

# 固体物理复习

April 9, 2023

桜井 雪子

## Abstract

周期性结构中的波动。

## 1 晶体 ABC

- 晶体：长程有序
- 非晶体：非长程有序
- 准晶体：有长程取向性，没有长程的平移对称性

### 1.1 晶体运动学

#### 1.1.1 基元、格点、晶格

- 基元：晶体的基本结构单元，晶体结构的最小重复单元
  - 同一基元中不同原子周围情况不同，不同基元中同一原子周围情况相同
- 格点：基元的抽象几何点
- 布拉维晶格：格点在空间周期性排列形成的点阵「是一种数学抽象，不涉及具体原子」
- 简单晶格 / 复式晶格

晶体 = 晶格 + 基元

#### 1.1.2 基矢、原胞

三种晶胞：

1. 原胞 / 初基晶胞 / 固体物理学原胞：组成晶格的最小体积单元，由三个基矢构成的平行六面体
  - 格点只在原胞的顶点上，每个原胞包含一个格点 / 基元
  - $\Omega = (a_1, a_2, a_3) = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$
2. Wigner-Seitz 晶胞：以一个格点为原点，作与其它格点连接的中垂面……「按照第一布里渊区的画法在位形空间中画出来」
  - 格点只在原胞的内部，每个原胞包含一个格点，每个原胞包含一个基元
3. 惯用晶胞 / 结晶学单胞：使三个基矢的方向尽可能地沿着空间对称轴的方向，能更明显地反映晶体的对称性和周期性
  - 格点在原胞的内部和边界上，每个原胞可能包含多个格点 / 基元
  - $v = (a, b, c) = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = n\Omega$

#### 1.1.3 晶体分类

- 对称性操作：平移对称操作 / 点对称操作（1、2、3、4、6 旋转对称，镜面对称、中心对称 / 反演对称）
  - 点群对称性
    - 二维晶体 4 晶系 5 布拉维晶格
    - 三维晶体 7 晶系 14 布拉维晶格
- 晶体有 32 种点群，230 种空间群。

- 立方晶系 = 简单立方（惯用晶胞有一个格点） + 面心立方（惯用晶胞有四个格点） + 体心立方（惯用晶胞有两个格点）

几个例子：

- CsCl：惯用晶胞是体心立方，布拉维晶格是简单立方
- NaCl：惯用晶胞是面心立方，布拉维晶格是面心立方
- 金刚石：惯用晶胞是面心立方，布拉维晶格是面心立方
- 钙钛矿：惯用晶胞是面心立方 + 体心立方，布拉维晶格是简单立方

#### 1.1.4 配位数

- NaCl 6, CsCl 8, 金刚石 4
- 六角密堆积（第一层和第三层对齐） / 立方密堆积（第一层和第四层对齐） → 配位数 12, 致密度大，结合能低，晶体结构稳定
- 致密度：等体积最大硬球放在原子处，计算晶胞内硬球占据体积与晶胞体积之比

#### 1.1.5 晶向、晶面

- 晶列指数：晶列上一个格点到另一个格点上的位矢  $l_1'\vec{a}_1 + l_2'\vec{a}_2 + l_3'\vec{a}_3$ ,  $l_1', l_2', l_3'$  化为互质的  $l_1, l_2, l_3$ , 晶列指数为

$$[l_1 l_2 l_3]$$

负号改为上横线

- 晶面指数：数一数三个晶轴上的截距 → 取截距的倒数 → 化为互质整数，负号改为上横线

$$(l_1 l_2 l_3)$$

## 1.2 晶体的傅里叶变换

### 1.2.1 晶体衍射

X 射线衍射、电子衍射、中子衍射（适合研究磁性物质）

- X 射线的波长要与晶体的晶格常数相当
- 晶体可以是单晶的或粉末状的
- 劳厄衍射斑点的样式反映了晶体的对称性

布拉格反射公式

$$2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta = n\lambda$$

⇒  $\lambda \leq 2d$  不可以用可见光进行晶体衍射

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}, \vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

