsilon=N$ 这两个都可以作为限制条件，同理也有 $\int_0^{+\infty} D(\omega) d\omega=mnN$ 与 $\int_0^{+\infty} D_j(\omega) d\omega=N$ 。但这4个式子均反映的是事实，即这两个式子放到任何现实场景里去，都是百分之百成立的，哪里有能量上限 $\varepsilon_D$ 、频率上限 $\omega_D$ 可言？——是这样的，爱因斯坦和德拜分别搞了个不切实际的色散关系，这两个色散关系对应的态密度或模密度，就也都不切实际了，导致 $\int_0^{+\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon=\infty$ 会发散，因此才需要引入 $\varepsilon_D$ 或 $\omega_D$ 来使得系统总状态数等于一个有限值，且等于实际应该等于的数量，即mnN。

## 1°.德拜模型

3.声子——简正模/简正坐标 $Q_l$ 的能量量子，是玻色子

这家伙考虑的是三维单原子晶体，色散关系有  $mn=m \cdot 1=3$  支，且是三支声学支（声学支→光学支也有点能量最低原理的意味：振动状态们先从较低的能带填起，再去填充较高的能带，所以 $(q_l, \omega_{q_l}^j)$ 优先填充声学支）。但声学支并非意味着色散关系就是  $\omega(q)=v_{phase}|q|$ ，只是在长波极限下，在 $q=0$ 附近的区域有此结论——不论低温是否只激发长波声子，色散关系是雷打不动的，短波区的振动状态只是体不体现的问题，而不管体现出来没有、被激发没有，短波区的色散关系绝不是简单的正比关系；而德拜直接就认为 $\omega(q)=v|q|$ 。

所以德拜是瞎说的，用了这个不切实际的模型，以至于导致必须给出 $\omega_D$ 、 $\varepsilon_D$ （这个D就是德拜，还挺光荣的样子=），以约束系统总状态数至 $=mnN=mN=3N$ 。不过切

线 $\omega(q)=a \frac{\omega_m}{2} |q|=a \sqrt{\frac{\beta}{M}} |q|=v_{phase}|q|$ 的延长线，与第一布里渊区边界

$q_l = \frac{2\pi \pm (N-1)}{L} = \pm \frac{2\pi(N-1)}{Na} \approx \pm \frac{2\pi}{a}$ 的交点 $\pi \cdot \omega_m$ ，与真实的色散关系

$\omega(q)=2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} |\sin(\frac{qa}{2})| = \omega_m |\sin(\frac{qa}{2})|$ 在该处的值 $\omega_m$ ，差别不大。