

图 1: nacl

1 晶体结构

1.1 Bravais 晶格

重复结构的空位置代表点组成的空间点阵叫做晶格，空间的重复结构称为基本单元，简称基元。各基元之间位置等价，即站在任何一个基元上看到的风景完全一样，根据数学理论，布拉格格子只有 14 种。

1.2 基矢

三个不共面连接相邻格点的矢量称为基矢, $\{R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3 | n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\}$

1.3 原胞

以晶矢为三边组成的平行六面体晶胞称为原胞, 体积最小, 只包含一个格点。Wigner-Sietz 原胞: 以任一格点为中心, 作它的最近邻, 次近邻等格点的垂直平分面, 由这些面所围成的最小封闭多面体也满足原胞的要求, 称为 Wigner Sietz 原胞。

1.4 典型结构

基元为一个钠离子和一个氯离子, 为面心立方格子。

基元为一个 Ba 离子和一个 Ti 离子和三个 OH 根, 为简单立方格子。

基元为一个 Cs 离子和一个 Cl 离子, 为简单立方格子。

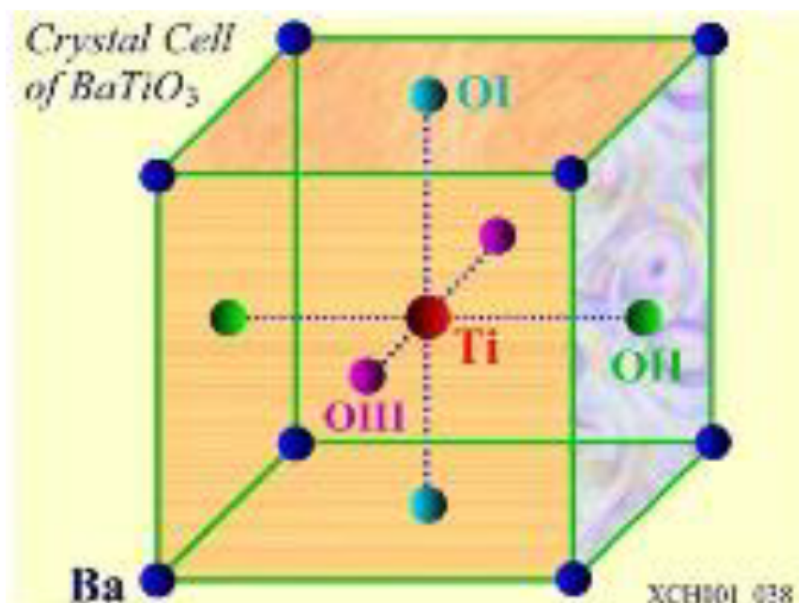


图 2: BaTiO_3

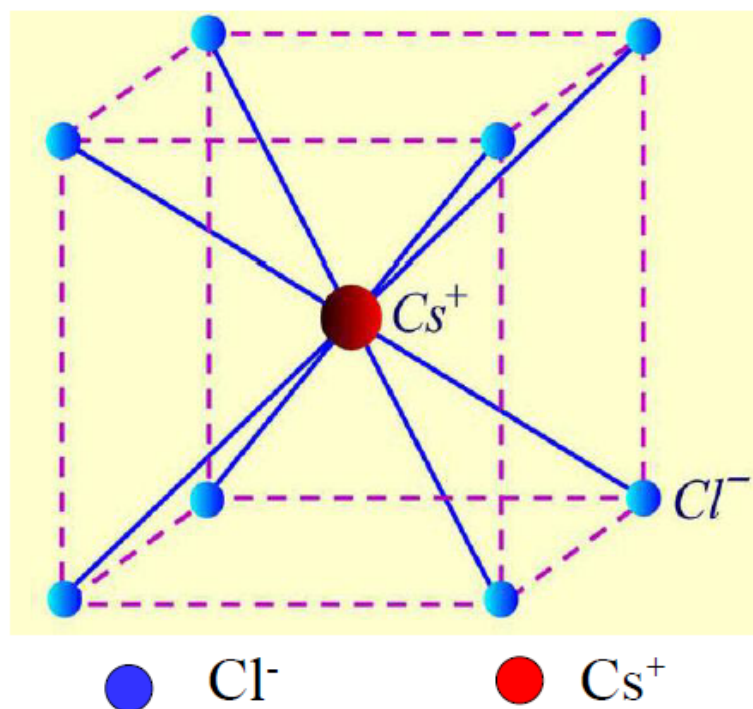


图 3: CsCl 结构

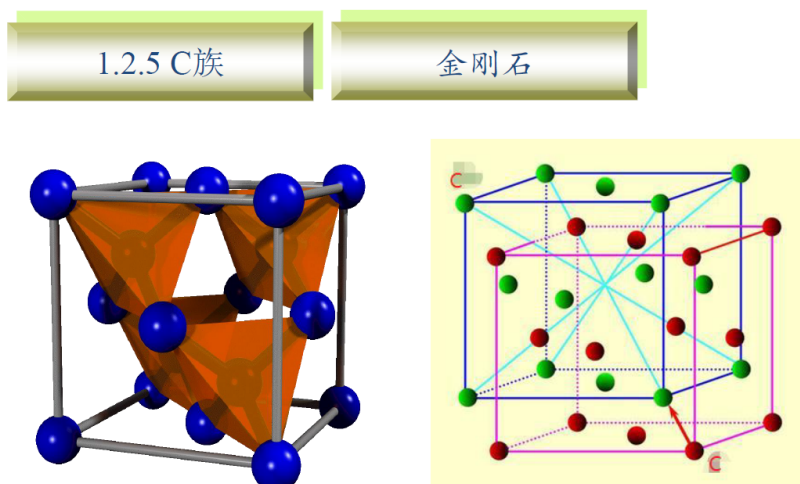


图 4: 金刚石结构

闪锌矿也是这种结构，基元为晶胞内的一个 C 加上体心或角上的一个 C，为面心立方格子。

体心内的 C 和表面的 C 不等价，原因是最近邻的 C 原子构成的棱柱方向不一样，所以这两构成基元，布拉菲格子为简单六方。

1.5 5. 晶面指数

取定原点和晶矢之后，某个面与坐标轴的交点为 $(h_1, 0, 0)$, $(0, h_2, 0)$, $(0, 0, h_3)$ ，则与此平行的任何面在物理上是平移不变的，则 $(1/h_1, 1/h_2, 1/h_3)$ 称为这一族晶面的晶面指数。

1.6 6. 对称和空间群

旋转对称性：旋转 $2\pi/n$ 后恢复原状，则用 n, C_n 表示

反演对称：关于某个点晶胞取反后 $(x, y, z) \rightarrow_{(0,0,0)} (-x, -y, -z)$ 晶胞不变，用 i, C_i 表示