### 1.2.2 傅立叶变换

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

$$f(\vec{r}) = \sum_h \tilde{f}(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} f(\vec{r} + \vec{R}_l) = \sum_h \tilde{f}(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)}$$

$$\vec{K}_h \cdot \vec{R}_l = 2\pi n, n \in \mathbb{Z}$$

### 1.2.3 倒格子

正格基矢使用原胞基矢，倒格基矢由正格的原胞基矢确定：

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

$$|\vec{b}_1| = 2\pi \frac{|\vec{a}_2 \times \vec{a}_3|}{\Omega} = \frac{2\pi}{d_1}, |\vec{b}_2| = \frac{2\pi}{d_2}, |\vec{b}_3| = \frac{2\pi}{d_3}$$

一个倒格基矢和一组实晶面对应

晶体结构 → 正格 → 正格基矢 → 倒格基矢 → 倒格

1.  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  「用这个算倒格基矢也挺方便的」
2.  $\vec{R}_l \cdot \vec{G}_h = 2\pi n, n \in \mathbb{Z}$
3.  $\Omega^* \times \Omega = (2\pi)^3$
4. 倒格矢  $\vec{G}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$  与正格中晶面族  $(h_1h_2h_3)$  正交，长度为  $\frac{2\pi}{d_{h_1h_2h_3}}$

- 简单立方的倒格是简单立方
- 体心立方  $a$  的倒格是面心立方  $\frac{4\pi}{a}$
- 面心立方  $a$  的倒格是体心立方  $\frac{4\pi}{a}$

劳厄衍射方程是布拉格反射公式的傅立叶变换：

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n, n \in \mathbb{Z} \Rightarrow \vec{k} - \vec{k}_0 = m\vec{G}_h, m \in \mathbb{Z}$$

### 1.2.4 布里渊区

学会画布里渊区：布里渊区是倒格中的 Wigner-Seitz 晶胞「这里有点“循环论证”了……」

- 第  $n+1$  布里渊区是从原点出发经过  $n$  个中垂面才能到达的区域
- 每个布里渊区的体积都等于倒格原胞的体积 「一个倒格子中，每个布里渊区的形状未必相同，但是体积都相同，经过适当平移，都可以移动到第一布里渊区与之重合」
- 简单立方的第一布里渊区是正方体，面心立方的第一布里渊区是截角八面体，体心立方的第一布里渊区是菱形十二面体
- 劳厄衍射方程 → 波矢从原点指到第一布里渊区边界上的波可以发生布拉格反射

晶体 X 射线衍射：劳厄法、转动单晶法、粉末法

### 1.2.5 原子散射因子和几何结构因子

「类比光栅中的单缝衍射因子和缝间干涉因子」

复式晶格中不同原子的散射波之间可能干涉相消使得出现缺级

- 原子散射因子 = 原子内所有电子散射波振幅的叠加 / 一个电子散射波的振幅 =

$$\iiint \rho(\vec{r}) e^{i2\pi(\Delta\vec{S} \cdot \vec{r})} dV$$

$\Delta\vec{S} \equiv f$  是波矢方向的改变量

- 几何结构因子 = 原胞内所有原子的散射波在所考虑方向上的振幅 / 一个电子散射波的振幅 =

$$\sum_j f_j e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{R}_j}$$

### 1.3 晶体成分的相互作用

- 范德瓦耳斯晶体 - 范德瓦尔斯力 - 晶体 Ar 结合能最低
- 离子晶体 - 离子键 - NaCl
- 金属晶体 - 金属键 - Na
- 共价晶体 - 共价键 - 金刚石
- 晶体单质中可能存在多种化学键
- 离子晶体和共价晶体是相对而言的
- 所有晶体的结合类型本质上都是库仑相互作用的表现

#### 1.3.1 结合能

晶体的结合能是将自由电子结合成晶体所释放的能量，也是将晶体分解为自由电子气所吸收的能量

原子间的相互作用 = 库仑力（吸引 + 排斥） + 泡利不相容原理

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

$N$  个原子的相互作用

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) \approx \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

结合能与晶格常数：

$$\left( \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right)_{r=a} = 0$$

