

1 原子的凝聚

平衡体积为

1.1 原子结构

原子的能量和波函数

$$V_0 = N\beta r_0^3$$

$$E_n = -\frac{\mu Z e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

弹性模量

$$K = \frac{1}{9N\beta r_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \Big|_{r=r_0}$$

1.2 原子电负性

$$\chi = \frac{1}{6.3} (W_i + W_a)$$

电负性低容易失去电子

1.3 原子间相互作用

1.3.1 原子间相互作用势能

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

固体中所有原子的势能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N u(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{ij})$$

平衡时电子距离为

$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 \Rightarrow r_0 = \left(\frac{Bn}{Am} \right)^{\frac{1}{m-n}}$$

结合能为

$$W = E_N - U(r_0)$$

通常令 $E_N = 0$

固体的体积为

$$V = N\beta r^3$$

1.3.2 离子键结合

一维离子链，正负离子交替排列，第 j 个离子和第 1 个离子间距离为 $r_{1j} = a_j r$

$$M = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$$

$$B = \sum_j \frac{b}{a_j^n}$$

$$U = -N \left[\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right]$$

B, n, M 为常数，马德隆常数

$$M = 2 \ln 2$$

1.3.3 范德瓦尔斯键

相互作用能

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

整个固体的能量

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

2 晶体结构表述

2.1 正格子空间

2.1.1 原胞体积

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

2.1.2 格矢

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

2.1.3 晶列指数

$$[m, n, p] \Rightarrow \vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$$

2.1.4 晶面指数

晶面与基矢截距为 a_1/h_1 , a_2/h_2 , a_3/h_3 的晶面为

$$(h_1 h_2 h_3)$$

2.2 倒格子空间

2.2.1 倒格子定义

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$$

2.2.2 倒格矢

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

3 晶体的衍射

3.1 劳厄衍射方程

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n$$

3.2 布拉格衍射方程

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

3.3 倒格子空间两种衍射方程的表述

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{K}_h$$

3.4 布里渊表述

\vec{G} 为倒格矢

$$\vec{G} \cdot \left(\vec{k} + \frac{\vec{G}}{2} \right) = 0$$

所有的倒格矢 \vec{G} 的垂直平分线构成布里渊区

4 原子振动

4.1 单原子链

4.1.1 运动方程

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

令 $\omega = (2\beta/m)^{1/2}$, 方程的解为

$$x = A \exp[-i(\omega t - qna)]$$

4.1.2 格波

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} \quad v_p = \frac{\omega}{q}$$

4.1.3 色散关系

把运动方程的解代入运动方程, 得到

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

4.1.4 长波极限

当 $\lambda \rightarrow \infty$ 时

$$\omega = qa\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

弹性模量 K , 介质密度 a

$$a\sqrt{\frac{\beta}{m}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{\beta a}{m/a}}$$

4.1.5 短波极限

当 $qa/2 \rightarrow \pm\pi/2$ 时

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = 0 \quad v_p = \frac{\omega}{q} = \frac{2}{q}\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

4.1.6 波恩-卡门周期性条件

N 个原子组成的原子链

$$qNa = \pi l$$

l 是整数, 一个布里渊区里面

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a} \Rightarrow -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}$$

4.2 双原子链

4.2.1 运动方程

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

$$M \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} = \beta (x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2})$$

解为

$$x_{2n+1} = A \exp [i (q (2n+1) a - \omega t)]$$

$$x_{2n+2} = B \exp [i (q (2n+2) a - \omega t)]$$

4.2.2 色散关系

将解代入方程, 得到

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

解出 ω_+ 为光学波, ω_- 为声学波

4.2.3 波矢取值范围

$$2qNa = 2\pi l$$

l 是整数, 将 q 限制在

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$$

l 范围

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}$$

4.3 原子振动的量子理论

4.3.1 声子

能量

$$\hbar\omega$$

动量

$$\hbar\vec{q}$$

4.3.2 格波能量

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

4.4 晶格比热的模型

4.4.2 德拜模型

4.4.1 爱因斯坦模型

$$C_V = 3Nk_B f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right)$$

其中

$$f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right) = \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$$

$$C_V = 3Nk_B f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)$$

其中

$$f_D(T/\omega) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

$$\xi = \frac{\hbar \omega_m}{k_B T}$$