镜面对称：关于某个面晶胞取反后 $(x, y, z) \rightarrow_{(x,y,0)} (x, y, -z)$ 晶胞不变，用 m, σ 表示

象转对称：旋转和反演对称的结合，先旋转 $2\pi/n$ 后关于某点反演对称后晶胞不变，用 \bar{n} 表示

晶体点群 23 种，加上平移 230 种。

1.7 7. 倒格子

定义倒格子的基矢 $b_i = \frac{2\pi}{V} \epsilon_{ijk} (a_j \times a_k)$ ， V 为正格子体积， a_i 为正格子基矢，则三个基矢张成了整个倒格子空间。

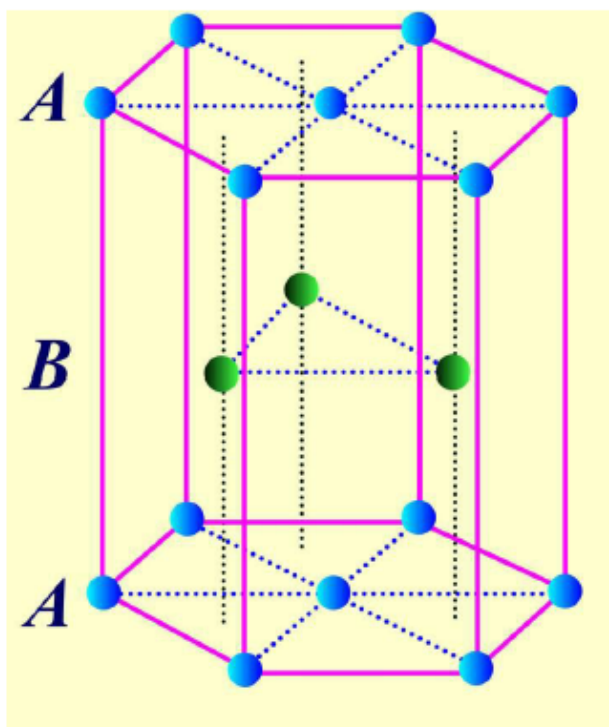


图 5: hcp 结构

6.1 theorem: 倒格矢 $\{G = h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3 | k_1, k_2, k_3 \in Z\}$, 与晶面 (h_1, h_2, h_3) 正交, 且晶面之间的间隔 $d = 2\pi/||G||$

prove:

$g = h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3$, $\frac{1}{h_1}a_1 - \frac{1}{h_2}a_2, \frac{1}{h_2}a_1 - \frac{1}{h_3}a_3$ 与晶面 (h_1, h_2, h_3) 平行,

$$g \cdot \left(\frac{1}{h_1}a_1 - \frac{1}{h_2}a_2 \right) = (h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3) \cdot \left(\frac{1}{h_1}a_1 - \frac{1}{h_2}a_2 \right) = a_1 \cdot b_1 - \frac{h_1}{h_2}a_2 \cdot b_1 + \frac{h_2}{h_1}a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_2 + \left(\frac{1}{h_1}a_1 - \frac{1}{h_2}a_2 \right) \cdot b_3 =$$

== 取所有倒格矢的垂直平分线 ==, 离 $(0,0,0)$ 最近的被分割出的区域称为 == 第一布里渊区 ==, 次近为第二布里渊区...