结合能与体积弹性模量：

$$K = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_V = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}, \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_0} = 0$$

$$V = Nv = N\beta R^3, K = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0}, \left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0$$

#### 1.3.2 离子晶体

- 碱金属 / 碱土金属 + 卤族元素
- 复式格子
- 离子键
- 最大配位数 8
- 结构稳定，导电性差，熔点高，硬度高，膨胀系数小

两个离子之间的相互作用能

$$u(r_{ij}) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

$N$  个离子的离子晶体的结合能

$$U = \frac{N}{2} \sum_j \left[ \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \right] = -\frac{N}{2} \left[ \frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right], r_{ij} \equiv a_j R, \mu \equiv \sum_j \frac{\pm 1}{a_j}, B \equiv \sum_j \frac{b}{a_j^n}$$

$R$  是最近邻离子间的距离,  $\mu > 0$  是马德隆常数, 仅与晶体几何结构有关的常数

$$\left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0 \Rightarrow R_0 = \dots \Rightarrow E_b = -U(R_0) = \frac{N\mu q^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$K = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = \frac{\mu q^2}{72\beta\pi\epsilon_0 R_0^4} (n-1)$$

一维离子晶体的马德隆常数:

$$\mu = 2 \times \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = 2 \ln 2$$

NaCl 的马德隆常数:

$$\mu = - \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}$$

### 1.3.3 非极性分子晶体

- 具有饱和电子结构的原子或分子
- 范德瓦尔斯力 (分子偶极矩的静电吸引力)
- 通常取密堆积, 配位数 12
- 结合能小, 熔点和沸点都很低, 硬度比较小

一对分子间的相互作用势能 (雷纳德-琼斯势)

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

$N$  个分子总相互作用能

$$U(R) = 2N\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], A_{12} = \sum_j \frac{1}{a_j^{12}}, A_6 = \sum_j \frac{1}{a_j^6}$$

$$\Rightarrow R_0 = \left( 2 \frac{A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma, E_b = -U_0 = \frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} N, K = \frac{2\sqrt{2}\epsilon}{\beta\sigma^3} A_{12} \left( \frac{A_6}{A_{12}} \right)^{\frac{5}{2}}$$

### 1.3.4 共价晶体、金属晶体、氢键晶体

- 共价晶体 (原子晶体)
  - IV 族元素晶体、III-V 族元素的化合物
  - 共价键 (结合强)
    - 饱和性 (配位数较低)、方向性

- 高力学强度，高熔点，高沸点，低挥发性，导电率和导热率低
- 金属晶体
  - 第 I 族、第 II 族及过渡元素晶体
  - 金属键
  - 密堆积（配位数 12） / 体心立方（配位数 8）
  - 良好的导电性和导热性，较好的延展性，硬度大，熔点高
- 氢键晶体
  - 氢原子同时与两个负电性较大，而原子半径较小的原子（O、F、N 等）结合，构成氢键
  - 饱和性

## 2 声子

### 2.1 一维晶体的振动

#### 2.1.1 单原子链

- 简谐近似
- 最近邻近近似

运动方程

$$m\ddot{x}_n = -\beta(x_n - x_{n-1}) - \beta(x_n - x_{n+1})$$

波长  $q$ ，平面波试探解

$$x_n = Ae^{-i[\omega t - naq]}$$

带入，得到色散关系

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right|, q \in \left( -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right] \rightarrow \begin{cases} q = 0 \Rightarrow \omega = 0 \\ q = \pm \frac{\pi}{a} \Rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \end{cases}$$

周期性边界条件

$$x_n = x_{n+N} \Rightarrow q = \frac{2\pi}{a} \frac{s}{N}, s = -\left(\frac{N}{2} - 1\right), -\left(\frac{N}{2} - 2\right), \dots, \frac{N}{2}$$

- 格波波矢只能取分立值，格波波矢个数 = 晶体元胞个数  $N$
- 长波极限「晶体可视为连续介质，格波可视为弹性波，弹性机械波一定是声学支」

$$q \rightarrow 0, \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right| \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \frac{aq}{2} \right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} |q|$$

$$\text{群速度 } v_g \equiv \frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}, \text{ 杨氏模量 } v_g = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \rho = \frac{m}{a} \Rightarrow Y = \beta a$$

#### 2.1.2 双原子链

质量为  $m < M$ ，相邻原子间距为  $a$ ，晶格常数为  $2a$ ，运动方程

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_{2n} &= -\beta(x_{2n} - x_{2n+1}) - \beta(x_{2n} - x_{2n-1}) \\ m\ddot{x}_{2n+1} &= -\beta(x_{2n+1} - x_{2n+2}) - \beta(x_{2n+1} - x_{2n}) \end{aligned}$$

波长  $q$ ，平面波试探解

$$x_{2n+1} = Ae^{-i[\omega t - (2n+1)aq]}, x_{2n} = Be^{-i[\omega t - 2naq]}$$

带入之后令  $\{A, B\}$  的系数行列式为零，解得

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM} \left[ (m+M) \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos(2aq)} \right], q \in \left( -\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a} \right]$$

正号为光学支格波，负号为声学支格波「一定要记住色散关系的函数图象」

$$\omega_{O, \max} = \sqrt{\frac{2\beta}{\frac{mM}{m+M}}}, \omega_{O, \min} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}, \omega_{A, \max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}, \omega_{A, \min} = 0$$

周期性边界条件

$$x_{2n} = x_{2n+2N} \Rightarrow q = \frac{\pi s}{a N}, s = -\left(\frac{N}{2} - 1\right), -\left(\frac{N}{2} - 2\right), \dots, \frac{N}{2}$$

- 相邻原子  $\frac{A}{B} = \frac{2\beta \cos(aq)}{2\beta - m\omega^2} \Rightarrow \left(\frac{A}{B}\right)_A > 0, \left(\frac{A}{B}\right)_O < 0$  声学支格波相邻原子同向运动，长声学波代表了原胞质心的运动；光学支格波相邻原子反向运动，长光学波代表了原胞中原子的相对运动
- 极限情况
  - 长声学波： $\omega_A = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}aq, v_g = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}a = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \rho = \frac{m+M}{2a}, Y = \beta a$
  - 长光学波： $\omega_O^2 = 2\beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 - \frac{mM}{(m+M)^2} (aq)^2 \right]$
  - 短声学波：轻原子保持不动
  - 短光学波：重原子保持不动 - 布里渊区边界是两支驻波，两种原子独立振动

## 2.2 三维晶体的振动

$d$  维晶体有  $N$  个原胞「注意这里是原胞，不是惯用晶胞」，每个原胞中有  $n$  个原子，一共有  $d \times n$  支波：

- 晶格振动波矢的个数 =  $N$
- 晶格振动格波的支数 =  $d \times n$ 
  - 声学波  $d$  支，1 支纵波， $d-1$  支横波
  - 光学波  $(n-1)d$  支， $n-1$  支纵波， $(n-1)(d-1)$  支横波
- 晶格振动频率的个数 =  $N \times d \times n$
- 晶态 Ar 面心立方，每个原胞有 1 个原子，所以它的晶格振动有 3 个声学支和 0 个光学支
- NaCl 晶体 = Na 的面心立方 + Cl 的面心立方，每个原胞有 2 个原子，所以它的晶格振动有 3 个声学支和 3 个光学支
- 金刚石 = 面心立方 + 位移后的面心立方，每个原胞有 2 个原子，所以它的晶格振动有 3 个声学支和 3 个光学支
 

Q: 金刚石里面的所有原子都可以看成是面心立方的一个顶点，也可以看成是面心立方的一个面心，也可以看成惯用晶胞的一个卦限的中心，为什么一个基元里有两个原子？

A: 回到基元的定义，基元是晶体结构的最小重复单元，通过平移这个单元得能够得到整个晶体才称得上是一个基元
- 石墨烯结构，每个原胞有 2 个原子，面内振动有 2 个声学支和 2 个光学支；沿高对称轴方向总共有 2 个横波和 2 个纵波