1.8 7. X 衍射

7.1 Laue 方程: 假设为弹性散射, k_0 为入射波, k 为出射波, G 为倒格矢, 满足 Laue 的出射波会得到加强。

$$k - k_0 = G$$

7.2 Bragg 公式:

布拉格把原子晶面当成镜面推导出了加强衍射的公式

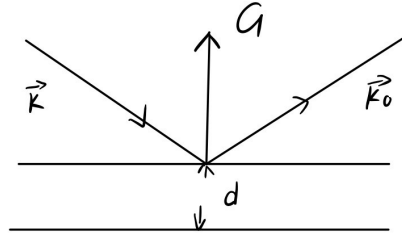


图 6: fig1

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

d 为晶面间距离, θ 为波矢和晶面的夹角。

两者等价性推导:

已知 $k - k_0 = G$, 显然 G 垂直于一组晶面并且晶面间距 $d = \frac{2\pi}{|G|}$ 如图,

$$\begin{aligned} k \cdot G &= -|K||G|\cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) \\ lms &= (G + k_0) \cdot G = G^2 + K_0 \cdot G = G^2 + |K||G|\sin(\theta) \\ rms &= -|k||G|\sin(\theta) \\ \therefore 2|k|\sin(\theta) &= |G| \\ \therefore d &= 2n\pi/|G||k| = 2\pi/\lambda \\ \therefore 2d\sin(\theta) &= n\lambda \end{aligned} \quad (1)$$

7.3 散射因子

原子散射因子公式: $f(K) = \int_r e^{iK \cdot r} \rho(r) dr$, ρ 是电子密度, K 是波矢的变化量, 积分范围为原子电子云的区域, f 描述单原子散射后的光振幅 Af 。

几何结构因子: $S(K) = \sum_{j=1}^s f_j(K) e^{iK \cdot r_j}$, 就是散射的是晶体的话, 算散射振幅和加强点时, 需要对晶胞内的所有原子散射因子按照公式进行叠加, f_i, r_i 是原子的散射因子以及对于晶胞原点的位矢, S 描述晶体散射后的光振幅 ASN , N 为晶胞个数。

1.9 习题

1. 证明理想六方最密堆积结构中 $c/a = 1.633$, a 为六边形边长, c 为高

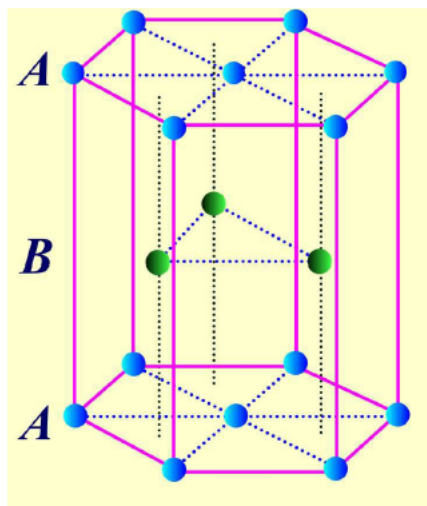


图 7: hcp 结构

位于中间层的原子和底层的对应的三个原子形成一个正四面体：该正四面体的高度为 $h = \sqrt{a^2 - (\frac{a}{\sqrt{3}})^2}$ ，而上下对称所以 $c = 2h$

2. 若晶胞晶矢 a_1, a_2, a_3 相互垂直，试求晶面族 (h, k, l) 的面间距

面间距 $d = 2\pi/|G| = 2\pi/|hb_1 + kb_2 + lb_3|$ ，因为正格矢相互正交， $a_i \times a_j = \epsilon_{ijk}|a_i||a_j||a_k|/|a_k| = b_k \frac{v}{2\pi} \Rightarrow \frac{2\pi}{|a_i|^2} a_i = b_i$ ，所以

$$|G| = \sqrt{(hb_1)^2 + (kb_2)^2 + (lb_3)^2} = 2\pi\sqrt{(h/a_1)^2 + (k/a_2)^2 + (l/a_3)^2} \Rightarrow d = \frac{1}{\sqrt{(h/a_1)^2 + (k/a_2)^2 + (l/a_3)^2}}$$

3. 在体心立方的晶胞的每个面中心加上一个同类原子，问该种结构的布拉菲格子和基元是什么？

基元应当取为三个面心和体心和一个角上的原子共 5 个，布拉菲格子为简单立方。

4. 试求面心立方结构的 (111) 和 (110) 面的原子面密度

$$(1, 1, 1) \text{ 面截面大小 } S = \frac{\sqrt{3}}{4}(\sqrt{2}a)^2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2, \text{ 原子个数 } \frac{1}{6} * 3 + \frac{1}{2} * 3, \rho = \frac{4}{\sqrt{3}a^2}$$

$$(1, 1, 0) \text{ 面截面大小 } S = \sqrt{2}a^2, \text{ 原子个数 } \frac{1}{4} * 4 + \frac{1}{2} * 2, \rho = \frac{\sqrt{2}}{a^2}$$