## 2.3 黄昆方程

### 2.3.1 黄昆方程

长光学波中正负离子反向运动，宏观上出现极化「黄昆方程可以处理离子晶体的长光学波」

内部电场 = 外部电场 + 极化电场

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{c}{\varepsilon_0} \vec{P}$$

立方晶格  $c = \frac{1}{3}$ ；离子晶体的极化 = 离子位移极化 + 电子位移极化

$$\vec{P} = \vec{P}_\alpha + \vec{P}_e = \frac{e^*}{\Omega}(\vec{u}_+ - \vec{u}_-) + \frac{1}{\Omega}(\alpha_+ + \alpha_-)\vec{E}' \Rightarrow \vec{P} = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{3\varepsilon_0\Omega}} [e^*\vec{u} + \alpha\vec{E}]$$

考虑一维复式格子的运动方程，长光学波近似下重原子位移为  $\vec{u}_+$ ，轻原子位移为  $\vec{u}_-$

$$\begin{aligned} M\ddot{\vec{u}}_+ &= 2\beta(\vec{u}_- - \vec{u}_+) + e^*\vec{E}' \\ m\ddot{\vec{u}}_- &= 2\beta(\vec{u}_+ - \vec{u}_-) - e^*\vec{E}' \\ \Rightarrow \mu\ddot{\vec{u}} &= -2\beta\vec{u} + e^*\vec{E}', \mu = \frac{mM}{m+M} \end{aligned}$$

黄昆方程 = 微观（离子相对位移）+ 宏观（外电场）：

- 原子振动 = 准弹性恢复力 + 宏观电场力
- 晶体极化 = 离子位移极化 + 电场诱导电子位移极化

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{W}} &= b_{11}\vec{W} + b_{12}\vec{E} \\ \vec{P} &= b_{21}\vec{W} + b_{22}\vec{E}, \vec{W} \equiv \sqrt{\frac{\mu}{\Omega}}\vec{u} \end{aligned}$$

### 2.3.2 LST 关系

黄昆方程推导 LST 关系

考虑黄昆第一方程的无旋部分，对于本征振动  $\vec{E} = 0$ ：

$$\ddot{\vec{W}}_T - b_{11}\vec{W}_T = 0 \Rightarrow \omega_{T0}^2 = -b_{11}$$

晶体内无自由电荷，故  $\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}) = 0$ ，代入黄昆第二方程的有旋部分

$$\nabla \cdot [b_{21}\vec{W}_L + (\varepsilon_0 + b_{22})\vec{E}_L] = 0 \Rightarrow \vec{E}_L = -\frac{b_{21}}{\varepsilon_0 + b_{22}}\vec{W}_L$$

再代入黄昆第一方程的有旋部分

$$\ddot{\vec{W}}_L = b_{11}\vec{W}_L - \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}}\vec{W}_L \Rightarrow \omega_{L0}^2 = -b_{11} + \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}} = \omega_{T0}^2 + \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}}$$

- 静电场  $\ddot{\vec{W}} = 0$ ，有

$$\vec{W} = -\frac{b_{12}}{b_{11}}\vec{E} = \frac{b_{12}}{\omega_{T0}^2}\vec{E} \Rightarrow \vec{P} = \left(b_{22} + \frac{b_{12}^2}{\omega_{T0}^2}\right)\vec{E}$$

又  $\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)\vec{E}$ ，有



$$b_{22} + \frac{b_{12}^2}{\omega_{T0}^2} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)$$

· 高频电场，离子由于质量过大已跟不上高频的振动， $W = 0$ ，由黄昆第二方程

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\vec{E} = b_{22}\vec{E} \Rightarrow b_{22} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) \Rightarrow b_{12}^2 = [\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]\omega_{T0}^2$$

由以上关系可以得到

$$\frac{\omega_{T0}^2}{\omega_{L0}^2} = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}$$