试求金刚石的散射因子，并讨论 X 射线衍射消失的条件

记忆金刚石的结构方法：面心立方，加上四根对角线的四分之一处各有一个 C，其中左边右边各有两个，往 x-y 平面的投影不可能重叠。

金刚石结构中共有八个原子，对应的坐标为（基矢为晶矢）

$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4)$

几何结构因子:

$$S(k) = \sum_i f_i e^{ik \cdot r_i}$$

求和 i 表示对所有原子求和, 由于边缘上的原子只能代表“分数个”原子, 所以往往由空间周期性把“分数个”原子移到某个位置凑整。

$$S(k) = (1 + e^{ia(k_x+k_y)/2} + e^{ia(k_y+k_z)/2} + e^{ia(k_x+k_z)/2})(1 + e^{ia(k_x+k_y+k_z)/4})$$

所以消光条件为: $k_x + k_y + k_z = \frac{4\pi}{a}$ or 第一项表达式为 0 (网上答案不对)

2 晶体结合

2.1 晶体的结合能:

$E_c = E_{N,free} - E_0$, 第一项所有原子自由状态下的总能量, 第二项结合之后晶体的能量。

通常取 $E_{N,free} = 0$, 忽略掉一些能量之后, 可以认为晶体的总能量 E_0 就等于原子间总的相互作用能, 也就是晶体的内能。

内能表达式 $U = \frac{1}{2}N \sum_i \phi(r_{ij}) = \frac{1}{2}N\phi$, ϕ 代表别的原子在第 j 个原子处造成的势。

2.2 分子晶体的结合能

假设相互作用势可以用 $\phi(r_{ij}) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma}{r_{ij}})^6]$ ==Lennard-Jones 势 ==
计算出对应的晶体内能为:

$$U(r) = 2N\epsilon[A_{12}(\frac{\sigma}{r})^{12} + A_6(\frac{\sigma}{r})^6]A_{12} = \sum_j^n \frac{1}{a_j^{12}} \quad A_6 = \sum_j^n \frac{1}{a_j^6}$$

r 为最近邻原子的距离, a_j 取决于晶体结构, 使得 $r_{ij} = a_j r$

2.3 离子晶体的结合能

假设相互作用势可以用 $\phi(r_{ij}) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$ ==Born-Mayer 势 ==
计算出对应的晶体内能为:

$$U(r) = -\frac{N}{2}(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n})B = \sum_j^N \frac{b}{a_j^n} \quad \alpha = -\sum_j^N \pm \frac{1}{a_j}$$

r 为最近邻原子的距离, a_j 取决于晶体结构, 使得 $r_{ij} = a_j r$, α 叫 ==Madelung 常量 == (异号原子取正, 同号原子取负), b, n 用实验测出

2.4 习题

1. 证明 1 维 NaCl 晶格的 Madelung 常量等于 $2\ln 2$

结构示意图: ... -2——-1——0——1——2—... hhh

左右对称, 以 0 号原子出发来计算, 所以不妨将求和取为:

$$\alpha = 2 \sum_{i=1}^{N/2} a_i = 2(1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 \dots) = 2\ln(2)$$

第二行是因为: $\ln(x+1) = x - x^2/2 + x^3/3 \dots$

若离子间的排斥势用 $\lambda e^{-r_{ij}/\rho}$ 表示, 并且只考虑最近邻相互作用, 求出结合能表达式, 并讨论参量 λ, ρ 如何确定。

结合能的表达式应该写为:

$$U = \sum_j^N \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{ij} + \sum_{\text{closest ions}} \lambda e^{-r_{ij}/\rho} = -\frac{N}{2} \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - Z\lambda e^{-r/\rho}$$

$\alpha = -\sum_j^N \pm \frac{1}{a_j}$, r 为最近邻原子距离, Z 为最近邻原子个数, 是一个结构常数, λ 和 ρ 由实验测得。

如果 NaCl 中的离子晶体电荷量增加一倍, 讨论 U 和 r 的变化

$$U(r) = -\frac{N}{2} \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right) B = \sum_j^N \frac{b}{a_j^n} \quad \alpha = -\sum_j^N \pm \frac{1}{a_j}$$

首先, 由 r_0 是 $\frac{\partial U}{\partial r} = 0$ 的点得到: $r_0^{n-1} = \frac{nB4\pi\epsilon_0}{\alpha e^2}$, 进而得到: $U(r_0) = -\frac{N\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0} (1 - \frac{1}{n}) \frac{1}{r_0}$
当 e 扩大一倍后, r_0 缩小为原长度的 $(1/4)^{1/n-1}$, U 变化为原能量的 $4^{n/n-1}$

3 晶格振动

3.1 一维单原子链

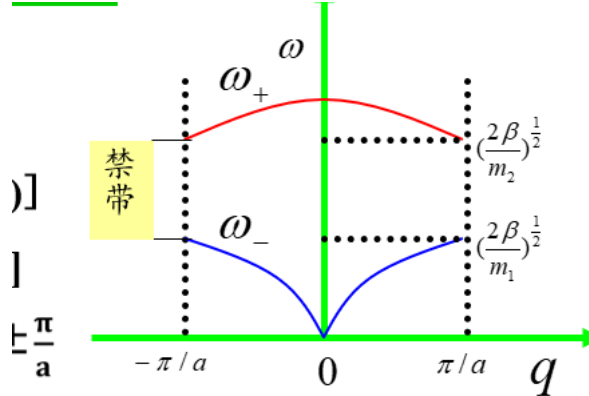
加入简谐近似 (既认为单原子链的相互作用截断到位移的二阶项), 以及只考虑最近邻原子的作用后, 得运动方程: $M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$

代入周期性边界条件以及周期性的平移对称不变性, 我们得到通解以及色散关系:

$$u_n = \sum_l A_l e^{-i\omega_l t} e^{ina_l q} w^2(q) = \frac{2\beta}{M} (1 - \cos qa)$$

3.2 一维双原子晶格振动

同样的方法解出色散关系 $\omega^2(q) = \frac{\beta}{M_1 M_2} [M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa}]$



在 q 趋向于 0 的时候, ω 趋向于 0 的波称为声学支。声学支代表的振动模式相邻原子振动方向同向, 另一支称为光学支, 相邻原子振动方向相反, 同时由于这种振动模式会产生迅速变化的电偶极矩, 与光发生相互作用。

三维的同理, N 个原胞, 每个原胞 s 个原子, 解出来, (没证明) 3 支声学波, $3s - 3$ 支光学波

3.3 4. 声子

单原子链晶格振动的量子化 (简谐近似, 只考虑最近邻原子间的相互作用):

$$H = T + U = \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_n (u_{n-1} - u_n)^2$$

欲对 H 的形式进行变化方便看出具体形式, 做变量代换: $u_n(t) = \sum_l A_l(t) e^{-i\omega_l t} e^{inaql}$,

$$q_l = \frac{2\pi l}{Na}$$

$$-\frac{N}{2} \leq l < \frac{N}{2} \text{ 令 } Q_l(t) = (NM)^{\frac{1}{2}} A_l e^{-i\omega_l t} \text{ 则 } u_n = (NM)^{-\frac{1}{2}} \sum_l Q_l e^{inaql}, Q_l = \left(\frac{M}{N}\right)^{1/2} \sum_n u_n e^{-inaql}$$

$$\text{正交性条件: } \frac{1}{N} \sum_n e^{ina(q_l - q_{l'})} = \delta_{ll'} \text{ (易证)}$$

由 u_n 为实数可推得 $Q_l^* = Q_{-l}$

$$T = \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 = \frac{1}{2N} \sum_{n=0}^N \sum_{l'} \sum_l \dot{Q}_l \dot{Q}_{l'} e^{ina(q_l + q_{l'})} = \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'} \dot{Q}_l \dot{Q}_{l'} \delta_{ll'} = \frac{1}{2} \sum_l \dot{Q}_l^2$$

第二行由定义, 第三行由正交性条件

$$V = \frac{1}{2} \beta \sum_{n=0}^N (u_{n-1} - u_n)^2 = \frac{1}{2} \beta \sum_{n=0}^N u_{n-1}^2 - 2u_{n-1}u_n + u_n^2 = \frac{1}{2} \beta \sum_{n=0}^N u_n^2 - u_{n-1}u_n = \frac{1}{2} \frac{1}{NM} \beta \sum_n \sum_l \sum_{l'} Q_l Q_{l'} e^{ina(q_l - q_{l'})}$$