共价晶体有效电荷为零，有  $b_{12} = 0 \Rightarrow \omega_{L0} = \omega_{T0}$

Q: ??? 为什么你一会儿静电场一会儿高频电场，推出来的结果可以混着用？

A: 因为黄昆方程里面的系数都只和晶体自身性质有关，和外场无关

### 2.3.3 极化激元

正负离子相对运动产生的极化和电磁波相互作用，引起远红外区的强吸收

## 2.4 确定晶格振动谱的实验方法

晶体中声子数不守恒

### 2.4.1 中子非弹性散射

中子与晶格的相互作用  $\rightarrow$  中子吸收 / 发射声子，能量守恒和「准」动量守恒

$$\frac{p'^2 - p^2}{2m_n} = \pm \hbar\omega(\vec{q})$$

$$\vec{p}' - \vec{p} = \pm \hbar\vec{q} + \hbar\vec{K}_h$$

### 2.4.2 光散射

光可以激发晶格振动

光子与晶格的相互作用  $\rightarrow$  光子吸收 / 发射声子，能量守恒和「准」动量守恒

$$\hbar\Omega' - \hbar\Omega = \pm \hbar\omega(\vec{q})$$

$$\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm \hbar\vec{q} + \hbar\vec{K}_h$$

可见光范围，只有布里渊区中心附近的长波声子可以与光子散射，此时  $\hbar\vec{K}_h = 0$

- 布里渊散射：光子与长声学波光子相互作用
- 拉曼散射：光子与长光学波光子相互作用
- 斯托克斯散射：出射频率 < 入射频率（发射声子）
- 反斯托克斯散射：出射频率 > 入射频率（吸收声子）

## 2.5 晶体比热

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, C_V = C_V^a + C_V^e$$

现在只考虑晶格振动/声子热容，忽略电子热容

求和化成积分

$$\sum \dots = \iiint \dots \frac{N\Omega}{(2\pi)^3} d^3\vec{q} = \int_0^{\omega_m} \dots \rho(\omega) d\omega$$

$d$  维晶体有  $N$  个原胞，每个原胞在中有  $n$  个原子，简正模（频率） $\omega_i$  的平均声子数为

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}$$

简正模（频率） $\omega_i$  的总能量为

$$\bar{E}_i = \left[ \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_i \sim \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}$$

晶体总能量（晶格振动能 / 声子总动能）及其热容

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{dNn} \bar{E}_i = \dots \Rightarrow \bar{E} = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} \rho(\omega) d\omega, C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

### 2.5.1 态密度

$$\rho(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|} = \sum_{\alpha} \frac{S_c}{(2\pi)^2} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|} = \sum_{\alpha} \frac{L_c}{2\pi} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|}$$

- 三维球表面积： $4\pi r^2$
- 二维圆周长： $2\pi r$
- 一维： $r$

$\alpha$  可以是格波的不同支

### 2.5.2 爱因斯坦模型

- 晶体由  $N$  个原子组成，所有原子的振动独立，频率  $\omega$  相等「因此没有考虑声子的色散」

$$\bar{E} = 3N \left[ \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega, C_V = 3Nk_B f_E \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right), f_E(x) \equiv \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

- 高温极限：

$$x \ll 1, T \gg \frac{\hbar\omega}{k_B} \Rightarrow f_E(x) = 1, C_V = 3Nk_B$$

- 低温极限：

$$x \gg 1, T \ll \frac{\hbar\omega}{k_B} \Rightarrow f_E(x) = x^2 e^{-x}, C_V = 3Nk_B \times \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

- 适用于长光学波
- 低温下晶体比热主要由长声学波确定，因此爱因斯坦模型与实验不符

### 2.5.3 德拜模型

- 晶体视为连续介质，格波视为弹性波「因此没有考虑光学支的贡献——正好低温下可以忽略——但是高温下声学波也不可以忽略」，色散关系  $\omega = vq$  「声速降低，德拜温度降低，晶格热容增大」
- 一支纵波两支横波，纵波与横波的速率不同
- 计算态密度

$$\rho(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|} = \sum_{\alpha} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{v_{\alpha}} = \sum_{\alpha=1,2,3} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi \omega^2}{v_{\alpha}^3} \equiv \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi \omega^2}{v_p^3} \propto \omega^2, \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = d \times N$$