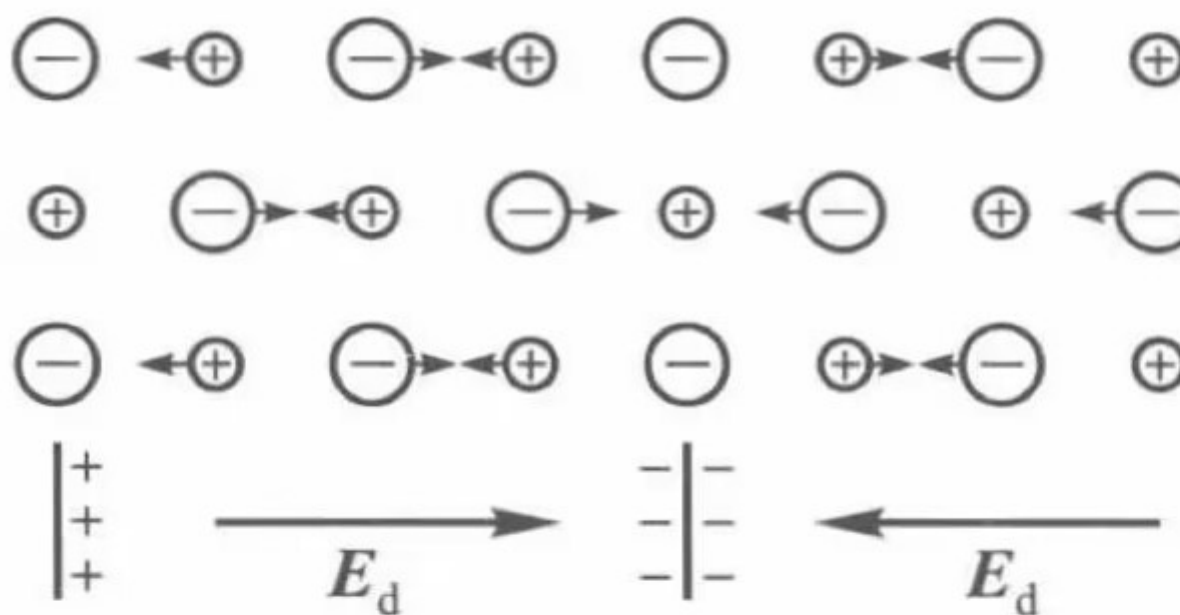
第三个等号来源于周期性边界条件, 第六个等号来源于 V 是实数, 所以可以取实部, 第七个等号来源于一维振子解的色散关系, 可以理解为用这个定义了 ω_l

显然是一个谐振子哈密顿量, 后面可以把对应的能量子定义为声子。

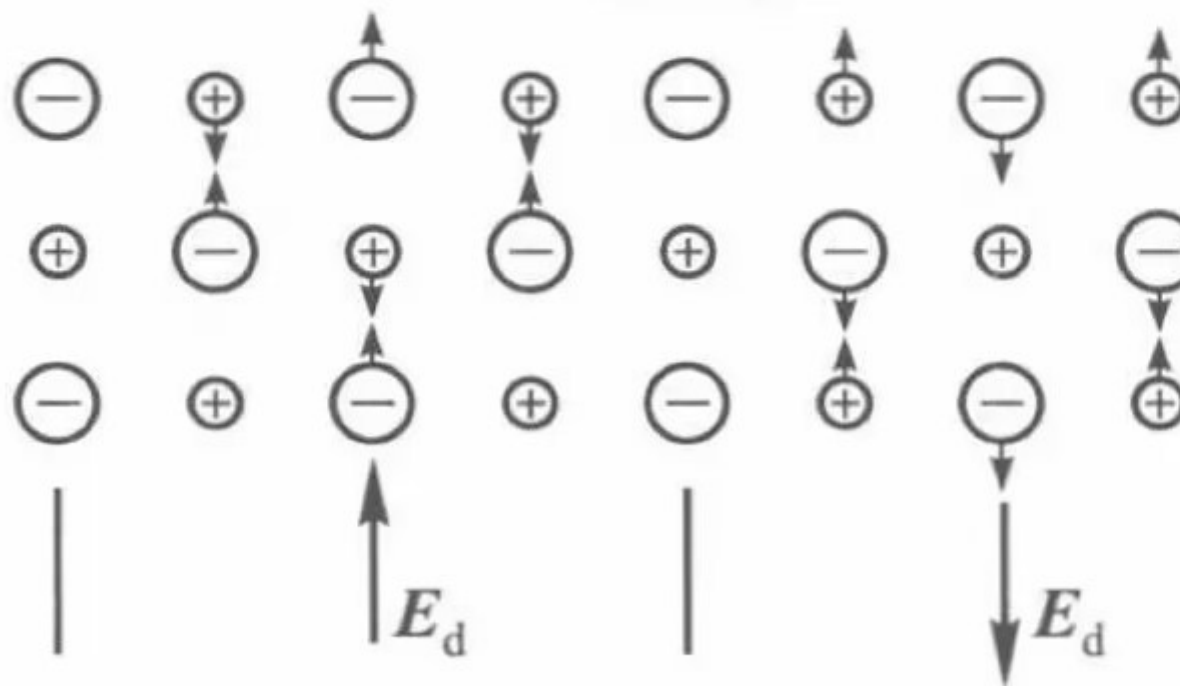
声子性质 从基态 $n_l = 0$ 到激发态 $n_l(0)$ 的能量差为 $n_l \hbar \omega_l$ ，这一过程可以看成是产生了 n_l 个频率 ω_l 的声子，每个声子的能量为 $\hbar \omega_l$ 。（元激发）波矢 \mathbf{q} 的方向代表格波的传播方向，也代表声子的运动方向， $\hbar \mathbf{q}$ 称为声子的准动量。

3.4 离子晶体的红外光学性质

光学模 光学模是正负离子相对振动的一种振动模式，如图所示：



(a) 纵波



(b) 横波

图 3.8 长波光学的特点

纵波由于离子移动形成了指向回复方向的极化电场，所以振动变快，频率高于不会形成极化电场的横波。同时由于电磁波为横波，只有横光学模能够与电磁波发生耦合。

黄昆方程

$$\frac{d^2W}{dt^2} = b_{11}W + b_{12}Ep = b_{12}W + b_{22}E$$

$W = (\mu n)^{-\frac{1}{2}}(u_+ - u_-)$, n 为单位体积内的原胞数, μ 是折合质量, $u_+(u_-)$ 是正(负)离子的振动位移, b_{ij} 为待定系数。