- 能量和比热

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \rho(\omega) d\omega \Rightarrow C_V = 3Nk_B f_D\left(\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}\right), f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\tilde{x}^4 e^{\tilde{x}}}{(e^{\tilde{x}} - 1)^2} d\tilde{x}$$

- 高温极限:

$$x \ll 1, T \gg \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \Rightarrow f_D(x) = 1, C_V = 3Nk_B$$

- 低温极限: 只激发长声学波

$$x \gg 1, T \ll \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \Rightarrow f_D(x) = \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3}, C_V = 3Nk_B \times \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D}\right)^3 \propto T^3$$

- 定性解释: 德拜波矢球、热波矢球「注意, 声子是玻色子, 电子是费米子, 波矢球内的所有声子都可以被热激发, 但是只有球面上的电子可以被热激发」

## 2.6 非简谐相互作用

势能 / 拉氏量中的高次项引入了声子间的相互作用, 3顶点项表示的过程满足能量守恒和准动量守恒:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{K}_h \begin{cases} \vec{K}_h = 0 \rightarrow \text{正常过程, 对热阻没有贡献} \\ \vec{K}_h \neq 0 \rightarrow \text{倒逆过程, 对热阻有贡献, 要求声子波矢有倒格矢的一半的量级} \end{cases}$$

### 2.6.1 热膨胀

$$U(R_0 + \delta) = U(R_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial R^3} \right)_{R_0} \delta^3 \sim c\delta^2 - g\delta^3$$

$$\bar{\delta} = \frac{\int \delta e^{-\frac{U}{k_B T}} d\delta}{\int e^{-\frac{U}{k_B T}} d\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} k_B T$$

$$\text{线膨胀系数 } \alpha = \frac{1}{R_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2 R_0} k_B$$

- 势能只保留到三次方项时, 线膨胀系数与温度无关; 若保留更高次项, 则线膨胀系数与温度有关

### 2.6.2 热传导

- 晶格/声子热导: 绝缘体、半导体
- 电子热导: 金属

理想气体热导率  $\rightarrow$  声子热导率

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \lambda \bar{v}$$

「平均自由程是声子倒逆过程的, 平均速度为固体中声速」

· 高温极限:

$$C_V = \text{const}, \lambda \propto \frac{1}{T} \Rightarrow \kappa \propto \frac{1}{T}$$

· 低温极限: 声子间散射变弱, 此时  $\lambda$  主要受晶体的杂质、缺陷和边界的影响

$$C_V \propto T^3, \lambda = \text{const} \Rightarrow \kappa \propto T^3$$

### 2.6.3 晶体状态方程

$$F = -k_B T \ln Z + U(V) \text{ 零温结合能}, Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}}$$

晶体状态方程 (格林艾森方程)

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{T} \sum_i \bar{E}_i \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \gamma \frac{\bar{E}}{V}, \gamma \equiv -\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}, \bar{E} = \sum_i \bar{E}_i$$

$\gamma$  是格林艾森数, 与晶格的非线性振动有关与振动频率无关的常数

将  $\frac{\partial U}{\partial V}$  在平衡体积  $V_0$  附近展开

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dV} &= \left(\frac{dU}{dV}\right)_{V_0} + (V - V_0) \left(\frac{d^2 U}{dV^2}\right)_{V_0} = (V - V_0) \left(\frac{d^2 U}{dV^2}\right)_{V_0} \equiv K \frac{V - V_0}{V_0} \\ \Rightarrow P &= -K \frac{V - V_0}{V_0} + \gamma \frac{\bar{E}}{V} \end{aligned}$$

热膨胀是在不施加压力  $P = 0$  时体积随温度的变化, 上式对温度求导

$$K \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dT} = \gamma \frac{C_V}{V} - \gamma \frac{\bar{E}}{V^2} \frac{dV}{dT}, C_V = \frac{d\bar{E}}{dT}$$

第二项可以忽略, 得到格林艾森定律

$$\alpha = \frac{\gamma}{VK} C_V$$

经典极限  $\bar{E} = C_V T$ , 实验常用物态方程  $V = V_0(1 + \alpha T - \kappa P)$

## 3 电子