LST 关系

$$b_{11} = -w_{TO}^2 \epsilon(0) = \frac{w_{LO}^2}{w_{TO}^2} \epsilon(0) w_{LO}^2 = w_{TO}^2 + \frac{b_{12}^2}{\epsilon_0 + b_{22}} \epsilon(0) = 1 + \frac{b_{22}}{\epsilon_0}$$

晶格热容 略

3.5 习题

在一维单原子晶格中, 若考虑每一原子与其余原子都有相互作用, 在简谐近似下求格波的色散关系

ij 原子的相互距离: $x_{ij} = x_i - x_j$, $x_i = x_i^0 + u_i$, u_i 为振幅, x_i^0 为平衡位置

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(x_{ij}^0) + \frac{\partial \phi}{\partial x_{ij}} \Big|_{x_{ij}^0} u_{ij} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{ij}^2} \Big|_{x_{ij}^0} u_{ij}^2 = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{ij}^2} \Big|_{x_{ij}^0} u_{ij}^2$$

去掉了常数, 以及在稳定状态下一阶导为 0。

$$M\ddot{u}_n = -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -\sum_j \beta_{nj}(u_n - u_j) M\ddot{u}_n = -\sum_{j=0}^{\frac{N}{2}} \beta_{n,n+j}(u_{n+j} - 2u_n + u_{n-j})$$

假设解的形式为: $u_n = e^{iwt - ina q}$ 代入得: $w^2 = \frac{2}{M} \sum_j^{N/2} (1 - \cos(jaq))$

设有一维双原子晶格, 两种原子的质量相等, 最近邻原子的力常量交错等于 β_1 和 β_2 , 求色散关系

$$M\ddot{u}_n = \beta_1(v_{n+1} - u_n) + \beta_2(v_n - u_n) M\ddot{v}_n = \beta_2(u_n - v_n) + \beta_1(u_{n-1} - v_n)$$

v_n, u_n 分别代表两种不同原子的振动表达式。将试探解 $v_n = Ae^{iwt - ina q}$, $u_n = Be^{iwt - ina q}$, 带入得:

$$(-Mw^2 + \beta_1 + \beta_2)B - (\beta_1 e^{-iaq} + \beta_2)A = 0 (\beta_2 + \beta_1 e^{iaq})B - (\rho_2 + \rho_1 - Mw^2)A = 0$$

由系数行列式等于 0 得到: $w^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2 \pm \sqrt{2\beta_1\beta_2\cos(aq) + \beta_1^2 + \beta_2^2}}{M}$

3. 求一维单原子晶格的格波的模密度以及低温热容:

模密度的表达式:

$$g(w) = \sum_i g_i(w) = \sum_i \frac{dN_i}{dw} = \sum_i \frac{d \sum_k \Omega(w - w_i(k))}{dw} = \sum_i \sum_k \delta(w - w_i(k)) = \sum_i \frac{N}{V^*} \int \delta(w - w_i(k)) dk$$

i 代表不同的支, 第三个等式 Ω 代表阶跃函数, 代表对 k 空间的每个波矢所对应的频率计数, 比 w 低的记 1, 最后一个等号对 k 空间近似连续化, V^* 代表 k 空间大小, N 代表 k 点的个数

$$\text{由 } w^2 = \frac{2\beta}{M}(1 - \cos(ka)) \text{ 得到 } 2w dw = \frac{2\beta}{M} a \sin(ka) dk$$

于是模密度表达式:

$$\sum_i \frac{N}{V^*} \int \delta(w - w_i(k)) dk = \frac{LN}{2\pi} \int \delta(w - w(k)) \frac{w(k) dw(k)}{\frac{\beta}{M} a \sin(\arccos(1 - \frac{Mw(k)^2}{2\beta}))} = \frac{LN}{2\pi} \frac{w}{\frac{\beta}{M} a \sin(\arccos(1 - \frac{Mw^2}{2\beta}))}$$

低温热容:

系统的配分函数:

$$Z = \prod_{w_i} \sum_n e^{-\beta E_n} = \prod_{w_i} \sum_n e^{-\beta(\hbar w_i(1/2+n))} = \prod_{w_i} (2 \sinh(\beta \hbar w_i/2))^{-1}$$

将每个振动模视作独立的正则系综, 同时相互之间无相互作用, 热容表达式 $C_v = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$

$$\ln Z = - \sum_w \ln(2 \sinh(\beta \hbar w/2)) = - \frac{1}{N} \int_0^{w_{max}} g(w) \ln(2 \sinh(\beta \hbar w/2)) dw \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{N} \int_0^{w_{max}} g(w) (\frac{\hbar w}{2})^2$$

N 为总波模数, 由于代求低温热容, 低温下 w 小的起主要贡献, 大的由 $\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$ 表达式可看出, 趋近于 0, 所以可以近似将 $g(w)$ 在 $w \ll 1$ 时的表达式替换到积分中, 则:

$$\sin(\arccos(1 - \frac{Mw(k)^2}{2\beta_u})) = \sqrt{1 - (1 - \frac{Mw^2}{2\beta_u})^2} \approx \sqrt{M/\beta_u} w g(w) = \frac{NL}{2\pi} \frac{w}{\frac{\beta_u}{M} a \sin(\arccos(1 - \frac{Mw^2}{2\beta}))} = \frac{NL}{2\pi a}$$

为了区别, β_u 表示晶格振动中的力常量。

则低温热容:

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{N} \int_0^{w_{max}} g(w) (\frac{\hbar w}{2})^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta \hbar w/2) \tanh^2(\beta \hbar w/2)} dw \approx \frac{L}{2\pi a k_B T^2} \sqrt{\frac{M}{\beta_u}} \int_0^{w_{max}}$$

I 代表积分值, 结果与 T 呈一次方关系

运用德拜模型计算低温下的晶体热容

德拜假设低温下起主要作用的都是声学模, 其色散关系可以近似为 $w = cq$

$$\text{则频率密度 } g(w) = \frac{1}{V^*} \int \delta(w - w(q)) dq = \frac{l}{\pi c}$$

则热容的表达式:

$$C_v = \frac{\partial \sum_w E_w}{\partial T} = \frac{\sum_w \partial(\frac{1}{2} \hbar w + \bar{n} \hbar w)}{\partial T} = \frac{\partial \sum_w \bar{n} \hbar w}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{1}{N} \frac{g(w) dw}{e^{\frac{1}{2} \hbar w} - 1} \frac{1}{2} \hbar w = \frac{l}{\pi c} \frac{k_B T^2}{\hbar} \int_0^{\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}} dx$$

证明一维单原子晶格中，激发出一个 $\hbar q_0$ 的声子后动量不变。

不妨令初始状态初动量为 0，激发一个声子后，整体动量：

$$p = \sum_n m \dot{u}_n = \sum_n m \sum_q \dot{e}^{iwt - ina q} = i\omega \sum_n m e^{iwt - ina q_0} = i\omega m e^{iwt} \sum_n e^{-ina q} = 0$$

最后一个等式来源于等比数列求和

4 自由电子气的经典理论

经典理论 自由电子近似：电子与离子实之间没有相互作用，电子可以自由地在晶格空间中运动。

独立电子近似：电子与电子之间没有相互作用，电子可以彼此独立地运动。

驰豫时间近似：存在驰豫时间，它表示两次碰撞之间的时间间隔；电子通过碰撞与周围环境达到热平衡。

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} C_e = \frac{3}{2}nk_B$$

量子理论 自由电子气能谱

凝胶模型：认为势场是平均的， $V_r = \text{Const}$ ，极弱束缚的一种描述， $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ ，根据箱量子化得到，箱边长为 L，体积为 V：

$$\phi(r) = e^{ik \cdot r} k = (n_x, n_y, n_z)2\pi/L \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

则能态密度：

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

由费米狄拉克分布：

$$f(k) = \frac{1}{e^{E_k - \mu} + 1} T \rightarrow 0, E_k < \mu, f(k) = 1, E_k > \mu, f(k) = 0$$

由此出发，再结合态密度函数可以直接推导晶体热容，兼并压等物理学量。

4.1 能带理论

波恩奥本海默近似分开原子和电子，原子缓变，电子变化更快

电子电子相互作用，用有效势来简化。

单电子近似：将每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动，从而将多电子问题简化为单电子问题。

共有化电子：是能带理论的基本概念，固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动

有效势场 () 具有平移周期性：这是晶格具有周期性的结果

Bloch theorem 当势能满足周期性时，波函数的解满足：

$$\psi(r + R_n) = e^{ik \cdot R_n} \psi(r) \text{ or } \psi(r) = e^{i(k \cdot r)} u(r)$$

当引入周期性条件，一个 $N_1 * N_2 * N_3$ 的箱子， $\psi(r) = \psi(r + N_1 * a_1) \dots$ ，则得到 k 的取值： $k = \sum_i \frac{l_i}{N_i} \vec{b}_i$ ， $l_i = 0, 1, 2, 3 \dots, -N_i/2 < l_i < N_i/2$

带入薛定谔方程后，得到：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2ik \cdot \nabla - k^2) + V(r) \right] u_k(r) = E u_k(r) \quad r \in [0, a_1] \times [0, a_2] \times [0, a_3]$$

周期性边界条件能够解出参数 n ，是分立的，随 k 变化准连续。

近自由电子近似 凝胶 (jellium) 模型：将离子实看成均匀分布的正电荷背景，其目的是忽略晶格（离子实）对电子的作用。